

Vergleichsstudien an elektrokatalytischen und photokatalytischen Wasserstofferzeugungskatalysatoren

Autor:

Prof. Dr. Carsten Streb

Institute of Inorganic Chemistry I, Ulm University &
Helmholtz Institute Ulm (HIU), Electrochemical Energy Storage
Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm, Germany

Email: carsten.streb@uni-ulm.de

Im Rahmen der Entwicklung neuartiger Kompositkatalysatoren für die Forschungsbereiche Wasserelektrolyse, Brennstoffzellen und Metall-Luft-Batterien wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Ulm eine Rotierende Ring-Scheibenelektrode vom Typ RRDE-3A (Fa. ALS, Japan) angeschafft. Ziel der Anschaffung ist es, elektrochemische und elektrokatalytische Reaktionen für die Energiewandlung und Energiespeicherung untersuchbar zu machen, insbesondere betrifft dies Reaktionen, die unter Verbrauch oder Freisetzung gasförmiger Reaktanden und Produkte ablaufen. Dazu zählen z.B. die Wasserstoff- und Sauerstofferzeugung aus Wasser, die Sauerstoffreduktionsreaktion oder die Reduktion von CO_2 . Die Verwendung einer Rotierenden Scheibenelektrode (RDE) bzw. einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE) ermöglicht hierbei die Untersuchung schneller Reaktionsprozesse unter Vermeidung von Stofftransportlimitierungen. Zusätzlich können detailliertere elektrochemische Studien Einblick in die Selektivität elektrokatalytischer Prozesse geben. Als Beispiel sei die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff (4-Elektronen-Oxidation) im Vergleich zur Bildung von Wasserstoffperoxid (2-Elektronen-Oxidation) genannt. Diese Reaktionsabfolge ist kritisch für die Entwicklung stabiler Wasserelektrolysesysteme, die Bestimmung des hoch reaktiven Wasserstoffperoxids ist deshalb von großer praktischer Bedeutung. Neben Oxidationsreaktionen sind insbesondere auch Wasserreduktionsreaktionen zu elementarem Wasserstoff von großer technologischer Bedeutung, da sie zur Speicherung großer Energiemengen in Form elementaren Wasserstoffs (z.B. in Drucktanks oder tiefgekühlt) genutzt werden können. Die Wasserreduktion kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Derzeit werden insbesondere die elektrochemische Wasserreduktion sowie die photochemische Wasserreduktion untersucht. Bei der photochemischen Wasserreduktion wird die zur Wasserspaltung benötigte Energie in Form von Lichtquanten in die Reaktion eingetragen. Das Licht wird von einem so genannten Photosensibilisator (häufig ein Rutheniumkomplex) aufgenommen. Durch molekulare Stoßprozesse wird anschließend ein Elektron vom Photosensibilisator auf den Katalysator (z.B. Edelmetall, Nichtedelmetall) übertragen. Läuft dieser Prozess mehrmals ab, dann wird der Katalysator in die Lage versetzt, Protonen aus Wasser zu elementarem Wasserstoff zu reduzieren. Der elektrochemische Prozess verwendet häufig auf Elektroden immobilisierte Katalysatoren, die z.B. durch physikalische Adsorption oder chemische Bindung (Chemisorption) an die Elektrode gebunden werden. Häufig wird dabei eine Glassy-Carbon-Elektrode genutzt, an der die Anbindung häufig leicht möglich ist. Um die Reaktivität und Stabilität der Katalysatoren zu untersuchen werden dabei elektrochemische Messverfahren unter Verwendung einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) durchgeführt, um so die Stofftransportlimitierung sowie die Bildung von Gasblasen an der Elektrodenoberfläche zu verhindern. Um die Aktivität und Stabilität der Katalysatoren zu untersuchen, werden dabei folgende Kenngrößen ermittelt: das *Onset*-Potential bestimmt das Potential, ab dem ein katalytischer Stromanstieg beobachtet wird. Das *Overpotential* (Überspannung) beschreibt die Differenz zwischen dem thermodynamisch für eine Reaktion benötigten Potential (z.B. Wasserstoffreduktion unter Normalbedingungen : 0 V, referenziert gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)) und dem tatsächlich benötigten Potential (beispielhaft, z.B. -0.2 V vs. NHE). Um eine Vergleichbarkeit zwischen

verschiedenen Materialien herzustellen, wird das *Overpotential* bei bestimmten Stromdichten (z.B.: 10 mA/cm²) bestimmt, d.h. bei dem Strom der durch eine bestimmte geometrische Elektrodenoberfläche fließt. Weiter werden häufig die gemessenen Spannungen von der NHE auf die Reversible Wasserstoffelektrode (RHE) umgerechnet (s. Gleichung 1), da durch diese Referenzelektrodenwerte pH-unabhängig sind und so einen Vergleich von Messungen bei verschiedenen pH-Werten erlauben.

$$\text{Gleichung 1: } E(\text{RHE}) = E_{\text{gemessen}}(\text{NHE}) + E^0(\text{NHE}) + 0.059 \times \text{pH}$$

In der hier vorgestellten Studie wurde eine neuartige Katalysatorklasse zur Wasserstofferzeugung untersucht. Lanthanid-funktionalisierte Wolframoxid-Cluster wurden als mögliche Katalysatoren für die photochemische und elektrochemische Wasserstofferzeugung eingesetzt, um aufzuzeigen, ob Korrelationen zwischen homogenen photochemischen und heterogenen elektrochemischen Prozessen auffindbar sind. Dazu wurde eine isostrukturelle Reihe an Katalysatoren entwickelt, die sich einzig in der Art der eingebauten Lanthanidzentren unterscheiden. So sollte der Einfluss der Lanthanide auf die beobachtete Reaktivität aufgezeigt und untersucht werden (siehe Abb. 1).

Photochemische Studien unter homogenen Bedingungen wurden durchgeführt, indem eine Probe des Katalysators in Wasser/Methanol-Lösungen zusammen mit einem Ruthenium-Photosensibilisator sowie einem Elektronen-/Protonendonor, Ascorbinsäure, umgesetzt und mit sichtbarem Licht (blaue LEDs) bestrahlt wurden. Die Wasserstoffentwicklung wurde zeitabhängig mittels Gaschromatographie gemessen. Ein Vergleich der beobachteten Umsatzzahlen (TON = Stoffmenge H₂ / Stoffmenge Katalysator) zeigt dabei klare Trends (Abb. 2): Im Vergleich zum nicht funktionalisierten System ($\{W_{11}\}$) zeigen die Lanthan- und Dysprosiumfunktionalisierten Systeme eine deutliche Steigerung der TONs. Im Vergleich dazu zeigen das Praseodymsystem und das nichtfunktionalisierte System wesentlich geringere katalytische Aktivität. Es wurde so also der Nachweis erbracht, dass die Lanthanidfunktionalisierung als Steuermöglichkeit für die katalytische Aktivität molekularer Metalloxide genutzt werden kann.

Anschließend wurde die Übertragbarkeit dieser Vorstudie auf heterogenisierte, elektrokatalytische Systeme untersucht. Dazu wurden die molekularen Katalysatoren zunächst auf elektrisch leitfähigen Graphenoxid-Oberfläche abgeschieden und durch elektrostatische Wechselwirkungen verankert. Die so erhaltenen Komposite ($\{LnW_{11}\}@r\text{-GO}$) wurden anschließend in einem Lösungsmittel dispergiert und als „Tinte“ durch drop-casting, d.h. tropfenweises Aufbringen, auf eine Glassy-Carbon rotierende Scheibenelektrode aufgebracht. Nach Trocknung der Tinte wurde ein Schutzfilm aus protonenleitfähigem Nafion™ ebenfalls durch drop-casting aufgebracht, um die Katalysatoren auf der Elektrode zu verankern und gleichzeitig den Transport von Elektronen zu dem Reaktionszentren zu ermöglichen. Anschließend wurden voltammetrische Studien bei kontrolliertem Potential in einer RDE-kompatiblen Glaszelle mit Dreielektrodensetup durchgeführt. Die modifizierte Scheibenelektrode diente als Arbeitselektrode, eine Standard-Kalomelektrode als Referenz und ein Platinnetz als Gegenelektrode. Als Elektrolyt diente 0.5 M wässrige Schwefelsäure (pH = 0.3). Unter diesen Bedingungen wurden *linear sweep*-Voltammetrie-Studien durchgeführt, eine Scheibenrotation von 1600 rpm wurde dazu verwendet. Basierend auf den so erhaltenen Voltammogrammen (Abb. 3) wurden die Überpotentiale sowie die daraus errechenbaren Tafel-Steigungen errechnet, die Einblick in die kinetische Hemmung eines elektrochemischen Prozesses geben.

Wie in Tabelle 1 gezeigt, sind im Vergleich von photochemischer und elektrochemischer Wasserstoffherzeugung ähnliche Trends beobachtbar. Die Lanthan- und Dysprosium-funktionalisierten Katalysatoren zeigen die höchsten Umsatzzahlen (TON) sowie die höchsten Umsatzfrequenzen (TOF = TON / Zeit). Elektrokatalytische Daten aus den RDE-*linear sweep* Messungen zeigen den gleichen Trend und weisen für diese Katalysatoren die geringsten Überspannungen und geringsten Tafel-Steigungen auf. Dies zeigt, dass Reaktivität unter homogen-photochemischen Bedingungen in diesem System auf die heterogenisierten Proben übertragbar ist, und so Korrelationen zwischen homogen- und heterogen gefahrener Katalyse möglich werden. Die hier eingesetzten RDE-Messungen erlauben einen direkten Zugriff zu thermodynamischen Schlüsselparametern der heterogenen elektrokatalytischen Messungen, so dass durch sensitive und reproduzierbare Messungen ein Vergleich zwischen verschiedenen Katalysatorsystemen möglich wird.

Tabelle1: Vergleich photochemischer und elektrochemischer Wasserstoffherzeugung durch {LnW11}

Photochemisch	TON ^[a]	TOF ^{initial} [c] / h ⁻¹
{LaW ₁₁ }	525	324
{DyW ₁₁ }	448	258
{PrW ₁₁ }	162	65
{W ₁₁ }	325	166
Elektrochemisch	Überspannung ^[b] / V vs. RHE	Tafel-Steigung / mV dec ⁻¹
{LaW ₁₁ }@rGO	0.14	71
{DyW ₁₁ }@rGO	0.17	86
{PrW ₁₁ }@rGO	0.41	185
{W ₁₁ }@rGO	0.54	87

^[a] nach 7 h; ^[b] bei $J = -3 \text{ mA cm}^{-2}$; ^[c] nach 1 h

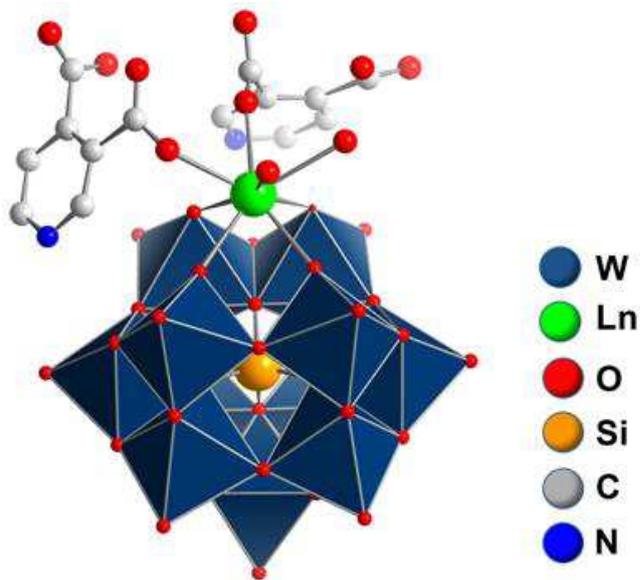


Abb. 1: Lanthanidfunktionalisiertes molekulares Wolframoxid vom Keggin-Typ. Der Einbau von Lanthanidionen dient der Steuerung der elektronischen Eigenschaften der Verbindung, welche die Redoxprozesse während der Wasserstoffherzeugung kontrollieren. Farbschema: s. Abbildung.

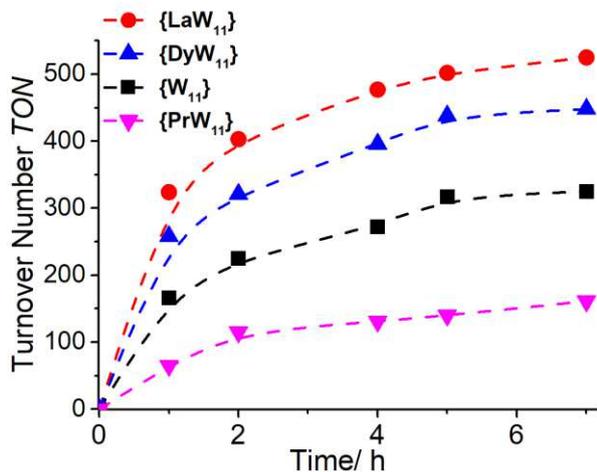


Abb. 2: Photokatalytische Wasserstoffentwicklung durch die Lanthanidfunktionalisierten Verbindungen $\{LnW_{11}\}$.

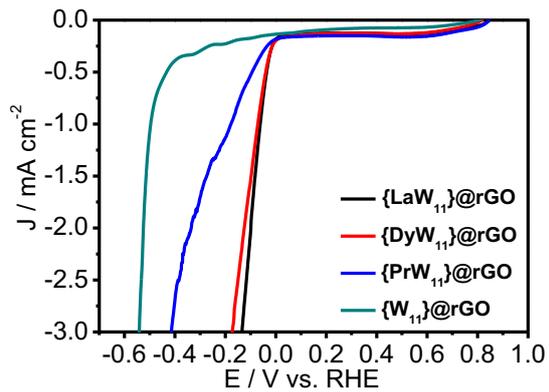


Abb. 3: Linear Sweep Voltammetrie der $\{\text{LnW}_{11}\}@r\text{GO}$ -Kompositkatalysatoren. Deutlich sind die geringere Onset-Spannung und geringere Überspannung der Verbindungen $\{\text{LaW}_{11}\}$ und $\{\text{DyW}_{11}\}$ im Vergleich zu $\{\text{PrW}_{11}\}$ und $\{\text{W}_{11}\}$ zu erkennen. Bedingungen: Modifizierte Rotierende Ringelektrode Rotationsgeschwindigkeit 1600 rpm.

Publikation:

Photochemical and electrochemical hydrogen evolution reactivity of lanthanide-functionalized polyoxotungstates, M.A. Fashapoyeh, M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, A. Rajagopal, M. Lechner, R. Liu, C. Streb, *Chem. Commun.*, **2018**, 54, 10427-10430



C3 PROZESS- UND
ANALYSENTECHNIK GmbH
Peter-Henlein-Str. 20
D-85540 Haar b. München
Telefon 089/45 60 06 70
Telefax 089/45 60 06 80
info@c3-analysentechnik.de
www.c3-analysentechnik.de