

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

24. August 2017 (24.08.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/140709 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

H01L 31/0352 (2006.01) B82Y 40/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/053360

(22) Internationales Anmeldedatum:

15. Februar 2017 (15.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2016 102 594.1

15. Februar 2016 (15.02.2016)

DE

(71) Anmelder: ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

FREIBURG [DE/DE]; Friedrichstr. 39, 79098 Freiburg (DE).

(72) Erfinder: KLINGELE, Matthias; Lerchenstraße 12, 79104 Freiburg (DE). PHAM, Van, Chuyen;

Emmendinger Str. 16, 79106 Freiburg (DE). THIELE, Simon; Vordere Poche 2b, 79104 Freiburg (DE).

(74) Anwalt: GESKES, Christoph; Geskes Patent- und Rechtsanwälte, Gustav-Heinemann-Ufer 74b, 50968 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— Erfindenerklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DOPED GRAPHENE OXIDE AND/OR GRAPHENE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DOTIERTEM GRAPHENOXID UND/ODER GRAPHEN

(57) Abstract: To solve the problem of providing an alternative material to platinum catalyst materials, a process is proposed for producing doped graphene oxide and/or graphene, comprising the steps of – providing at least one fluorine-containing compound A; – providing at least one nitrogen-containing compound B; – providing at least one graphene oxide and/or graphene as compound C; – heating compounds A to C to a temperature within a range from about 200°C to about 1800°C.

(57) Zusammenfassung: Zur Lösung der Aufgabe, ein zu Platinkatalysatormaterialien alternatives Material zur Verfügung zu stellen, wird ein Verfahren zur Herstellung von dotiertem Graphenoxid und/oder Graphen vorgeschlagen, umfassend die Schritte - Zurverfügungstellung mindestens einer Fluor-haltigen Verbindung A; - Zurverfügungstellung mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung B; - Zurverfügungstellung von mindestens einem Graphenoxid und/oder Graphen als Verbindung C; - Erhitzung der Verbindungen A bis C auf eine Temperatur in einem Bereich von etwa 200°C bis etwa 1.800°C.



WO 2017/140709 A1

Verfahren zur Herstellung von dotiertem Graphenoxid und/oder Graphen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von dotiertem Graphenoxid und/oder Graphen, Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Gra-
phen, eine Kathodenkatalysatorschicht für eine Brennstoffzelle, hergestellt gemäß dem er-
findungsgemäßen Verfahren, als auch eine Brennstoffzelle umfassend die erfindungsgemä-
ße Kathodenkatalysatorschicht und/oder das erfindungsgemäße Fluor-, Stickstoff- und
Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Graphen.

Es besteht ein Bedarf insbesondere in der Automobiltechnik am Einsatz emissionsfreier Ener-
gieumwandler. Insbesondere bei niedriger Temperatur arbeitende Brennstoffzellen, sogenannte
PEFCs (low temperature proton exchange fuel cells) werden als eine vielversprechende
Technologie angesehen. Diese wandeln chemische Energie in elektrische Energie durch Oxi-
dation von Wasserstoff und Reduktion von Sauerstoff um, wobei Wasser das einzige Emis-
sionsprodukt ist. Hierbei werden Katalysatoren eingesetzt. Üblicherweise werden als Katalysa-
tormaterialien Platin oder Kohlenstoff-geträgerte Platinpartikel eingesetzt. Platin enthaltende
Katalysatoren weisen jedoch etliche Nachteile auf, wie beispielsweise die auftretende Vergif-
tung in Gegenwart von Kohlenmonoxid oder aber deren mechanische und chemische In-
stabilität. Auch sind die Kosten derselben hoch. Daher besteht ein Bedarf, platinfreie Kataly-
satoren für die Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie zu schaffen.

Als Ersatz für Platin werden Kohlenstoffmaterialien wie beispielsweise Kohlenstoff-
Nanotubes oder aber auch Graphen angesehen. Graphen ist ein zweidimensionaler Werk-
stoff, der eine einlagige Form des Graphits darstellt. US 2013/0309475 A1 beschreibt den
Einsatz von Graphen als transparente leitfähige Beschichtung für optische Bauteile, wobei
das Graphen beispielsweise durch eine Plasmabehandlung in der Leitfähigkeit verbessert
werden kann.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, insbesondere für Brennstoffzellen, ein alternati-
ves Katalysatormaterial auf Kohlenstoffbasis zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von dotiertem Graphenoxid und/oder Graphen, umfassend die Schritte

- 5 - Zurverfügungstellung mindestens einer Fluor-haltigen Verbindung A;
 - Zurverfügungstellung mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung B;
 - Zurverfügungstellung von mindestens einem Graphenoxid und/oder Graphen als
 Verbindung C;
 - Erhitzung der Verbindungen A bis C auf eine Temperatur in einem Bereich von etwa
10 200°C bis etwa 1.800°C.

Graphenoxid entspricht in seiner Struktur in etwa derjenigen des Graphens, wobei jedoch einige Kohlenstoffatome durch Sauerstoffatome ersetzt sind. Graphenoxid kann beispielsweise durch Zerfall von Graphitoxid (Graphitsäure) in basischen Lösungen erhalten werden.

- 15 Erfolgt eine vollständige Dotierung von Graphenoxid als Verbindung C durch die Fluor-haltige Verbindung A und die Stickstoff-haltige Verbindung B, so wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Fluor- und Stickstoff-dotiertes Graphen erhalten, erfolgt keine vollständige Ersetzung des Sauerstoffes, wird ein Fluor- und Stickstoff-haltiges Graphenoxid erhalten. Das Verfahren gemäß der Erfindung stellt damit eine Co-Dotierung zur Verfügung.

- 20 Alternativ ist erfindungsgemäß vorgesehen, nur mindestens eine Fluor-haltige Verbindung A und die mindestens eine Verbindung C oder nur mindestens eine Stickstoff-haltige Verbindung B und die mindestens eine Verbindung C einzusetzen. Alle nachfolgenden Ausführungen gelten dabei auch für Monodotierungen durch das Verfahren mit Stickstoff oder Fluor.

- 25 Der Vorteil einer Dotierung von Graphenoxid und/oder Graphen, wobei im Sinne der vorliegenden Erfindung auch Mischungen von (unterschiedlichem) Graphenoxid und Graphen eingesetzt werden können, führt zu katalytisch aktiven Verbindungen, da eine Fluor-Dotierung durch die hohe Elektronegativität des Fluors in dem Kohlenstoffverbund des Graphenoxids und/oder Graphens eine Ladungspolarisation an den Dotierungsstellen hervor-
30 ruft, welche katalytisch für beispielsweise eine Sauerstoffreduktionsreaktion in Brennstoffzel-

len wirkt. Zudem werden durch die Dotierung mit Fluor im Graphenoxid und/oder Graphen Defekte in der Gitterstruktur derselben erzeugt, so dass Atome in Defektnähe im Kohlenstoffverbund freie Elektronen aufweisen können. Eine Dotierung mit Stickstoff führt ebenfalls zu einer Ladungspolarisation und Zurverfügungstellung von freien Elektronen, wobei Stickstoff aufgrund seiner Fähigkeit, Bindungen zu drei benachbarten Atomen auszubilden, Kohlenstoff an entsprechenden Stellen in den Kohlenstoffverbindungen von Graphenoxid und/oder Graphen ersetzen kann, jedoch zusätzlich freie Elektronen zur Verfügung stellt. Das durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellte dotierte Graphenoxid und/oder Graphen weist aufgrund seiner Co-Dotierung mit Fluor und Stickstoff einerseits sehr gute katalytische Eigenschaften auf, andererseits auch eine Festigkeit, die diejenige aus dem Stand der Technik bekannter Katalysatoren auf Platinbasis übertrifft. Zudem ist das erfindungsgemäße Verfahren ausgesprochen kostengünstig durchzuführen. Der Schritt der Erhitzung der Verbindungen A bis C erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 400°C bis etwa 1.500°C, weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 470°C bis etwa 1400°C, und noch weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 550°C bis etwa 1.300°C. Besonders bevorzugt ist ein Temperaturbereich von etwa 470°C bis etwa 900°C für den Schritt der Erhitzung der Verbindungen A bis C. Vorzugsweise zersetzen sich in dem bevorzugten Temperaturbereich die Verbindungen A und B vollständig, so dass die Wahl des Temperaturbereiches auch abhängig ist von den Eigenschaften der Verbindungen A und B. Die Verbindungen A und B können fest, flüssig oder gasförmig sein. Bevorzugt werden aus den Verbindungen A bis C Mischungen vor dem Erhitzungsschritt hergestellt und erst anschließend eine Erhitzung vorgenommen. Alternativ ist es beispielsweise auch möglich, die Verbindung A und/oder B gasförmig im Schritt der Erhitzung einem Reaktionsgefäß, in welchem Graphenoxid und/oder Graphen vorgelegt sind, zuzuführen.

Soweit in der vorliegenden Erfindung der Begriff "etwa" im Zusammenhang mit Werten oder Wertbereichen verwendet wird, ist hierunter dasjenige zu verstehen, was der Fachmann in dem gegebenen Zusammenhang als fachmännisch üblich ansehen wird. Insbesondere sind Abweichungen der angegebenen Werte von +/- 10 %, bevorzugt +/- 5 %, weiter bevorzugt +/- 2 %, von dem Begriff "etwa" umfasst.

Besonders bevorzugt wird aus den Verbindungen A bis C eine Lösung hergestellt, die in Form einer Dispersion vorliegen kann. Dabei wird insbesondere die Verbindung C in einer Dispersion zur Verfügung gestellt. Dies kann auch insbesondere bei Verbindung A der Fall
5 sein. Soweit Graphenoxid und/oder Graphen als Verbindung C zur Verfügung gestellt ist, kann diese beispielsweise in Wasser oder einem Alkohol dispergiert vorliegen, bevorzugt in Mischungen von Wasser und mindestens einem Alkohol. Besonders bevorzugt ist eine Dispersion in einem Lösemittelgemisch, umfassend Wasser und mindestens einen Alkohol, weiter bevorzugt ein Lösemittelgemisch umfassend Wasser und Methanol, noch weiter bevorzugt ein Lösemittelgemisch umfassend Wasser, Methanol und Isopropanol. Neben den Verbindungen A bis C werden im erfindungsgemäßen Verfahren damit insbesondere Lösemit-
10 tel, insbesondere die vorstehend genannten, eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, dass noch weitere Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise solche, welche zu einer weitergehenden Dotierung führen. Diese können insbesondere Schwefelverbindungen sein wie
15 Phosphor-haltige Sulfide oder ähnliches.

Die mindestens eine Fluor-haltige Verbindung A ist beispielweise ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Fluorgas, Ammoniumfluorid und/oder Fluor-haltige Polymere. Besonders bevorzugt ist die mindestens eine Fluor-haltige Verbindung A ausgewählt aus einer
20 Gruppe umfassend mindestens ein Polymer, weiter bevorzugt ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Polytetrafluorethylene, noch weiter bevorzugt aus einer Gruppe umfassend sulfonierte Polytetrafluorethylene. Die mindestens eine Fluor-haltige Verbindung A ist bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von etwa 2 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge von etwa 3 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt-
25 menge der zur Erhitzung eingesetzten Menge, von einer Mischung der Verbindungen A bis C beziehungsweise A und C umfasst, die nachfolgend erfindungsgemäß erhitzt wird. Insbesondere insoweit als das als mindestens eine Fluor-haltige Verbindung A mindestens ein Polymer ausgewählt ist, liegt dieses in einer Dispersion vor, insbesondere in einer wässrigen Dispersion. Als Lösemittel werden in der Dispersion bevorzugt Wasser und mindestens ein
30 Alkohol, beispielsweise Isopropanol, Methanol oder Ethanol oder Mischungen derselben

eingesetzt. Das besonders bevorzugte sulfonierte Polytetrafluorethylen wird durch Addition von Sulfonsäuregruppen an Polytetrafluorethylen erhalten. Es ist ein Ionomer. Besonders bevorzugt wird als mindestens eine Fluor-haltige Verbindung A ein Polymer eingesetzt, welches sich in einem Temperaturbereich von etwa 200°C bis etwa 800°C, weiter bevorzugt in einem Temperaturbereich von etwa 300°C bis etwa 600°C, noch weiter bevorzugt in einem Temperaturbereich von etwa 470°C bis etwa 600°C, vollständig zersetzt.

Als mindestens eine Stickstoff-haltige Verbindung B wird vorteilhafterweise eine solche ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Hydrazin, Melamin, Harnstoff, Diphenylamin, Anilin und/oder Dimethylformamid. Besonders bevorzugt wird als Verbindung B, soweit eine Co-Dotierung gewünscht ist und nicht nur eine alternative Monodotierung mit Stickstoff, eine solche ausgewählt, welche in der Lage ist, mit der mindestens einen Fluor-haltigen Verbindung A, ausgewählt aus einer Gruppe sulfonierter Polytetrafluorethylene, ein Salz oder eine salzartige Verbindung zu bilden. Besonders bevorzugt ist als Verbindung B Dimethylformamid ausgewählt. Diese bildet nach Trocknung mit mindestens einem sulfonierten Polytetrafluorethylen eine salzartige Verbindung. Dies ist insbesondere vorteilhaft für die Herstellung von Kathodenkatalysatorschichten für Brennstoffzellen und damit für die Herstellung von Brennstoffzellen an sich. Besonders bevorzugt ist als mindestens eine Stickstoff-haltige Verbindung B eine solche ausgewählt, die bei Raumtemperatur (20°C) in flüssigem Zustand vorliegt. Die mindestens eine Stickstoff-haltige Verbindung B ist bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von etwa 5 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von etwa 10 Gew.-% bis etwa 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zur Erhitzung eingesetzten Menge, von einer Mischung umfasst, welche vor Erhitzung aus den Verbindungen A bis C beziehungsweise B und C hergestellt wird.

Bevorzugt wird als mindestens ein Graphenoxid und/oder Graphen als Verbindung C ein solches ausgewählt aus einer Gruppe umfassend undotiertes und/oder dotiertes Graphenoxid oder Graphen, weiter bevorzugt ein solches ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Schwefel-dotiertes Graphen, noch weiter bevorzugt ein reduziertes Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder reduziertes Schwefel-

dotiertes Graphen. Besonders bevorzugt ist die mindestens eine Verbindung C ein (insbesondere reduziertes) Schwefel-dotiertes Graphenoxid. Der Einsatz von Schwefel-dotiertem Graphenoxid und damit die Herstellung von Fluor- und/oder Stickstoff- und Schwefel-dotiertem Graphenoxid und/oder Graphen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil durch den Einbau von Schwefel in den Kohlenstoffverbund des Graphenoxids und/oder Graphens zusätzlich freie Elektronen in diesem eingebaut werden. Hierdurch verstärken sich die katalytischen Eigenschaften und letztendlich auch die Leistungsdaten einer Kathodenkatalysatorschicht bzw. einer Brennstoffzelle, die eine solche Kathodenkatalysatorschicht umfasst. In verfahrenstechnischer Hinsicht ist der Einsatz von mindestens einem Schwefel-dotierten Graphenoxid und/oder Schwefel-dotiertem Graphen auch deshalb vorteilhaft, weil dieses in einer Dispersion eingesetzt werden kann, welche identisch oder ähnlich zu einer solchen ist, welche für die mindestens eine Fluor-haltige Verbindung A, insbesondere dann, wenn diese mindestens ein Polymer ist, eingesetzt ist. Zudem lassen sich hierdurch auch Reaktionen der ansonsten für eine Dotierung mit Schwefel notwendigerweise einsetzbaren Substanzen mit der mindestens einen Verbindung A beziehungsweise B vermeiden. Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Schwefel-dotiertes Graphen können beispielsweise aus Graphenoxid beziehungsweise Graphen durch Umsetzung mit Phosphorpentasulfid (P_4S_{10}) unter Rückfluss erzeugt werden. Das solchermaßen erhaltene Schwefel-dotierte Graphenoxid und/oder Schwefel-dotierte Graphen weist vorzugsweise auch Thiolgruppen auf, welche die Herstellung einer Dispersion in geeigneten Lösemitteln erleichtern. Geeignete Lösemittel sind dabei insbesondere solche der Verbindung B, und besonders bevorzugt Dimethylformamid als polares Lösemittel. Das mindestens eine Graphenoxid und/oder Graphen als Verbindung C wird vorteilhafterweise in einer Menge in einem Bereich von etwa 1,5 Gew.-% bis etwa 60 Gew.-%, weiter bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von etwa 2 Gew.-% bis etwa 50 Gew.-% und noch weiter bevorzugt in einer Menge in einem Bereich von etwa 3 Gew.-% bis etwa 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zur Erhitzung eingesetzten Menge, eingesetzt.

Wird aus der mindestens einen Fluor-haltigen Verbindung A und/oder der mindestens einen Stickstoff-haltigen Verbindung B und der mindestens ein Graphenoxid und/oder Graphen

umfassenden Verbindung C vor dem Erhitzungsschritt gemäß den erfindungsgemäßen Verfahren eine Mischung hergestellt, erfolgt dieses Mischung bevorzugt in Form einer Lösung, weiter bevorzugt in Form einer Dispersion. Eine solche Dispersion wird insbesondere hergestellt unter Einsatz von Ultraschall, um eine möglichst homogene Dispersion zu erhalten. In

5 einer besonderes bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine solche Lösung in Form einer Dispersion hergestellt aus (insbesondere reduziertem) Schwefel-dotiertem Graphenoxid und/oder Schwefel-dotiertem Graphen in einer Lösung mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung B, bevorzugt Dimethylformamid, und/oder mindestens einer Fluor-haltigen Verbindung A, insbesondere in Form eines Polymeren, ins-

10 besondere in Form eines sulfonierten Polytetrafluorethylens. Eine entsprechende Mischung der Verbindung A bis C beziehungsweise A und C beziehungsweise B und C wird bevorzugt in einem Lösemittel, weiter bevorzugt in einem Lösemittelgemisch, insbesondere einem wässrigen Lösemittelgemisch, insbesondere einem solchen umfassend neben Wasser mindestens ein Alkohol, weiter bevorzugt umfassend Wasser und Methanol sowie gegebenen-

15 falls einen weiteren Alkohol, dispergiert, besonders bevorzugt durch Einsatz von Ultraschall.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt bei Herstellung einer Lösung/Dispersion aus den Verbindungen A bis C beziehungsweise A und C beziehungsweise B und C vor dem Erhitzungsschritt eine Verdampfung der einge-

20 setzten Lösemittel, d. h. insbesondere von Wasser und/oder Alkoholen, wobei dann weiter bevorzugt bei Ersatz der Verbindungen A bis C ein Salz oder eine salzartige Verbindung gebildet aus der mindestens einen Fluor-haltigen Verbindung A und der mindestens einen Stickstoff-haltigen Verbindung B vorliegt, insbesondere ein Salz gebildet aus einem sulfonierten Polytetrafluorethylen mit einem Stickstoff-haltigen Lösemittel, bevorzugt einem

25 Stickstoff-haltigen polaren Lösemittel, insbesondere Dimethylformamid.

Der Erhitzungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorteilhafterweise in einer Schutzatmosphäre, bevorzugt in einer Stickstoffatmosphäre, durchgeführt. Die Dauer des Erhitzungsschritts liegt bevorzugt in einem Bereich von etwa 10 Minuten bis zu 12 Stunden,

30 weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 10 Minuten bis 300 Minuten, noch weiter be-

vorzugt in einem Bereich von etwa 20 Minuten bis etwa 120 Minuten . Im Erhitzungsschritt werden im Prinzip die Verbindungen A bis C beziehungsweise A und C beziehungsweise B und C verschmolzen, wobei bevorzugt die Verbindung A und die Erfindung B sich zersetzen und die hierdurch gebildeten Fluorradikale bzw. Stickstoffradikale für eine Fluor- bzw. Stick-

5 stoff-Dotierung des mindestens einen Graphenoxid und/oder Graphen als Verbindung C herbeiführen. Ist als Verbindung C bevorzugt ein (insbesondere reduziertes) Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Schwefel-dotiertes Graphen eingesetzt, so wird dieses durch die Erhitzung, insbesondere in den angegebenen, weiter bevorzugt in den bevorzugt angegebenen Temperaturbereichen, nicht zersetzt, sondern vielmehr zusätzlich mit Stick-

10 stoff und/oder Fluor dotiert.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann insbesondere ein mit Fluor und Stickstoff co-dotiertes Graphenoxid und/oder Graphen in Pulverform erhalten werden. Es kann jedoch auch vorgesehen sein, vor dem Erhitzungsschritt beispielsweise eine Lösung bzw. Dispersi-

15 on der mindestens einen Fluor-haltigen Verbindung A und/oder der mindestens einen Stickstoff-haltigen Verbindung B und des mindestens einen Graphenoxids und/oder Graphens als Verbindung C auf ein Trägermaterial aufzubringen. Die Aufbringung erfolgt dabei vorzugsweise durch Sprühen (Spray Coating). Alternativ kann jedoch beispielsweise das Trägermaterial mit der Lösung bzw. Dispersion der Verbindung A bis C beziehungsweise A und

20 C beziehungsweise B und C beschichtet werden durch andere Methoden wie Inkjet-Druck, Siebdruck, Casten oder Decal-Transfer. Besonders bevorzugt wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren als Trägermaterial eine Gasdiffusionsschicht ausgewählt. Dann kann so gleich mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ein Bauteil erhalten werden, wie dieses unmittelbar in Brennstoffzellen eingesetzt werden kann. Hierdurch ist erfindungsgemäß

25 insbesondere die Herstellung einer Kathodenkatalysatorschicht mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich, die in einer Brennstoffzelle eingesetzt werden kann.

Nach dem Erhitzungsschritt kann von dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Abkühlungsschritt umfasst sein, bei welchem das erhaltene dotierte Graphenoxid und/oder Graphen auf

30 eine Temperatur in einem Bereich zwischen etwa 0°C und etwa 100°C, weiter bevorzugt

auf eine Temperatur in einem Bereich von etwa 8°C bis etwa 30°C, abgekühlt wird. Bevorzugt wird nach Erhitzung eine Imprägnierung des erhaltenen dotierten Graphenoxids und/oder Graphens vorgenommen. Die Imprägnierung erfolgt bevorzugt mit einer Lösung mindestens eines ionenleitenden Polymeres, weiter bevorzugt mindestens einer Verbindung A oder eines sulfonierten Kohlenwasserstoffs. Die Imprägnierung kann sowohl in Hinblick auf pulverförmiges dotiertes Graphenoxid und/oder Graphen erfolgen, erfolgt bevorzugt jedoch dann, wenn mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenes dotiertes Graphenoxid und/oder Graphen auf einem Trägermaterial wie vorstehend beschrieben aufgebracht wurde. Vorzugsweise wird die Imprägnierung mit einer hochverdünnten Dispersion mindestens eines Polymers als Verbindung A, bevorzugt mindestens eines sulfonierten Polytetrafluorethylens, vorgenommen. Die Imprägnierung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur in einem Bereich von etwa 5°C bis etwa 100°C, weiter bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen etwa 10°C und etwa 40°C. Die Dispersion des mindestens einen Polymeren als Verbindung A für den Imprägnierungsschritt ist vorzugsweise eine wässrige Dispersion, wobei diese neben Wasser auch mindestens einen Alkohol umfassen kann. Bevorzugt werden als Lösemittel in der Dispersion Wasser und mindestens ein Alkohol, ausgewählt aus einer Gruppe umfassend Ethanol, Methanol und/oder Isopropanol, eingesetzt. Besonders bevorzugt können neben Wasser mindestens zwei Alkohole eingesetzt werden. Die Imprägnierung dient insbesondere bei Herstellung des dotierten Graphenoxids und/oder Graphens mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens der Verbesserung der Ionenleitung zwischen dem auf der Gasdiffusionsschicht als Trägermaterial aufgetragenen dotierten Graphenoxid und/oder Graphen mit einer Polyelektrolytmembran bei Einsatz in einer Brennstoffzelle.

In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann beispielsweise vorgesehen sein, dass das mindestens eine Graphenoxid und/oder Graphen als Verbindung C zur Verfügung gestellt wird nach Aufbringung desselben auf einem Trägermaterial, insbesondere einer Gasdiffusionsschicht. Die Aufbringung kann dabei durch die vorstehend beschriebenen Beschichtungsverfahren, beispielsweise durch Spray Coating, Siebdruck etc. erfolgen. Nachfolgend kann dann das solchermaßen mit dem mindestens einen Graphenoxid und/oder Graphen als Verbindung C versehene Trägermaterial mit mindestens einer Fluor-haltigen

Verbindung A und/oder mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung B in Kontakt gebracht werden. Bevorzugt wird eine Lösung mindestens einer Fluor-haltigen Verbindung A und mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung B, beispielsweise eine Dispersion mindestens eines Polymeren, bevorzugt mindestens eines sulfonierten Polytetrafluorethylens als Verbindung A, in einem Stickstoff-haltigen Lösemittel, bevorzugt in einem polaren Lösemittel, besonders bevorzugt Dimethylformamid, eingesetzt. Als Verbindung B können auch die vorstehend im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erwähnten weiteren Stickstoff-haltigen polaren Lösemittel eingesetzt werden. Anschließend kann ein Verdampfungsschritt für die Lösemittel vorgesehen werden vor dem Erhitzungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens. Nach dem Erhitzungsschritt kann eine Imprägnierung und/oder ein Abkühlungsschritt wie vorstehend beschrieben erfolgen. Alternativ kann auch zuerst eine Fluor-haltige Verbindung oder eine Stickstoff-haltige Verbindung auf das bereits mit der Verbindung C versehene Trägermaterial aufgebracht werden und nachfolgend dann die Stickstoff-haltige Verbindung oder die Fluor-haltige Verbindung, je nachdem, welche der beiden zuerst aufgegeben wurde, um eine Dotierung mit Fluor und Stickstoff zu erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Graphen, erhalten durch das erfindungsgemäße Verfahren. Dabei wird bevorzugt als Verbindung C mindestens ein (insbesondere reduziertes) Schwefel-dotiertes Graphenoxid oder Graphen eingesetzt. Neben einer Dotierung mit Schwefel kann dieses Graphenoxid auch mit anderen Elementen dotiert sein. Durch das erfindungsgemäße Verfahren erfolgt eine Co-Dotierung mit Fluor und Stickstoff. Besonders vorteilhaft an einem mit Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierten Graphenoxid und/oder Graphen ist eine stark erhöhte katalytische Eigenschaft und Stabilität, letztere insbesondere verglichen mit üblichen platinbasierten Katalysatoren. Zudem weist das solchermaßen dotierte Graphenoxid und/oder Graphen keine Anfälligkeit für eine Kohlenmonoxidvergiftung auf, weshalb dieses Material besonders vorteilhaft in Brennstoffzellen bzw. deren Kathodenkatalysatorschichten eingesetzt werden kann, insbesondere in PEFCs. Das erfindungsgemäße (insbesondere reduzierte) Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierte Graphenoxid und/oder Graphen ist selektiv für eine Sauerstoffreduktion, wie diese in Brennstoffzellen stattfindet. Es ist unsensibel für

Wasserstoff, der in eine Brennstoffzelle durch die Polyelektrolytmembran zur Kathode gelangen kann, der daher nicht oxidiert wird und nicht die Leistung mindert. Wie elektronenmikroskopische Untersuchungen mittels SEM ergeben haben, ist die dreidimensionale Struktur des erfindungsgemäßen Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierten Graphenoxids und/oder Graphens gekennzeichnet durch gefaltete und verknitterte Bereiche. Das Material bildet poröse Nanostrukturen aus. Dadurch werden anders als bei sonstigem Graphenoxid und/oder Graphen eine Neuordnung aufgrund derer zweidimensionaler, blattähnlicher Struktur vermieden und eine höhere spezifische Oberfläche auf Elektroden, auf welchen das eingesetzte Material als Katalysatormaterial dient, erhalten. Bevorzugt umfasst das erfindungsgemäße Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierte Graphenoxid und/oder Graphen zwischen etwa 0,5 % und etwa 20 %, weiter bevorzugt etwa 10 % Fluor in atomarer Konzentration im Kohlenstoffverbund Graphenoxid und/oder Graphen. Weiter bevorzugt umfasst das dotierte Graphenoxid und/oder Graphen weniger Schwefel im Vergleich zu Fluor oder Stickstoff. Das erfindungsgemäße (insbesondere reduzierte) Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierte Graphenoxid weist in einem FTIR-Spektrum zwei charakteristische Banden bei 1200 cm^{-1} für die C=S- und C-F-Bindung und bis 3435 cm^{-1} für die -NH_2 - und -NH- -Bindung auf. Die Bande bei 1200 cm^{-1} weist eine hohe Absorption aufgrund einer synergistischen Überlagerung von C-F- und C=S-Streckschwingungen auf. Aufgrund des Erhitzungsschrittes erfolgt eine Oxidation von im Ausgangsmaterial der Verbindung vorhandenen Sauerstoff, so dass im FTIR-Spektrum die C=O-Bande bei 1722 cm^{-1} reduziert und die C=C-Bande bei 1575 cm^{-1} erhöht ist im erfindungsgemäßen Produkt im Vergleich zur Ausgangsverbindung C, nämlich Schwefel-dotiertem, reduziertem Graphenoxid. Das erfindungsgemäße Produkt kann daher auch über die vorgenannten FTIR-Banden einzeln oder zusammen charakterisiert werden. FTIR-Spektren werden bevorzugt unter Stickstoff-Atmosphäre bei Umgebungsdruck aufgenommen.

Im XPS-Spektrum zeigen sich drei charakteristische Banden. Bei 686 eV tritt eine F1s-Bande, bei 400 eV eine N1s-Bande und bei 164 eV eine S 2P-Bande auf. Auch diese Banden, insbesondere auch in Kombination mit den vorgenannten FTIR-Banden, dienen der eindeutigen Charakterisierung des reduzierten Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertem Graphenoxids

als Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens. XPS-Spektren werden bevorzugt im Vakuum (insbesondere bis etwa 10^{-9} milibar) mit einer MgKa-Röntgenquelle (bevorzugt 300 W) und einem Winkel von etwa 45° aufgenommen.

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Kathodenkatalysatorschicht für eine Brennstoffzelle, hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren. Dabei wird gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein Trägermaterial zur Verfügung gestellt, auf welchem das mit Fluor und/oder Stickstoff und/oder Schwefel co-dotierte (insbesondere reduzierte) Graphenoxid und/oder Graphen aufgebracht ist. Besonders bevorzugt besteht die
- 10 Kathodenkatalysatorschicht aus einem Trägermaterial mit darauf aufgebrachtem (insbesondere reduziertem) Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertem Graphenoxid und/oder Graphen. Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Kathodenkatalysatorschicht erhältlich durch Aufbringung einer Lösung der Verbindungen A bis C beziehungsweise A und C beziehungsweise B und C vor dem Erhitzungsschritt auf einem Trägermaterial, insbesondere
- 15 einer Gasdiffusionsschicht. Alternativ ist es auch möglich, das mindestens eine Graphenoxid und/oder Graphen, bevorzugt mindestens ein (insbesondere reduziertes) Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Schwefel-dotiertes Graphen, zunächst auf einem Trägermaterial aufzubringen und nachfolgend dann eine Dotierung mit mindestens einer Fluor-haltigen Verbindung A und/oder mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung B, wie vorstehend be-
- 20 schrieben, durchzuführen. Besonders bevorzugt ist, wenn als Verbindung A ein Polymer, bevorzugt ein sulfoniertes Polytetrafluorethylen eingesetzt wird und als Verbindung B ein Stickstoff-haltiges polares Lösemittel, besonders bevorzugt Dimethylformamid. Aber auch die weiteren vorstehend im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren genannten alternativen Stickstoff-haltigen polaren Lösemittel, aber auch gegebenenfalls sonstige
- 25 Stickstoff-haltige polare Lösemittel können eingesetzt werden, bevorzugt solche, die in der Lage sind, Salze mit Polymeren, insbesondere Ionomeren, wie beispielsweise sulfonierten Polytetrafluorethylenen, zu bilden.

- Besonders bevorzugt wird die Kathodenkatalysatorschicht dem Imprägnierungsschritt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren unterzogen. Besonders bevorzugt weist die Katho-
- 30

denkatalysatorschicht eine Beladung mit dem co-dotierten Fluor- und Stickstoff-haltigen Graphenoxid und/ oder Graphen, bevorzugt Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotieren Graphenoxid und/oder Graphen, in einer Menge in einem Bereich von etwa $0,05 \text{ mg/cm}^2$ bis etwa 15 mg/cm^2 , weiter bevorzugt bis etwa 3 mg/cm^2 auf. Generell entstehen durch die

5 Zersetzung des mindestens einen Polymeren als Verbindung A, insbesondere bei Zersetzung mindestens eines sulfonierten Polytetrafluorethylens, Poren in einer Schicht des mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierten Graphenoxids und/oder Graphens, beispielsweise bei Auftragung auf einem Trägermaterial, besonders bevorzugt einer Gasdiffusionsschicht. Gerade bei der erfindungsgemäßen Kathodenkatalysatorschicht wird durch diese Porenbildung, hervorgerufen durch den Erhitzungsschritt, die Sauerstoffpermeabilität erhöht, was insbesondere bei Einsatz der erfindungsgemäßen Kathodenkatalysatorschicht in Brennstoffzellen vorteilhaft ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin eine Brennstoffzelle umfassend eine erfindungsgemäße Kathodenkatalysatorschicht beziehungsweise das mindestens eine erfindungsgemäße (insbesondere reduzierte) Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierte Graphenoxid und/oder Graphen. Die Brennstoffzelle kann beispielsweise als Anode eine Platin-Kohlenstoffverbindung in einer Menge von etwa $0,2 \text{ mg/cm}^2$ auf einer Gasdiffusionsschicht als Trägermaterial umfassen. Möglich sind jedoch auch jegliche anderen Anodenmaterialien und insbesondere ist auch die Menge des eingesetzten Platin bzw. der eingesetzten Platin-Kohlenstoffverbindung, beispielsweise einer Mischung aus Platin in Form von Nanopartikeln mit Ruß, variabel und kann besonders bevorzugt in Mengenbereichen liegen, die in etwa denjenigen entsprechen, welche vorstehend für das mit Fluor- und/oder Stickstoff- und/oder Schwefel-dotierte Graphenoxid und/oder Graphen angegeben sind. In der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle kann beispielsweise zwischen der Anodenkatalysatorschicht und der erfindungsgemäßen Kathodenkatalysatorschicht eine Polyelektrolytmembran angeordnet sein, welche beispielsweise aus einem Polytetrafluorethylen, insbesondere einem sulfonierten Polytetrafluorethylen, besteht. Durch die Kombination von Fluor und Stickstoff im co-dotierten Graphenoxid und/oder Graphen wird eine hohe Ladungspolarisation in den Kohlenstoff/Fluor- und Kohlenstoff/Stickstoff-Verbindungen hervorgerufen, wodurch die

Absorption von Sauerstoffmolekülen insbesondere bei Betrieb der Brennstoffzelle verstärkt wird. Auch wird der Elektronentransfer verbessert, so dass letztendlich eine beschleunigte Dissoziation von Sauerstoff energetisch vorteilhaft erfolgt. Durch Stickstoff werden zusätzlich zwei und durch Stickstoff drei Valenzelektronen zur Verfügung gestellt. Durch eine Dotierung mit Schwefel werden Defekte im Kohlenstoffverbund des Graphenoxids und/oder des Graphens induziert. Hierdurch werden insbesondere nicht-gekoppelte Elektronenspins erzeugt. Diese können dann mit den Elektronen des Sauerstoffs reagieren, so dass die ungesättigten Valenzen des defekten Kohlenstoffverbundes wieder aufgefüllt werden. Die vorstehend beschriebenen Mechanismen führen beispielsweise bei Einsatz eines (insbesondere reduzierten) Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertem Graphenoxids und/oder Graphens, besonders bevorzugt eines reduzierten Fluor-, Kohlenstoff- und Schwefel-dotierten Graphenoxids, zu einer maximalen Leistungsdichte von etwa 75 mW/cm^2 bei 95°C in der Brennstoffzelle, wenn als Brenngase Wasserstoff und Sauerstoff mit einem Absolutdruck von 300 kPa und einer relativen Feuchte von 97 % eingesetzt werden. Bei einer Temperatur von 85°C beträgt die maximale Leistungsdichte 52 mW/cm^2 . Die gravimetrische Leistungsdichte bei Verwendung von reduziertem Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertem Graphenoxids als Katalysator in einer Brennstoffzelle liegt in einem Bereich von etwa 680 W/g bis etwa 780 W/g.

Die erfindungsgemäße Brennstoffzelle ebenso wie die erfindungsgemäße Kathodenkatalysatorschicht sind widerstandsfähig gegen in Brennstoffzellen ablaufende Abbaumechanismen, hervorgerufen beispielsweise durch Kohlenmonoxid. Im Unterschied zu bisher bekannten Leistungsdichten von lediglich einfach dotiertem Graphenoxid bzw. Graphen liegt die Leistungsdichte, erhältlich mit der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle bzw. Kathodenkatalysatorschicht, mehr als doppelt so hoch, bezogen auf die Menge des eingesetzten Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierten Graphenoxids. Der Hochfrequenzwiderstand (HFR), der in einem vereinfachten Modell im Wesentlichen die Ionenleitfähigkeit einer Membran und die Elektronenleitfähigkeit der Katalysatorschicht beschreibt, steigt in der erfindungsgemäßen Brennstoffzelle mit ansteigender Stromdichte von etwa $75 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ auf etwa $150 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$,

einem Wert, der im Bereich von Katalysatorschichten auf Grundlage von Platin/Kohlenstoff-Materialien, beispielweise Platin in Mischung mit Ruß, liegt.

Diese und weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der nachfolgenden

5 Beispiele und Fig. weiter erläutert. Es zeigen:

Fig. 1: eine Auftragung der Leistungsdichte und der Zellenspannung gegen die Stromdichte einer erfindungsgemäßen Brennstoffzelle;

10 Fig. 2: XPS-Spektren des nach dem Beispiel hergestellten reduzierten Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-codotiertem Graphenoxid mit drei Detailansichten (b) bis (d);

15 Fig. 3: FTIR-Spektrum des nach dem Beispiel hergestellten reduzierten Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-codotiertem Graphenoxids im Vergleich zum Ausgangsprodukt der Verbindung C, nämlich reduziertem Schwefel-dotiertem Graphenoxid.

20 Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestelltes Stickstoff-, Fluor-, Schwefel-dotiertes Graphenoxid wurde wie folgt erhalten:

Als Verbindung C wurde Schwefel-dotiertes Graphenoxid eingesetzt. Dieses wurde hergestellt durch Erhitzung von Graphenoxid unter Rückfluss mit Phosphorpentasulfid (P_4S_5), wobei Sauerstoff in Graphenoxid teilweise ersetzt wird durch Schwefel und zugleich eine Reduktion zu Schwefel-dotiertem Graphenoxid erfolgt. Das solchermaßen erhaltene reduzierte Schwefel-dotierte Graphenoxid enthält zudem auch Thiolgruppen, welche eine Löslichkeit desselben in einer Vielzahl von Lösemitteln ermöglicht und den weiteren Syntheseschritt vereinfacht. Die Herstellung von Schwefel-dotiertem Graphenoxid kann bevorzugt erfolgen wie offenbart in C.V. Pham, M. Eck, M. Krüger, Chemical Engineering Journal 2013, 231, 30 146.

Das solchermaßen erhaltene reduzierte Schwefel-dotierte Graphenoxid wurde in einer Menge von 200 mg mit 2 g Dimethylformamid als Lösemittel und 0,2 g Nafion D2020 als sulfoniertes Polytetrafluorethylen Polymer, welches eine Dispersion von etwa 20 bis 22 Gew.-% des Polymeren in einem Lösemittelgemisch aus Wasser, Isopropanol und Ethanol darstellt, erhältlich über DuPont Fluoroproducts, Wilmington, U.S.A., dispergiert unter Einsatz einer Lösemittelmischung aus drei Gewichtsanteilen Methanol, einem Gewichtsanteil Wasser und 0,1 Gewichtsanteil Isopropanol unter Einsatz von Ultraschall, bis eine homogene Dispersion erhalten wurde. Der Anteil der Lösemittelmischung in der Lösung/Dispersion betrug 47,6 Gew.-%, der Anteil der Verbindungen A bis C 52,4 Gew.-%. Anschließend wurden die Lösemittel verdampft, wobei eine salzartige Verbindung zwischen Dimethylformamid als Verbindung B und Nafion D2020 als Verbindung A sich bildete. Anschließend wurde die lösemittelfreie Mischung der Verbindungen A bis C für eine Stunde unter Stickstoffatmosphäre bei 600°C erhitzt. Dabei zersetzte sich das eingesetzte Fluor-haltige Polymer Nafion D2020 vollständig unter Bildung einer Gasmischung, so dass das erhaltene Fluor-, Schwefel- und Stickstoff-dotierte Graphenoxid keinerlei Reste des eingesetzten Polymeren als Verbindung A mehr aufwies. Das erhaltene Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotierte Graphenoxid wies eine atomare Konzentration von etwa 2 % an Fluor auf, die Menge an Schwefel war geringer als diejenige von Fluor und Stickstoff.

Das XPS-Spektrum gemäß der Fig. 2 (a) zeigt eine Mehrzahl charakteristischer Banden. Dabei zeigt Fig. 2 (b) im Detail die C-1s-Bande mit den von dieser überlagerten Banden, Fig. 2 (c) zeigt im Detail und starker Vergrößerung die relevante F 1s-Bande, und Fig. 2 (d) zeigt in starker Vergrößerung die ebenfalls relevante S 2p-Bande. Insbesondere die beiden in den Figuren 2 (c) und 2(d) gezeigten Banden charakterisieren das erfindungsgemäß wie oben hergestellte Produkt eindeutig. Die Schwefelbanden gemäß Fig. 2 (a) weisen eine geringe Intensität auf, da nach der Dotierung mit Fluor und Stickstoff der Schwefelgehalt im erhaltenden Produkt sich verringert hat und unter demjenigen von Fluor und Stickstoff liegt. Aus dem XPS-Spektrum gemäß Fig. 2 (a) kann eine Atomkonzentration von 2 % für Fluor im Graphenverbund abgeleitet werden. Die Bande bei 531 eV resultiert von Sauerstoff aus dem

eingesetzten Ausgangsmaterial, dem reduzierten, Schwefel-dotiertem Graphenoxid. Die XPS-Spektren wurden mit einem 5600-ci Spektrometer der Firma Physical Electronics Inc., USA, mit einer 300 W MgKa-Röntgenquelle bei einem Winkel von 45° und im Vakuum (etwa 10^{-9} milibar) aufgenommen.

5

Fig. 3 zeigt das FTIR-Spektrum des wie oben erhaltenen erfindungsgemäßen Produktes im Vergleich zum Ausgangsprodukt, nämlich reduziertem, Schwefel-dotiertem Graphenoxid hergestellt ebenfalls wie oben beschrieben. In beiden Spektren ist eine relevante Bande bei 1200 cm^{-1} zu erkennen, welche beim Ausgangsprodukt, dem reduzierten, Schwefel-dotiertem Graphenoxid, auf einer Streckschwingung der C=S-Gruppe beruht, im Spektrum des erfindungsgemäß hergestellten Produktes, nämlich des reduzierten Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-codotiertem Graphenoxids, ist die Absorption dieser Bande erheblich erhöht, was durch Streckschwingungen der C-F-Gruppe bedingt ist. Weiterhin ist charakteristisch dem FTIR-Spektrum eine Bande bei 3435 cm^{-1} zu entnehmen, die von -NH_2 - und -NH- Gruppen hervorgerufen ist. Kleinere Banden bei 600 cm^{-1} und 804 cm^{-1} basieren auf der C-F-Gruppe. Schließlich ist zu erkennen, dass eine Bande bei 1722 cm^{-1} , die der C=O-Gruppe zuzuordnen ist, im Verhältnis zu einer Bande bei 1575 cm^{-1} , die der C=C-Gruppe zuzuordnen ist, deutlich geringer ausfällt bei dem erfindungsgemäß hergestellten co-dotiertem Graphenoxid im Vergleich zu der Ausgangssubstanz, was sich durch eine Reduktion der Sauerstoffgruppen aufgrund des Erhitzungsschrittes erklären lässt, wodurch auch die katalytischen Eigenschaften des hergestellten erfindungsgemäßen Produktes beeinflusst werden. Die FTIR-Spektren wurden aufgenommen mit einem Excalibur FTS 3000-Spektrometer der Firma Bio-Rad Laboratories Ltd., Großbritannien, unter Stickstoff-Fluss-Atmosphäre und Umgebungsdruck.

25

Nachfolgend wird die Herstellung einer Kathodenkatalysatorschicht und einer Brennstoffzelle unter Einsatz von Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertem Graphenoxid beschrieben:

Zunächst wurde eine homogene Lösung von Schwefel-dotiertem Graphenoxid, Dimethylformamid und Nafion D2020 in Gewichtsanteilen wie vorstehend beschrieben hergestellt.

30

Diese homogenisierte Lösung wurde auf einer Gasdiffusionsschicht, beispielsweise einer Sigracet 25 BC der SGL Group mit einer Fläche von 5 cm^2 , durch Spray Coating aufgebracht. Die solchermaßen mit der homogenen Lösung/Dispersion der Verbindung A bis C versehene Gasdiffusionsschicht wurde anschließend unter identischen Bedingungen, wie vorstehend beschrieben, erhitzt, wobei auf Grundlage der Bestimmung der Gewichts-
5 Beladung der Gasdiffusionsschicht mit Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertem Graphenoxid von $0,1 \text{ mg/cm}^2$ festgestellt wurde. Nachfolgend erfolgte eine Imprägnierung der solchermaßen hergestellten Kathodenkatalysatorschicht durch Imprägnierung einer Dispersion von Nafion D2020 in einem Gewichtsanteil mit drei Gewichtsanteilen Isopropanol.

Die solchermaßen hergestellte Kathodenkatalysatorschicht wurde in einer Brennstoffzelle eingesetzt, welche als Anodenkatalysatorschicht eine Platin/Kohlenstoff (Platin-Nanopartikel mit Ruß) Katalysatorschicht mit einer Beladung von $0,2 \text{ mg Platin/cm}^2$ aufwies. Dabei wurde als Gasdiffusionsschicht ebenfalls Sigracet 25 BC verwendet. Zwischen der Anodenkatalysator-
15 torschicht und der erfindungsgemäßen Kathodenkatalysatorschicht wurde als Polyelektrolytmembran eine solche aus Nafion NR 211 der Firma DuPont eingesetzt. Die bei 95°C ermittelte Leistungsdichte von 75 mW/cm^2 ist der Fig. 1 zu entnehmen, wobei diese bestimmt wurde bei einem absoluten Druck von 300 kPa der Brenngase Wasserstoff und Sauerstoff und einer 97 %-igen relativen Feuchtigkeit. Der Gasfluss betrug $0,5 \text{ L/Minute}$. Die gravimetrische Leistungsdichte des eingesetzten und wie oben hergestellten dotierten Graphenoxids
20 betrug 750 W/g .

Mit der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren, Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Graphen, eine Kathodenkatalysatorschicht und eine Brennstoffzelle
25 zur Verfügung gestellt, welche eine Alternative zu PEFC's und den dort eingesetzten Platinmaterialien als Katalysatoren darstellen, die insbesondere im Betrieb einer Brennstoffzelle sich als stabil erweisen und kostengünstig herstellbar sind unter gleichzeitiger Zurverfügungstellung einer beachtlichen Leistungsdichte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von dotiertem Graphenoxid und/oder Graphen, umfassend die Schritte
 - 5 - Zurverfügungstellung mindestens einer Fluor-haltigen Verbindung A;
 - Zurverfügungstellung mindestens einer Stickstoff-haltigen Verbindung B;
 - Zurverfügungstellung von mindestens einem Graphenoxid und/oder Graphen als Verbindung C;
 - 10 - Erhitzung der Verbindungen A bis C auf eine Temperatur in einem Bereich von etwa 200°C bis etwa 1.800°C.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A ein Polymer ist.
- 15 3. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung A ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Polytetrafluorethylen.
- 20 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung B ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Hydrazin, Melamin, Harnstoff, Diphenylamin, Anilin und/oder Dimethylformamid.
- 25 5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung C ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend undotiertes und/oder dotiertes Graphenoxid oder Graphen.
- 30 6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das dotierte Graphenoxid ausgewählt ist aus einer Gruppe umfassend Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Schwefel-dotiertes Graphen.

7. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor Erhitzung eine Lösung der Verbindungen A bis C auf ein Trägermaterial aufgebracht wird.
- 5 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Trägermaterial eine Gasdiffusionsschicht ausgewählt wird.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach Erhitzung eine Imprägnierung mit einer Lösung mindestens eines ionenleitenden Polymers vorgenommen wird.
- 10 10. Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Graphen, erhalten durch das Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, wobei als Verbindung C mindestens ein Schwefel-dotiertes Graphenoxid eingesetzt ist.
- 15 11. Kathodenkatalysatorschicht für eine Brennstoffzelle, hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9.
- 20 12. Brennstoffzelle umfassend eine Kathodenkatalysatorschicht gemäß Anspruch 11 und/oder ein Fluor-, Stickstoff- und Schwefel-dotiertes Graphenoxid und/oder Graphen gemäß Anspruch 10.

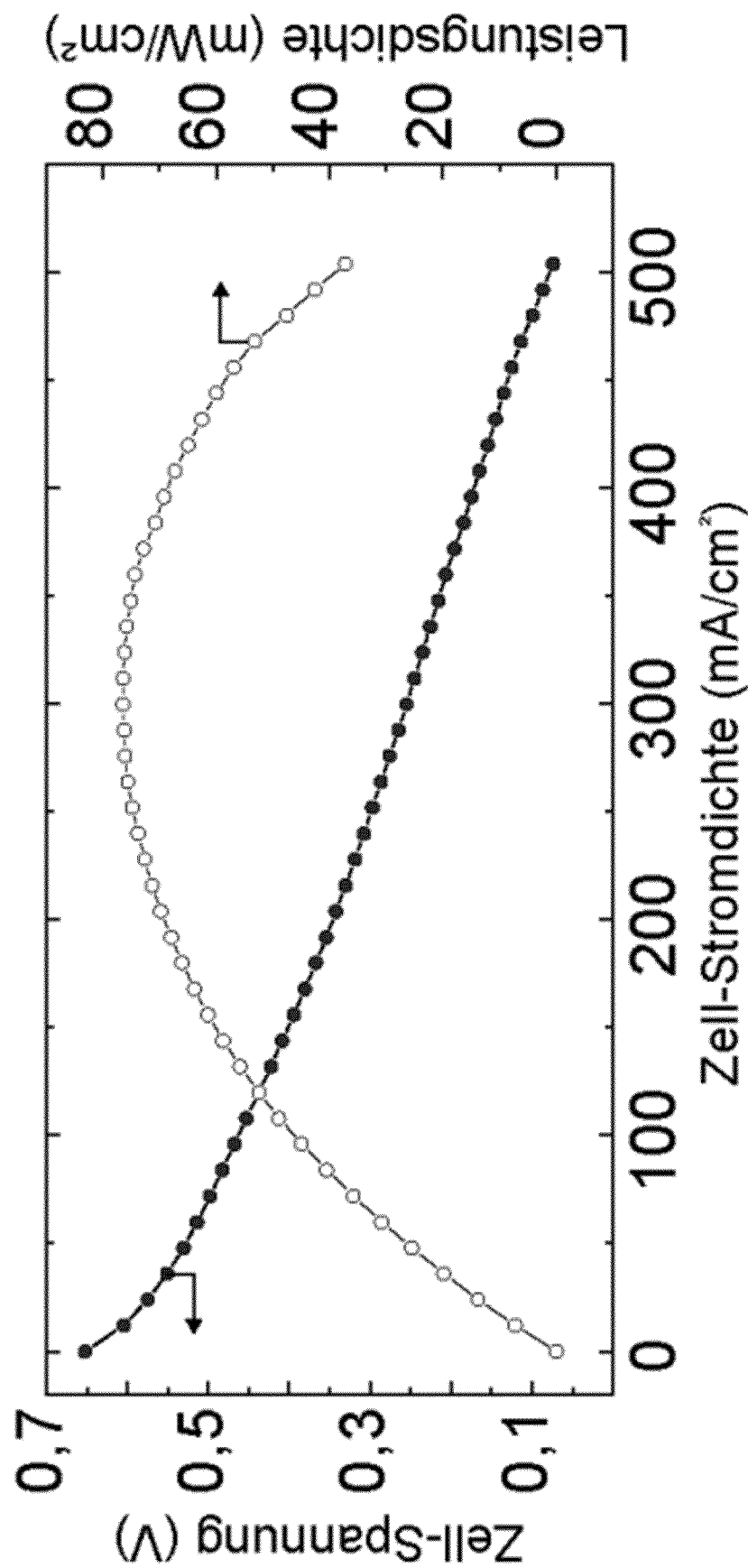


Fig. 1

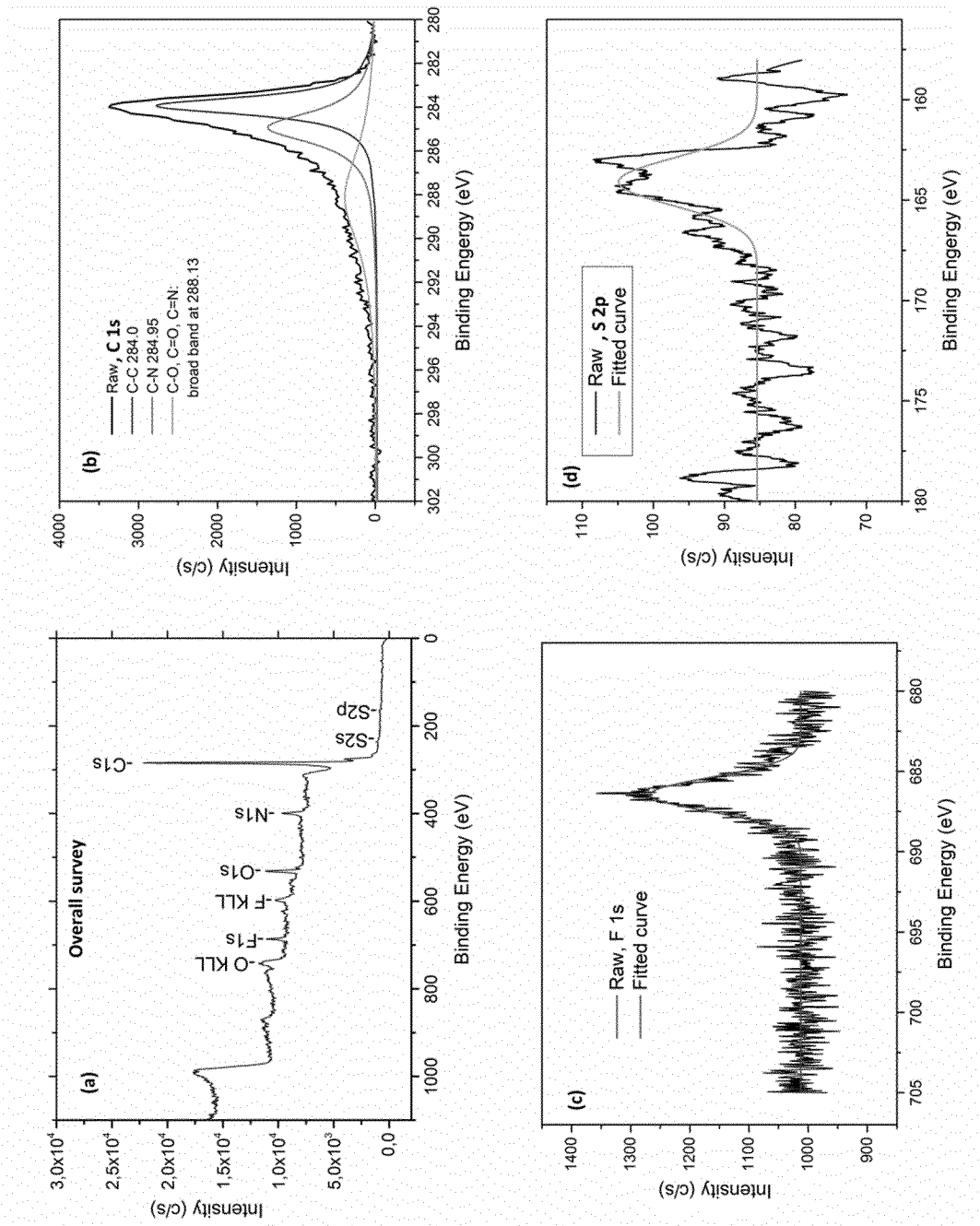


Fig. 2

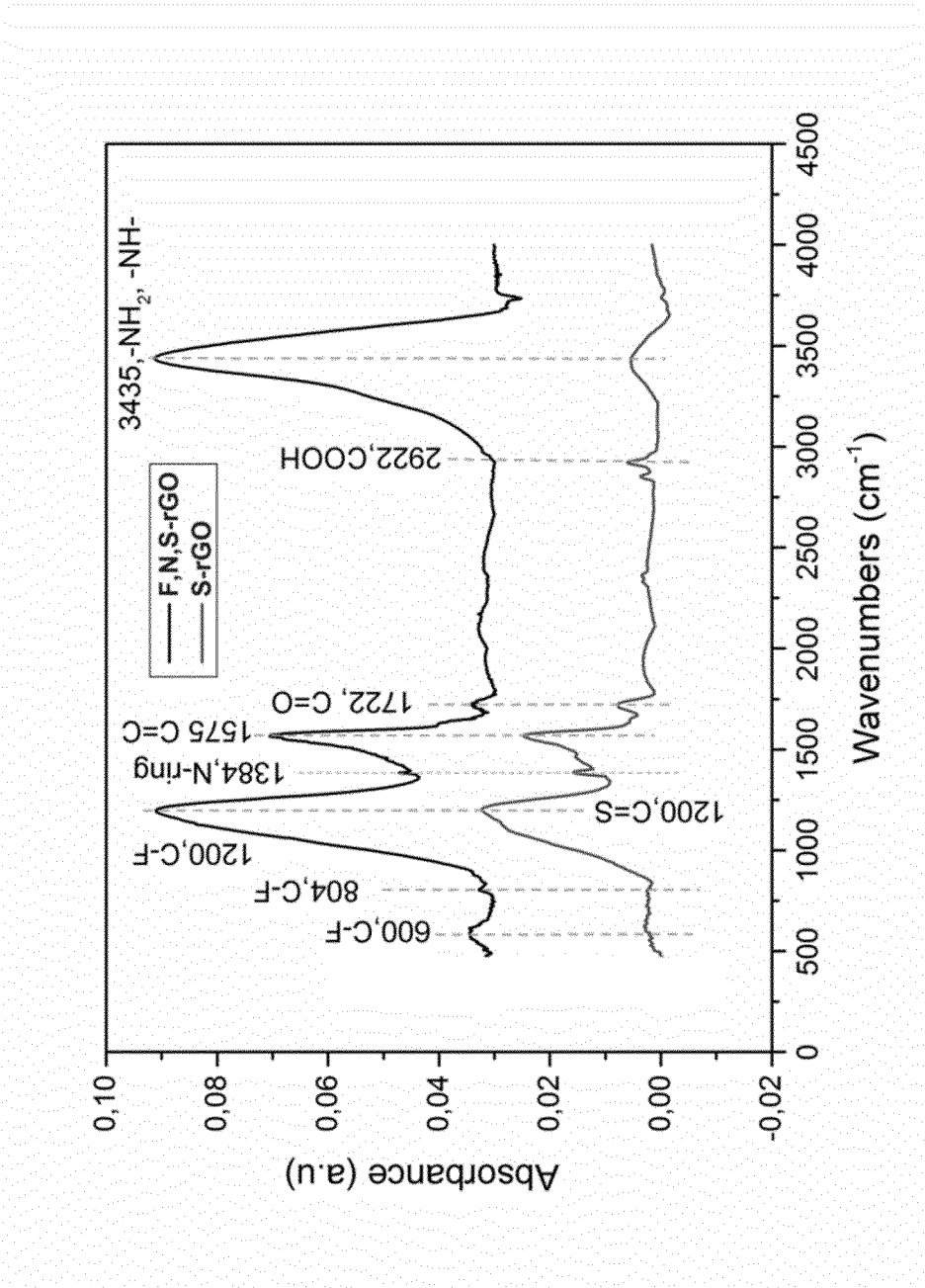


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L31/0352 B82Y30/00 B82Y40/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B H01L B82Y

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2011/030991 A1 (VEERASAMY VIJAYEN S [US]) 10 February 2011 (2011-02-10) paragraphs [0046] - [0054]; claims 1, 14, 16, 19 the whole document	1-12
A	----- WO 2015/150791 A1 (ISIS INNOVATION [GB]; BABENKO VITALIY [GB]; GROBERT NICOLE [GB]) 8 October 2015 (2015-10-08) page 13, lines 24-31 the whole document	1-12
A	----- WO 2013/132388 A1 (BASF SE [DE]; MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE]; BASF CHINA CO LTD [CN]) 12 September 2013 (2013-09-12) abstract; claim 1 the whole document	1-12
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2017

Date of mailing of the international search report

01/06/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Straub, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053360

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
T	CN 106 517 174 A (NO IDEA) 22 March 2017 (2017-03-22) the citations refer to the English machine translation; claims 1-10 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/053360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2011030991	A1	10-02-2011	CN 102597336 A 18-07-2012
		EP 2462264 A1 13-06-2012	
		EP 2584073 A2 24-04-2013	
		EP 2584074 A2 24-04-2013	
		EP 2584075 A2 24-04-2013	
		JP 5667188 B2 12-02-2015	
		JP 2013501696 A 17-01-2013	
		KR 20120080168 A 16-07-2012	
		RU 2012108604 A 27-09-2013	
		TW 201111278 A 01-04-2011	
		US 2011030991 A1 10-02-2011	
		US 2013309475 A1 21-11-2013	
		WO 2011016837 A1 10-02-2011	
WO 2015150791	A1	08-10-2015	EP 3129523 A1 15-02-2017
			US 2017114450 A1 27-04-2017
			WO 2015150791 A1 08-10-2015
WO 2013132388	A1	12-09-2013	CA 2866650 A1 12-09-2013
			CN 104245578 A 24-12-2014
			EP 2822895 A1 14-01-2015
			JP 6121456 B2 26-04-2017
			JP 2015526364 A 10-09-2015
			KR 20140143756 A 17-12-2014
			TW 201343548 A 01-11-2013
			US 2015030968 A1 29-01-2015
			WO 2013132388 A1 12-09-2013
CN 106517174	A	22-03-2017	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. H01L31/0352 B82Y30/00 B82Y40/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B H01L B82Y

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2011/030991 A1 (VEERASAMY VIJAYEN S [US]) 10. Februar 2011 (2011-02-10) Absätze [0046] - [0054]; Ansprüche 1, 14, 16, 19 das ganze Dokument	1-12
A	----- WO 2015/150791 A1 (ISIS INNOVATION [GB]; BABENKO VITALIY [GB]; GROBERT NICOLE [GB]) 8. Oktober 2015 (2015-10-08) Seite 13, Zeilen 24-31 das ganze Dokument	1-12
A	----- WO 2013/132388 A1 (BASF SE [DE]; MAX PLANCK GESELLSCHAFT [DE]; BASF CHINA CO LTD [CN]) 12. September 2013 (2013-09-12) Zusammenfassung; Anspruch 1 das ganze Dokument	1-12
	----- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/06/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Straub, Thomas

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
T	CN 106 517 174 A (NO IDEA) 22. März 2017 (2017-03-22) the citations refer to the English machine translation; Ansprüche 1-10 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/053360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2011030991	A1	10-02-2011	CN	102597336 A	18-07-2012
			EP	2462264 A1	13-06-2012
			EP	2584073 A2	24-04-2013
			EP	2584074 A2	24-04-2013
			EP	2584075 A2	24-04-2013
			JP	5667188 B2	12-02-2015
			JP	2013501696 A	17-01-2013
			KR	20120080168 A	16-07-2012
			RU	2012108604 A	27-09-2013
			TW	201111278 A	01-04-2011
			US	2011030991 A1	10-02-2011
			US	2013309475 A1	21-11-2013
			WO	2011016837 A1	10-02-2011
WO 2015150791	A1	08-10-2015	EP	3129523 A1	15-02-2017
			US	2017114450 A1	27-04-2017
			WO	2015150791 A1	08-10-2015
WO 2013132388	A1	12-09-2013	CA	2866650 A1	12-09-2013
			CN	104245578 A	24-12-2014
			EP	2822895 A1	14-01-2015
			JP	6121456 B2	26-04-2017
			JP	2015526364 A	10-09-2015
			KR	20140143756 A	17-12-2014
			TW	201343548 A	01-11-2013
			US	2015030968 A1	29-01-2015
			WO	2013132388 A1	12-09-2013
CN 106517174	A	22-03-2017	KEINE		