

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 50368/2018 (51) Int. Cl.: **C25B 1/04** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 02.05.2018
(45) Veröffentlicht am: 15.05.2019

(56) Entgegenhaltungen:
DE 4342859 A1
DE 10332570 A1
US 2008274269 A1
US 2013244133 A1
US 2015122666 A1

(73) Patentinhaber:
Universität Linz
4040 Linz (AT)

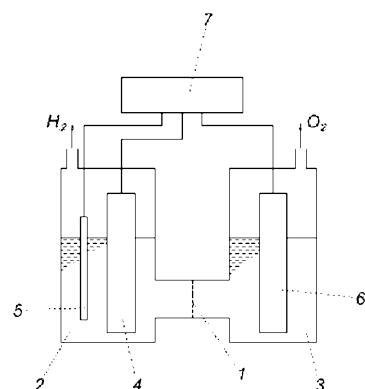
(72) Erfinder:
Stadler Philipp Dr.
4240 Freistadt (AT)
Aljabour Halime Coskun Dipl.Ing.
4040 Linz (AT)

(74) Vertreter:
Hübscher Helmut Dipl.Ing., Hübscher Gerd
Dipl.Ing., Hellmich Karl Winfried Dipl.Ing.,
4020 Linz (AT)

(54) **Elektrode zur elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklungsreaktion**

(57) Es wird eine Elektrode zur elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklungsreaktion mit einem elektrisch leitenden Träger auf Kohlenstoffbasis und einem auf den Träger aufgebracht, organischen Wasserstoffkatalysator beschrieben. Um mit Edelmetallelektroden vergleichbare Katalysatorverhältnisse zu erreichen, wird vorgeschlagen, dass der organische Wasserstoffkatalysator eine elektrisch leitfähige, p-dotierte, oligomere Matrix aus kovalent gebundenen Molekülen aus Dopamin und/oder seinen Derivaten bildet.

FIG. 1



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf eine Elektrode zur elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklungsreaktion mit einem elektrisch leitenden Träger auf Kohlenstoffbasis und einem auf den Träger aufgebracht, organischen Wasserstoffkatalysator, sowie auf ein Verfahren zum Herstellen einer solchen Elektrode.

[0002] Durch eine elektrokatalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion können Protonen zu molekularem Wasserstoff reduziert werden. Um eine hohe Produktausbeute zu gewährleisten, werden für die elektrokatalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion insbesondere Elektroden aus Platin, Rhodium und Iridium eingesetzt, mit deren Hilfe Überpotentiale und Faraday-Verluste minimiert werden können (beispielsweise Überspannungen von 50 mV über der Standard-Wasserstoffelektrode und eine Faraday-Ausbeute nahe 1:1). Diese Edelmetalle sind allerdings selten und teuer, sodass es nicht an Versuchen fehlt, nichtmetallische Katalysatoren für die elektrokatalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion vorzusehen. Zu diesem Zweck vorgeschlagene Halbleiterkatalysatoren auf Basis von Molybdänphosphid, Molybdänphosphosulfid, Molybdäncarbid, Kobaltphosphid, Kobaltphosphosulfid oder Molybdänsulfid konnten jedoch insbesondere hinsichtlich der Katalysatorleistung und der Stabilität nicht überzeugen.

[0003] Vielversprechender sind organische Wasserstoffkatalysatoren, die auf elektrisch leitfähige Materialien auf Kohlenstoffbasis aufgebracht werden. Die Vorteile solcher organischer Systeme bestehen nicht nur darin, dass die eingesetzten Materialien hinsichtlich einer Umweltbelastung unbedenklich, reichlich verfügbar und erneuerbar sind sowie ein geringes spezifisches Gewicht aufweisen, sondern auch vergleichsweise einfach synthetisiert werden können. Nichtmetallische Wasserstoffkatalysatoren vor allem auf Basis von Kohlenstoffnitriden weisen eine den Platinelektroden ähnliche Austrittsarbeit und inerte Oberfläche auf. Kohlenstoffnitride zeigen jedoch wegen der vergleichsweise niedrigen Austauschstromdichten eine unbefriedigende Selektivität gegenüber Wasserstoff. Außerdem stellen diese Kohlenstoffnitride Verbundwerkstoffe aus einem fragilen Netzwerk aus stickstoffdotiertem, graphitischem Kohlenstoff und/oder Graphen dar, sodass sie sehr empfindlich gegenüber entsprechenden Synthesebedingungen sind, wobei es fraglich ist, ob solche Systeme für großflächige Anwendungen genutzt werden können.

[0004] Schließlich ist es bekannt, Polydopamine als Template zur Immobilisierung von Enzymen oder metallischen katalytischen Zentren in elektrokatalytischen Prozessen einzusetzen. Aufgrund unterschiedlicher Polymerisationsmechanismen umfassen Polydopamine häufig nicht nur die kovalent gebundenen Benzolringe, sondern auch über intermolekulare Wasserstoffbrücken gebundene Addukte. Zum Unterschied zu Polymeren mit kovalenten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen bilden oxidativ in der Dampfphase polymerisierte Polydopamine ein funktionalisiertes Polyparaphenylen mit intrinsischer elektrischer Leitfähigkeit, das wegen seiner Ähnlichkeit mit natürlichen, an einer biologischen Kohlendioxid-Umwandlung beteiligten enzymatischen Strukturen bereits als Katalysator für die Kohlendioxid-Reduktionsreaktion eingesetzt wurde.

[0005] Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine Elektrode mit einem nichtmetallischen Wasserstoffkatalysator anzugeben, die nicht nur vergleichsweise hohe Standzeiten aufweisen, sondern auch hinsichtlich der Überpotentiale und Faraday-Verluste den Edelmetallelektroden zumindest nahekommt.

[0006] Ausgehend von einer Elektrode der eingangs geschilderten Art löst die Erfindung die gestellte Aufgabe dadurch, dass der organische Wasserstoffkatalysator eine elektrisch leitfähige, p-dotierte, oligomere Matrix aus kovalent gebundenen Molekülen aus Dopamin und/oder seinen Derivaten bildet.

[0007] Durch den Einsatz von p-dotierten Oligomeren aus Dopamin und/oder seinen Derivaten, nämlich Dopaminchinon, 5,6-Dihydroxyindol und Leucodopaminchrom, werden die im Dopamin und seinen Derivaten vorhandenen funktionellen Gruppen, nämlich Amine sowie Hydroxy- und

Carbonylgruppen, in einer elektrisch leitfähigen Matrix für die Wasserstoffkatalyse verfügbar. Mit dem Einsatz von erfindungsgemäßen Elektroden beispielsweise aus einem Kohlenstofffaservlies als elektrisch leitender Träger für den ebenfalls elektrisch leitenden Wasserstoffkatalysator auf Basis von Dopamin und seinen Derivaten ergab sich bei einer Stromdichte von 10 mA/cm^2 , einem Überpotential von 140 mV und einer Tafel-Steigung im Bereich von 65 - 100 mV/Dekade eine kontinuierliche elektrokatalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion während eines Zeitraums von einer Woche.

[0008] Zum Herstellen erfindungsgemäßer Elektroden kann Dopamin und/oder wenigstens eines seiner Derivate vorzugsweise aus der Dampfphase unter Anwesenheit eines Oxidationsmittels im Vakuum auf den elektrisch leitenden Träger bei einer Reaktionstemperatur von höchstens $200 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden werden. Die Ausgangsmonomere, üblicherweise Dopamin, reagieren bei Kontakt mit dem Oxidationsmittel, insbesondere Schwefelsäure, und bilden p-dotierte Oligomere aus den Ausgangsmonomeren und sich bei den Reaktionen gegebenenfalls bildenden Derivaten. Durch die Begrenzung der Reaktionstemperatur auf höchstens $200 \text{ }^\circ\text{C}$ während der oxidativen kovalenten Bindung der Monomere und der p-Dotierung wird die Oxidation und damit die Anzahl der zu einem Oligomer reagierenden Monomere begrenzt, was in Bezug auf die Verfügbarkeit der funktionellen Gruppen für die Wasserstoffkatalyse entscheidend ist. Bis zu 15 Monomere umfassende Oligomere erfüllen diese Anforderungen vorteilhaft.

[0009] Die Ausgangsmonomere können aber auch als verdünnte Lösung bei einer in situ Dotierung zu Oligomeren reagieren, die auf einem elektrisch leitenden Träger abgeschieden werden, wobei wiederum die Reaktionstemperatur auf $200 \text{ }^\circ\text{C}$ zu beschränken ist. Die oxidative, kovalente Bindung der Ausgangsmonomere und die p-Dotierung kann aber auch elektrochemisch durch oxidative Polarisierung einer Trägeranode durchgeführt werden, an der sich die Oligomere bilden.

[0010] In der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand beispielsweise dargestellt. Es zeigen

[0011] Fig. 1 eine elektrochemische Zelle mit einer erfindungsgemäßen Elektrode für die Wasserstoffkatalyse in einem schematischen Blockschaltbild,

[0012] Fig. 2 ein zyklisches Voltammogramm einer erfindungsgemäßen Elektrode im Vergleich zu einer Kohlenstofffaser-Elektrode und einer Platin-Elektrode,

[0013] Fig. 3 ein die Abhängigkeit des Überpotentials vom Logarithmus der Stromdichte wiedergebendes Tafel-Diagramm und

[0014] Fig. 4 den zeitlichen Verlauf der Stromdichte während der Elektrolyse als Maß für die Wasserstoffelektrolyse

[0015] Die Wirksamkeit erfindungsgemäßer Elektroden für die elektrokatalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion wurde in einer elektrochemischen Zelle überprüft, die gemäß der Fig. 1 zwei durch ein Diaphragma 1 voneinander getrennte Halbzellen 2, 3 umfasst, von denen die eine Halbzelle 2 eine Arbeitselektrode 4 mit zugehöriger Referenzelektrode 5 und die andere Halbzelle 3 eine Gegenelektrode 6 aufweisen. Die kathodenseitige Arbeitselektrode 4 weist einen elektrisch leitenden Träger aus einem Kohlenstofffaservlies in einer Größe von z. B. $10 \times 35 \text{ mm}$ auf, auf dem der erfindungsgemäße, p-dotierte oligomere Wasserstoffkatalysator abgeschieden wurde. Die Referenzelektrode 5 ist als Silber-Silberchlorid-Elektrode ausgeführt. Als anodische Gegenelektrode 6 dient eine Platinelektrode.

[0016] Mithilfe eines Potentiostaten 7 wird das Elektrodenpotential der Arbeitselektrode 4 bezüglich der Referenzelektrode 5 eingestellt. Für den wässrigen Elektrolyt 8 wurde 1 M Trifluormethansulfonsäure verwendet. Die elektrochemischen Messungen wurden unter Rühren bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Wasserstoffentwicklungsreaktion wurde mithilfe der zyklischen Voltammetrie und der Chronoamperometrie untersucht.

[0017] In Fig. 2 ist das zyklische Voltammogramm, also die Abhängigkeit der Stromdichte i [mA/cm^2] vom Potential u [mV] der Arbeitselektrode 4 gegenüber der Referenzelektrode 6, für eine Elektrode aus einem Kohlenstofffaservlies ohne Wasserstoffkatalysator, für eine erfin-

dungsgemäße Elektrode mit einem nichtmetallischen Wasserstoffkatalysator und für eine Platin-Elektrode dargestellt. Während die strichlierte Kurve 9 für das Voltammogramm der Elektrode aus reinem Kohlenstoffaservlies eine vernachlässigbare Wasserstoffkatalyse zeigt, erkennt man für das durch die in voller Linie dargestellte Kurve 10 wiedergegebene Voltammogramm für die erfindungsgemäße Elektrode eine weitgehende Annäherung an das Voltammogramm der Platin-Elektrode gemäß der Kurve 11.

[0018] Aus dem zyklischen Voltammogramm wurde für eine Arbeitsstromdichte von 10 mA/cm^2 das Überpotential η und anschließend die Tafel-Steigung ermittelt. In der Fig. 3 ist das Überpotential η [mV] in Abhängigkeit vom Logarithmus der Stromdichte [$\log(i)$] für eine erfindungsgemäße Elektrode und eine Platinelektrode dargestellt. Gemäß der Kurve 12 für das Überpotential η einer erfindungsgemäßen Elektrode ergibt sich eine Tafel-Steigung von 80 mV/Dekade im Vergleich zu einer Tafel-Steigung von 42 mV/Dekade gemäß Kurve 13 für eine Platinelektrode.

[0019] Mithilfe der Chronoamperometrie wurde bei einem über die Zeit konstanten Potential von -140 mV der zeitliche Verlauf der Stromdichte i [mA/cm^2] bestimmt. Wie sich aus Fig. 4 erkennen lässt ergibt sich aufgrund des zeitlichen Verlaufs 14 der Stromdichte i eine kontinuierliche Wasserstoffkatalyse in einem Zeitraum von 168 h ohne nennenswerte Änderungen der Stromdichte. Eine quantitative Gasüberwachung zeigte eine Faraday-Ausbeute von 100% . Störende Nebenreaktionen, wie die Reduktion des Elektrolyten oder des Elektrokatalysators, können ausgeschlossen werden.

[0020] Ausführungsbeispiel:

[0021] Dopaminhydrochlorid dient als Ausgangsmaterial für die Synthese von elektrokatalytisch aktiven leitfähigen Oligomeren auf Basis von Dopamin und/oder seinen Derivaten. Zu diesem Zweck wird das Dopaminhydrochlorid in einer inerten Atmosphäre über Calciumhydrid bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ für 12 Stunden getrocknet. Dann wird das Material in ein chemisches Gasphasenabscheidungssystem geladen, das aus einer Glasröhre mit $3 \text{ Temperaturzonen}$ besteht. Die erste Zone wird auf $350 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um das Dopaminhydrochlorid zu verdampfen. In der mittleren auf 200 bis $250 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmten Zone wird das Oxidationsmittel, 1 bis 2 ml Schwefelsäure, verdampft. Die dritte Zone ist eine Reaktions- und Abscheidungszone, in der die Temperatur auf maximal $200 \text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt ist und die den elektrisch leitfähigen Träger, nämlich ein Kohlenstoffvlies ($10 \times 35 \text{ mm}$) aufnimmt. Mit Stickstoff als Trägergas kann der Wasserstoffkatalysator kontinuierlich mit einer Rate von 5 bis 6 nm/min auf dem Kohlenstoffvlies abgeschieden werden.

[0022] In der Reaktionszone oligomerisieren Dopamin und seine in situ oxidierten Derivate unter gleichzeitiger p-Dotierung zu dem entsprechenden synthetischen Elektrokatalysator in einer vereinigten quasi einstufigen Reaktion. Für eine optimale elektrokatalytische Leistung ist ein Wachstum der Katalysatorschicht von 150 bis 200 nm auf dem Kohlenstoffvlies anzustreben. Dies entspricht $1,5 \text{ mg Katalysator pro cm}^2$ Kohlenstoffvlies.

[0023] Die Reaktion wird durch Abschalten der Heizung in den Verdampfungszonen gestoppt. Es konnten keine nachteiligen Effekte durch die Freisetzung von Chlorwasserstoff bei der Verdampfung des Dopaminhydrochlorids festgestellt werden.

Patentansprüche

1. Elektrode zur elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklungsreaktion mit einem elektrisch leitenden Träger auf Kohlenstoffbasis und einem auf den Träger aufgebracht, organischen Wasserstoffkatalysator, **dadurch gekennzeichnet**, dass der organische Wasserstoffkatalysator eine elektrisch leitfähige, p-dotierte, oligomere Matrix aus kovalent gebundenen Molekülen aus Dopamin und/oder seinen Derivaten bildet.
2. Verfahren zum Herstellen einer Elektrode zur elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklungsreaktion, wobei ein Wasserstoffkatalysator auf einem elektrisch leitenden Träger auf Kohlenstoffbasis aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass Dopamin und/oder wenigstens eines seiner Derivate aus der Dampfphase unter Anwesenheit eines Oxidationsmittels im Vakuum auf den elektrisch leitenden Träger bei einer Reaktionstemperatur von höchstens 200 °C abgeschieden wird.

Hierzu 2 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

