

Abschlussbericht zum FIL-Projekt

Demonstrationsexperimente für die Vorlesung

Green and Sustainable ElectroCatalysis

(Arbeitsgruppe Broekmann)

Ausgangssituation

Die schwindende Zahl von Experimenten in Lehrveranstaltungen der Chemie hat drastische Folgen für die Ausbildung der Studierenden, da zunehmend eine Veranschaulichung von theoretischen Lerninhalten fehlt. Dies ist lernpsychologisch insofern problematisch, da bestimmte Impulse, die Motivation und Lernprozesse anregen sollen, verloren gehen. Aufgrund der mangelnden Experimentalpraxis ist der Aufbau der notwendigen Methodenkompetenz bei den Studierenden in diesem Bereich stark beeinträchtigt. As Massnahme wurde vorgeschlagen, (i) **live-Demonstrationen** als Input für den theoretischen Teil unmittelbar in Vorlesungen zu integrieren und (ii) unterstützende **Lernvideos** für **Vorlesungen** und **Praktika** im Bereich Elektrochemie/ Elektrokatalyse zu erstellen, um Studierenden im Vorgang bzw. Nachgang zu den Veranstaltungen die Möglichkeit zu bieten, sich mit experimentellen Aufbauten und Durchführungen vertraut zu machen bzw. auseinanderzusetzen.

Beteiligte Mitarbeiter

Prof. Peter Broekmann (Kursleiter); **Lorine Gaudin** (Laborantin; finanziert über das FIL-Projekt, Erstellung von Lehrvideos und Videomaterial für die Vorlesung u. Praktika); **Nicola Lüdi** (Ingenieur, Organisator des Praktikums für Physikalische Chemie); **Dr. Abhijit Dutta** (Konzeption und live-Demonstration von Experimenten); **Dr. Ivan Zelocualtecatl Montiel** (live-Demonstration von Experimenten, Erstellung von Videomaterial für die Vorlesung)

Durchgeführte Massnahmen

Bereits im **FS-2023** konnten eine Reihe von Live-Demonstrationen zu verschiedenen elektrochemischen und elektrokatalytischen Fragestellungen durchgeführt werden. Experimente wurden vor der Vorlesung (Elektrochemie) im Hörsaal aufgebaut und im Anschluss an den Theorieteil von zwei wissenschaftlichen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe (Dr. Abhijit Dutta, Dr. Ivan Zelocualtecatl Montiel) vorgeführt. Die Studierenden (ca. 20 Kursteilnehmer) wurden für die Demonstrationen in den vorderen Teil des Hörsaals zum Labortisch gebeten, um den Versuchsaufbau und die Durchführung in Augenschein zu nehmen. Die Erfassung von Daten wurde zudem über den Beamer auf die Leinwand der Vorlesungsaals projiziert. Ergebnisse wurden mit den Studierenden unmittelbar diskutiert sowie einen Bezug zum vorangegangenen Theorieteil in der Vorlesung hergestellt.

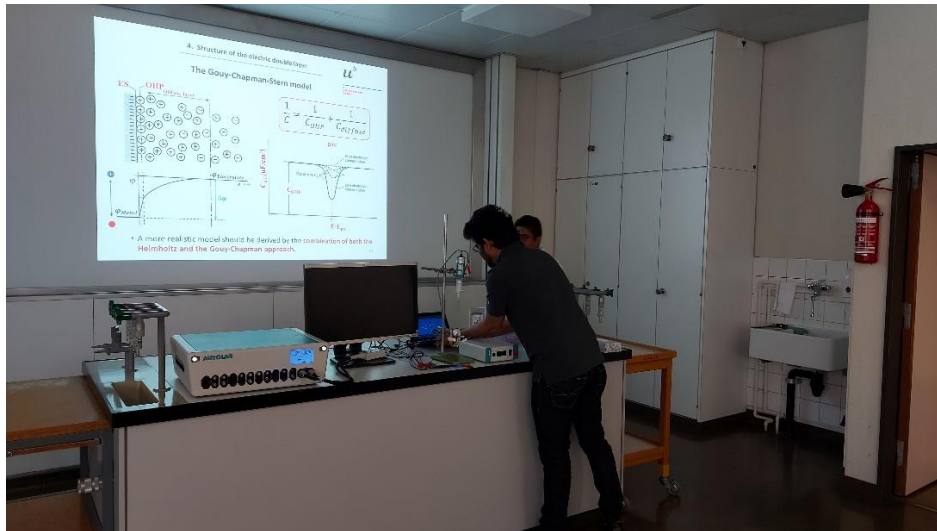


Abb. 1: Aufbau eines elektrochemischen Experiments für kinetische Messungen.

Teil 1: Live-Demonstrationen (Vorlesung)

Experiment 1: Referenzelektroden – Verschiedene Arten von Referenzelektroden (Elektroden 1. und 2. Art) wurden aufgebaut und vorgeführt. Die Bedeutung von porösen Membranen und das damit verbundene Auftreten von Diffusionspotentialen auf das resultierende Referenzpotential wurde anhand von sogenanntem Silber/Silberchlorid-Elektroden diskutiert (Metrohm, "double-junction"-Design). Der Einfluss der Chloridionenkonzentration auf das Referenzpotential wurde anhand einer Zweielektrodenmessung für Silber/Silberchlorid-Elektroden mit unterschiedlicher Chloridionenkonzentration (3 molare KCl-Lösung versus 3 millimolare KCl-Lösung) demonstriert und damit das Konzept der *Elektroden zweiter Art* (Kopplung von zwei Gleichgewichtsreaktionen) veranschaulicht. Das Konzept von *Elektroden erster Art* (Vorliegen einer einzigen Gleichgewichtsreaktion) wurde anhand einer Wasserstoffreferenzelektrode diskutiert. Die einfache Generierung einer Wasserstoffelektrode für alltägliche Laboranwendungen wurde live vorgeführt. Mit Hilfe einer Strom-/Spannungsquelle wurde dafür durch Wasserelektrolyse Wasserstoff und Sauerstoff an zwei Platinelektroden erzeugt. Anhand dieser Elektrolyse-Reaktion wurde das Konzept der sogenannten "Überspannung" verdeutlicht. Es musste eine Zellspannungen von ca. 2 Volt angelegt werden, um sichtbar eine Gasevolution an der Anode bzw. Kathode mit bloßem Auge beobachten zu können. Die effektiv notwendige Zellspannung ist somit weitaus größer als der thermodynamisch erwartete Wert von 1.23 V. Es wurde mit den Studierenden diskutiert, dass man aus diesen klassischen Zweielektrodenmessungen nicht auf den Ort (d.h. Elektrode) der kinetischen Hemmung schließen kann. Hierfür werden weiterführende kinetische Messungen in einem Dreielektroden-System unter Verwendung der zuvor diskutierten Referenzelektroden benötigt.

→ Vermittelte Methodenkompetenz: Verwendung und Handhabung von Referenzelektroden für thermodynamische (Zweielektrodenkonfiguration) und kinetische Messungen (Dreielektrodenkonfiguration)

Experiment 2: Herstellung und Charakterisierung von Metallschäumen – Hochporöse Metallschäume dienen unter anderem als Katalysatoren für die elektrochemische Reduktion von CO_2 in Kohlenwasserstoffe und Alkohole (→ synthetische Kraftstoffe) bzw. für die

elektrochemische Konversion von umweltschädlichen Nitraten in Ammoniak. Für die Vorlesung wurde ein elektrochemisches Experiment aufgebaut, um eine einfach zugängliche Synthesemethode zur Herstellung von Kupfer-, Kobalt- oder Nickelkatalysatoren für die oben genannten Elektrolysereaktionen zu demonstrieren. Hierfür wurde eine klassische Dreielektrodenanordnung mit einem Potentiostaten/Galvanostaten (Metrohm) im Hörsaal aufgebaut. Die Herstellung der Katalysatoren erfolgte über eine Metallabscheidung aus einer entsprechenden Metallionenlösung unter extremen experimentellen Bedingungen, d.h. bei Stromdichten von ca. 3 Ampere pro Quadratzentimeter. Um diese Starkstromanwendung zu realisieren, wurde der verwendete Potentiostat/Galvanostat mit einem sogenannten Strombooster (Metrohm, 20 Ampere) gekoppelt. Bei diesen hohen Stromdichten ist die Metallabscheidung überlagert von einer Wasserelektrolyse und der Bildung von Wasserstoff(gasblasen) an der Kathode, da die resultierenden Zellspannungen das Potentialfenster des wässrigen Elektrolyten von 1.23 V überschreiten (s. Experiment 1). Diese gebildeten Gasblasen fungieren als geometrisches Templat (d.h. als Schablone) für die Herstellung der hochporösen Metallschäume, d.h. der eigentliche Abscheidungsprozess erfolgte nur in den Bereichen der Elektrode, in denen sich keine Wasserstoffgasblasen gebildet hatten (s. Abb. 2). In diesem Zusammenhang wurde für eine elektrochemischen Kupferschaumsynthese das sogenannte Pourbaix-Diagramm des Kupfers und das sogenannte Stabilitätsfenster des wässrigen Elektrolyten aus dem Vorlesungsteil exemplarisch veranschaulicht.

Zur weiteren mikroskopischen Charakterisierung der synthetisierten Kupferschäume wurde eine optisches 3D Digitalmikroskop im Vorlesungssaal aufgebaut. Über eine Fokusvariation gelingt es mit dieser Methode, die hergestellten porösen Metallschäume in drei Dimensionen zu rekonstruieren. Das Arbeitsprinzip dieser Mikroskopie wurde den Studierenden erläutert und an einem in der Vorlesung hergestellten Kupferschaum demonstriert. Ein Beispiel aus der Vorlesung ist in Abb. 2 gezeigt. Unterschiede zur hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie (z.B. keine Tiefenauflösung im REM) wurden mit den Studierenden besprochen.

→ Vermittelte Methodenkompetenz: Elektrosynthese von porösen Metallschaumkatalysatoren und deren mikroskopische Charakterisierung

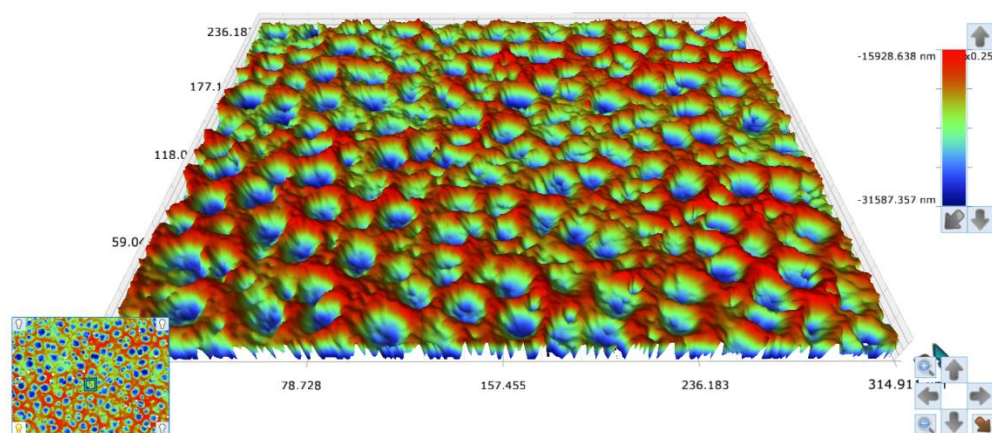


Abb. 2: 3D mikroskopische Aufnahme eines in der Vorlesung erzeugten Kupfermetallschaums. Die Aufnahme erfolgte mit einem optischen 3D-Mikroskop (VHX-6000 Keyence).

Experiment 3: Elektrochemische Messungen unter *stationären* Bedingungen – Die Charakterisierung von Katalysatoren, z.B. für die CO₂-Reduktion und die Nitratreduktion, hat unter der Vermeidung von Transportlimitationen der Reaktanden zu erfolgen. Es können für die kinetische Analyse von elektrokatalysierten Reaktionen daher nur Daten verwendet werden, die nicht von Transporteffekten limitiert sind. In der Vorlesung wurden zur Beschreibung der Elektrodenkinetik die sogenannte *Butler-Vollmer*-Gleichung sowie die *Randles-Ševčík*-Gleichung für den Bereich der Transportlimitierung eingeführt und diskutiert. Zur Veranschaulichung dieser Zusammenhänge wurde in der Vorlesung ein sogenanntes rotierende Scheibenelektrodensystem in einer Dreielektrodenkonfiguration aufgebaut (s. Abb. 1). Als Modellreaktion wurde ein einfaches reversibles Redoxsystem ($\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$) gewählt. Strom-Spannungskurven wurden als Funktion der Rotationsfrequenz in der Vorlesung gemessen und in einem Zusammenhang zur *Butler-Vollmer*-Gleichung der *Randles-Ševčík*-Gleichung gesetzt. Es wurde demonstriert, welcher Teil der gemessenen Strom-Spannungskurve geeignet ist für eine kinetische Analyse (über eine Tafel-Analyse) bzw. für eine Bestimmung von Transportgrößen (z.B. Diffusionskoeffizienten). Es wurde zudem ein Bezug hergestellt und diskutiert zu Versuchen, die im Rahmen des Praktikums in Physikalischer Chemie von den Studierenden durchgeführt wurden (z.B. zur Viskosität von Fluiden u. Zyklischen Voltammetrie).

→ Vermittelte Methodenkompetenz: Durchführung von kinetischen Messungen in einer Dreielektrodenkonfiguration zur Charakterisierung von Katalysatormaterialien unter stationären Transportbedingungen.

Experiment 4: Elektrochemische Messungen unter *instationären* Bedingungen – Experiment 3 (reversibles $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ Redoxsystem) wurde wiederholt, allerdings unter *instationären* Bedingungen, d.h. in Abwesenheit einer rotierenden Bewegung der Elektrode. Als Parameter wurde die Potentialvorschubgeschwindigkeit variiert. Die resultierende Form der Strom-Spannungskurve wurde mit den Studierenden diskutiert, insbesondere in Hinblick auf die Bestimmung von Transportgrößen (z.B. Diffusionskoeffizient der redoxaktiven Spezies bei bekannter Viskosität des Elektrolyten od. Viskosität bei bekannten Diffusionskoeffizienten). Auch in diesem Fall wurde ein Zusammenhang zu den Experimenten im Praktikum zur Physikalischen Chemie hergestellt.

→ Vermittelte Methodenkompetenz: Durchführung von voltammetrischen Experimenten in Dreielektrodenkonfiguration zur Bestimmung von Transportgrößen und Redoxpotentialen.

Beurteilung der Massnahmen (Live-Demonstrationen)

Das klassische Konzept einer Frontalvorlesung konnte durch die Live-Demonstrationen aufgebrochen werden. Die Studierenden wurden dabei aktiv in die Veranstaltung eingebunden, insbesondere durch die Diskussion der Versuchsaufbauten bzw. der Versuchsergebnisse. Eine ungezwungene Diskussionsatmosphäre wurde dadurch geschaffen, dass die Studierenden gebeten wurde, sich für die Durchführung der Experimente um den Labortisch im vorderen Bereich des Hörsaals zu versammeln. Aufgrund der begrenzt zur Verfügung stehenden Zeit, konnten die Studierenden allerdings nicht alle relevanten technischen Details bei der Durchführung unmittelbar sehen bzw. nachvollziehen. Es wurde daher **ergänzendes, unkommentiertes Videomaterial** generiert, um diesen Nachteil einer Live-Demonstration zu kompensieren. In diesem Videomaterial wurden die live

demonstrierten Experimente im Labor nachgestellt und aus verschiedener Perspektive aufgezeichnet (s. als Beispiel Videos 1 u. 2). Dieses Vorgehen ermöglicht es, weitere technische Details, wie das Programmieren der Datenerfassung ebenfalls thematisch zu behandeln. Für Letzteres bleibt in der Vorlesung selbst keine Zeit.

Ergänzendes Videomaterial für Vorlesungen:

https://drive.google.com/drive/folders/11d3TIWpJiYMJpC7o8FFy4f96xVEvmyJQ?usp=drive_link

Weiteres Vorgehen

Die Anzahl der Live-Demonstrationen wird für das **FS-2024** weiter erhöht.

1. Ergänzend zur 3D optisch-mikroskopischen Charakterisierung von porösen Katalysatormaterialien, wird eine Demonstration mit einem hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop in die Vorlesung integriert. Die Demonstration findet nicht im Hörsaal, sondern im REM-Labor des Departements statt.
2. Als Beispiel einer nachhaltigen Elektrolyse-reaktion wird ein Versuch zur Umwandlung von umweltschädlichem Nitrat in Ammoniak in die Vorlesung integriert. Für die Produktanalyse wird ein neues UV-VIS-Spektrometer in der Vorlesung aufgebaut.
3. Es wird den Studierenden ein interaktives (Software)-Tool zur Verfügung gestellt, um Experimente 2 und 3 am eigenen Rechner zu simulieren.
4. Die Vorlesung wird im FS-2023 durch die Studierenden evaluiert.
5. Für 2025 wird das Videomaterial kommentiert (analog zu den Lehrvideos für Praktika, s.u.)

Teil 2: Erstellung von Lehrvideos (Praktika)

Für den Einsatz in Praktika der Physikalischen Chemie wurde **kommentiertes Videomaterial** erzeugt (z.B. Zyklische Voltammetrie u. Viskosität; s.o.). Ziel war es, Praktika und korrespondierende Vorlesungen kohärenter aufeinander abzustimmen. Zu diesem Zweck wurden bislang 4 Experimente im Labor schrittweise nachgestellt. Das Videomaterial stellt eine detaillierte und einfach nachvollziehbare praktische Versuchsbeschreibung dar, die die Studierenden vor Beginn des Praktikums nachvollziehen können. Es ergänzt damit substantiell schriftliche Instruktionen.

Videomaterial für Praktika:

https://drive.google.com/drive/folders/1hveqxiuATXzy-dCTVS-1_WDDgHRxcGQ7?usp=drive_link

Beurteilung der Massnahme (Lehrvideos)

Die kommentierten Lehrvideos werden zum ersten Mal im FS-2024 im Praktikum Physikalische Chemie zum Einsatz kommen. Die Veranstaltung wird im Anschluss durch die Studierenden evaluiert. Im Vorgang wurde das Lehrvideomaterial bereits durch Prof. Matthias Arenz (Kontakt: matthias.arenz@unibe.ch) begutachtet und für den Einsatz in Praktikum genehmigt.

Insbesondere die Erstellung der Lehrvideos für die Praktika hat sich als äusserst zeitintensiv herausgestellt. Die Massnahme konnte nicht vollumfänglich über das FIL-Projekt finanziert werden. Lorine Gaudin wurde daher zusätzlich über Mittel der Arbeitsgruppe Broekmann beschäftigt, um die Arbeiten für das anstehende FS-2024 abzuschliessen.

Weiteres Vorgehen

Die Massnahme wird in 2024 aus eigenen Mitteln weiter fortgeführt. Es wird konkret beabsichtigt, ein Lehrvideo zu einem weiteren elektrochemischen Versuch (Ionenselektive Elektrode) zu generieren. Zudem werden die insgesamt erstellten 5 Lehrvideos durch einen entsprechenden Theorieinput, ebenfalls in Videoform, ergänzt. Diese Massnahme wird bis zum FS-2025 abgeschlossen werden.

In 2024 wird es Veränderungen geben in Bezug auf die Vorlesung *Sustainable ElectroCatalysis*. Als weiter Dozent wird Dr. David Reber von der EMPA in Dübendorf zu 50% involviert werden, um das Gebiet der aktuellen Batterieforschung mit abzudecken (<https://www.empa.ch/de/web/s604/redox-flow-david-reber>). Insgesamt wird die Vorlesung daher anwendungsorientierter werden. Es wird angestrebt auch für diesen neuen Teil Batterieforschung Videomaterial für die Vorlesung und zudem einen entsprechenden Versuch für das Praktikum in Physikalischer Chemie aufzubauen. Fundamentale Aspekte der Elektrokatalyse werden aus diesem Grund ab 2025 in Teilen in der Vorlesung *Analytik und Elektrochemie* behandelt werden.

Gesamtbeurteilung des durchgeführten FIL-Projekts

Das durchgeführte FIL-Projekt stellte als wertvolles "Seed-Projekt" dar und diente als Ausgangspunkt, um grössere Änderungen im Bereich der Lehre in der Physikalischen Chemie (Elektrochemie u. Elektrokatalyse) anzustossen. Als Beispiel wird das Konzept der Lehrvideos in Zukunft auf die gruppenspezifischen Fortgeschrittenenpraktika ausgedehnt. Der wichtigste Beitrag des FIL-Projektes bestand bzw. besteht jedoch darin, gegen den allgemeinen Trend live-Demonstrationen von Experimenten in Vorlesungen gefördert bzw. möglich gemacht zu haben. Dies wird für eine Experimentalwissenschaft wie die Chemie als zentral gesehen.

Für eine nachhaltige Fortentwicklung der Lehre wäre eine auf länger angelegte mehrjährige Projektdauer bzw. Förderung wünschenswert. Gegenwärtig wird dieser Prozess über freie Drittmittel weiterfinanziert.