



# Charakterisierung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Medium- und Hoch-Entropie- Legierungen

Jost Sandkühler

## Inhalt

Abkürzungsverzeichnis .....	2
1. Einleitung.....	3
2. Stand der Technik.....	4
2.1. CO <sub>2</sub> Reduktion.....	4
2.1.1. Reaktionsmechanismen auf Kupfer .....	4
2.1.2. Katalysatoren.....	6
2.1.3. Einfluss des Reaktionsmediums .....	8
2.1.4. Einfluss der Oberfläche .....	9
2.2. Multihauptelementlegierungen .....	9
2.2.1. Definition und Eigenschaften .....	9
2.2.2. Herstellungstechniken.....	10
2.2.3. Nanostrukturierung.....	12
2.2.4. Katalytische Wirkungsweise .....	12
3. Charakterisierungsmethoden.....	13
3.1. Elektrochemische Untersuchungsmethoden .....	13
3.1.1. Messmethoden.....	13
3.1.2. Messzellen.....	14
3.2. Strukturuntersuchungen .....	16
3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie .....	16
3.2.2. Röntgendiffrakometrie.....	17
3.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie.....	18
4. Materialien & Methoden.....	19
4.1. Verwendete Materialien und Chemikalien .....	19
4.2. Probenherstellung .....	21
4.3. Probenvorbereitung .....	22
4.4. Nanopartikelsynthese .....	23
4.5. Durchführung der elektrochemischen Messungen.....	23
4.5.1. Statische Messzelle .....	23
4.5.2. Rotierende Scheibenelektrode.....	25
4.6. Untersuchungen der Struktureigenschaften.....	26
5. Struktur, elektrokatalytische Aktivität und elektrochemische Stabilität von Katalysatormaterialien auf Basis von Multihauptelementlegierungen .....	26
5.1. Herstellung der Basislegierungen mittels Lichtbogenschmelzverfahren und die Charakterisierung der Mikrostruktur .....	26

5.2. Untersuchungen und Verbesserung der elektrokatalytischen Eigenschaften der Basislegierungen.....	28
5.3. Nanopartikelsynthese mittels gepulste Laserablation.....	31
5.4. Charakterisierung nanostrukturierter Elektrokatalysatoren auf Basis von Multihauptelementlegierungen.....	39
6. Zusammenfassung.....	43
7. Ausblick.....	45
8. Literatur.....	45
9. Abbildungsverzeichnis.....	49
10. Tabellenverzeichnis.....	50
Selbständigkeitserklärung.....	51

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Definition
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid Referenzelektrode
BCC	Kubisch-raumzentriert (Kristallgitter)
CA	Chronoamperometrie
CCS	CO <sub>2</sub> -Abscheidung und Speicherung
CV	Zyklische Voltammetrie
EDX	Energierdispersive Röntgenspektroskopie
FCC	Kubisch-flächenzentriert (Kristallgitter)
vs	Gegenüber
HEA (bzw. MEA)	Multihauptelementelegung
LSV	Lineare Voltammetrie
NP	Nanopartikel
PDA	Polydiallyldimethylammoniumchlorid
RDE	Rotierende Scheibenelektrode
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHE	Wasserstoffreferenzelektrode
R <sub>u</sub>	Innerer Widerstand
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Cu-HEA-t	Thermisch behandelte Al <sub>8</sub> Cr <sub>17</sub> Co <sub>17</sub> Cu <sub>8</sub> Fe <sub>17</sub> Ni <sub>33</sub> Multihauptelementelegung
Cu-HEA-aC	Unbehandelte Al <sub>8</sub> Cr <sub>17</sub> Co <sub>17</sub> Cu <sub>8</sub> Fe <sub>17</sub> Ni <sub>33</sub> Multihauptelementelegung

## 1. Einleitung

Kohlenstoffdioxid ( $\text{CO}_2$ ) ist ein wesentlicher Verursacher des Klimawandels. Diese These ist wissenschaftlich unumstritten und mittlerweile allgemein akzeptiert. Um die  $\text{CO}_2$ -Emissionen zu reduzieren, werden bereits tiefgreifende Maßnahmen diskutiert wie z. B. die  $\text{CO}_2$ -Verklappung, die auch als  $\text{CO}_2$ -Sequestrierung bzw. CCS (engl. Carbon Capture and Storage) bezeichnet wird. Hierbei soll  $\text{CO}_2$  an den Quellen technisch abgeschieden und anschließend in unterirdischen Speichern eingelagert werden. Dieses Verfahren wird als notwendig erachtet, um die vom Pariser Klimaschutzabkommen festgelegten Ziele zur Erreichung der Klimaneutralität bis zum Jahr 2050 erreichen zu können[1–3].

Die Produktion von  $\text{CO}_2$  kann nicht in allen Fällen verhindert werden. So gibt es für z.B. Zementklinker, der mindestens zu 50 %, oft sogar zu 75 % in Beton enthalten ist, keine Verfahrensidee ihn ohne größere  $\text{CO}_2$  Emissionen herzustellen. Die elektrokatalytische Reduktion von  $\text{CO}_2$  ist eine vielversprechende Herangehensweise, um die klimaschädlichen  $\text{CO}_2$ -Emissionen in der Klinkerherstellung zu vermindern und sie in wertvolle Ausgangsprodukte für die Herstellung von Kraftstoffen, Kunststoffen und weiteren Chemikalien umzuwandeln. Abbildung 1 zeigt, wie dadurch eine Kreislaufwirtschaft möglich wird [4, 5].

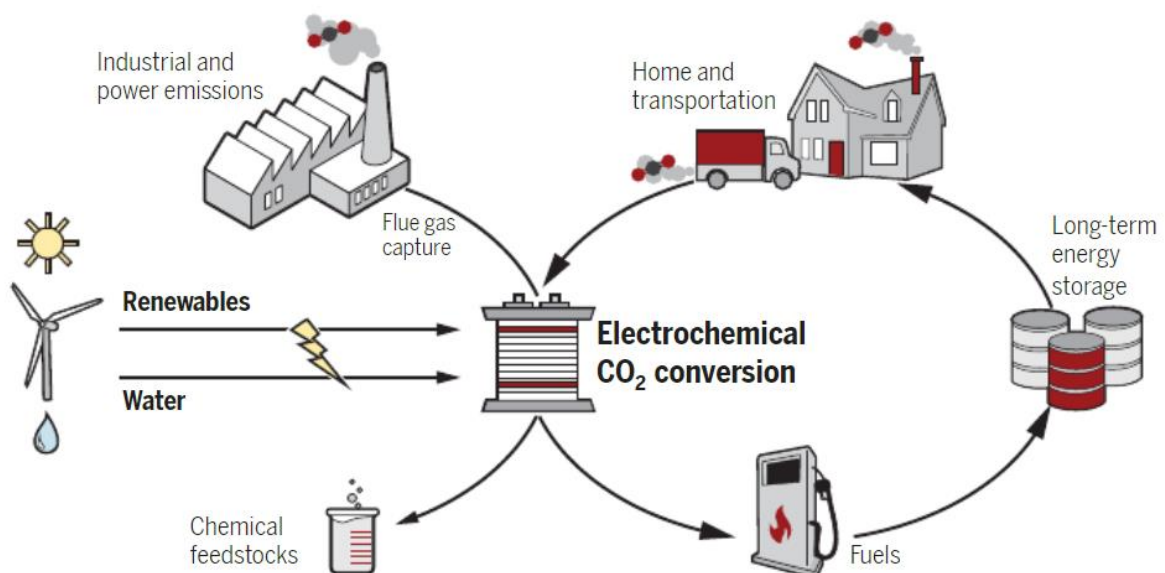


Abbildung 1: Ansatzpunkt der  $\text{CO}_2$  Reduktion für einen Kohlenstoffkreislauf [6]

Die derzeit am häufigsten verwendeten Elektrokatalysatoren für die  $\text{CO}_2$ -Reduktion basieren auf Edelmetalle wie Ruthenium, Platin und Rhenium. Sie sind sehr leistungsfähig, aber zu teuer, um die großen Mengen an anfallendem  $\text{CO}_2$  aus der Zementindustrie zu bewältigen. Zudem ist die Effizienz im Hinblick auf die Bildung von Produkten mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen wie Ethanol, Acetat und Ethylen sehr gering und die Gewinnung oft mit hohen Umweltbelastungen verbunden. Katalysatoren auf Cu-Basis bieten eine vielversprechende und kostengünstige Alternative. Sie sind in der Lage,  $\text{CO}_2$  in längererkettige Kohlenwasserstoffe umzuwandeln, allerdings mit einer geringen Selektivität. Daher besteht ein dringender Bedarf, geeignete Elektrokatalysatoren mit zufriedenstellender Selektivität und Umwandlungseffizienz zu finden.

Einen vielversprechenden Lösungsansatz bieten sogenannte Multi-Hauptelementen-Legierungen, auch bekannt als HEA oder MEA (engl. high/medium entropy alloy), die aus mehr als drei Elementen

mit nahezu gleichen Legierungsanteilen zusammengesetzt sind und Mischkristalle ohne intermetallische Phasen bilden. In so einer Kristallstruktur sind die einzelnen Elemente so gut gemischt, dass die Atome unterschiedliche Nachbarn haben. Genau dieses „atomare Chaos“ ist wichtig für die Katalyse und insbesondere für die Selektivität. Aufgrund der Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Elementen bieten solche HEA exzellente Voraussetzungen, ihre funktionellen Eigenschaften für bestimmte Anwendungen gezielt einzustellen. HEA sind in den 1980er theoretisch vorhergesagt, aber erst 2004 zum ersten Mal hergestellt worden [7]. Seit einigen Jahren werden diese Legierungen intensiver untersucht, jedoch sind erst wenige Untersuchungen zu der katalytischen Aktivität vor allem in Hinsicht auf die CO<sub>2</sub>-Reduktion erstellt worden.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung hocheffizienter, edelmetallfreier Elektrokatalysatoren auf Basis von MEA und HEA für die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub>. Der Fokus liegt auf dem Design der MEA/HEA-Elektrokatalysatoren auf atomarer Ebene. Hierfür werden Basislegierungen hergestellt, mittels gepulster Laserablation zu hochreinen Nanopartikeln weiterverarbeitet und als Elektrokatalysatoren in unterschiedlichen Elektrolytlösungen (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) getestet. Die Mikrostruktur und die Zusammensetzung der Katalysatorsysteme werden mittels Rasterelektronenspektroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) charakterisiert. Da die katalytische Aktivität, Selektivität und Stabilität von Elektrokatalysatoren stark von der Größe und der Oberflächenchemie abhängt, wird der Einfluss organischer Stabilisatoren (Natriumcitrat und Polydiallyldimethylammoniumchlorid; PDA) auf die heterogene Katalyse untersucht. Die elektrokatalytische Aktivität und Stabilität der Katalysatorsysteme wird mithilfe elektrochemischer Techniken, wie die zyklische Voltammetrie, die lineare Voltammetrie und die Chronoamperometrie bestimmt.

## 2. Stand der Technik

### 2.1. CO<sub>2</sub> Reduktion

#### 2.1.1. Reaktionsmechanismen auf Kupfer

Bei der Reduktion von Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) kann eine Vielzahl an Produkten entstehen. In wässrigen Lösungen handelt es sich dabei zumeist um Kohlenwasserstoffe. Dabei können sowohl einfache Produkte wie Ameisensäure oder Kohlenstoffmonoxid, als auch längere Kohlenwasserstoffe gebildet werden. Entscheidend für den Reaktionsweg sind die Bindungen der Reaktanden zu der Katalysatoroberfläche. Im Folgenden bedeutet ein Sternchen [\*], dass die Spezies an der Oberfläche adsorbiert ist.

Abbildung 2 zeigt typische Reaktionsschritte für die elektrochemische CO<sub>2</sub>-Reduktionsreaktion in wässrigen Elektrolyten. Im ersten Schritt A ist relevant, ob das CO<sub>2</sub> als \*CO<sub>2</sub> oder als CO<sub>2</sub>\* an das Metall gebunden wird. Findet die Adsorption dabei an den Sauerstoffatomen statt, so entsteht hauptsächlich Ameisensäure. Von dieser ist keine weitere Reduktion möglich. Sollte die Adsorption jedoch an dem Kohlenstoffatom stattfinden, so entsteht hauptsächlich ein adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid. Welche Adsorption stattfindet ist dabei wesentlich von den Metallen an der Oberfläche des Katalysators abhängig.

Das \*CO kann entweder desorbieren und somit als Produkt vorliegen, oder es kann weiter reduziert werden. Die Reaktionsabfolge in Schritt B ist von der Kristallstruktur der Oberfläche abhängig. Bei einem 111 Kristall ist nur die Reaktion zu \*CHO möglich, während bei einem 100 Kristall auch die Reaktion zu \*COOC\* stattfinden kann. Von den beiden letztgenannten Zwischenprodukten ist die Reaktion zu \*COCHO möglich, während nur von \*CHO eine Reaktionskette zu CH<sub>4</sub> besteht (Schritt D). Im Schritt C ist zu erkennen, dass von \*COCHO wieder mehrere Reaktionswege ausgehen: Zum einen über C<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zu Ethanol und über \*OCH<sub>2</sub>\*CO zu Ethen. Darüber hinaus ist auch eine weitere Dimerisation zu C<sub>3</sub> Produkten möglich [8–12].

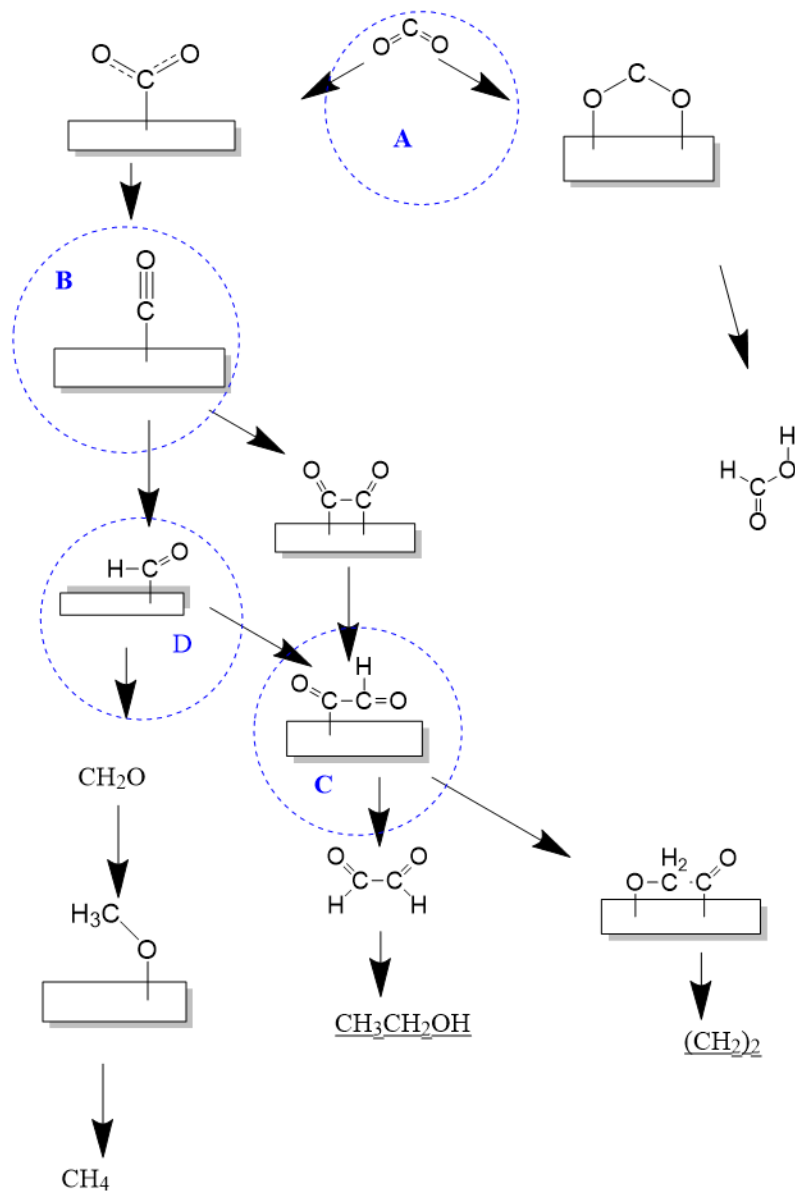


Abbildung 2: Auswahl wichtiger Produkte und Zwischenprodukte bei der Reduktion von CO<sub>2</sub> in wässrigen Lösungen

## 2.1.2. Katalysatoren

Die Hauptaufgabe eines Katalysators ist es, die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, indem dieser die Aktivierungsenergie herabsetzt. Die Auswahl und Herstellung eines geeigneten Katalysatorsystems für einen bestimmten Prozess ist allerdings die größte Herausforderung bei der Entwicklung von Katalysatoren. Für die meisten Katalysatoren ist CO ein Gift, da es von vielen Metallen nur sehr schwer desorbiert. Es ist aber auch nicht möglich einen Katalysator zu verwenden, auf dem CO gar nicht adsorbiert, da es als Zwischenprodukt benötigt wird, wenn nicht Ameisensäure das Zielprodukt ist.

In Abbildung 3 ist zu sehen, dass Katalysatoren aus Quecksilber, Blei und Bismut selektiv für die Bildung von Ameisensäure sind [13]. Katalysatoren aus Silber, Gold und Zinn binden CO so schwach, dass sich keine Folgeprodukte bilden können. Daher können mit diesen Stoffen keine Kohlenwasserstoffketten synthetisiert werden können. Andere Metalle wie Platin, Palladium und Nickel werden von CO vergiftet, so dass es weder desorbieren noch in signifikanten Maße weiterreagieren kann [14]. Kupfer ist eines der wenigen Metalle, welches in Reinform eine Reaktion bis zu C<sub>2</sub>-Produkten katalysieren kann [15].

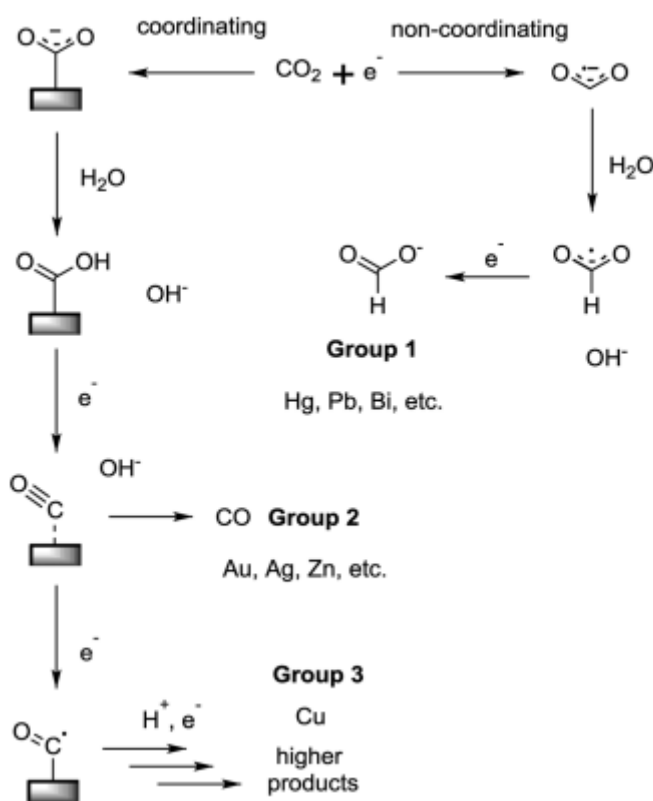


Abbildung 3: Reaktionsweg in Abhängigkeit von dem verwendeten Metall [13]

Wie in Abbildung 2 bereits diskutiert, hat die Kristallstruktur auch Auswirkungen auf die Reaktionswege. Dies ist bei einer möglichen Dimerisierung von zwei \*CO Molekülen bzw. verschiedenen auf \*CHO basierenden Dimerisierungen relevant. So wird die Bildung von \*COOC von 111 kristallstrukturiertem Kupfer kaum katalysiert. In Abbildung 4 zu sehend ist, dass die freie Enthalpie für diese Reaktion 1,27 beträgt, während die freie Enthalpie für die konkurrierende Reaktion

zu \*CHO nur 0,6 beträgt. Analog dazu beträgt die freie Enthalpie für die Dimerisierung auf Cu (100) nur 0,05, während die freie Enthalpie für die Reaktion zu \*CHO mit 0,65 nahezu gleichbleibt.

Aus beiden Zwischenprodukten, \*CHO und \*COOC, kann dann \*COCHO gebildet werden. Der Reaktionsweg über \*COCO wird jedoch für die Bildung von langkettigen Produkten bevorzugt, da \*CHO in Teilen auch zu CH<sub>4</sub> weiterreagiert und auf dem Weg nicht für eine Kettenbildung zur Verfügung steht.

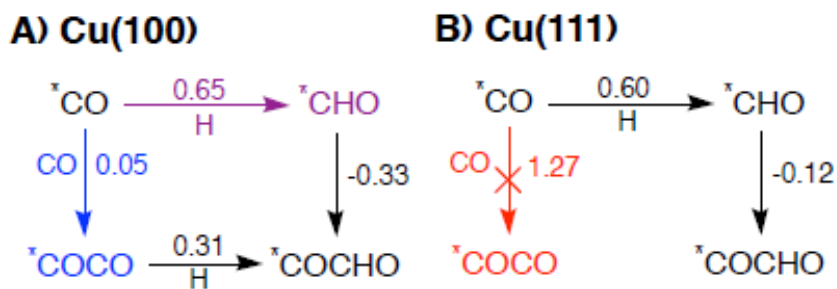


Abbildung 4: Reaktionswege je nach Kristallgitter [15]

Der Unterschied zwischen den Reaktionswegen kommt dadurch zustande, dass es auf der Cu111 Legierung für die Reaktion zum COCO Dimer zu einer sterischen Hinderung kommt. In Abbildung 5 sind die am Katalysator (braun) gebundenen C-Atome (grau) mit blauen Pfeilen verbunden. In Abbildung 4a sind die beiden möglichen Bindungsstellen dieser C-Atome durch ein weiteres Katalysatoratom (gelbe Pfeile) voneinander getrennt, was eine Reaktion der beiden C-Atome erschwert. In Abbildung 4b ist die Kristallstruktur mit Cu100 eine andere, wodurch hier kein weiteres Katalysatoratom in dem Zwischenraum sitzt. Daher können die C-Atome leichter eine Bindung eingehen.

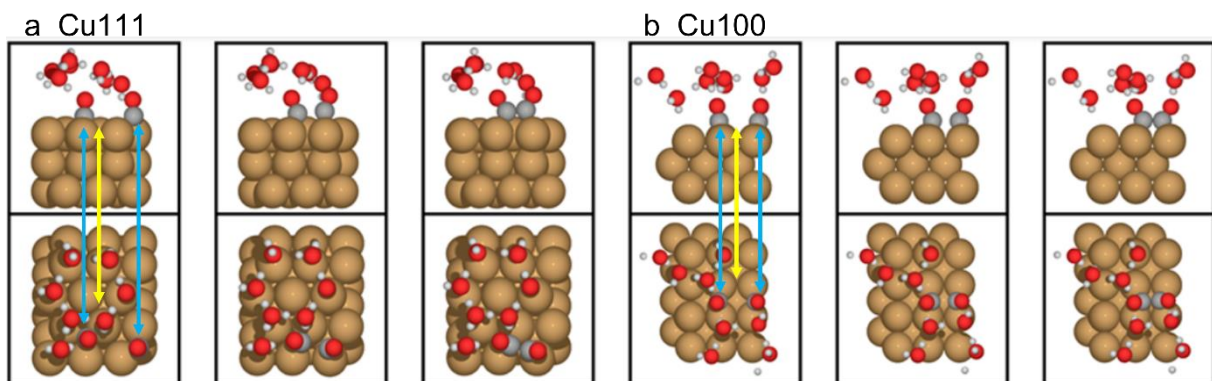


Abbildung 5: Sterische Betrachtung der CO Dimerisierung nach [16]

Für eine Reaktion zu C<sub>3</sub>-Produkten ist sowohl die dimerisierte Form, die auf der Cu (100) Oberfläche bevorzugt gebildet wird, als auch das \*CHO, welches auf Cu (111) bevorzugt gebildet wird, benötigt. Daher ist es dort von Vorteil einen Mischkristall vorliegen zu haben. Abbildung 5 zeigt den Unterschied an Aktivierungsenergie für die verschiedenen Schritte zwischen Cu(100), Cu(111) und einem von Pang et al entwickeltem Kupfermischkristall [17]. In der Abbildung 6 zu sehen ist, dass alle Reaktionen auf dem Mischkristall die geringste Aktivierungsenergie besitzen, wobei die Dimerisierung zu C<sub>2</sub>-Produkten auf der Cu (100) Oberfläche der Cu (111) Oberfläche überlegen ist. Beim zweiten Dimerisierungsschritt kann dieser Unterschied dann nicht mehr festgestellt werden.



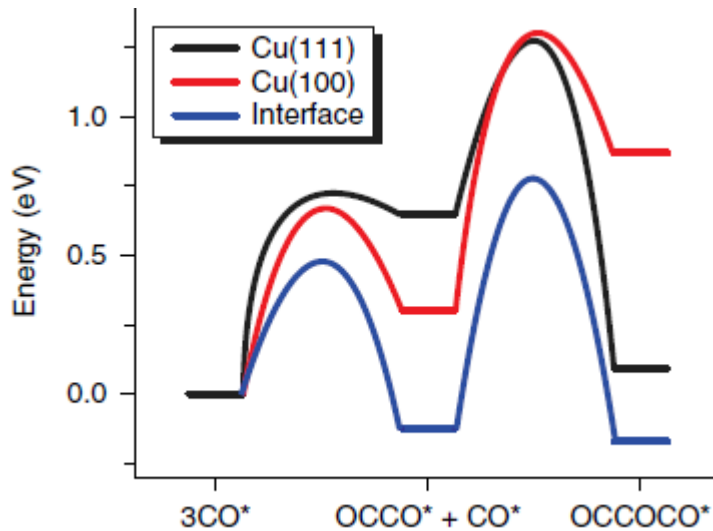


Abbildung 6: Bildung von  $C_3$ -Produkten [17]

### 2.1.3. Einfluss des Reaktionsmediums

In einer Reihe von Studien wurde auch die Rolle von Anionen und Kationen im Elektrolyten untersucht. Es wurde die Hypothese aufgestellt, dass Kationen zur elektrochemischen  $CO_2$ -Reduktion beitragen können, indem sie entweder an der Elektrode adsorbieren oder Wassermoleküle aus ihrer Solvatationshülle auf die Elektrode übertragen. Darüber hinaus wurde an Cu-Elektroden ein Anstieg der Selektivität bei der Dimersierung festgestellt [18]. Dabei gilt zuerst, je größer der Atomradius, desto stärker ist dieser Effekt. Ab Caesium ist umstritten, inwieweit dieser Effekt durch sterische Hinderungen aufgrund der Größe des Atoms, sowie durch eine verstärkte Wasserstoffbildung wieder abnimmt, oder weiter zunimmt [19–22]. Dieser Einfluss kommt durch zwei Phänomene zustande. In Abbildung 7 wird dargestellt, wie Lithium die Dimersierung stabilisiert. Das Lithium stabilisiert dabei ein Sauerstoff des zentralen Zwischenproduktes für alle  $C_2$ -Produkte, des  $*COH*CO$  Moleküls [23].

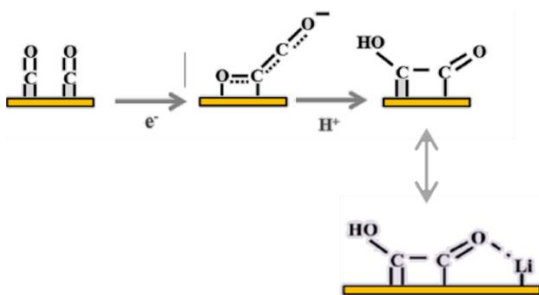


Abbildung 7: Stabilisierung des Dimers durch Lithium nach [23]

Darüber hinaus können von Wassermolekülen besetzte Kationen diese Wassermoleküle näher an die Elektrode bringen. Dadurch liegen mehr Wassermoleküle in der Nähe der Elektroden vor, die leichter Protonen abgeben, die für die Reduktionsreaktionen benötigt werden [16].

Anionen können auch einen Effekt auf die Selektivität haben. So verringern Sulfide die Selektivität hin zu  $H_2$  und  $CH_4$ , während Halogenverbindungen die Selektivität zu  $C_2$ -Verbindungen erhöhen. Wichtig hierbei ist die Eigenschaft als Protonenquelle zu fungieren, um die benötigten Protonen für die Reaktion zu länger-kettigen Produkten bereitstellen zu können [23].

#### 2.1.4. Einfluss der Oberfläche

Die Größe und Form von Partikeln haben einen direkten Einfluss auf die Reaktivität des katalytischen Materials. Je kleiner die Partikel werden, desto größer wird die spezifische Oberfläche. Dies ist die Oberfläche, die pro Volumen von Fluiden benetzbar ist. Die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit ist äquivalent zur spezifischen Oberfläche. Darüber hinaus kann die Oberflächenform, vor allem in Bezug auf Poren, einen Einfluss darauf haben, welche Reaktionen stattfinden, da einige Schritte sterisch behindert werden können.

In bisherigen Untersuchungen ist kein genereller Trend festgestellt worden, welchen Einfluss die Verwendung von Nanopartikeln auf die Reaktion hat. Dies kann jedoch auch daran liegen, dass es keine etablierte Methode zur Herstellung dieser Nanopartikel gibt. Außerdem ist nicht klar, inwieweit Grenzfilme, die bei hohen spezifischen Oberflächen eine Rolle spielen, gleich berücksichtigt worden sind. Grenzfilme treten häufig an Katalysatoroberflächen auf und kennzeichnen sich durch eine andere Zusammensetzung als der Rest der Flüssigkeit. Dadurch können Edukte daran gehindert werden, zur Katalysatoroberfläche zu gelangen und Produkte daran gehindert werden sich von der Katalysatoroberfläche zu entfernen. Durch das Organisieren einer Strömung können diese Effekte z.B. so weit verringert werden, dass sie für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit vernachlässigbar werden [24–28].

## 2.2. Multihauptelementlegierungen

### 2.2.1. Definition und Eigenschaften

Multihauptelementlegierungen (engl. multi-principal element alloy; MPEA) oder auch Hoch-Entropie Legierungen (engl. high entropy alloys; HEA) sind Legierungen, die aus 5 oder mehr Elementen mit einem annähernd gleichen Stoffmengenanteil von 5-35 % zusammengesetzt sind. Die Entropie dieser Legierungen liegt über dem 1,6-fachen der idealen Gaskonstante. Ist diese Entropie zwischen dem 0,7 und 1,6 fachen der idealen Gaskonstante, so kann hier von Mittelentropielegierungen (engl. medium entropy alloy; MEA) gesprochen werden [29].

In diesen Legierungen treten vier verschiedene Effekte auf, die diese für verschiedene Anwendungen interessant machen:

- Der Entropie Effekt
  - o Durch diesen Effekt ergeben sich stabilere Phasen, als nach herkömmlichen metallurgischen Regeln zu erwarten gewesen wäre
- Gitterverzerrungseffekt
  - o Durch die verschiedenen Atomgrößen, die sich in einem Kristallgitter wiederfinden, kann dieses Gitter weniger gleichmäßig ausgebildet werden als bei anderen

Verbindungen. Dadurch wird unter anderem die Härte und Oberflächenspannung der Legierung erhöht und die Leitfähigkeiten sowie thermische Effekte auf die Legierung verringert

- Diffusionsverlangsamung
  - Diffusionen finden in HEA nur ungewöhnlich langsam statt. Dies kann zur Bildung von Nanokristallen oder amorphen Bereichen bei der Herstellung führen
- Cocktaileffekt
  - Durch die Kombinierung von verschiedenen Metallen in relevanten Mengen können Eigenschaften gezielt eingestellt werden. Darüber hinaus können allerdings auch Eigenschaften in HEA Legierungen auftreten, die so von keinem der Komponenten bekannt sind

Die oben aufgeführten Effekte stehen dabei nicht allein, sondern können sich gegenseitig beeinflussen [29]. Bei MPEA kommen vor allem zwei verschiedene Kristallstrukturen häufig vor: BCC (body centered cubic oder Kubisch-raumzentriert) und FCC (face centered cubic oder Kubisch-flächenzentriert) [30].

## 2.2.2. Herstellungstechniken

Zur Herstellung von HEA gibt es verschiedene Techniken, diese lassen sich in flüssige, feste und gasförmige Prozesse unterteilen. Allen Prozessen gemein ist, dass die Ausgangsmetalle gut miteinander vermischt werden. Dies kann über Kugelmöhlen passieren, in denen die Metalle von Keramikbällen in einer sich drehenden Trommel zermalmt werden und dabei gemischt während über die Hinzugabe geeigneter Flüssigkeiten hier noch eine Bildung von Teillegierungen verhindert wird. Es entsteht ein Pulver, in dem Körner der verschiedenen Metalle nebeneinander vorliegen [31].

Eine weitere Möglichkeit ist die Pulverzerstäubungsmethode, bei der Metallpulver von jedem Metall einzeln produziert wird. Dafür wird das Metall zuerst geschmolzen. Einzelne Tropfen oder eine geringe Flüssigkeitsmenge werden dann aus der Schmelze heraustropfen gelassen. Diese werden dann mit kaltem Gas oder Wasser vermischt, wodurch diese sich sofort verfestigen [32]. Die Metallpulver können dann in beliebigen Zusammensetzungen vermischt werden und sind bereit für den Legierungsprozess.

Feste Legierungsschritte sind dabei Sintern, Kalt- und Heißpressen. Beim Sintern wird das Pulvergemisch bei Unterdruck in einer Inertgasatmosphäre erhitzt. Diese höhere Temperatur muss dabei jedoch unter der Schmelztemperatur liegen und für mehrere Stunden gehalten werden. Nach dem Abkühlen hat sich eine Legierung gebildet [33].

In einer Kaltpresse wird das Pulvergemisch bei Raumtemperatur hohen Drücken von teilweise mehreren GPa ausgesetzt, wodurch sich eine Legierung bildet [34]. Bei der Heißpresse werden das Sintern mit dem Kaltpressen kombiniert, um mehr mögliche Legierungen herstellen zu können [35].

Diesen festen Verfahren ist gemein, dass sie sich nicht für alle Legierungen eignen. Außerdem sind die damit hergestellten Legierungen oft weniger homogen. Dafür ist die insgesamt benötigte Energie eher gering [33].

Die Flüssigprozesse sind am gebräuchlichsten. Zu ihnen zählen Induktionsschmelzverfahren und der Lichtbogenofen. Im Lichtbogenofen wird, wie in Abbildung 8 dargestellt, ein Gemisch aus den benötigten Metallgranulaten in einem Vakuum mit einem Plasmastrahl beschossen. Dieser Plasmastrahl wird über einen hohen Strom von bis zu 400 A, der durch eine Wolframelektrode geleitet wird, erreicht. Dieser Stahl wird auf die Ausgangsmaterialien, die sich in zerkleinerter Form (idealerweise zerstäubt) auf einem Kupfertiegel befinden. Temperaturen von bis zu 3000 °C können erreicht werden, um eine Schmelze zu erzeugen. Damit keine Bestandteile vergast werden, muss der Plasmastrahl kontinuierlich bewegt werden. Der Kupfertiegel ist dabei mit Wasser zu kühlen, um zu verhindern, dass dieser ebenfalls verflüssigt wird und mit in die Legierung eingeht. Erst nach einiger Zeit der vollständigen Schmelze lässt man das Legierungsstück abkühlen. Danach wird das Legierungsstück gewendet und der Vorgang wiederholt. Sowohl die Zeit, die die Schmelze aufrecht erhalten wird, als auch die Anzahl an Wiederholungen sind dabei von der zu Produzierenden Legierung abhängig [36].

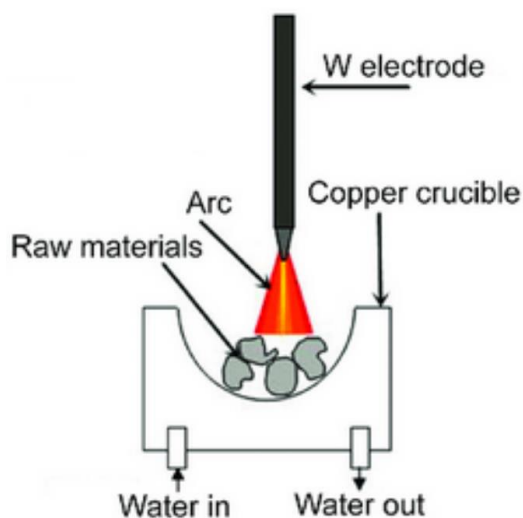


Abbildung 8: Funktionsschema Lichtbogenofen [37]

Eine weitere Methode ist die Verwendung eines Induktionsofens. Über wechselnde magnetische Felder werden Wirbelströme in die Pulvermischung induziert, wodurch sich die Metalle über ihre Schmelztemperatur erwärmen. Es können größere Mengen bei hohen Qualitäten verarbeitet werden, weil die Temperaturerhöhung vom Metall selbst ausgeht und sehr gleichmäßig erfolgt. Voraussetzung ist, dass die verwendeten Metalle geeignete magnetische Eigenschaften haben [38].

Außerdem werden für die Entwicklung von additiven Herstellungsmethoden Atomisierungsverfahren verwendet, um vorlegierte Pulver herstellen zu können. Mit diesen Pulvern kann dann in verschiedenen Verfahren ähnlich dem 3D Druck flexibel weitergearbeitet werden [39].

Teilweise werden verschiedene Verfahren zum Legieren nacheinander durchgeführt, um eine gleichmäßigere Legierungsstruktur zu erhalten und Unregelmäßigkeiten in der Konzentrationsverteilung entgegenzuwirken.

### 2.2.3. Nanostrukturierung

Nanopartikel (NP) aus HEA herzustellen, erweist sich als besonders schwierig. Die meisten herkömmlichen Verfahren zur Produktion von Nanopartikeln führen nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Wird eine Kugelmühle zur Produktion von Nanopartikeln aus Pulvern verwendet, so konnte bisher keine einheitliche Verteilung der Elemente in den verschiedenen Nanopartikeln erreicht werden [40]. Auch mit dem Sol-gel Prozess, bei dem Nanopartikel durch gezieltes Ausfällen aus Lösungen gebildet werden, konnten bisher keine einheitliche Verteilung der Elemente erreicht werden [41]. Auch Mithilfe von Druckwellen konnten zwar gleichmäßige Nanopartikel hergestellt werden, jedoch müssen diese dafür auf einer oxidierten und leitenden Karbonoberfläche produziert werden, was die Herstellung erschwert und das Produzieren größerer Mengen unmöglich macht [42].

Eine vielversprechende Herstellungsmethode von HEA-NP ist die in Abbildung 9 dargestellte gepulste Laserablation. Dafür wird ein Laser mit einer bestimmten Energie auf eine Metalloberfläche gerichtet, von der dadurch Atome abgeschlagen werden. Die Metalloberfläche befindet sich dabei in einer Flüssigkeit, wodurch die abgeschlagenen Atome von der Oberfläche weg transportiert werden und sich nicht wieder mit dieser verbinden können. Dabei agglomerieren einige dieser Atome wieder zu Nanopartikeln [43].

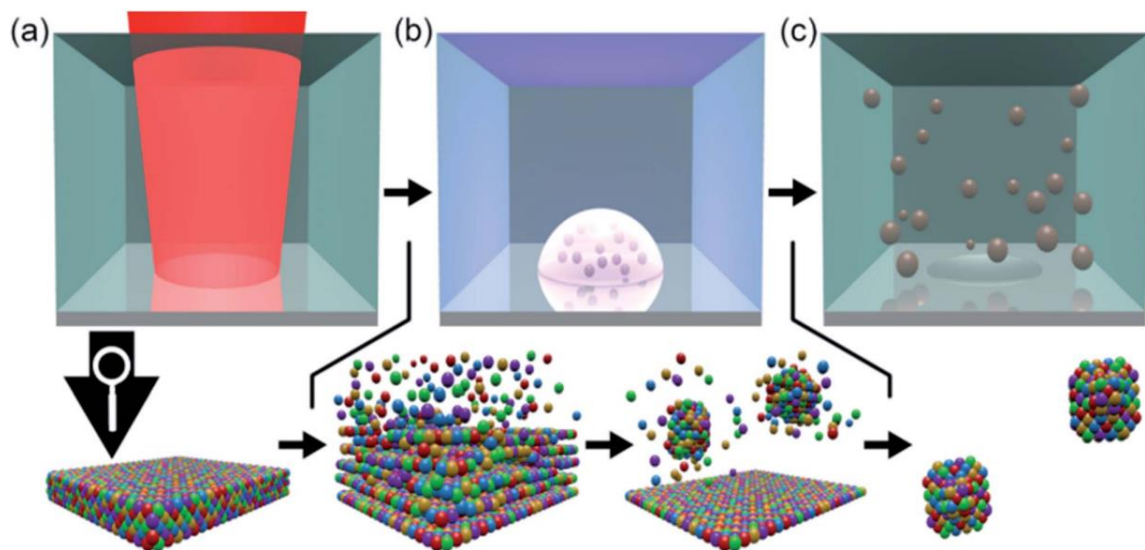


Abbildung 9: Nanopartikelsynthese von HEA [43]

### 2.2.4. Katalytische Wirkungsweise

In ihrer Struktur liegt auch ein Grund für eine verbesserte Katalytische Wirkungsweise. Die Oberflächenspannung auf Nanopartikeln ist ein wichtiger Faktor für deren katalytische Wirkungsweise. Durch die Verzerrung des Atomgitters kann die Adsorption, bzw. Desorption begünstigt werden, wobei dabei auf herkömmlichen Legierungen der jeweils umgekehrte Prozess beeinträchtigt wird [44]. Durch die Verschiedenen Atomgrößen, die trotzdem ein Gitter bilden, besitzen HEA in der Regel keine konstante Oberflächenspannung. Diese variiert, je nachdem welche der Bestandteile sich gerade nebeneinander befinden. Dadurch können diese Strukturen von den Vorteilen einer geringen, sowie den Vorteilen einer höheren als eigentlich idealen Oberflächenspannung profitieren [45]. Bei der CO<sub>2</sub> Reduktion konnte durch das Einbinden von Silber und einer damit verbundenen Druckbasierten

Spannung, die Bindungsstärke von Wasser bzw. Wasserstoff auf der Oberfläche verringert werden. Dadurch sind mehr benachbarte Bindungsstellen frei, was die Dimerisierungsreaktionen (siehe **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) begünstigt. Darüber hinaus konnte damit die Desorption von Acetaldehyd verringert werden, wodurch sich mehr Ethanol bildet [46].

Im Allgemeinen können mit HEA Katalysen bedeutend verbessert werden. So kann mit Nanopartikeln einer CoMoFeNiCu-Legierung Ammoniak 20 Mal so effizient zersetzt werden, wie mit herkömmlichen Ruthenium-Katalysatoren [47]. Außerdem können CoFeGaNiZr Katalysatoren die Sauerstoffentwicklungsreaktion bei der Wassersersetzung effizienter katalysieren als herkömmliche Iridium Oxid Katalysatoren [48].

### 3. Charakterisierungsmethoden

#### 3.1. Elektrochemische Untersuchungsmethoden

##### 3.1.1. Messmethoden

Für diese Arbeit werden drei verschiedene elektrochemische Messtechniken angewendet, wozu die lineare Voltammetrie (engl. linear sweep voltammetry; LSV), Chronoamperometrie (CA) und Zyklovoltammetrie (cyclic Voltammetrie; CV) gehören (Abbildung 9). Alle gehören zur Kategorie der Voltammetrie und dienen dazu, Informationen über Redoxreaktionen zu gewinnen. Durch die Auswertung von elektrochemischen Messdaten können Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen sowie Einflüsse auf die stattfindenden Reaktionen gewonnen werden.

Bei der linearen Voltammetrie wird der Strom an der Arbeitselektrode gemessen, während die Spannung über die Zeit linear verändert wird, auch Sweep genannt. CV wird dabei dazu verwendet, elektrochemische Messungen an Systemen vorzunehmen, die sich nicht im Gleichgewicht befinden. Dazu wird bei CV's die Spannung, welche an einer elektrochemischen Zelle anliegt, über die Zeit in Zyklen verändert, und die resultierende Stromstärke gemessen. Dadurch variiert die Dicke des Grenzfilmes über der Oberfläche hier wie in Abbildung 10 zu sehen über die Zeit. Hingegen bleibt dieser bei der linearen Voltammetrie konstant und steigt bei der Chronoamperometrie an. Außerdem zeigt der Strom, der bei CV-Messungen entsteht, eine oftmals charakteristische Form, wenn er über der Spannung aufgetragen wird. [49]

Chronoamperometrie wird hingegen hauptsächlich zur Messung der Langzeitstabilität verschiedener Elektrochemischer Eigenschaften verwendet.

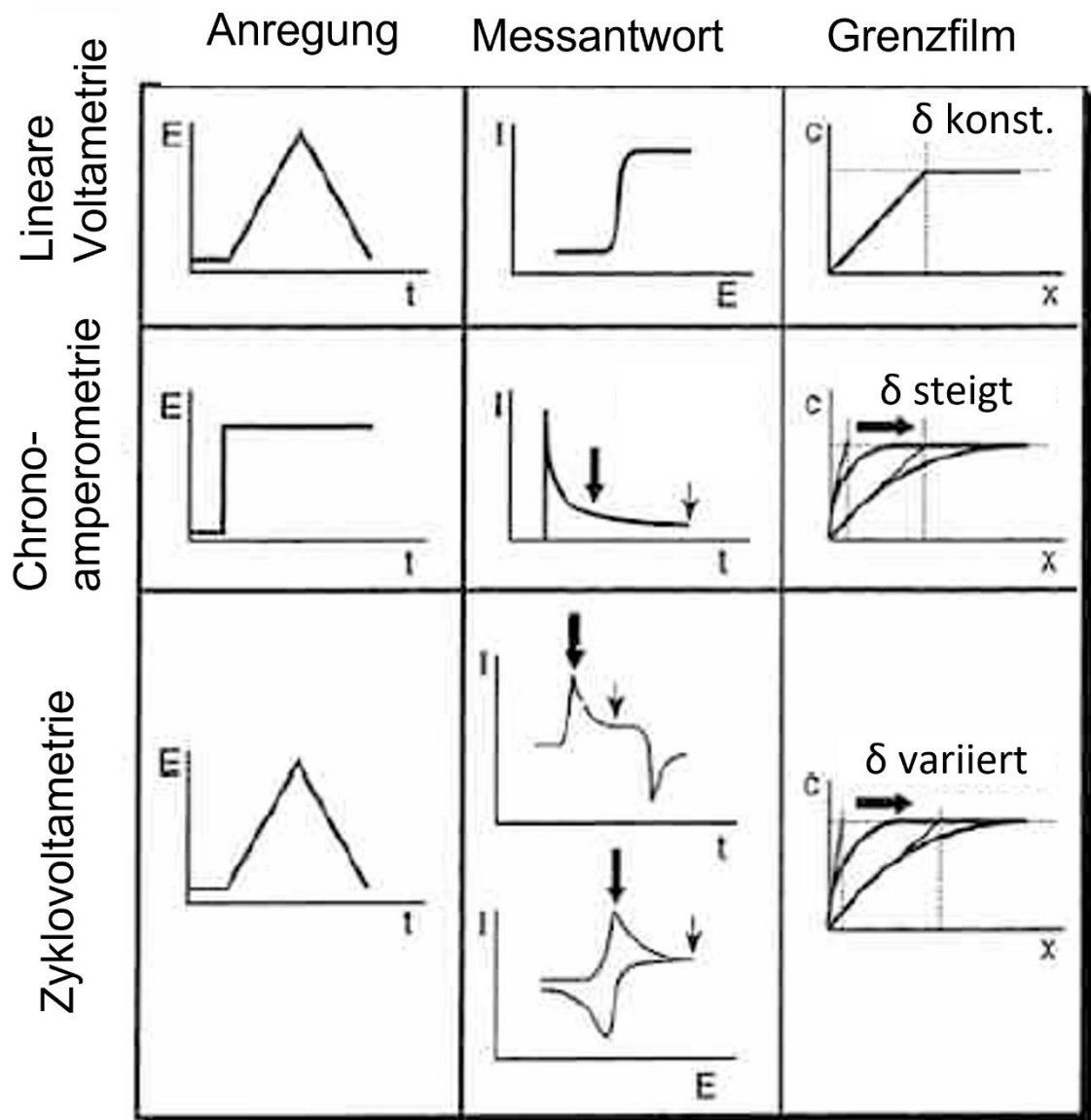


Abbildung 10: Voltammetrische Methoden nach [50]

### 3.1.2. Messzellen

Allgemein bestehen Messzellen für elektrochemische Messungen aus einer Arbeitselektrode, einer Referenzelektrode, einer Gegenelektrode und einem Probengefäß mit einem Elektrolytfluid. Für elektrochemische Messungen in statischen Flüssigkeiten werden Messzellen mit verschiedenen Einbauten genutzt. In der Praxis unterscheiden sich diese Zellen hauptsächlich durch die Anordnung von Membranen bzw. Salzbrücken, die die Messzelle in weitere Unterzellen unterteilen können. Üblicherweise werden elektrochemische Zellen dann unterteilt, wenn Reaktionen, die an verschiedenen Elektroden stattfinden voneinander getrennt werden sollen. Bei unseren Reaktionen ist dies nicht der Fall, da an der Gegenelektrode hauptsächlich Wasser aufgespalten werden wird. Der

hierbei entstehende Wasserstoff wird jedoch an der Arbeitselektrode für verschiedene Reaktionen benötigt [49].

Für die Aufnahme der verschiedenen Messungen werden diese Elektroden an einen Potentiostaten angeschlossen. Der Potentiostaten ermöglicht es, die Potenzialdifferenz zwischen der Referenz- und der Arbeitselektrode, mit minimaler Störung durch den ohmschen Spannungsabfall, zu regeln und dabei den Strom zu messen. Dieser ohmscher Spannungsabfall kann vorher ebenfalls ausgemessen werden, indem der innere Widerstand  $R_U$  bestimmt wird [49].

Eine Modifikation dieses Aufbaus ist die in Abbildung 11 dargestellte rotierende Scheibenelektrode. Hierbei handelt es sich um eine spezielle Arbeitselektrode, die einen angebauten Motor hat, um definierte Rotationsgeschwindigkeiten zu erreichen. Durch diese Rotation kann die Bildung eines Grenzfilmes an der Elektrode minimiert werden. Dadurch kann die Kinetik der Ladungsübertragungen besser studiert werden, da die Diffusionsraten höher sind. Auf der Oberfläche der Elektrode können Nanopartikelproben mithilfe von Nafion auf einer Scheibe befestigt werden. Außerdem besitzen die Elektroden noch einen Ring um diese Scheibe herum. Dieser ist mit einer Isolierschicht von der Scheibe abgetrennt und kann dazu verwendet werden, Diffusionsgeschwindigkeiten auszumessen [51, 52].

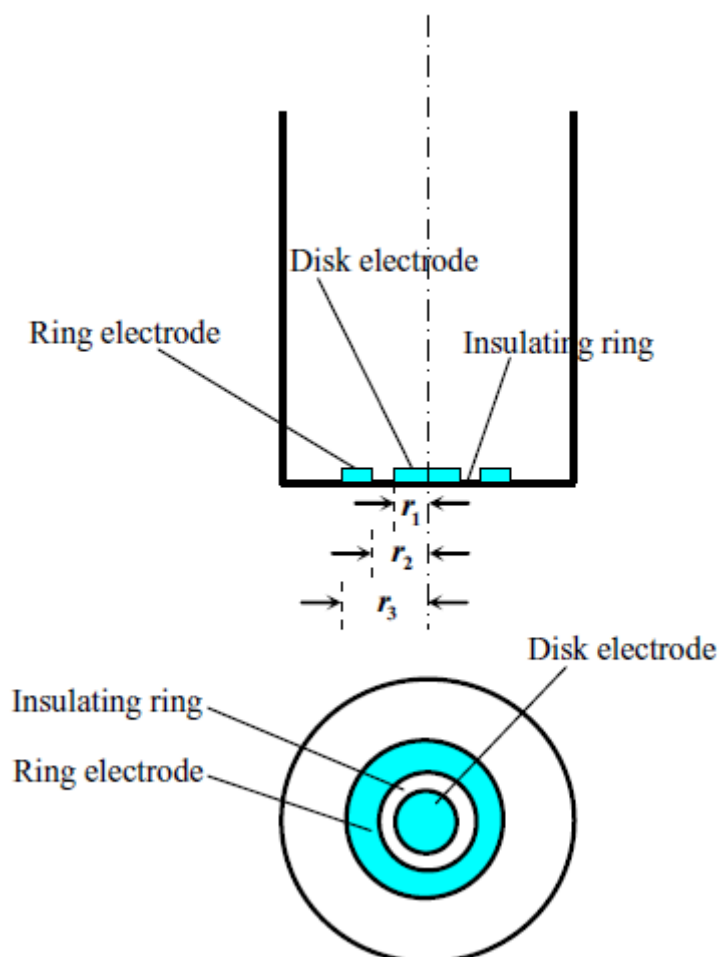


Abbildung 11: Rotierende Scheibenelektrode [52]



## 3.2. Strukturuntersuchungen

### 3.2.1. Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (REM; SEM) wird ein Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche geschossen. Aus der Reflexion der sekundären Elektronen zu diesem Elektronenstrahl lassen sich dann Bilder produzieren. Wie in Abbildung 12 dargestellt, werden die Elektronen durch eine Reihe von Magneten bzw. durch Lochspalte geleitet. Über die Apparatur des REM kann der Elektronenstrahl auf einen einstellbar großen Ausschnitt der Probe gelenkt werden. Die dann von der Probe wieder zurückgeworfenen Elektronen werden mit einem Elektronendetektor sichtbar gemacht und es entsteht ein Bild.

REM kann als eine effektive Methode zur Analyse von organischen und anorganischen Materialien im Nanometer- bis Mikrometerbereich eingesetzt werden. Sie erzeugt dabei präzise Bilder von einer Vielzahl von Materialien mit einer bis zu 1.000.000-fachen Vergrößerung [53].

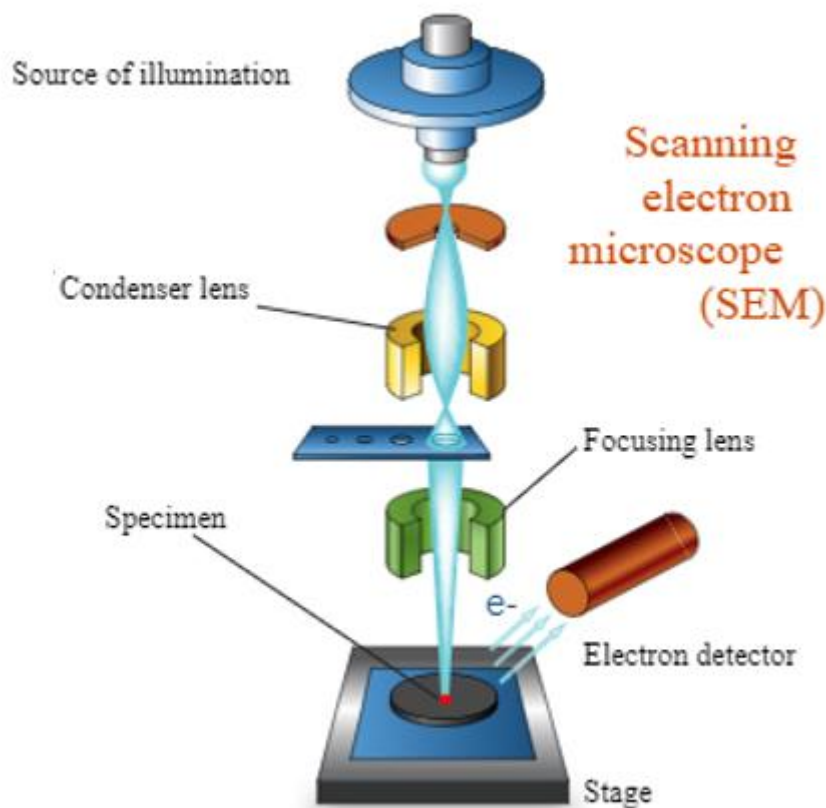


Abbildung 12: Vergleich herkömmliches Mikroskop und Elektronenmikroskop; nach [54]

Die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) arbeitet mit der REM zusammen, um qualitative Ergebnisse über die Verteilung der Atomarten zu liefern. Zu diesem Zweck werden die bei REM-Messungen entstehenden Röntgenstrahlen ebenfalls vermessen. Mit dieser Technik können grundlegende Informationen über die Zusammensetzung der Proben gewonnen werden, die mit den üblichen Labortests nicht ermittelt werden können.

Die Röntgenstrahlen entstehen dadurch, dass die einfallenden Elektronen, in Abbildung 13 als blauer Pfeil dargestellt, bei ihrer Interaktion mit den Elektronen des Atoms, ein Photon, als gelber Pfeil

dargestellt, abgeben. Die Energie des Photons ist von der Orbitalenergie abhängig, die das Elektron des Atoms besaß und die spezifisch ist für jede Schale des Atoms. Daher gibt ein Atom, je nachdem wie viele Schalen besetzt sind, mehrere spezifische Wellenlängen an Photonen ab. Diese Röntgenstrahlen werden dann vermessen und es wird aufgezeichnet, von wo welche Energien mit welcher Intensität emittiert werden. Damit können Anreicherungen von verschiedenen Atomarten wie auf einer Karte dargestellt werden [53].

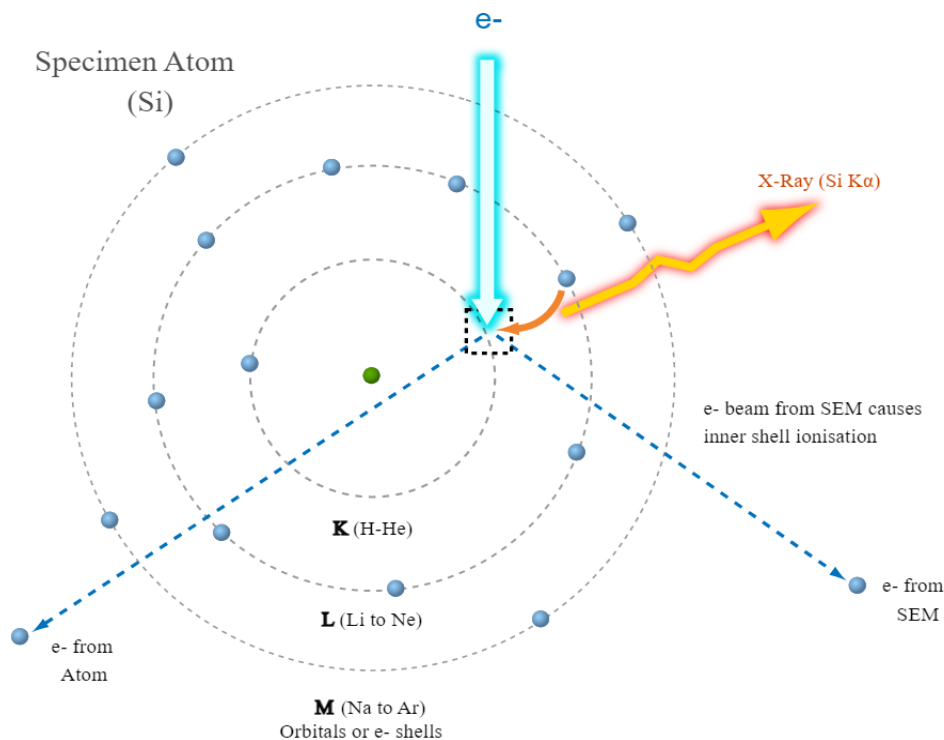


Abbildung 13: Entstehung der Charakteristischen Röntgenstrahlen bei der EDX Analyse am Beispiel der K-Schale [55]

### 3.2.2. Röntgendiffrakometrie

Mit der Röntgendiffrakometrie (X-Ray diffraction; XRD) können Kristallstrukturen mithilfe von Röntgenbeugung vermessen werden. Der zentrale Vorgang bei der Röntgendiffrakometrie ist die Absorption eines einfallenden Photons, die einen Übergang eines Kernelektrons auf ein höheres Energieniveau hervorruft. Das Elektron fällt danach sofort wieder in seinen ursprünglichen Kernzustand zurück und emittiert dabei ein neues Photon mit der gleichen Energie wie das eintreffende Photon, aber möglicherweise mit einer anderen Polarisierung und einem anderen Wellenvektor. Für den XRD-Prozess ist die Energie des Photons nicht unbedingt identisch mit der der Energiedifferenz zwischen dem Zwischenzustand und dem Ausgangszustand. Es kann zu Abweichungen von bis zu 10 % kommen [56].

Der für diese Messungen gebräuchlichste Versuchsaufbau ist die in Abbildung 14 dargestellte sogenannte Bragg-Brentano Geometrie. Dabei werden Röntgenstrahlen durch einen Polarisationsfilter in einem Winkel von  $n^\circ$  auf die Probenoberfläche geschossen. Die neu entstehenden Strahlen werden in einem Winkel von  $2n^\circ$  durch Linsen und einen weiteren Polarisationsfilter auf einen Monochromator geleitet. Dieser lenkt den Röntgenstrahl dann auf einen Detektor.

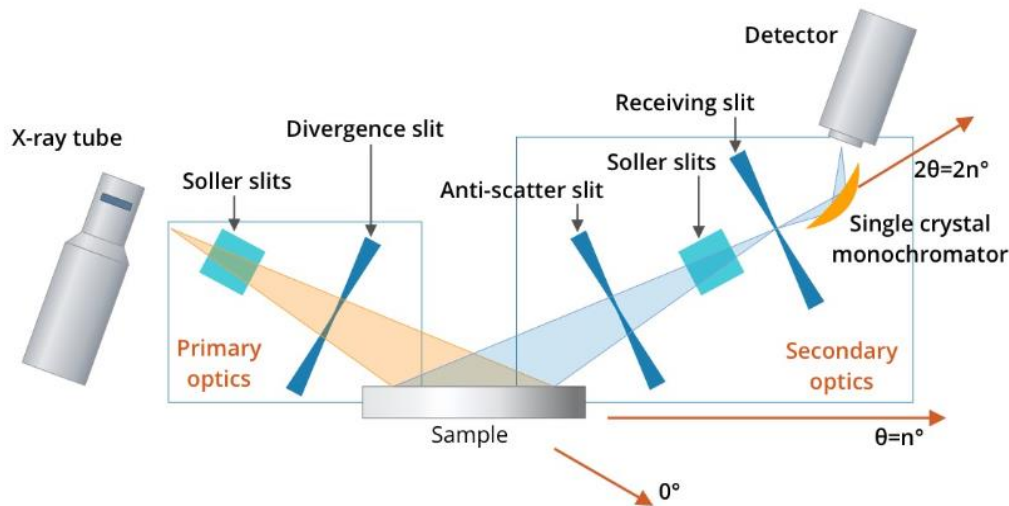


Abbildung 14: Bragg-Brentano Aufbau eines Röntgendiffraktometers [57]

### 3.2.3. Transmissionselektronenmikroskopie

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist eine Variation der REM. Es wird ebenfalls ein Elektronenstrahl auf die Probe geschossen, nur wird hier nicht der Reflexionsanteil beobachtet, sondern der Transmissionsanteil. Deshalb Proben benötigt, die nicht dicker als 100 nm sein dürfen. Der Aufbau eines TEM-Mikroskops gleicht bis zur Probe dem eines REM-Mikroskops. Beim TEM aber sollen nun die Elektronen vermessen werden, die durch die Probe transmittieren. Dafür wird, wie in Abbildung 15 dargestellt, von der Elektronenquelle aus gesehen hinter der Probe, eine weitere Linsenvorrichtung angebracht. Diese projiziert den Elektronenstrahl wieder auf einen Detektor, der den Elektronenstrahl vermisst.

Auch bei TEM-Messungen ist die Verwendung von energiedispersiver Röntgenspektroskopie möglich, wodurch hier ebenfalls Aussagen über die Zusammensetzung der Proben getroffen werden können.

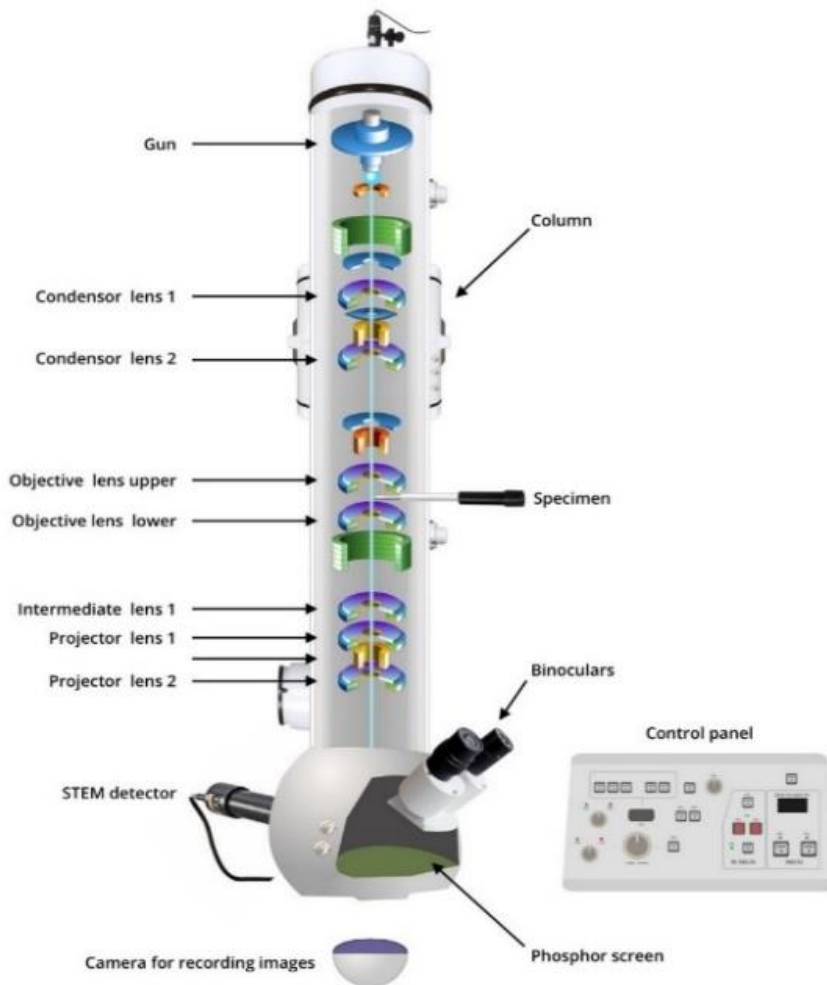


Abbildung 15: Aufbau Elektronenmikroskop [58]

## 4. Materialien & Methoden

### 4.1. Verwendete Materialien und Chemikalien

In Tabelle 1 sind die Chemikalien aufgeführt, die in dieser Arbeit für die Oberflächenvorbereitung sowie für die Probenbehandlung und -charakterisierung verwendet wurden. Wenn nicht anders angegeben, waren alle Chemikalien von analytischer Qualität und wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet. Wässrige Lösungen wurden mit Reinstwasser aus einem Ultra Clear™ UV UF von evoqua water technologies mit einem Widerstand von 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  bei Raumtemperatur hergestellt.

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Materialien.

Material	Spezifikationen	Verwendungsort
<b>Probenherstellung</b>		
Aluminium	HWA Hauner GmbH CoKG; Aluminiumpellets; $\varnothing$ 3 mm x 3 mm; min 99,99 %	Legierungsbestandteil
Chrom	HWA Hauner GmbH CoKG; Chrom Granulat 1 mm – 4 mm; min 99,8 %	Legierungsbestandteil
Eisen	Thermoscientific; Iron granules ; 1- 2 mm; 99,98%	Legierungsbestandteil
Kobalt	HWA Hauner GmbH CoKG; Kobalt Granulat; <6 mm; min 99,9 %	Legierungsbestandteil
Kupfer	HWA Hauner GmbH CoKG; Kupfer Granulat; < 3 mm; min 99,99 %	Legierungsbestandteil
Kupfer		Probe (Katalysator)
Nickel	HWA Hauner GmbH CoKG; Nickel Granulat; < 5 mm; 99,99+ %	Legierungsbestandteil
Eisenchromnickel- Legierung (FeCrNi)	Analog zu Cantor	Probe (Katalysator)
Cantor	$\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ Ingot der Laplanche-Gruppe an der Ruhr- Universität Bochum [59]	Probe (Katalysator)
<b>Probenvorbereitung</b>		
Schleifpapier	QATM SiC Schleifpapier $\varnothing$ 200 mm P 240,600,1200,2500,4000	Probenvorbereitung
Polierscheiben	QATM GALAXY Poliertuch $\varnothing$ 200 mm Zeta, Sigma	Probenvorbereitung
Poliermittel	QATM Diamantschmiermittel (Wasserbasis) Gelb; QATM Diamantpaste monokristallin 3 $\mu\text{m}$ , 1 $\mu\text{m}$	Probenvorbereitung
Isopropanol	ChemSolute 2-Propanol min 99,8 % CAS: 67-63-0	Nanopartikellösung
Nafion	Sigma-Aldrich Nafion 117 containing solution ~5% in a mixture of lowerer aliphatic alcohols and water CAS: 31175-20-9	Nanopartikellösung
<b>Nanopartikelsynthese</b>		

Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDA)	Sigma-Aldrich Poly(diallyldimethylammoniumchloride) 20 Masse% in Wasser CAS: 26062-79-3	Stabilisator
Tri-Natriumcitrat	ChemSolute Tri-Natriumcitrat-Dihydrat z.A. min. 99 % CAS: 6132-04-3	Stabilisator
<b>Elektrochemische Messungen</b>		
Platindraht	Goodfellow Cambridge $\varnothing$ 0,5 mm; min. 99,99 % CAS: 7440-06-4	Gegenelektrode
Ag/AgCl – Elektrode	ALS RE-3VT Reference electrode screw type (Ag/AgCl)	Referenzelektrode
Kaliumsulfat	ChemSolute Kaliumsulfat min 99% CAS: 7778-80-5	Elektrolyt
Kaliumcarbonat	Supelco EMSURE Potassium carbonate CAS: 584-08-7	Elektrolyt
Natriumhydroxid	ChemSolute Natriumhydroxid Mikrogranulat min 99,5 %NaOH CAS: 1310-73-2	Elektrolyt
Salpetersäure	ChemSolute Salpetersäure 65 % reinst CAS: 7697-37-2	Elektrolyt
<b>Untersuchungen der Struktureigenschaften</b>		
Tetrahydrofuran	ChemSolute Tetrahydrofuran min 99,9 % CAS: 909-99-9	Molmassenbestimmung

## 4.2. Probenherstellung

Zur Herstellung der Legierungen wurde ein Lichtbogenofen des Typs Arc Melter AM 200 der Firma Edmund Bühler GmbH verwendet. In diesem wird eine Mischung aus den verschiedenen Reinetallen mit einem Plasmastrahl legiert. Tabelle 2 zeigt die chemischen Zusammensetzungen der Legierung, wobei jede hergestellte Probe ein Gesamtgewicht von ca. 25 g hatte. Zunächst wird der Innenraum des Lichtbogenofens im Wechsel evakuiert und mit Argon gespült, damit sich kein reaktives Gas mehr im Innenraum befindet. Für den Schmelzvorgang wird die Kammer des Lichtbogenofens mit Argon geflutet und ein Plasmastrahl mit ca. 200 A und 230 V erzeugt, wodurch Temperaturen von bis zu 3500 °C erreicht werden können. Um eine gute Vermischung der einzelnen Legierungskomponenten zu gewährleisten, wurde die Probe drei Mal aufgeschmolzen und nach jedem Schmelzvorgang gewendet. Die Probe wurde abschließend bei 1250 °C für 1 Stunde in Argon Atmosphäre homogenisiert und in Wasser bei Raumtemperatur gequenchet. Es resultierten runde Proben mit einem Durchmesser von etwa 2 cm.

Die HEA CrMnFeCoNi und MEA FeCrNi wurden von der Laplanche-Gruppe der Ruhr-Universität Bochum, Deutschland, durch Erschmelzen im Vakuum-Induktionsofen hergestellt. Ausführlichere

Informationen zur Herstellung der Legierungen und die mikrostrukturellen Merkmale sind an anderer Stelle zu finden [59]. Beide Legierungen homogenisiert und für 1 Stunde bei 1020 °C bzw. 1060 °C rekristallisiert. Als Ergebnis zeigten beide Legierungen ein einphasiges FCC-Mikrogefüge mit einer durchschnittlichen Korngröße von 50 µm. Tabelle 2 zeigt die chemischen Zusammensetzungen der beiden Legierungen.

*Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von AlCrCoCuFeNi, CoCrFeMnNi und FeCrNi in atm-%*

	<b>Al</b>	<b>Cr</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>
AlCrCoCuFeNi	8	17	17	8	17	33	
CoCrFeMnNi		20.7	19.7		19.6	19.9	20.1
FeCrNi		33.0	33.0			32.7	

### 4.3. Probenvorbereitung

Mithilfe des Schleifgerätes (Struers LaboPol-5) und Schleifpapier aufsteigender Korngrößen (250, 600, 1200, 2500 und zuletzt 4000) wurden die Proben geschliffen. Anschließend wurde mit Polierscheiben, Poliermittel und Polierpaste zuerst auf 3 µm und danach auf 1 µm poliert. Bei darauffolgenden Polituren (zwischen den einzelnen Versuchen) wurde mit der 4000er Polierscheibe begonnen. Die polierte Oberfläche wurde im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt.

Die Elektrolytlösungen wurden gravimetrisch angesetzt. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mittels Natriumhydroxidplättchen oder Salpetersäure.

Die Elektrode der rotierenden Scheibenelektrode (rotating disc electrode; RDE) ist vor der Verwendung ebenfalls, wie in Abbildung 16, poliert worden. Da diese auf 0,05 µm poliert werden sollte, geschah dies mit Aluminapulver als Poliermittel. Dafür wurden Kristallisationsgläser mit einem Poliertuch ausgelegt, die dann mit dem Aluminapulver (Korngröße 0,3 µm bzw. 0,05 µm) beschichtet worden sind. Anschließend wurde reines Wasser hinzugegeben, und die Elektrode in Achterbewegungen etwa 3 min über die polier Oberfläche (3µm) bewegt. Hierauf wurde die Elektrode mit Ethanol gereinigt, mit Druckluft getrocknet und für etwa 1 min über die 1 µm Polieroberfläche in Achterbewegungen bewegt. Zur Entfernung von Rückständen wurde die Elektrode abschließend für 20 min in einem Ultraschallbad bei 37 Hz in Ethanol behandelt.



*Abbildung 16: Poliervorgang für die RDE nach [60]*

## 4.4. Nanopartikelsynthese

Die Herstellung der Nanopartikel auf Basis von HEL und MEL erfolgte mittels gepulster Laserablation. Für die Synthese wurde ein Automat verwendet, der von einem Startup-Unternehmen von der Universität Duisburg-Essen (Deutschland) entwickelt und zu Testzwecken zur Verfügung gestellt wurde. Das Gerät ist mit einem Neodym dotiertem Yttrium-Aluminium-Granat Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm und einer Leistung von 500 mW ausgestattet. Dabei wird eine Energiedichte von  $2 \text{ J/cm}^2$  erreicht, die mit einer Pulsdauer von 1 ns bei 1 kHz und 50 mm Brennweite abgegeben wird. Aus den in 4.3 hergestellten Legierungen wurden  $1,2 \times 0,4 \times 0,4 \text{ cm}$  große Quader herausgesägt. Diese wurden in ein Gerät zur Laserablation eingespannt. Die hergestellten NP-Suspensionen wurden, wenn nicht anders ausgeführt, mit einem Rotationsverdampfer LABOROTA 4000eco von Heidolph mit einer ROTAVAC valve control um den Faktor 10 eingeeengt. Die Temperatur im Wasserbad betrug beim Verdampfen  $60^\circ\text{C}$ . Der Siededruck wurde für ca. 30 min gehalten.

Die NP-Herstellung erfolgte entweder in Wasser oder in einer wässrigen Citrat- oder PDA-Lösung. Dabei hatte die PDA-Lösung 3 Masseprozent und die Citratlösung  $0,1 \text{ mol/l}$ . Beim Einsatz eines Stabilisators wurden die hergestellten NP-Suspensionen in einer Zentrifuge (Hermle Z 206 A) bei einer Drehzahl von  $6000 \text{ min}^{-1}$  für 40 min von Rückständen befreit. Die überstehende Lösung wurde abgossen und durch Wasser ersetzt. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt.

Um diese Nanopartikel vermessen zu können werden diese, wie in der Literatur beschrieben, auf die in Kapitel 4.3 vorbereitete Graphenelektrode aufgebracht [61]. Dafür werden  $39,8 \text{ ml}$  der Nanopartikellösung mit  $10 \text{ ml}$  Isopropanol und  $0,2 \text{ ml}$  5 %iger Nafionlösung gemischt. Die Mischung wurde 30 min bei 37 Hz in einem Ultraschallbad behandelt. Danach werden  $12 \mu\text{l}$  dieser Lösung auf die Elektrode getropft, die dann mit  $600 \text{ min}^{-1}$  gedreht worden ist, bis die Lösung verdampft war.

## 4.5. Durchführung der elektrochemischen Messungen

### 4.5.1. Statische Messzelle

Die Zyklovoltammetriemessungen wurden in einer herkömmlichen Drei-Elektroden-Zelle (siehe Abbildung 17) mit  $0,5 \text{ M K}_2\text{CO}_3$ , bzw.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Arbeitselektrode war immer die Katalysatorprobe, die unter einem Dichtungsring mit einem Durchmesser von  $0,9 \text{ cm}$  befand. Das Volumen des Probengefäßes betrug  $25 \text{ ml}$ , wobei  $20 \text{ ml}$  davon mit Elektrolyt-Lösung befüllt war. Diese konnte mit NaOH bzw.  $\text{NH}_2\text{O}$  im pH-Wert angepasst worden sein.



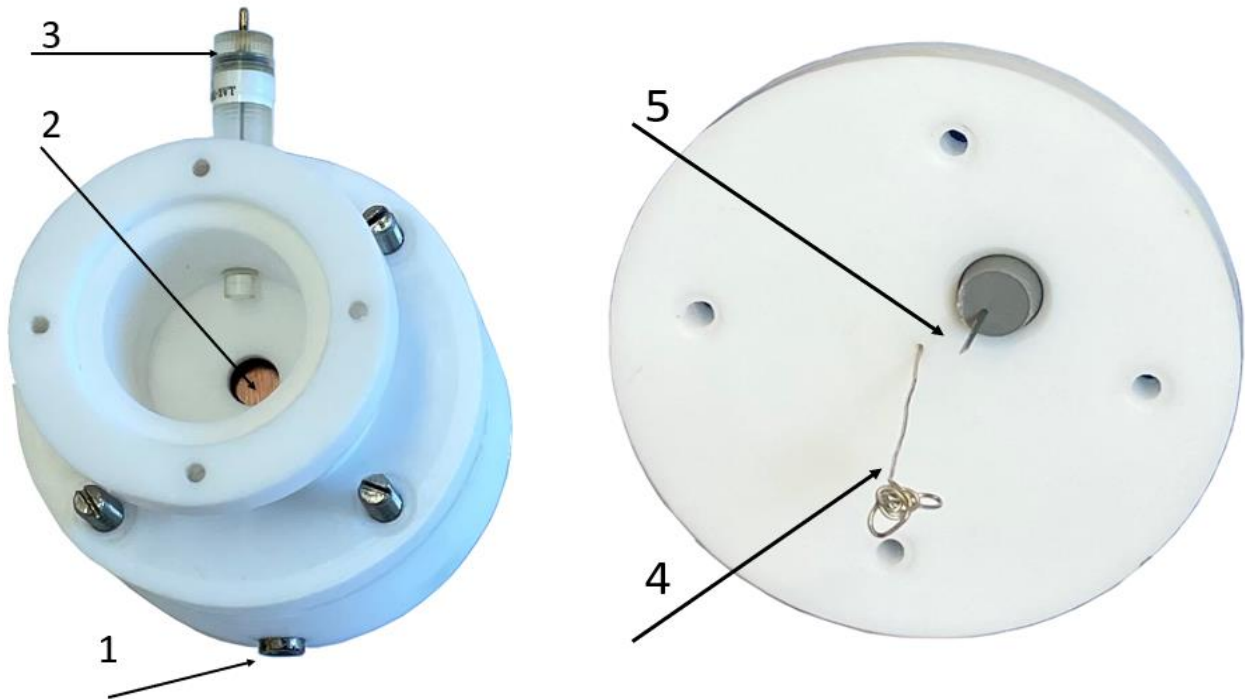


Abbildung 17: Elektrochemische Messzelle mit 1 Anschluss Arbeitselektrode; 2 Probenplatte (Arbeitselektrode); 3 Referenzelektrode; 4 Gegenelektrode; 5 Kanüle für Gaszufuhr

Vor jeder Messung wurde die Elektrolytlösung 30 Minuten lang mit Stickstoff und anschließend 30 min lang mit Kohlenstoffdioxid gespült.

Vor der Messung wird der innere Widerstand  $R_u$  zwischen Referenz – und Arbeitselektrode gemessen. Mit diesem werden die Messwerte automatisch wie folgt kompensiert:  $V_{Real} = V_{Mess} - k * R_u - V_{OC}$ . Sowohl  $k$  als auch  $V_{OC}$  können von der Gamry-Software laufend bestimmt werden, solange  $R_u$  bekannt ist.

Danach wurden fünf aufeinanderfolgende CV mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s im Potentialbereich von 400 bis -1400 mV gegen Ag/AgCl durchgeführt. Für einige Messungen sind Vorschubgeschwindigkeiten, bzw. die Anzahl der Wiederholungen verändert worden, um die Einflüsse dieser Parameter zu erfassen.

### 4.5.2. Rotierende Scheibenelektrode

Abbildung 18 zeigt eine rotierende Scheibenelektrode (rotating disc electrode; RDE) die benutzt wurde, um elektrochemische Messungen in dynamischen Umfeldern durchführen zu können.

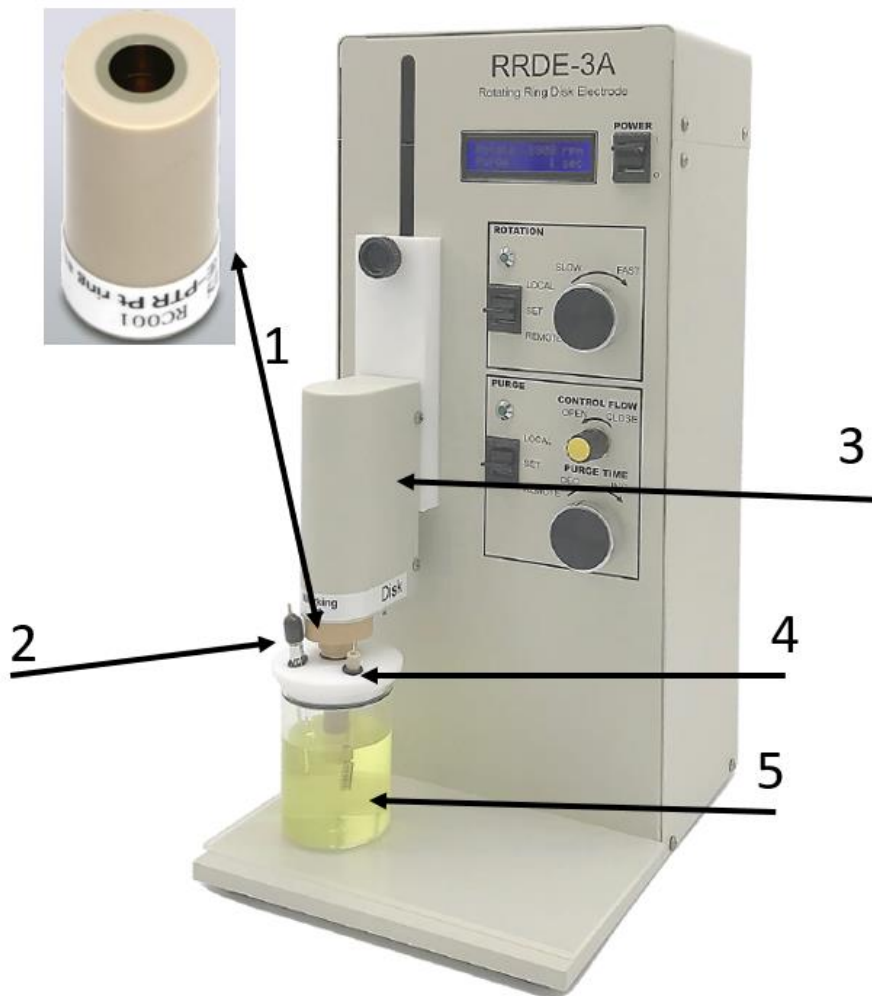


Abbildung 18: Messaufbau rotierende Scheibenelektrode (nach [62]) mit 1 Rotierende Scheibenelektrode (Arbeitselektrode); 2 Motorgehäuse; 3 Gegenelektrode; 4 Referenzelektrode; 5 Elektrolytraum

Dieser Aufbau wurde für die Durchführung von linearer Voltammetrie und Chronoamperometrie verwendet. Analog zu 4.5.1. ist der innere Widerstand vor jedem Versuch bestimmt und korrigiert worden. Für die linearen Voltammogramme wurden Drehgeschwindigkeiten von 1600, 900 und 600  $\text{min}^{-1}$  verwendet. Für die Scan-Rate werden 50  $\text{mV/s}$  genutzt, bei einer Schrittweite von  $\text{mV}$  und einem maximalen Strom von 1  $\text{mA}$ . Die chronoamperometrischen Messungen wurden bei einer Drehgeschwindigkeit von 1600  $\text{min}^{-1}$ , einer Spannung von  $-1,4 \text{ V}$  und einem maximalen Strom von 100  $\text{mA}$  für 8 h der Strom durchgeführt.

Zur Einstellung der Spannungen wurde ein Potentiostat von GAMRY (siehe 4.5.1.) eingesetzt. Zusätzlich wurde für die Einstellung von Rotation und Gaszufuhr ein System von ALS (RRDE-3A Ver 3.0) genutzt. Dabei wird eine Scan-Rate von 50  $\text{mV/s}$  mit einer Schrittweite von 2  $\text{mV}$  und einem maximalen Strom von 1  $\text{mA}$  (für die linearen Voltammogramme) und von 100  $\text{mA}$  für die Langzeitmessungen verwendet. Mit dem Inneren Widerstand  $R_u$  wird wie in 4.5.1 verfahren.

## 4.6. Untersuchungen der Struktureigenschaften

Die Grundlegierungen werden mithilfe von Röntgendiffraktometrie (XRD) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Für die XRD-Messungen wird ein D8 Advance Diffraktometer der Firma Bruker AXS verwendet. Die Probe wird in einem Hohlraum mit einer Tiefe von 1 mm und einem Durchmesser von 25 mm eingespannt. Die Messungen erfolgten mit einer Röntgenstrahlenquelle aus Kupfer und einer Wellenlänge von  $1,54178 \text{ \AA}$ . Dabei wurde eine Bragg-Brentano Geometrie mit einer Röntgenleistung von 40 kV und 40 mA verwendet.

Für die REM-Messungen wird ein LEO Gemini 1530VP von Zeiss und für die Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) ein XFlash Detector 5030 mit einer Esprit 1.9 Software von Bruker verwendet.

Die Untersuchungen der atomaren Struktur der Nanopartikel (NP) erfolgten in der Zentraleinrichtung Elektronenmikroskopie (ZEMI) der Technischen Universität Berlin am aberrations-korrigierten TEM und einem energiedispersiven Spektrometer (EDS). Die TEM-Messungen werden mit einem Probe-Cs korrigiertem STEM „JEM-ARM300F2“ mit cold-FEG der Firma Jeol in Tokyo durchgeführt. Das System hat ein Dual SDD-EDX System mit  $2 \times 158 \text{ mm}^2$  Detektorfläche. Dabei werden 300 kV Beschleunigungsspannung und eine Kameralänge von 8 cm und damit ein Detektionswinkel von 68-205 mrad verwendet.

## 5. Struktur, elektrokatalytische Aktivität und elektrochemische Stabilität von Katalysatormaterialien auf Basis von Multihauptelementlegierungen

### 5.1. Herstellung der Basislegierungen mittels Lichtbogenschmelzverfahren und die Charakterisierung der Mikrostruktur

Die in diesem Kapitel diskutierte MEA FeCrNi wurde von der Laplanche-Gruppe der Ruhr-Universität Bochum, Deutschland, durch Erschmelzen im Vakuum-Induktionsofen hergestellt. Die Legierung wurde für 1 Stunde bei  $1020 \text{ °C}$  homogenisiert bzw. bei  $1060 \text{ °C}$  rekristallisiert. Für weitere Untersuchungen wurde die HEA  $\text{Al}_8\text{Cr}_{17}\text{Co}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$  mittels Lichtbogenschmelzen erzeugt. Diese Legierung wird in der folgenden Diskussion mit der Abkürzung Cu-HEA-aC bezeichnet. Des Weiteren wurden die Materialeigenschaften dieser Legierung nach thermischer Behandlung bei  $1250 \text{ °C}$  für 1 h untersucht. Die thermisch behandelte Legierung wird im Folgenden mit der Abkürzung Cu-HEA-t bezeichnet. Details zur Herstellung finden sich in Kapitel 4.2.

Für die Charakterisierung der Mikrostruktur der HEA wurde die Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray diffraction spectroscopy: EDX) sowie Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction: XRD) verwendet. Für diese Untersuchungen sind die Proben wie in Kapitel 4.3 auf  $1 \text{ }\mu\text{m}$  geschliffen worden.

Anhand der EDX-Aufnahmen kann ein klarer Unterschied zwischen Cu-HEA-aC und Cu-HEA-t erkannt werden. Die Cu-HEA-aC wurden zunächst im REM untersucht, wobei die Oberfläche Defekte mit Abmessungen im Mikrometerbereich aufwies (Abb. 19a, links). Die EDX-Analyse zeigt eine dendritische Erstarrung der Cu-HEA-aC Probe (Abb. 19a, rechts): Al - blau, Cu - orange, Co - rosa, Cr - gelb, Fe - rot, Ni - grün), die durch die schnelle Abkühlung auf dem wassergekühlten Kupferherd im Lichtbogenofen verursacht wird. Während die dendritischen Strukturen aus Al, Cu und Ni bestehen, enthält die Matrix Cr, Co, Fe und auch Ni. Nach einer geeigneten Homogenisierungsbehandlung bei 1250 °C für 1 Stunde wurde die dendritische Struktur vollständig beseitigt und eine gleichmäßige Verteilung der Elemente erreicht (Abb. 1b). Die REM-Aufnahmen in Abbildung 19b auf der linken Seite zeigen, dass das homogenisierte HEA keinerlei Defektmerkmale aufweist. Das entsprechende XRD-Spektrum in Abbildung 20 beschreibt hauptsächlich die Entwicklung einer FCC-Struktur nach dem Homogenisierungsschritt.

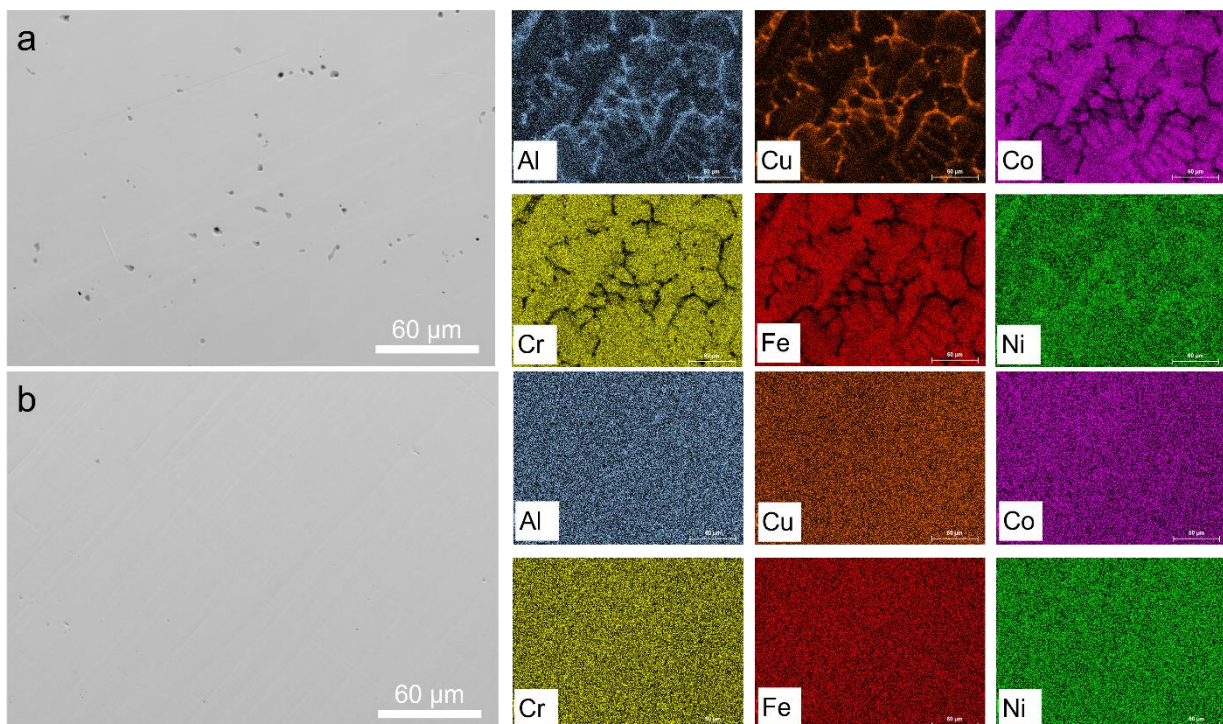


Abbildung 19: REM und EDX von Cu-HEA-aC (a) und Cu-HEA-t (b)

Insgesamt stimmen die REM und EDX Ergebnisse mit der von Fantin et al publizierte Studien zu der gleichen HEL überein [63].

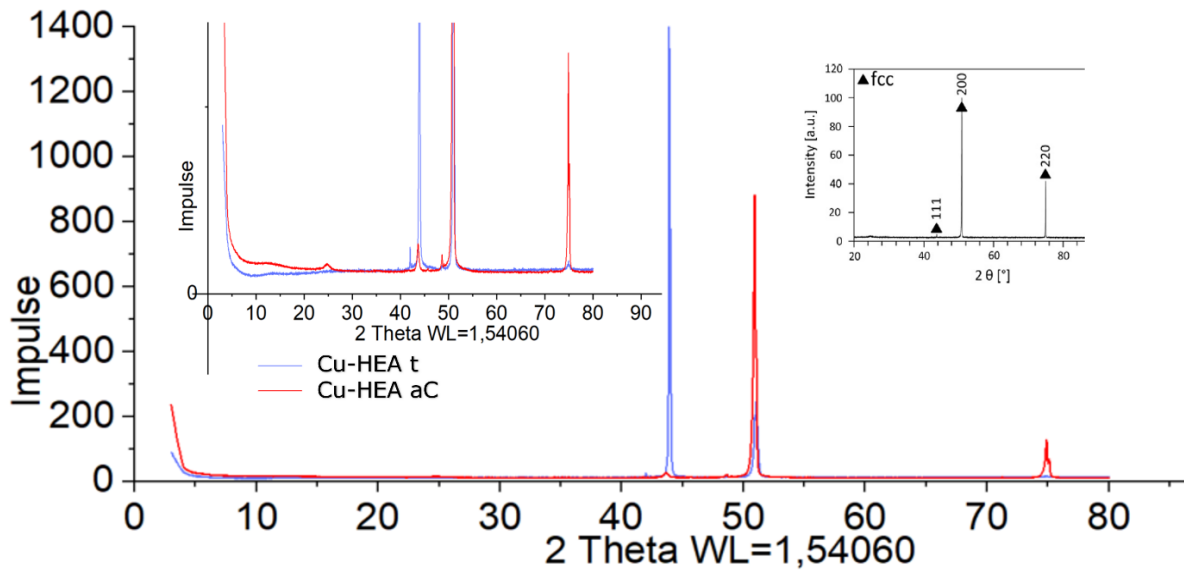


Abbildung 20: XRD Spektren der Cu-HEA

## 5.2. Untersuchungen und Verbesserung der elektrokatalytischen Eigenschaften der Basislegierungen

Um die katalytische Aktivität der Legierungen zu bestimmen, wurden zykelvoltammetrische Messungen (CV) in einer CO<sub>2</sub>-gesättigten 0.5 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Elektrolytlösung durchgeführt. Dabei ergab sich, dass Cu-HEA schon bei -0,7 V vs. Ag/AgCl (bzw. -0,1 vs. RHE) eine Aktivität zeigt. Sowohl Cu-HEA-t, als auch FeCrNi zeigen eine Aktivität erst ab ca. -0,9 V vs. Ag/AgCl. In Abbildung 21 ist außerdem zu erkennen, dass die Cu-HEA Legierungen mit 50 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 45 mA/cm<sup>2</sup> einen höheren maximalen Strom bewirkt haben als FeCrNi, welches mit 40 mA/cm<sup>2</sup> etwas darunter liegt.

Somit lässt sich allgemein feststellen, dass alle untersuchten Legierungen besser sind als die meisten herkömmlichen Katalysatoren, die in der Regel eine Spannung von mehr als 1,3 V vs. Ag/AgCl benötigen [13]. In eigenen Versuchen benötigte eine Kupferplatte 1,4 V vs. Ag/AgCl für das Einsetzen einer Aktivität, wobei die theoretisch niedrigste benötigte Spannung für Kupfer bei -1,2 V vs Ag/AgCl liegt [64]. Jiang et al konnten mit einer hochwertigen Bismut-Kupfer Legierung -0,85 V vs Ag/AgCl erreichen[65], womit selbst diese Legierung der Cu-HEA-t Legierung unterlegen ist. Insgesamt konnten alle in dieser Arbeit untersuchten Legierungen die erforderliche Aktivierungsenergie für Reduktionsreaktionen von CO<sub>2</sub> stärker heruntersetzen als herkömmliche Katalysatoren. Zusammenfassend zeigte das Cu-HEA-t Legierungssystem die beste CO<sub>2</sub>-Aktivität und wurde deshalb für weitere Untersuchungen näher in Betracht gezogen.

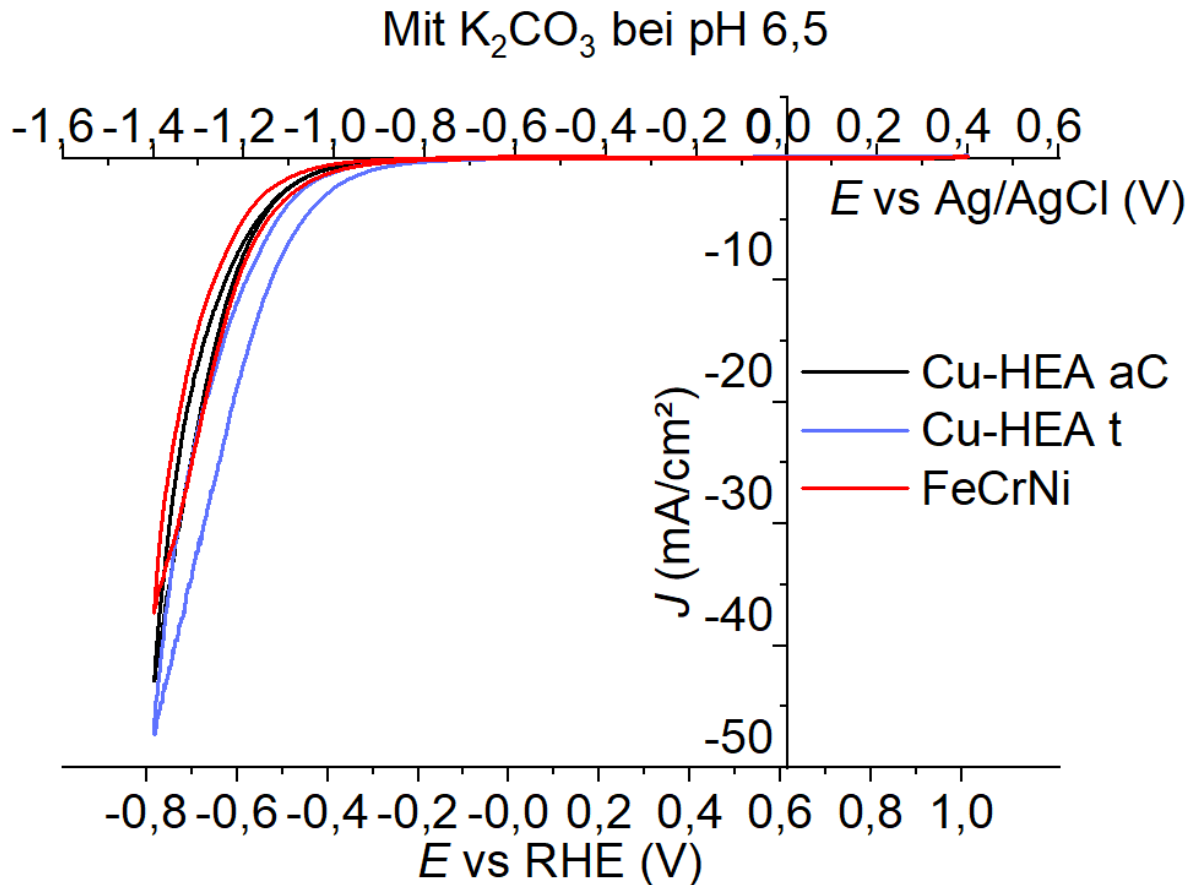


Abbildung 21: Aktivität der Basislegierungen in 0,5 M  $K_2CO_3$  bei pH 6,5

In weiteren Untersuchungen wurde der Einfluss des Elektrolyten und des pH-Wertes auf die Katalysatorleistung untersucht (Abbildung 23). Abbildung 22 zeigt die CV-Ergebnisse von Cu-HEA-t in  $N_2$ - und  $CO_2$ -gesättigten 0,5 M  $K_2CO_3$  und 0,5 M  $K_2SO_4$  Elektrolytlösungen bei pH 6,5 und 12,0. Dabei ist zu erkennen, dass 0,5 M  $K_2CO_3$  bessere Ergebnisse zeigt als  $K_2SO_4$ . Ein höherer pH-Wert führt hier zwar zu einem steileren Anstieg der Aktivität, jedoch ist der Beginn der Aktivität sowohl bei  $K_2CO_3$  als auch bei  $K_2SO_4$  bei pH 6,5 etwas früher als bei pH 12. Außerdem lässt sich feststellen, dass die Aktivität bei der Verwendung von Stickstoff an Stelle von Kohlenstoffdioxid stark abnimmt. Darüber hinaus eignen sich Carbonat-Ionen besser als Anionen des Elektrolyten als Sulfat-Ionen.

Dies beweist, dass der bei -0,7 V vs. Ag/AgCl beobachtete Einsatz der Aktivität auf die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zurückzuführen ist und auf keine andere Reaktion wie die Sauerstoffreduktion oder die Wasserstoffentwicklung. In dieser Darstellung fehlt die Achse der Wasserstoffreferenzelektrode (RHE), da verschiedene pH-Werte miteinander verglichen worden sind.

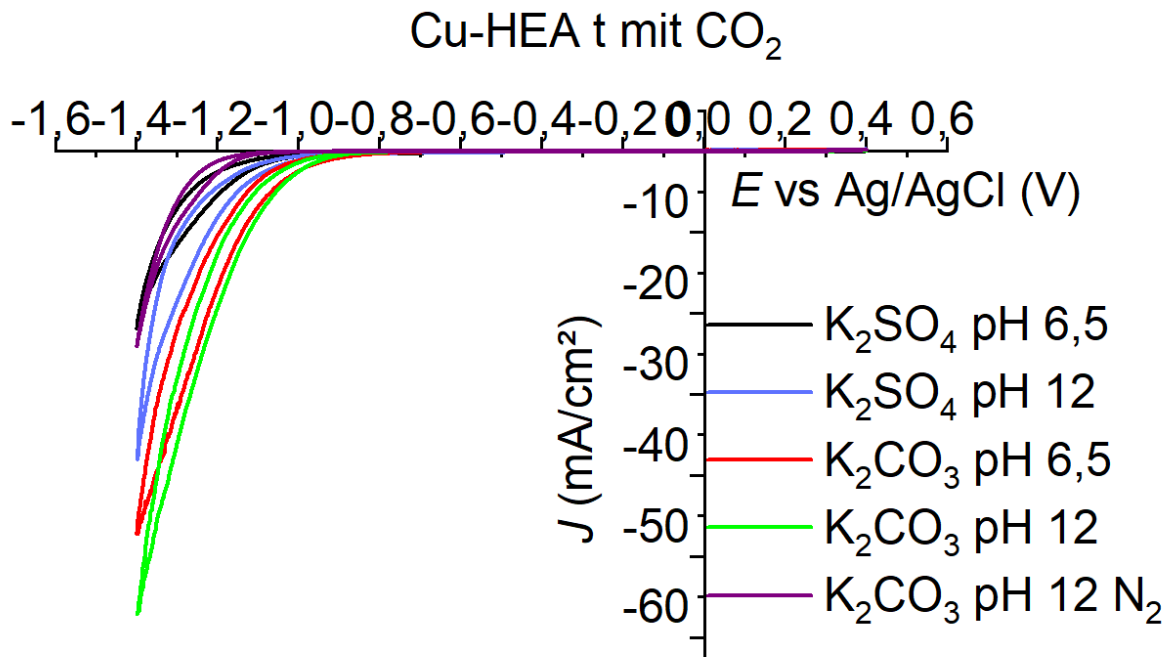


Abbildung 22: Vergleich verschiedener Elektrolyten auf der Cu-HEA-t Basislegierung

Wird bei solchen CV-Messungen die Scan-Rate verändert, so lässt sich die Grenzfilmbildung schrittweise verringern, wodurch der Effekt von Diffusionslimitierungen abgeschätzt werden kann. Für Abbildung 23 ist diese Scan-Rate auf der thermisch behandelten Legierung variiert worden, wodurch der gemessene maximale Strom angestiegen ist. Außerdem begann die Aktivität bei höheren Scan-Raten eher. Darüber hinaus lässt sich bei höheren Scan-Raten auch eine Wasserstoffentwicklungsreaktion in den positiven Bereich hinein beobachten. Diese Experimente zeigen, dass die Filmdiffusion bei den oben dargestellten Graphen einen limitierenden Einfluss hatte. Die Ausbeulung um -0,7 V vs Ag/AgCl nimmt ab etwa 150 min<sup>-1</sup> ab, was darauf hindeutet, dass hier der Übergang zwischen einer Filmdiffusionslimitierung und Reaktionslimitierung der Gesamtreaktionsgeschwindigkeit stattfand. Porendiffusion kam auf den untersuchten Oberflächen wahrscheinlich nicht zustande, da diese vor den Experimenten auf 1 µm poliert worden sind.

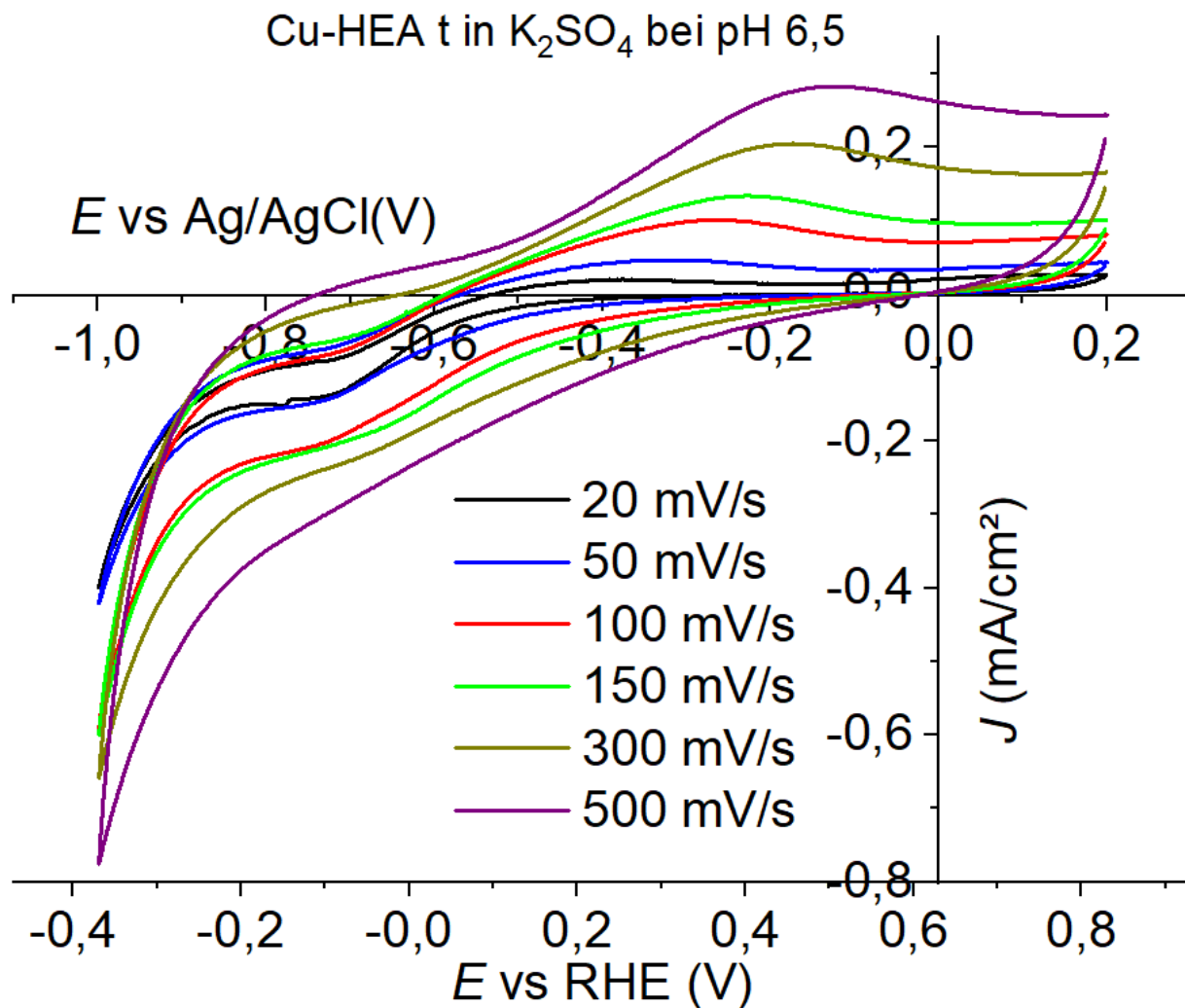


Abbildung 23: Auswirkung von höheren Scan-Raten

### 5.3. Nanopartikelsynthese mittels gepulste Laserablation

Das folgende Kapitel beschreibt die lasergestützte Ein-Schritt-Synthese von Nanopartikeln aus den hochentropischen Legierungen FeCrNi, Cu-HEA-aC und Cu-HEA-t. Die detaillierte Herstellungsmethode wurde in Kapitel 4.4 beschrieben. Die in 5.1 eingeführten Bezeichnungen werden erweitert, um die NP von den Grundlegierungen unterscheiden zu können. Dadurch ergeben sich die Bezeichnungen FeCrNi-NP, Cu-HEA-aC-NP und Cu-HEA-t-NP. Des Weiteren wurde der Einfluss von stabilisierenden Liganden Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDA) und Natriumtricitrat (NC) untersucht, um deren Abkürzung die Bezeichnung ebenfalls erweitert wird. Sollte Wasser verwendet worden sein, so wird  $H_2O$  als Ergänzung verwendet.

Der Hersteller gibt eine Produktionsrate von 5 g Nanopartikeln pro 100 ml Wasser an. Diese konnte nicht überprüft werden. Da es aber vor allem bei der Verwendung von Stabilisatoren Zweifel an diesem Wert gibt sind quantitative Vergleiche mit Vorsicht zu betrachten.

Die FeCrNi- $H_2O$ -NP wurden in Abbildung 24 mittels TEM und EDX analysiert. In den einfachen EDX Bildern ist eine gleichmäßige Verteilung zu erkennen, wobei es beim Ni leichte Wabenartige Anreicherungen gibt. Bei  $O_2$  sind keine ungleichmäßigen Verteilungen zu erkennen.



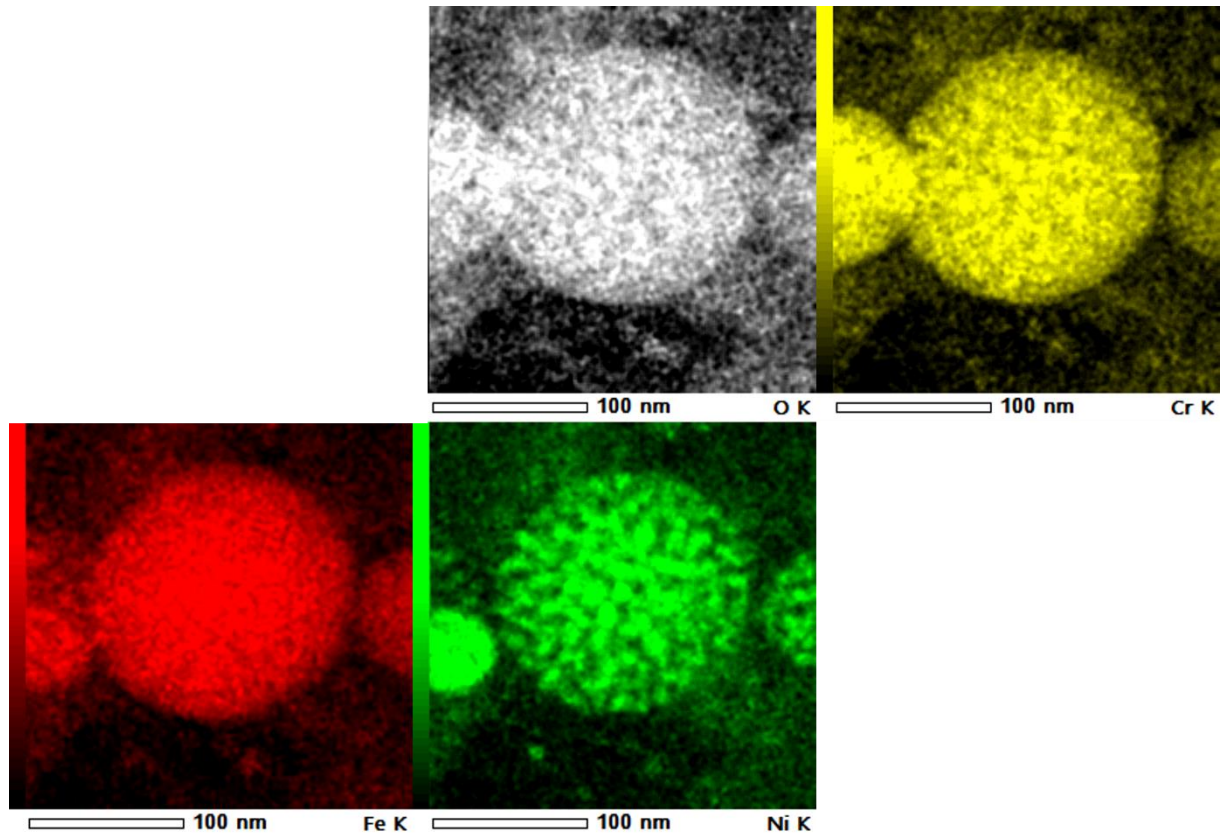


Abbildung 24: FeCrNi-NP in Wasser EDX

Ob es Ausscheidungen gibt, kann auch über die Kombination von Dreiecksdiagrammen und Ortspunkten deutlich gemacht werden. Dafür wurden verschiedene Elemente auf die drei Achsen eines Dreiecksdiagrammes verteilt und verschiedenen Bereichen des Dreiecksdiagrammes verschiedene Farben eingefärbt. Dabei werden jedoch nur die Metallanteile und nicht der Sauerstoffanteil betrachtet.

Die Dreiecksdiagramme gehören jeweils zu der Nanopartikelabbildung daneben. Dabei werden in den Dreiecksdiagrammen den verschiedenen relativen Anteilen von den Atomarten Farben zugeordnet. Daraus lässt sich dann in der Nanopartikelabbildung erkennen, welches Element, wo angeordnet ist. Dabei ist zu beachten, dass die Prozentzahlen in den Dreiecksdiagrammen nur die Relation zwischen den in dem Diagramm dargestellten Elementen darstellt und nicht den absoluten Anteil. 20 % Co, 20 % Cr und 60 % Al heißt nicht, dass diese 100 % die Gesamtzahl an Atomen an dem Ort ist, sondern der Anteil des Anteiles.

Darüber hinaus lässt sich in den Dreiecksdiagrammen auch erkennen, welche Zusammensetzungen gehäuft auftreten. Dabei gilt, je näher die einzelnen Punkte in dem Diagramm zusammensitzen, desto häufiger kommen Zusammensetzungen in der Art in der Probe vor. Weiter auseinander sitzende Punkte oder ganz leere Bereiche in den Dreiecksdiagrammen bedeuten hingegen, dass die dort zu findenden Zusammensetzungen in der Probe wenig bis gar nicht vorkommen.

Für die FeCrNi-H<sub>2</sub>O-NP ist die Auswertung der Dreiecksdiagramme recht einfach, da alle Metalle in einem Dreieck Platz finden. In Abbildung 25 kann man hier erkennen, dass es für keines der Elemente Bereiche gibt, in denen das jeweilige Element zu mehr als 75 % vorkommt. Außerdem kann festgestellt

werden, dass Fe besonders gleichmäßig verteilt ist. Sowohl Bereiche mit Fe-Anteilen von weniger als 20 %, als auch Bereiche mit Fe-Anteilen von mehr als 60 % treten sehr selten auf. Hingegen gibt es von sowohl Cr als auch Ni Bereiche, in denen die jeweiligen Anteile unter 10 % fallen. In Kombination mit der Abbildung der Nanopartikel lässt sich für des zentrale Partikel keine Anreicherungen in bestimmte Richtungen feststellen. Im Nanopartikel zur linken Seite sieht man dagegen eine Aufteilung von höheren Cr-Anteilen in der oberen Hälfte und höheren Ni-Anteilen in der unteren Hälfte des Partikels. Dazwischen gibt es einen Bereich mit einer Mischverteilung, wie in den beiden anderen Partikeln. Während Bereiche mit höheren Ni-Anteilen in wenigen anderen Partikeln von weiteren Messungen ebenfalls auftreten, so treten Bereiche mit höheren Cr-Anteilen so nicht in anderen Messungen auf.

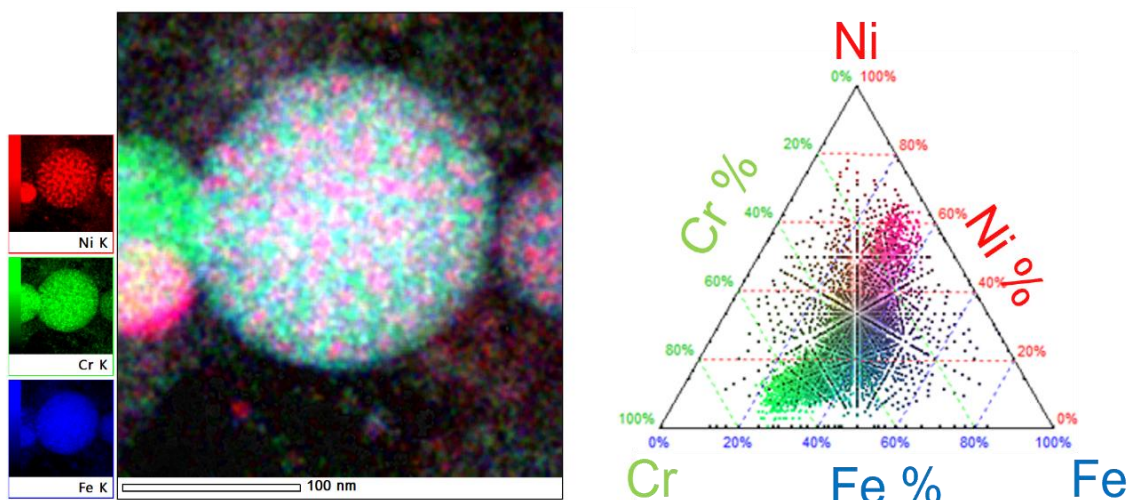


Abbildung 25: Dreiecksdiagramm FeCrNi

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die FeCrNi Nanopartikel homogener sind als die beider Cu-HEA Legierungen. Das könnte daran liegen, dass die Verbindung von FeCrNi leichter zustande kommt als von AlCrCoCuFeNi. Bei letzterer Legierung war schon in den Ingots eine thermische Behandlung nötig, um eine gleichmäßige Verteilung der verschiedenen Elemente zu erreichen. Außerdem kann es sein, dass sich das PDA negativ auf die Homogenität der hergestellten Nanopartikel auswirkt.

In Abbildung 26 sind die Untersuchungen auch für den Cu-HEA-aC-H<sub>2</sub>O gemacht worden. In diesen ist wenig von einer Schalenstruktur zu erkennen. Allein das O und Al eher in der Schale vorkommen ist klar zu erkennen, wobei auch bei Cr vereinzelt Unterschiede zu beobachten sind. Außerdem sind die Partikel kleiner.

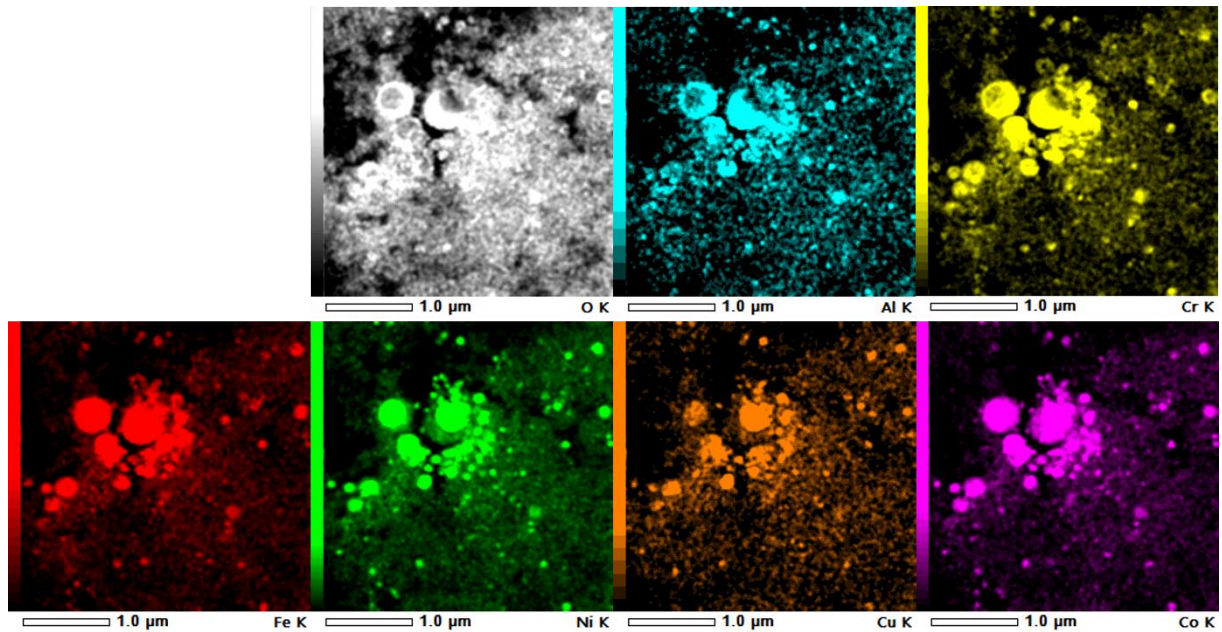


Abbildung 26: Cu-HEA-aC-H<sub>2</sub>O NP in TEM und EDX

Die Dreiecksdiagramme werden hier ein wenig komplizierter, da es nun für je zwei Sets aus Bild und Diagramm geben muss, um alle sechs Elemente abzudecken. Für die Gruppierung von Al, Cr und Co ergibt sich ein in Abbildung 27 folgendes Bild: Es gibt Anreicherungen von Co und Cr, von Al und Cr und aus allen dreien. Co kommt in höheren Anteilen vor und Chrom in geringeren Anteilen, als dies von der Gesamtzusammensetzung zu erwarten gewesen wäre. Dieser Unterschied konnte in anderen Proben von Cu-HEA-aC-H<sub>2</sub>O Nanopartikeln jedoch nicht beobachtet werden, weshalb dies auf größere Unterschiede zwischen verschiedenen Partikeln bzw. Partikelgruppen schließen lässt. Nicht alle Partikel bilden eine Schalenstruktur aus, bei einigen verläuft die Teilung zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen quer durch die Mitte der Partikel, wieder andere Partikel sind eher homogen in ihrer Zusammensetzung. Diese homogenere Zusammensetzung kann dabei alle bereits beschriebenen Formen annehmen.

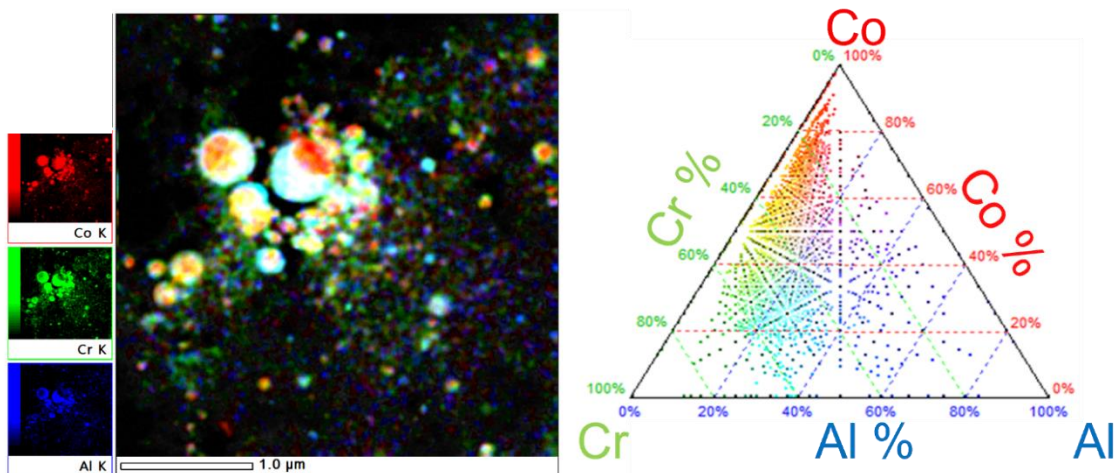


Abbildung 27: Cu-HEA-aC-H<sub>2</sub>O-NP Dreiecksdiagramm für AlCrCo

Bei der in Abbildung 28 zu sehender Verteilung zwischen Fe, Cu und Ni sind drei verschiedene Zusammensetzungen sichtbar. Zum einen eine Mischung aus allen drei untersuchten Bestandteilen, mit etwas mehr Ni als Cu und Fe, sowie jeweils Fe-Cu Gemische mit einem hohen (> 65%) Ni-Anteil bzw. mit einem hohen (>60%) Fe-Anteil und jeweils mit wenig (< 5 %) Cu. Dabei ist festzustellen, dass es kaum Bereiche mit mehr als 35 % Cu oder 80 % Fe gibt. Auch hier ergibt sich keine feste Struktur zwischen den verschiedenen Vermischungen. Manche Partikel weisen einen Kern aus Ni-haltigem Material mit einer Schale aus Fe-haltigem auf, andere eine Trennung dieser beiden Schichten in der Mitte des Partikels. Das Dreigemisch ist dabei in der hier untersuchten Probe nur in so kleinen Partikeln festzustellen, dass eine Unterscheidung von verschiedenen Phasen in dem Partikel nicht möglich ist.

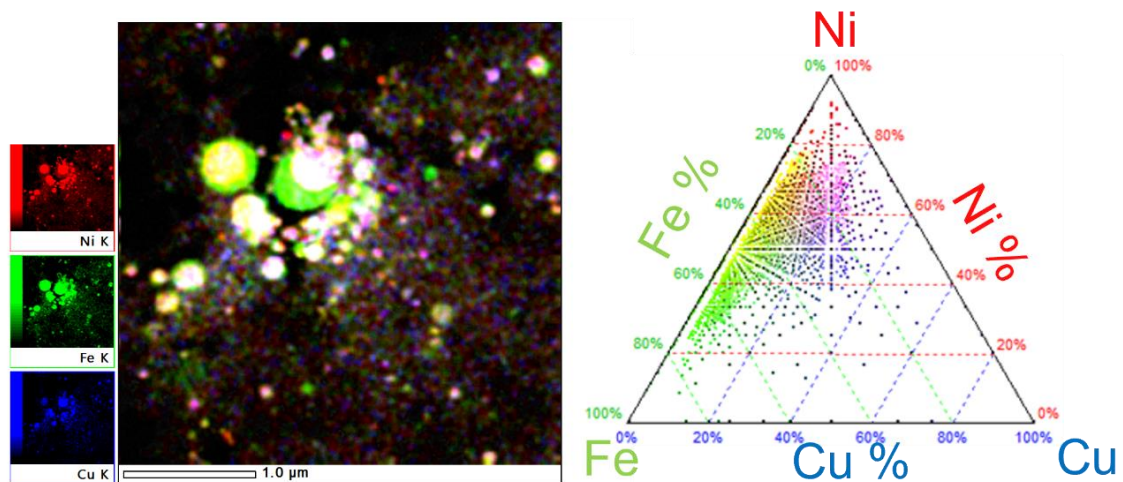


Abbildung 28: Cu-HEA-aC-H<sub>2</sub>O-NP Dreiecksdiagramm für CuFeNi

Insgesamt ergeben sich hier eher Anreicherungen von Co und Ni, von Cr, Al, Fe und Ni und von Ni, Cu und Al. Das hier keine konstante Schalenstruktur zu erkennen ist, liegt daran, dass es auf der Metallplatte bereits Anreicherungen gab (siehe Kapitel 5.1.). Dadurch wurden bei der Herstellung der Nanopartikel abwechselnd höhere Anteile von verschiedenen Elementen abgetragen, wodurch sich kein gleichmäßiges Bild bei den Nanopartikeln ergibt. Auffallend ist hingegen, dass sich Cu hauptsächlich in kleineren Nanopartikeln wiederfindet und keine etwas größeren Nanopartikel mit relevanten Cu-Anteilen beobachtet worden sind.

Bei den Cu-HEA-t-H<sub>2</sub>O NP ist in Abbildung 29 ein Kern mit mehr Cu und Co und eine Schale mit mehr Al, Cr und O zu erkennen. Außerdem sind hier drei größere Partikel, aber auch mehrere deutlich kleinere Partikel zu erkennen

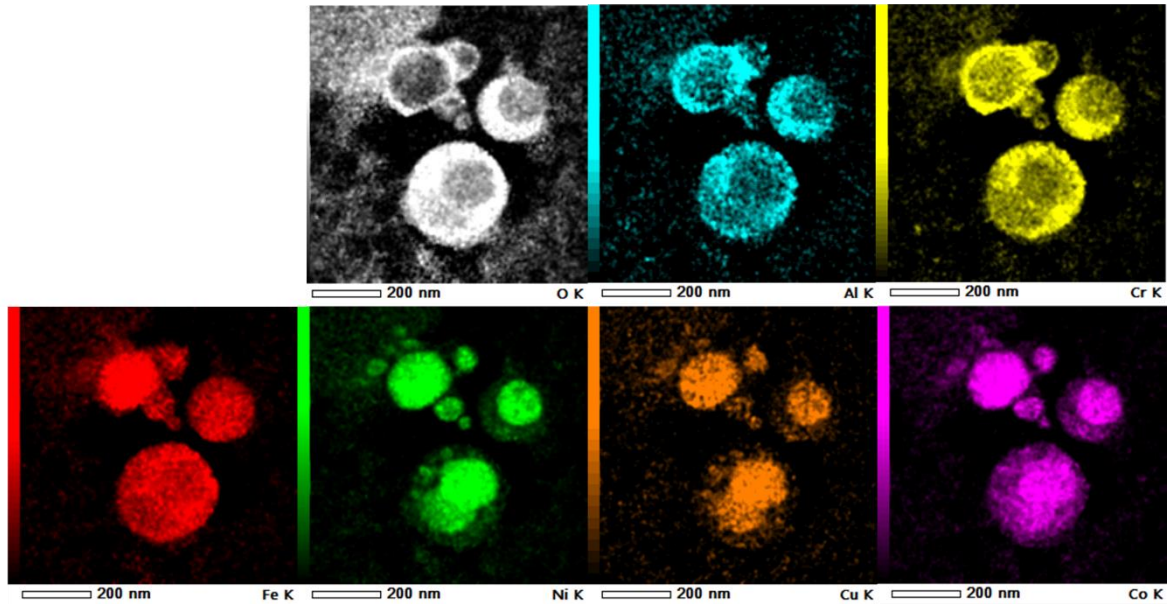


Abbildung 29: Cu-HEA-t-H<sub>2</sub>O-NP EDX und TEM Aufnahmen

In dem Diagramm in Abbildung 30 sieht man, dass sich Cr und Co gut miteinander mischen und häufig zusammen vorkommen. Auch Cr und Al kann gemischt vorliegen. Eine Mischung aus allen dreien ist schon seltener und Al-Co Mischungen kommen kaum vor. Sieht man dann auf die NP, so kann ein Kern aus hohen Co-Anteilen, der von einer Co-Cr Mischung umgeben ist festgestellt werden. In der Schale finden sich dann hohe Cr und Al-Anteile.

Es ist ebenfalls zu sehen, dass sehr hohe Anteile eines einzelnen Metalls (>80 %) kaum vorkommen, wobei dies bei Al schon für Anteile >60 % zutrifft

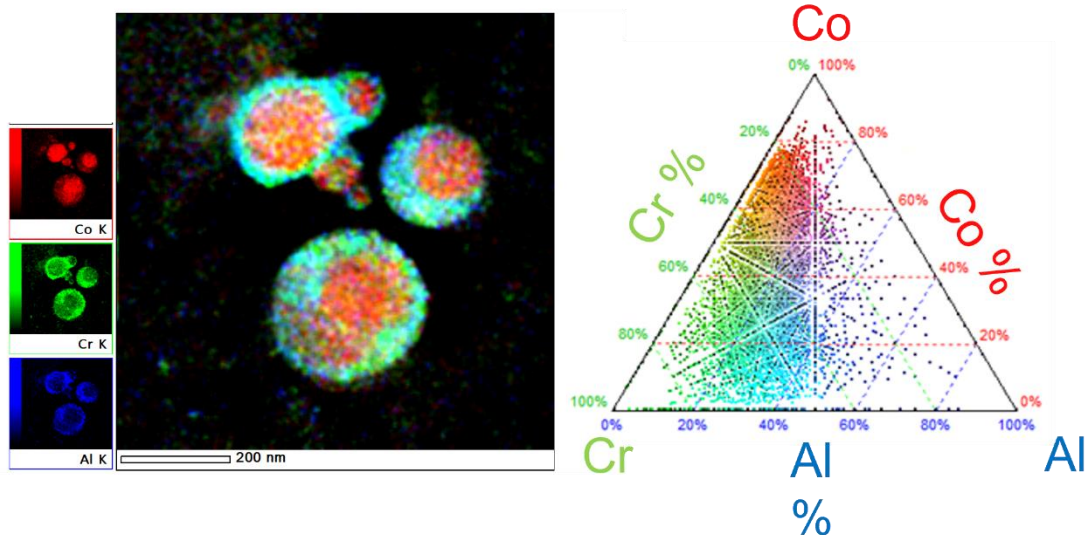


Abbildung 30: Cu-HEA-t-H<sub>2</sub>O-NP EDX für AlCrCo

In Abbildung 31 zu sehen ist, dass sich für die Verteilung zwischen Ni, Fe und Cu ein ähnliches Bild ergibt: Im Kern finden sich hohe Ni-Anteile mit etwa gleich viel Fe und Cu, während sich in der Schale mehr Fe, weniger Ni und kaum Cu befinden. Die mittlere Phase, die zwischen Al, Cr und Co erkennbar

war, ist hier kaum zu sehen. Auffällig ist auch, dass einer der Untersuchten Nanopartikel diese Struktur nicht aufwies und stattdessen eine gleichmäßige Verteilung von etwa 62,5 % Ni, 32,5 % Fe und 5 % Cu besitzt.

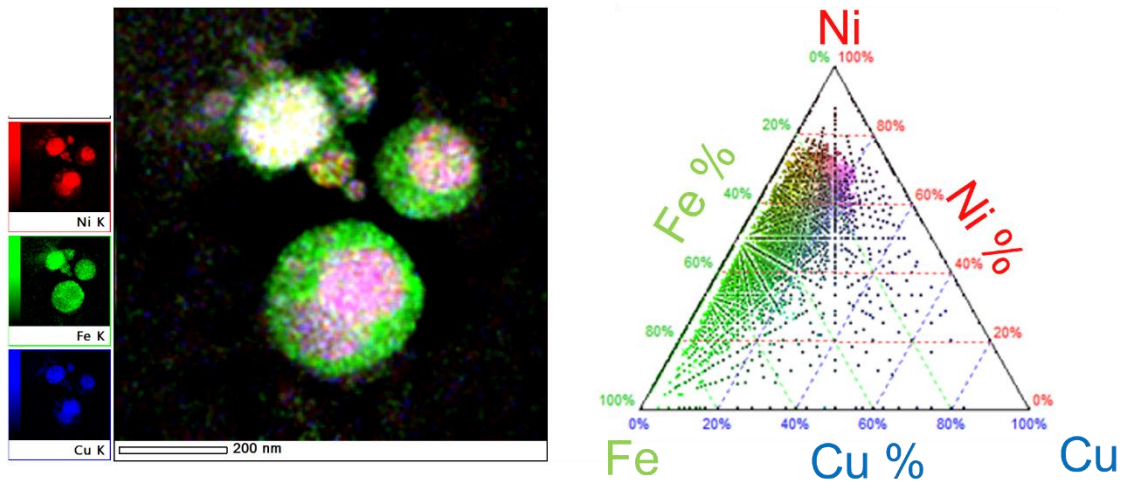


Abbildung 31: Cu-HEA-t-H<sub>2</sub>O-NP EDX für CuFeNi

In Kombination aus den beiden Abbildungen ergibt sich, dass sich im Kern der Nanopartikel Cr, Co, Ni und etwas Cu und Fe befinden, während sich in den äußeren Schichten Fe, Cr, Al und wieder Ni befinden. Dabei ist zu beachten, dass der Übergang für Cu und Fe schärfer ist als der für Al und Co. Im Vergleich zu den Cu-HEA-aC-H<sub>2</sub>O-NP sind diese Partikel gleichmäßiger und besitzen zumeist eine recht einheitliche Schalenstruktur. Über alle Messungen sind Ausreißer selten und auch die Größe der Partikel ist konstanter.

Darüber hinaus wurden ebenfalls Messungen an Cu-HEA-t-PDA-NP durchgeführt. In Abbildung 32 ist dabei zu beobachten, dass diese Partikel eine weniger ausgeprägte Schalenstruktur besitzen und allgemein homogener waren. Lediglich Ni und Cu waren in diesem Partikel nicht gleichmäßig verteilt.

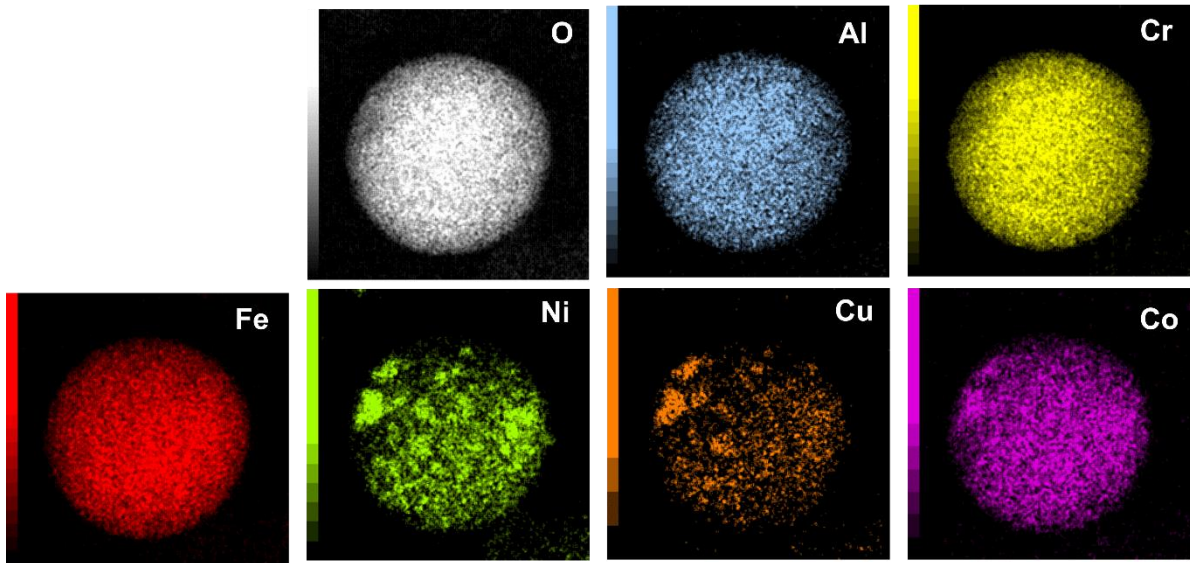


Abbildung 32: Cu-HEA-t-PDA-NP EDX (1)

Bei einem weiteren Partikel hat sich wie in Abbildung 33 zu sehen wieder eine Schale aus O, Al und Cr gebildet.

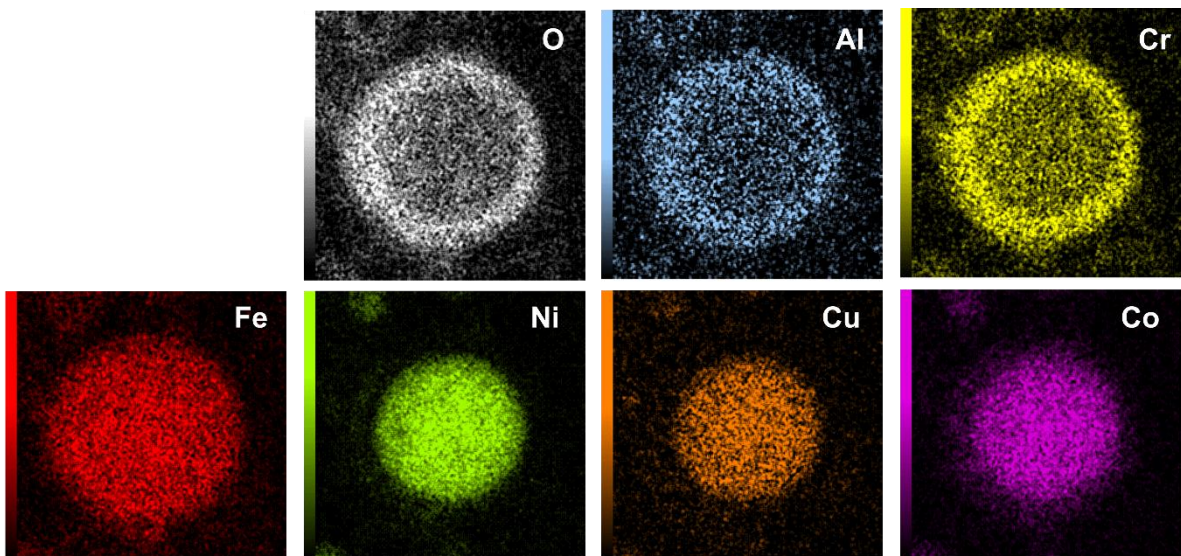


Abbildung 33: Cu-HEA-t-PDA-NP EDX (2)

## 5.4. Charakterisierung nanostrukturierter Elektrokatalysatoren auf Basis von Multihauptelementlegierungen

Die Aktivität der Nanopartikel ist wie in Kapitel 4.5.2 beschrieben untersucht worden. Dabei wurde festgestellt, dass alle Nanopartikel eine Aktivität bezüglich der Reduktion von  $\text{CO}_2$  zeigen. Abbildung 34 zeigt die LSV-Messungen für FeCrNi-NP und Cu-HEA- $\text{H}_2\text{O}$ -NP in einer 0,5 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$  Elektrolytlösung bei einem pH-Wert von 6,5 und einer Drehzahl von  $1600 \text{ min}^{-1}$ . Die FeCrNi-NP zeigen dabei mit einem On-set Potential von -1,1 V vs Ag/AgCl und einer maximalen Stromdichte von  $0,7 \text{ mA/cm}^2$  die geringste Aktivität. Die Cu-HEA- $\text{H}_2\text{O}$ -NP waren dabei schon besser, mit einem On-set Potential von -1,0 V vs Ag/AgCl und einer maximalen Stromdichte von  $2 \text{ mA/cm}^2$ . Mit einem On-set Potential von -0,9 V vs Ag/AgCl und einer maximalen Stromdichte von  $2,7 \text{ mA/cm}^2$  konnten die Cu-HEA-aC- $\text{H}_2\text{O}$ -NP die beste Aktivität aufweisen, obwohl diese nicht thermisch behandelt worden waren. Die Aktivität konnte durch die Herstellung von Nanopartikeln in Wasser also kaum signifikant verbessert werden.

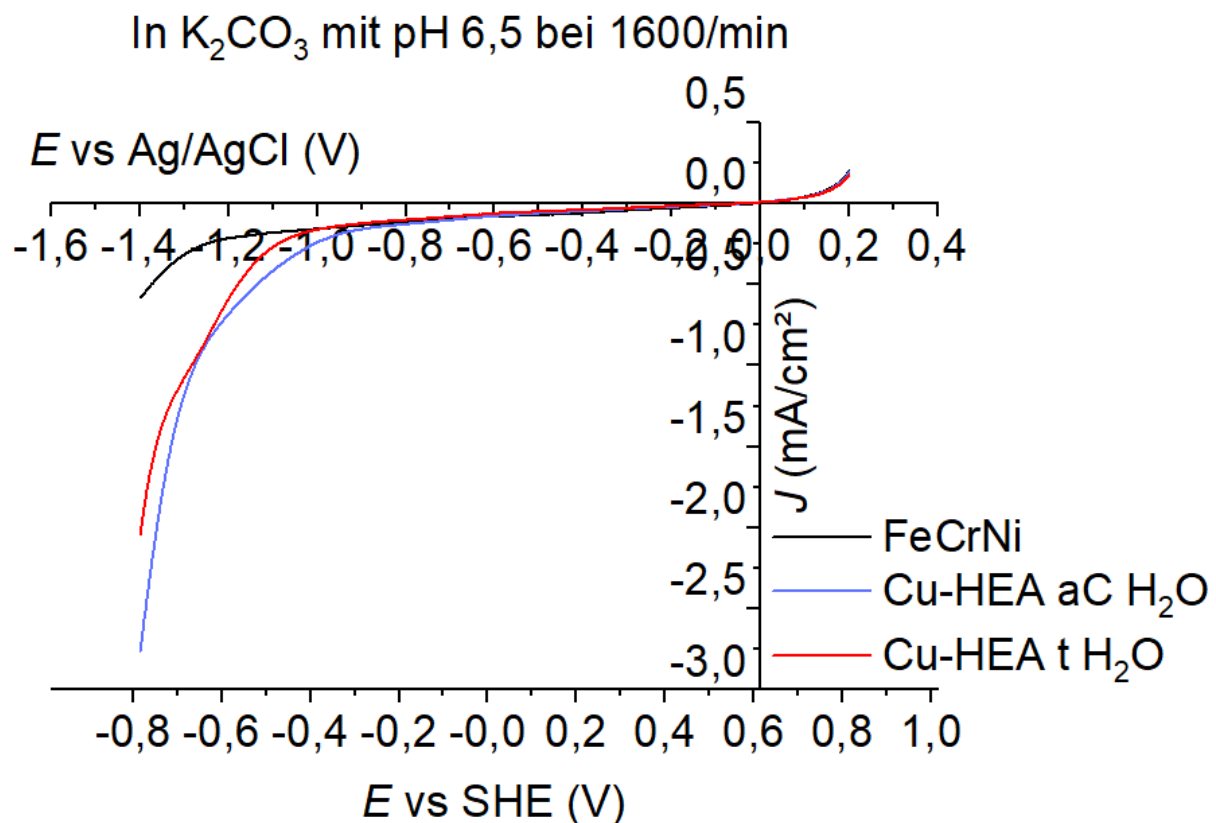


Abbildung 34: Aktivität von Nanopartikeln in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei pH 6,5

Abbildung 35 zeigt den Effekt von verschiedenen Elektrolyten auf die Aktivität. Dabei sind, analog zu Kapitel 5.2, wieder die pH-Werte 6,5 und 12 in je 0,5 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  sowie  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verwendet worden. Dabei wurde festgestellt, dass hier ein pH-Wert von 6,5 den maximalen Strom deutlich erhöht. Beim Einsetzen einer Reduktion ergeben sich jedoch keine signifikanten Unterschiede. Wie bei den Grundlegierungen haben Carbonat-Ionen einen besseren Einfluss auf die Aktivität als Sulfat-Ionen.



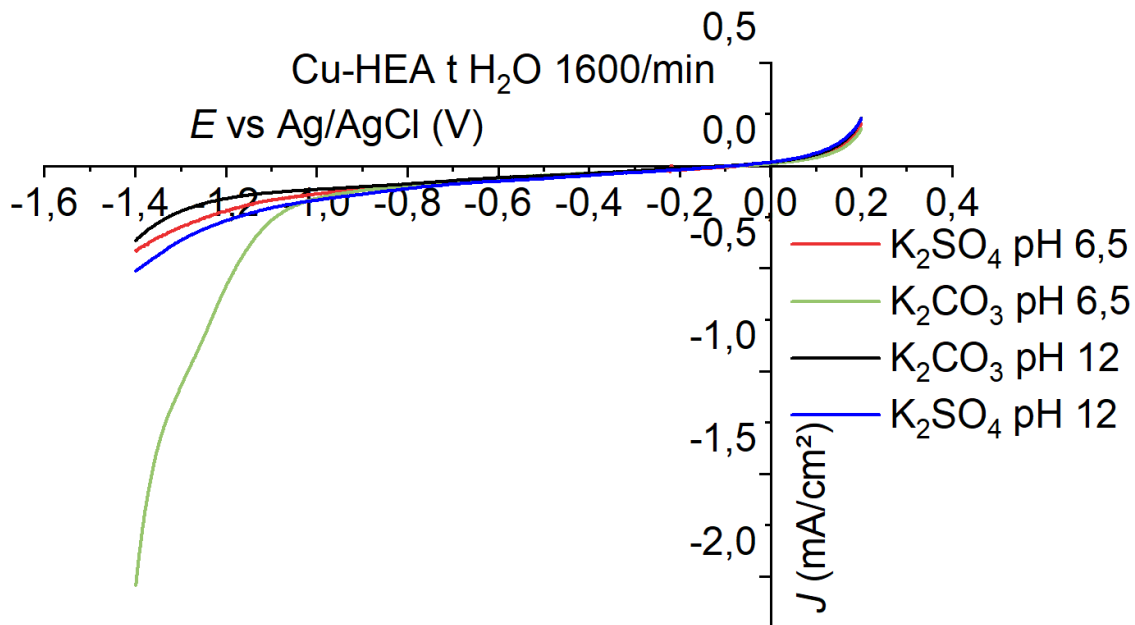


Abbildung 35: Aktivität von Cu-HEA-t-NP unter verschiedenen Bedingungen

Um eine signifikant höhere Aktivität der Nanopartikel als der Grundlegierungen erreichen zu können ist untersucht worden, welche Auswirkungen die Verwendung von Stabilisatoren auf die katalytische Aktivität der Nanopartikel haben. Dafür ist als Elektrolyt wieder Kaliumcarbonat bei einem pH-Wert von 6,5 verwendet worden. In Abbildung 36 zu sehen ist, wie PDA die Aktivität unterstützt. Eine katalytische Aktivität setzt hier schon bei einer Spannung von -0,8 V vs Ag/AgCl für die Cu-HEA-aC-PDA-NP ein, während diese bei den in Wasser hergestellten Cu-HEA-aC-H<sub>2</sub>O-NP erst bei -0,9 V vs Ag/AgCl einsetzt. Bei den Nanopartikeln der thermisch behandelten Legierung ist dieser Effekt mit einem Einsetzen bei -0,7 V vs Ag/AgCl, wenn diese in PDA hergestellt worden sind im Vergleich zu -1 V vs Ag/AgCl, wenn diese in Wasser hergestellt worden sind, noch einmal stärker. Außerdem ist in Abbildung 35 noch zu sehen, dass die beobachtete Reduktion tatsächlich die Reduktion von CO<sub>2</sub> ist, da bei der Verwendung von N<sub>2</sub> als Gas keine signifikante Aktivität beobachtet werden konnte. Diese Werte sind vergleichbar mit denen von stark optimierten Prozessen an herkömmlichen Nanopartikeln. So konnten Chen et al ein Einsetzen bei -0,6 V vs Ag/AgCl mit speziell behandelten Gold-Nanopartikeln erreichen [66]. Da dort Gold verwendet wurde konnte jedoch die in dieser Arbeit gewünschte Dimerisierung zu länger-kettigen Produkten von Chen et al nicht katalysiert werden.

### HEA in 0,5M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei pH 6,5

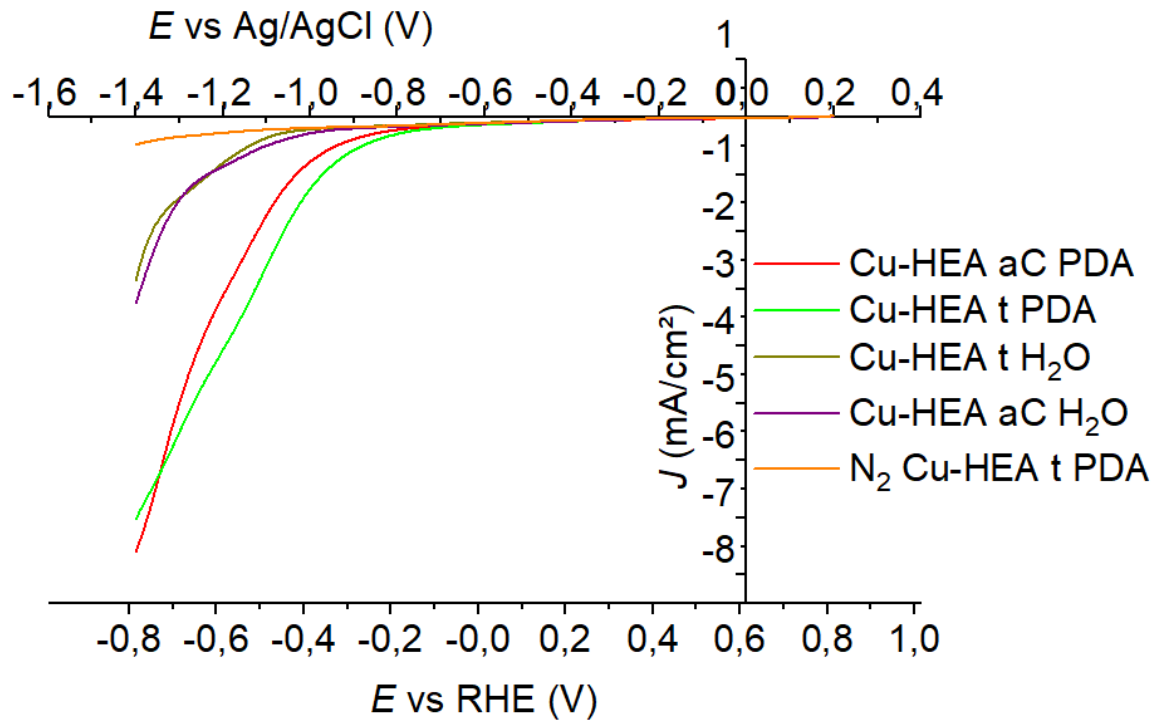


Abbildung 36: Aktivitäten mit einem Stabilisator

In Tabelle 3 werden die On-set Potentials der NP, mit denen der Grundlegierung und ausgewählten Beispielen aus der Literatur verglichen. Dabei lässt sich feststellen, dass NP, die in Wasser hergestellt worden sind, eine schlechtere Aktivität zeigen als die Grundlegierungen. Sind die Nanopartikel jedoch in PDA hergestellt worden, so zeigen sie eine höhere Aktivität als die Grundlegierungen. Im Vergleich zur Literatur lässt sich sagen, dass sowohl bei den Nanopartikeln als auch bei den Grundlegierungen die erreichten Potentiale den besten gefundenen Literaturstellen ähnlich ist. Hierbei wird jedoch nicht beachtet, dass die Katalysatoren aus der Literatur teilweise andere Produkte katalysieren.

Tabelle 3: Übersicht über das Einsetzen der Aktivität der Verschiedenen Partikel

Katalysator	On Set Potential vs. Ag/AgCl (V)	Quelle
Au-Nanopartikel	-0,6	[66]
Cu-HEA t PDA Nanopartikel	-0,7	5.4
Cu-HEA t Grundlegierung	-0,7	5.2
Cu-HEA aC PDA Nanopartikel	-0,8	5.4
Bismut-Kupfer Legierung	-0,85	[65]
Cu-HEA aC H <sub>2</sub> O Nanopartikel	-0,9	5.4
FeCrNi Grundlegierung	-0,9	5.2
Cu-HEA aC Grundlegierung	-0,9	5.2
Cu-HEA t H <sub>2</sub> O Nanopartikel	-1	5.4
FeCrNi Nanopartikel	-1,1	5.4
Cu-HEA t C Nanopartikel	-1,2	

Kupfer (Theoretisch)	-1,2	[64]
Kupfer	-1,4	
Kupfer Einkristall	-1,5	[67]

Die Nanopartikel der Cu-HEA Legierung werden dann auch auf Ihre Langzeitstabilität untersucht. Dafür werden diese an der RDE über 8 h, bei einer Spannung von 1,4 V und einer Rotationsgeschwindigkeit von  $1600 \text{ min}^{-1}$  als Katalysator für die  $\text{CO}_2$  Reduktion genutzt. Dabei wird der Strom gemessen, der zustande kommt.

Bei diesen Experimenten ist eine überraschende Beobachtung gemacht worden: Wie in Abbildung 37 zu sehen stieg in allen Wiederholungen die Stromdichte über die Zeit an. Dies geschah zumeist über eine sich asymptotisch einem Grenzwert annähernden Kurve. Dies widerspricht der üblichen Beobachtung bei solchen Versuchen, dass der Strom idealerweise bei einem stabilen Katalysator gleichbleibt, bzw. bei einem weniger stabilen Katalysator absinkt.

Dies könnte auf einen Effekt der elektrochemischen Verstärkung der Katalyse (Electrochemical promotion of catalysis; EPOC) zurückzuführen sein. Für die  $\text{CO}_2$ -Reduktion ist dieser bei einzelnen Experimenten mit Pd-Nanopartikeln bereits beobachtet worden, wenn auch mit geringerer Intensität [68]. Wie genau dieser Effekt zustande kommt ist nicht ganz klar, jedoch wird die Stärke der Chemisorption durch einen fließenden Strom verändert [69].

Diese Daten bedeuten aber dennoch, dass der Katalysator auch nach acht h noch aktiv ist. Dies ist eine Verbesserung gegenüber den meisten Katalysatoren aus der Literatur.

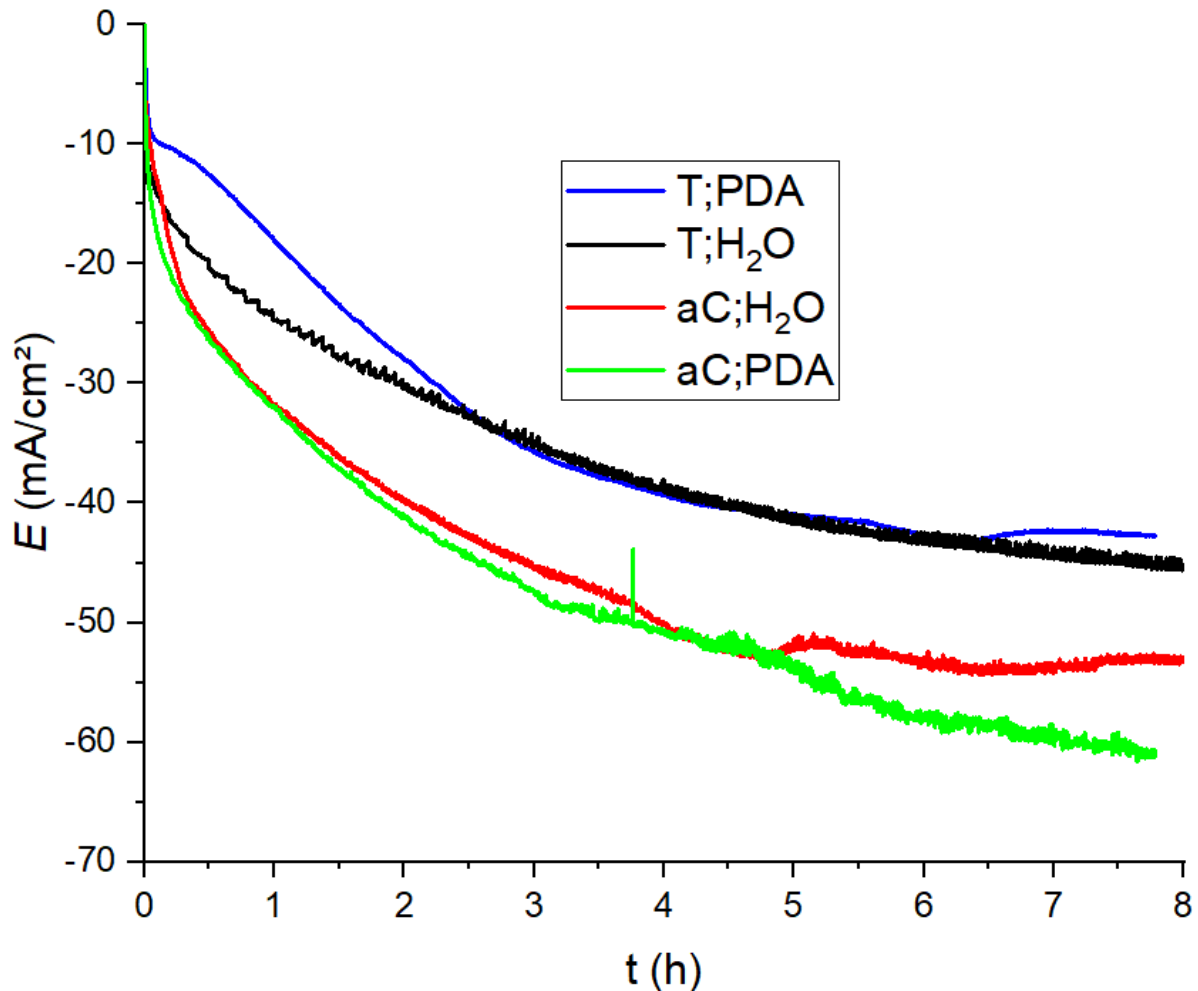


Abbildung 37: Aktivität der Nanopartikel über die Zeit

Darüber hinaus konnten die Produzierten Flüssigkeiten auch noch an eine weitere Abteilung zur chromatographischen Bestimmung von Produkten geschickt werden. Dabei wurde in den Flüssigkeiten der Cu-HEA-t-PDA-NP Ethanol und in denen der Cu-HEA-aC-PDA-NP Propanol. Diese Messungen sind jedoch nur qualitativ durchgeführt worden.

## 6. Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung hocheffizienter, edelmetallfreier Elektrokatalysatoren auf Basis von Medium-Entropie-Legierungen (MEA) und Hoch-Entropie-Legierungen (HEA) für die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub>. Als MEA wurde FeCrNi und als HEA AlCrCoCuFeNi verwendet, jeweils vor und nach thermischer Behandlung. Die Basislegierungen wurden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur und katalytischen Wirkungsweise untersucht. Anschließend wurden die Basislegierungen mittels gepulster Laserablation zu hochreinen Nanopartikeln (NP) weiterverarbeitet und als Elektrokatalysatoren in unterschiedlichen Elektrolytlösungen (0,5 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei je pH 6,5 und 12) getestet. Mittels Rasterelektronenspektroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Röntgendiffraktometrie (XRD) erfolgten die Untersuchungen der Mikrostruktur und der Zusammensetzung der Katalysatorsysteme. Die elektrokatalytische Aktivität und Stabilität der Katalysatorsysteme wurde mithilfe elektrochemischer

Techniken, wie die lineare und zyklische Voltammetrie und die Chronoamperometrie, unter Verwendung unterschiedlicher Elektrolytlösungen und pH-Werte bestimmt. Die elektrokatalytische Leistung der lasergenerierten NP wurde unter Verwendung der rotierenden Scheibenelektrode (RDE) charakterisiert. Da die katalytische Aktivität, Selektivität und Stabilität von Elektrokatalysatoren stark von der Größe und der Oberflächenchemie abhängt, wurde der Einfluss organischer Stabilisatoren Natriumcitrat (NaC) und Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDA) auf die heterogene Katalyse betrachtet.

Anhand von REM und EDX Analysen konnte festgestellt werden, dass die mittels Lichtbogenschmelzen hergestellte AlCrCoCuFeNi HEA eine dendritische Struktur aufwies. Allerdings konnte diese nach einer geeigneten Homogenisierungsbehandlung bei 1250 °C für 1 Stunde vollständig beseitigt und eine homogene Verteilung der Elemente erreicht werden. Außerdem konnte mithilfe von linearer Voltammetrie und Zyklovoltammetrie gezeigt werden, dass sowohl die FeCrNi MEA als auch beide AlCrCoCuFeNi HEA (vor und nach Homogenisierung) eine hohe katalytische Aktivität aufwiesen. Die höchste Aktivität konnte dabei in 0,5 M  $K_2CO_3$  bei einem pH-Wert von 12 bei der homogenisierten AlCrCoCuFeNi-HEA beobachtet werden.

Um die Auswirkungen der stabilisierenden Liganden auf die Struktur und das elektrokatalytische Verhalten der Nanopartikelartikeln zu untersuchen, erfolgte die Laserabtragung sowohl in  $H_2O$ , als auch in wässrigen Lösungen, die NaC und PDA beinhalteten. Die TEM- Untersuchungen zeigten in allen Medien die Bildung von kolloidalen NP mit einer Kern-Schale-Struktur. Die EDX-Tests bestätigten die Bildung einer oxidierten Oberfläche der NP, wobei die Schale im Allgemeinen Fe, Cr und Al enthielt, während der Kern aus Ni, Co und Cu bestand. Das Vorhandensein einer Kern-Schale-Struktur konnte auch bei Citrat und PDA-stabilisierten NP festgestellt werden. Die NP, der nicht thermisch behandelten HEA unterschieden sich stark untereinander, so dass keine vorherrschende Struktur ausgemacht werden konnte. Lediglich die FeCrNi-NP behielten eine homogene Verteilung der Elemente.

Darüber hinaus wurde in dieser Arbeit die Rolle von stabilisierenden Liganden, Citrat und PDA, diskutiert, die die NP durch elektrostatische und/oder sterische Wechselwirkungen stabilisieren und somit ihre elektrokatalytische Aktivität erhöhen können. Die elektrochemischen Ergebnisse mittels LSV zeigen, dass die Citrat-stabilisierten NP im Vergleich zu den mit PDA stabilisierten Partikeln eine sehr geringe katalytische Aktivität aufweisen. Im Fall der PDA-stabilisierte NP konnte das niedrigste Onset-Potential von -0,7 V vs Ag/AgCl festgestellt werden, was auf eine mit Edelmetallkatalysatoren vergleichbare elektrokatalytische Leistung hinweist. Nicht bestimmt werden konnte hierbei der Faraday'sche Wirkungsgrad, da für diesen eine quantitative Analyse der Produkte erforderlich gewesen wäre.

Schließlich wurde die Stabilität ausgewählter Elektrokatalysatoren für eine kontinuierliche  $CO_2$ -Reduktionsreaktion durch CA für 8 Stunden bei einem angelegten Potential von -1,40 V vs Ag/AgCl untersucht. Bei allen Katalysatorsystemen wurde auch nach 3 Stunden keine Abnahme der Stromdichte beobachtet, was auf eine sehr gute Stabilität hinweist.

## 7. Ausblick

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, mit kupferhaltigen Multihauptelementelegierungen eine CO<sub>2</sub> Reduktion hin zu Kohlenwasserstoffketten zu katalysieren. Bevor dieser Prozess jedoch ausgereift ist, sind noch einige Probleme zu lösen. Zum einen sollte die Bestimmung der Reaktionsprodukte vollständig und quantitativ durchgeführt werden. Zum anderen wäre es sinnvoll zur besseren Vergleichbarkeit die Konzentration von Nanopartikeln in der Lösung zu ermitteln. Mit der Kombination aus diesen beiden Schritten ließen sich Faraday'schen Wirkungsgrade berechnen.

Darüber hinaus wäre es sinnvoll zu prüfen, ob leicht veränderte Varianten der Legierung bessere Aktivitäten zeigen. In diesem Zusammenhang könnte auch untersucht werden, ob eine eher homogene Stoffmengenverteilung oder eine eher heterogene Stoffmengenverteilung für die Katalyse förderlich ist.

## 8. Literatur

- [1] *Anderson, K.; Peters, G.*: The trouble with negative emissions. *In: Science* (New York, N.Y.), Vol. 354 (2016), Iss. 6309, pp. 182-183. <https://doi.org/10.1126/science.aah4567>.
- [2] *III, Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group*: Climate change 2014 – Mitigation of climate change ; Working Group III contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Climate change 2014 Working group 3, Cambridge Univ. Press, New York, NY, 2014.
- [3] *Rogelj, J.; Luderer, G.; Pietzcker, R.C. et al.*: Energy system transformations for limiting end-of-century warming to below 1.5 °C. *In: Nature Climate Change* 5 (2015), Heft 6, S. 519-527. <https://doi.org/10.1038/nclimate2572>.
- [4] *Witsch, K.* Klimakiller Beton: So will die Zementbranche klimaneutral werden [online]. *In: Handelsblatt*, 2020 [Zugriff am: 26.06.2022], <https://www.handelsblatt.com/unternehmen/energie/klimaschutz-klimakiller-beton-so-will-die-deutsche-zementindustrie-co2-neutral-werden-/26652040.html>.
- [5] *EnArgus*, 2022, [https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d1909-2/\\*/\\*/\\*CO2-Reinheit.html?op=Wiki.getwiki](https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d1909-2/*/*/*CO2-Reinheit.html?op=Wiki.getwiki) [Zugriff am: 26.06.2022].
- [6] *Luna, P. de; Hahn, C.; Higgins, D. et al.*: What would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes? *In: Science* (New York, N.Y.), Vol. 364 (2019), Iss. 6438. <https://doi.org/10.1126/science.aav3506>.
- [7] *Murty, B.S.; Yeh, J.W.; Ranganathan, S.*: Chapter 1 - A Brief History of Alloys and the Birth of High-Entropy Alloys. *In: Murty, B.S.; Yeh, J.-W.; Ranganathan, S.* (eds.): High-entropy alloys. BH Butterworth-Heinemann an imprint of Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 1-12.
- [8] *Feaster, J.T.; Shi, C.; Cave, E.R. et al.*: Understanding Selectivity for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formic Acid and Carbon Monoxide on Metal Electrodes. *In: ACS Catalysis* 7 (2017), Heft 7, S. 4822-4827. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00687>.
- [9] *Hori, Y.; Takahashi, R.; Yoshinami, Y. et al.*: Electrochemical Reduction of CO at a Copper Electrode. *In: The Journal of Physical Chemistry B* 101 (1997), Heft 36, S. 7075-7081. <https://doi.org/10.1021/jp970284i>.

- [10] Hori, Y.; Wakebe, H.; Tsukamoto, T. et al.: Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> at metal electrodes in aqueous media. *In: Electrochimica Acta* 39 (1994), 11-12, S. 1833-1839. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85172-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85172-7).
- [11] Hori, Y.; Murata, A.; Takahashi, R.: Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. *In: Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, Vol. 85 (1989), Iss. 8, p. 2309. <https://doi.org/10.1039/F19898502309>.
- [12] Chernyshova, I.V.; Somasundaran, P.; Ponnurangam, S.: On the origin of the elusive first intermediate of CO<sub>2</sub> electroreduction. *In: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 115 (2018), Iss. 40, E9261-E9270. <https://doi.org/10.1073/pnas.1802256115>.
- [13] Jones, J.-P.; Prakash, G.K.S.; Olah, G.A.: Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction: Recent Advances and Current Trends. *In: Israel Journal of Chemistry* 54 (2014), Heft 10, S. 1451-1466. <https://doi.org/10.1002/ijch.201400081>.
- [14] Kortlever, R.; Shen, J.; Schouten, K.J.P. et al.: Catalysts and Reaction Pathways for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *In: The journal of physical chemistry letters*, Vol. 6 (2015), Iss. 20, pp. 4073-4082. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01559>.
- [15] Garza, A.J.; Bell, A.T.; Head-Gordon, M.: Mechanism of CO<sub>2</sub> Reduction at Copper Surfaces: Pathways to C<sub>2</sub> Products. *In: ACS Catalysis* 8 (2018), Heft 2, S. 1490-1499. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03477>.
- [16] Montoya, J.H.; Shi, C.; Chan, K. et al.: Theoretical Insights into a CO Dimerization Mechanism in CO<sub>2</sub> Electroreduction. *In: The journal of physical chemistry letters*, Vol. 6 (2015), Iss. 11, pp. 2032-2037. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00722>.
- [17] Pang, Y.; Li, J.; Wang, Z. et al.: Efficient electrocatalytic conversion of carbon monoxide to propanol using fragmented copper. *In: Nature Catalysis* 2 (2019), Heft 3, S. 251-258. <https://doi.org/10.1038/s41929-019-0225-7>.
- [18] Solar to Chemical Energy Conversion. Springer, Cham, 2016.
- [19] Hori, Y.: CO<sub>2</sub> Reduction Using Electrochemical Approach. *In: Sugiyama, M.; Fujii, K.; Nakamura, S. (Hrsg.): Solar to Chemical Energy Conversion, Lecture Notes in Energy*. Springer International Publishing, Cham, 2016, S. 191-211.
- [20] Murata, A.; Hori, Y.: Product Selectivity Affected by Cationic Species in Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub> and CO at a Cu Electrode. *In: Bulletin of the Chemical Society of Japan* 64 (1991), Heft 1, S. 123-127. <https://doi.org/10.1246/bcsj.64.123>.
- [21] G. Kyriacou; A. Anagnostopoulos: Influence CO<sub>2</sub> partial pressure and the supporting electrolyte cation on the product distribution in CO<sub>2</sub> electroreduction. *In: undefined* (1993).
- [22] Nitopi, S.; Bertheussen, E.; Scott, S.B. et al.: Progress and Perspectives of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Copper in Aqueous Electrolyte. *In: Chemical reviews*, Vol. 119 (2019), Iss. 12, pp. 7610-7672. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00705>.
- [23] Moura de Salles Pupo, M.; Kortlever, R.: Electrolyte Effects on the Electrochemical Reduction of CO<sub>2</sub>. *In: Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, Vol. 20 (2019), Iss. 22, pp. 2926-2935. <https://doi.org/10.1002/cphc.201900680>.
- [24] Emig, G.; Klemm, E.: Reaktionstechnik mehrphasiger Reaktionen. *In: : Chemische Reaktionstechnik*. Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2017, S. 329-468.
- [25] Ndolomingo, M.J.; Bingwa, N.; Meijboom, R.: Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts. *In: Journal of Materials Science* 55 (2020), Heft 15, S. 6195-6241. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04415-x>.

- [26] *Nellaiappan, S.; Katiyar, N.K.; Kumar, R. et al.*: High-Entropy Alloys as Catalysts for the CO<sub>2</sub> and CO Reduction Reactions: Experimental Realization. *In: ACS Catalysis* 10 (2020), Heft 6, S. 3658-3663. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04302>.
- [27] *Reske, R.; Mistry, H.; Behafarid, F. et al.*: Particle size effects in the catalytic electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu nanoparticles. *In: Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136 (2014), Iss. 19, pp. 6978-6986. <https://doi.org/10.1021/ja500328k>.
- [28] *Roldan Cuenya, B.*: Metal nanoparticle catalysts beginning to shape-up. *In: Accounts of Chemical Research*, Vol. 46 (2013), Iss. 8, pp. 1682-1691. <https://doi.org/10.1021/ar300226p>.
- [29] *Miracle, D.B.; Senkov, O.N.*: A critical review of high entropy alloys and related concepts, Heft 122,, 2017.
- [30] *Lv, Z.Y.; Liu, X.J.; Jia, B. et al.*: Development of a novel high-entropy alloy with eminent efficiency of degrading azo dye solutions. *In: Scientific Reports*, Vol. 6 (2016), Iss. 1, p. 34213. <https://doi.org/10.1038/srep34213>.
- [31] *Clinktan, R.; Senthil, V.; Ramkumar, K.R. et al.*: Effect of boron carbide nano particles in CuSi<sub>4</sub>Zn<sub>14</sub> silicone bronze nanocomposites on matrix powder surface morphology and structural evolution via mechanical alloying. *In: Ceramics International* 45 (2019), Heft 3, S. 3492-3501. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.007>.
- [32] *Lawley, A.*: Atomization of Specialty Alloy Powders. *In: JOM* 33 (1981), Heft 1, S. 13-18. <https://doi.org/10.1007/BF03354395>.
- [33] *Alshataif, Y.A.; Sivasankaran, S.; Al-Mufadi, F.A. et al.*: Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review. *In: Metals and Materials International* 26 (2020), Heft 8, S. 1099-1133. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00565-z>.
- [34] *Yuhu, F.; Yunpeng, Z.; Hongyan, G. et al.*: AlNiCrFexMo<sub>0.2</sub>CoCu High Entropy Alloys Prepared by Powder Metallurgy. *In: Rare Metal Materials and Engineering* 42 (2013), Heft 6, S. 1127-1129. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(13\)60074-0](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(13)60074-0).
- [35] *Sun, C.; Li, P.; Xi, S. et al.*: A new type of high entropy alloy composite Fe<sub>18</sub>Ni<sub>23</sub>Co<sub>25</sub>Cr<sub>21</sub>Mo<sub>8</sub>WNb<sub>3</sub>C<sub>2</sub> prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering. *In: Materials Science and Engineering: A* 728 (2018), S. 144-150. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.022>.
- [36] *Chen, Y.Y.; Duval, T.; Hung, U.D. et al.*: Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel. *In: Corrosion Science* 47 (2005), Heft 9, S. 2257-2279. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>.
- [37] *Fashu, S.; Lototskyy, M.; Davids, M.W. et al.*: A review on crucibles for induction melting of titanium alloys. *In: Materials & Design* 186 (2020), S. 108295. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108295>.
- [38] *Du, Y.; Lu, Y.; Wang, T. et al.*: Effect of electromagnetic stirring on microstructure and properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi alloy. *In: Procedia Engineering* 27 (2012), S. 1129-1134. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.562>.
- [39] *Wiley Online Library*: Recent Advances on High - Entropy Alloys for 3D Printing, 2022, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201903855> [Zugriff am: 20.06.2022].
- [40] *Rekha, M.Y.; Mallik, N.; Srivastava, C.*: First Report on High Entropy Alloy Nanoparticle Decorated Graphene. *In: Scientific Reports*, Vol. 8 (2018), Iss. 1, p. 8737. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27096-8>.
- [41] *Niu, B.; Zhang, F.; Ping, H. et al.*: Sol-gel Autocombustion Synthesis of Nanocrystalline High-entropy Alloys. *In: Scientific Reports*, Vol. 7 (2017), Iss. 1, p. 3421. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03644-6>.



- [42] Yao, Y.; Huang, Z.; Xie, P. *et al.*: Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles. *In: Science (New York, N.Y.)*, Vol. 359 (2018), Iss. 6383, pp. 1489-1494. <https://doi.org/10.1126/science.aan5412>.
- [43] Waag, F.; Li, Y.; Ziefuß, A.R. *et al.*: Kinetically-controlled laser-synthesis of colloidal high-entropy alloy nanoparticles. *In: RSC advances*, Vol. 9 (2019), Iss. 32, pp. 18547-18558. <https://doi.org/10.1039/c9ra03254a>.
- [44] Luo, M.; Guo, S.: Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials. *In: Nature Reviews Materials* 2 (2017), Heft 11, S. 1-13. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.59>.
- [45] Xin, Y.; Li, S.; Qian, Y. *et al.*: High-Entropy Alloys as a Platform for Catalysis: Progress, Challenges, and Opportunities. *In: ACS Catalysis* 10 (2020), Heft 19, S. 11280-11306. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03617>.
- [46] Xia, Z.; Guo, S.: Strain engineering of metal-based nanomaterials for energy electrocatalysis. *In: Chemical Society Reviews*, Vol. 48 (2019), Iss. 12, pp. 3265-3278. <https://doi.org/10.1039/C8CS00846A>.
- [47] Xie, P.; Yao, Y.; Huang, Z. *et al.*: Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts. *In: Nature Communications*, Vol. 10 (2019), Iss. 1, p. 4011. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11848-9>.
- [48] Sharma, L.; Katiyar, N.K.; Parui, A. *et al.*: Low-cost high entropy alloy (HEA) for high-efficiency oxygen evolution reaction (OER). *In: Nano Research* (2021). <https://doi.org/10.1007/s12274-021-3802-4>.
- [49] Scholz, F. (ed.): *Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2009.
- [50] Linear Sweep and Cyclic Voltammetry: The Principles | Department of Chemical Engineering and Biotechnology, 2022, <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltammetry-the-principles> [Zugriff am: 14.06.2022].
- [51] Ips: IPS - Rotierende Elektroden, 2019, [https://ips-jaisle.de/rotierende\\_elektroden.html](https://ips-jaisle.de/rotierende_elektroden.html) [Zugriff am: 17.06.2022].
- [52] wei Xing, Geping Yin, Jiujun Zhang (Hrsg.): *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*. Elsevier, 2014.
- [53] A Mohammed, A.A.: Scanning electron microscopy (SEM): A review, 2018.
- [54] SEM - Check out MyScope™ online microscopy training tool, 2022, [https://myscope.training/#/SEMlevel\\_2\\_3](https://myscope.training/#/SEMlevel_2_3) [Zugriff am: 14.06.2022].
- [55] EDX - Check out MyScope™ online microscopy training tool, 2022, [https://myscope.training/#/EDSlevel\\_2\\_9](https://myscope.training/#/EDSlevel_2_9) [Zugriff am: 15.06.2022].
- [56] Joly, Y.; Matteo, S.D.; Bunău, O.: Resonant X-ray diffraction: Basic theoretical principles. *In: The European Physical Journal Special Topics* 208 (2012), Heft 1, S. 21-38. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01604-5>.
- [57] XRD - Check out MyScope™ online microscopy training tool, 2022, [https://myscope.training/#/XRDlevel\\_3\\_3](https://myscope.training/#/XRDlevel_3_3) [Zugriff am: 14.06.2022].
- [58] TEM - Check out MyScope™ online microscopy training tool, 2022, [https://myscope.training/#/TEMlevel\\_2\\_1](https://myscope.training/#/TEMlevel_2_1) [Zugriff am: 14.06.2022].
- [59] Laplanche, G.; Berglund, S.; Reinhart, C. *et al.*: Phase stability and kinetics of  $\sigma$ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys. *In: Acta Materialia* 161 (2018), S. 338-351. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.040>.
- [60] Disk electrode polishing Kits, 2022, <https://www.dekresearch.com/disk-electrode-polishing-kits-2200.html> [Zugriff am: 01.06.2022].

- [61] Kocha, S.S.; Shinozaki, K.; Zack, J.W. et al.: Best Practices and Testing Protocols for Benchmarking ORR Activities of Fuel Cell Electrocatalysts Using Rotating Disk Electrode. *In: Electroanalysis* 8 (2017), Heft 4, S. 366-374. <https://doi.org/10.1007/s12678-017-0378-6>.
- [62] C3 Prozess- und Analysetechnik: ALS Catalog Vol.022 – Rotating Ring Disk Electrode, <https://www.c3-analysetechnik.de/wp-content/uploads/2019/02/5855-5-ALS-catalog-2022-C3.pdf> [Zugriff am: 14.03.2022].
- [63] Fantin, A.; Lepore, G.O.; Manzoni, A.M. et al.: Short-range chemical order and local lattice distortion in a compositionally complex alloy. *In: Acta Materialia* 193 (2020), S. 329-337. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.034>.
- [64] Zhao, Z.; Chen, Z.; Zhang, X. et al.: Generalized Surface Coordination Number as an Activity Descriptor for CO<sub>2</sub> Reduction on Cu Surfaces. *In: The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016), Heft 49, S. 28125-28130. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10155>.
- [65] Jiang, H.; Wang, L.; Li, Y. et al.: High-selectivity electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formate at low overpotential over Bi catalyst with hexagonal sheet structure. *In: Applied Surface Science* 541 (2021), S. 148577. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148577>.
- [66] Chen, Y.; Li, C.W.; Kanan, M.W.: Aqueous CO<sub>2</sub> reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles. *In: Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134 (2012), Iss. 49, pp. 19969-19972. <https://doi.org/10.1021/ja309317u>.
- [67] Zhu, C.; Zhang, Z.; Zhong, L. et al.: Product-Specific Active Site Motifs of Cu for Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction. *In: Chem* 7 (2021), Heft 2, S. 406-420. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.10.018>.
- [68] Cai, F.; Gao, D.; Zhou, H. et al.: Electrochemical promotion of catalysis over Pd nanoparticles for CO<sub>2</sub> reduction. *In: Chemical science*, Vol. 8 (2017), Iss. 4, pp. 2569-2573. <https://doi.org/10.1039/c6sc04966d>.
- [69] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides: Non-Faradaic electrochemical modification of catalytic activity. *In: J. Phys. Chem.* 1988 (1988), Heft 92, S. 5083-5085.

## 9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ansatzpunkt der CO <sub>2</sub> Reduktion für einen Kohlenstoffkreislauf [6] .....	3
Abbildung 2: Auswahl wichtiger Produkte und Zwischenprodukte bei der Reduktion von CO <sub>2</sub> in wässrigen Lösungen .....	5
Abbildung 3: Reaktionsweg in Abhängigkeit von dem verwendeten Metall [13].....	6
Abbildung 4: Reaktionswege je nach Kristallgitter [15] .....	7
Abbildung 5: Sterische Betrachtung der CO Dimerisierung nach [16] .....	7
Abbildung 6: Bildung von C <sub>3</sub> -Produkten [17].....	8
Abbildung 7: Stabilisierung des Dimers durch Lithium nach [23] .....	8
Abbildung 8: Funktionsschema Lichtbogenofen [37].....	11
Abbildung 9: Nanopartikelsynthese von HEA [43] .....	12
Abbildung 10: Voltammetrische Methoden nach [50].....	14
Abbildung 11: Rotierende Scheibenelektrode [52].....	15
Abbildung 12: Vergleich herkömmliches Mikroskop und Elektronenmikroskop; nach [54].....	16
Abbildung 13: Entstehung der Charakteristischen Röntgenstrahlen bei der EDX Analyse am Beispiel der K-Schale [55] .....	17
Abbildung 14: Bragg-Brentano Aufbau eines Röntgendiffraktometers [57].....	18
Abbildung 15: Aufbau Elektronenmikroskop [58] .....	19
Abbildung 16: Poliervorgang für die RDE nach [60] .....	22

Abbildung 17: Elektrochemische Messzelle mit 1 Anschluss Arbeitselektrode; 2 Probenplatte (Arbeitselektrode); 3 Referenzelektrode; 4 Gegenelektrode; 5 Kanüle für Gaszufuhr.....	24
Abbildung 18: Messaufbau rotierende Scheibenelektrode (nach [62])mit 1 Rotierende Scheibenelektrode (Arbeitselektrode); 2 Motorgehäuse; 3 Gegenelektrode; 4 Referenzelektrode; 5 Elektrolytraum.....	25
Abbildung 19: REM und EDX von Cu-HEA-aC (a) und Cu-HEA-t (b) .....	27
Abbildung 20: XRD Spektren der Cu-HEA.....	28
Abbildung 21: Aktivität der Basislegierungen in 0,5 M K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bei pH 6,5 .....	29
Abbildung 22: Vergleich verschiedener Elektrolyten auf der Cu-HEA-t Basislegierung.....	30
Abbildung 23: Auswirkung von höheren Scan-Raten.....	31
Abbildung 24: FeCrNi-NP in Wasser EDX.....	32
Abbildung 25: Dreiecksdiagramm FeCrNi.....	33
Abbildung 26: Cu-HEA-aC-H <sub>2</sub> O NP in TEM und EDX .....	34
Abbildung 27: Cu-HEA-aC-H <sub>2</sub> O-NP Dreiecksdiagramm für AlCrCo .....	34
Abbildung 28: Cu-HEA-aC-H <sub>2</sub> O-NP Dreiecksdiagramm für CuFeNi .....	35
Abbildung 29: Cu-HEA-t-H <sub>2</sub> O-NP EDX und TEM Aufnahmen.....	36
Abbildung 30: Cu-HEA-t-H <sub>2</sub> O-NP EDX für AlCrCo .....	36
Abbildung 31: Cu-HEA-t-H <sub>2</sub> O-NP EDX für CuFeNi.....	37
Abbildung 32: Cu-HEA-t-PDA-NP EDX (1) .....	38
Abbildung 33: Cu-HEA-t-PDA-NP EDX (2) .....	38
Abbildung 34: Aktivität von Nanopartikeln in K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bei pH 6,5 .....	39
Abbildung 35: Aktivität von Cu-HEA-t-NP unter verschiedenen Bedingungen.....	40
Abbildung 36: Aktivitäten mit einem Stabilisator .....	41
Abbildung 37: Aktivität der Nanopartikel über die Zeit .....	43

## 10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Materialien.....	20
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung von AlCrCoCuFeNi, CoCrFeMnNi und FeCrNi in atm-% .....	22
Tabelle 3: Übersicht über das Einsetzen der Aktivität der Verschiedenen Partikel.....	41

## Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Merseburg, den 01.07.2022

---

(Jost Jakob Sandkühler)