

Minimierung des Platinbedarfs bei wasserstoffentwickelnden Elektroden**

Ifan E. L. Stephens und Ib Chorkendorff*

Elektrokatalyse · Nachhaltige Chemie ·
Oberflächenchemie · Platin · Wasserspaltung

Der derzeitige Einsatz von fossilen Brennstoffen zur Deckung unseres Energiebedarfs ist nicht nachhaltig, und unsere Zukunft hängt von der Entwicklung synthetischer Brennstoffe aus erneuerbaren Quellen ab.^[1] Ein attraktiver Kandidat für diese Zwecke ist molekularer Wasserstoff. Bei der Reaktion mit O₂ setzt jedes mol H₂ 237 kJ frei, und dabei ist Wasser das einzige Abfallprodukt. Seine hohe Energiedichte macht Wasserstoff insbesondere für den Fahrzeughbereich geeignet.^[1d] Bevor das Gas jedoch im globalen Maßstab als Energieträger genutzt werden kann, sind noch einige beträchtliche Hürden zu überwinden.

Der derzeit erzeugte Wasserstoff kommt zum größten Teil aus der Dampfreformierung von Methan. Unglücklicherweise stammt das Methan meistens aus fossilen Reserven, und die Dampfreformierung erzeugt große Mengen an CO₂.^[1c] Wesentlich attraktiver wäre eine Erzeugung von Wasserstoff durch elektrochemische Spaltung von Wasser mithilfe eines Elektrolyseurs. In solch einer Apparatur tritt an der Kathode eine Wasserstoffentwicklungsreaktion (hydrogen-evolution reaction, HER) auf [Gl. (1)],



während die Sauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen-evolution reaction, OER) an der Anode auftritt [Gl. (2)].



Der Strom könnte von einer erneuerbaren Energiequelle, wie z.B. einem Windrad oder einer Photovoltaikanlage stammen. Alternativ wird in einer photoelektrochemischen Zelle (PEC) Sonnenlicht von einer Halbleiterelektrode aufgefangen, wodurch angeregte Elektronen und Löcher erzeugt werden. Diese photoangeregten Ladungsträger werden direkt

als Reaktanten für die HER und die OER eingesetzt, wodurch die Notwendigkeit einer separaten Apparatur als Elektronenquelle umgangen wird.

In einem Elektrolyseur oder einer PEC kann Wasser nur dann effizient gespalten werden, wenn die Elektroden mit einem geeigneten Elektrokatalysator beladen sind. Der Katalysator dient dazu, die kinetischen Barrieren abzusenken und so einen effizienten Reaktionsverlauf zu ermöglichen. Die aktivsten Elektrokatalysatoren für die HER und OER sind Pt bzw. RuO_x. Unglücklicherweise sind Pt und Ru teuer und selten. Daher gibt es vielfältige Bemühungen bei der Suche nach Alternativen, die auf häufiger vorkommenden Elementen basieren.^[2] In Bezug auf die HER stellen MoS₂, W-Ni-P, W-Cu und Ni-Fe vielversprechende Kandidaten dar.^[3] Trotz jüngster Verbesserungen ist die Aktivität dieser Katalysatoren in ihrer gegenwärtigen Form für industrielle Anwendungen jedoch nicht ausreichend.

In einer kürzlich veröffentlichten Publikation gehen Esposito et al. das Problem von einer anderen Richtung aus an.^[4] Die Aktivität von Pt für die HER ist so hoch, dass selbst mit außergewöhnlich geringen Pt-Beladungen starke Ströme aufrechterhalten werden können.^[5] Esposito et al. zeigen nun, dass der Edelmetallgehalt sogar noch weiter gesenkt werden kann. Indem sie eine Pt-Monolage auf einem Grundsubstrat aus Wolframmonocarbid (WC) aufbringen, erhalten sie die gleiche HER-Aktivität wie mit einer Elektrode aus Pt-Folie.^[4]

Ähnliche Konzepte mit Pt-Deckschichten oder Monolagen wurden im Bereich der Elektrokatalyse bereits intensiv untersucht.^[6] Zum Beispiel sind Materialien mit einer Pt-Deckschicht die aktivsten Katalysatoren für die Sauerstoff-reduktionsreaktion (ORR) in Brennstoffzellen (die Umkehrung von Gleichung (2)).^[6a-f]

Die erfolgreiche Implementierung dieser Katalysatoren ist von mehreren Faktoren abhängig, nämlich dass:^[3d] a) die Deckschicht eine geringere Oberflächenenergie als das Substrat aufweist, b) die Deckschicht gegen die Bildung von Inseln resistent ist, c) das Substrat und die Deckschicht gegen Adsorbat-induzierte Segregation resistent sind,^[7] d) der Katalysator gegen Auflösung resistent ist, e) das Substrat gegen Festkörperoxidation oder -reduktion resistent ist und f) die Aktivität der Pt-Deckschicht durch die Wechselwirkung mit dem Substrat verstärkt oder zumindest nicht gestört wird.

Unglücklicherweise bestehen die meisten Pt-Deckschichtkatalysatoren aus einem teuren Kern, der zumindest teilweise aus einem Edelmetall wie Au, Pd oder einer Pt-

[*] Dr. I. E. L. Stephens, Prof. I. Chorkendorff

Center for Individual Nanoparticle Functionality
Department of Physics, Technical University of Denmark
Building 312, 2800 Kgs. Lyngby (Dänemark)
Fax: (+45) 4593-2399
E-Mail: ibchork@fysik.dtu.dk
Homepage: <http://www.cinf.dtu.dk>

[**] I.E.L.S. wird innerhalb des FTP-Programms des Danish Council for Technology and Innovation gefördert. Das Center for Individual Nanoparticle Functionality wird von der Danish National Research Foundation unterstützt.

Legierung besteht. Diesbezüglich zeichnet sich der neue HER-Katalysator von Esposito et al. dadurch aus, dass die Kosten des WC-Kern im Vergleich zu Metallen der Platingruppe vernachlässigbar sind. Nach Analyse der Autoren könnte die Katalysatorstruktur zu einer beträchtlichen Kostensenkung bei der Herstellung von PECs und Elektrolyseuren führen.^[4]

Die DFT-Rechnungen von Esposito et al. bieten eine Erklärung für die hohe Aktivität des neuen Katalysators. Es wird davon ausgegangen, dass die aktivsten Elektrokatalysatoren für eine Wasserstoffentwicklung solche mit einer freien Adsorptionsenthalpie für H von $\Delta G_H = 0$ sind.^[8] Bei $\Delta G_H = 0$ ist sowohl die Adsorption als auch die Desorption von adsorbiertem H kinetisch ungehemmt, was zu einem hohen katalytischen Umsatz führt. Es ist nicht weiter überraschend, dass Pt diese Anforderung erfüllt. Die Autoren zeigen, dass das darunterliegende Substrat bei der Abscheidung einer Pt-Monolage auf WC, verglichen mit reinem Pt, nur einen äußerst geringen Einfluss auf die Bindung von Pt an H hat, wodurch der Katalysator ebenfalls eine freie Adsorptionsenthalpie von $\Delta G_H \approx 0$ aufweisen sollte.

Die Oberflächenexperimente, die Esposito et al. ex situ durchgeführt haben, geben deutliche Hinweise darauf, dass Pt eine Monolage auf der WC-Oberfläche bildet. Darüber hinaus scheint die Oberfläche unter den Reaktionsbedingungen stabil zu sein, zumindest im Verlauf ihrer Experimente.

Der nächste Schritt bei der Entwicklung des Katalysators wäre dessen Herstellung in einer Form, die in einem Elektrolyseur oder einer PEC eingesetzt werden könnte. Die relativ hohe Oberflächenenergie von WC stellt für die Herstellung kleiner Nanopartikel aus diesem Material eine inhärente größere Herausforderung dar als die Synthese solcher Partikel aus reinem Pt.^[9] Des Weiteren müsste auch die Langzeitstabilität des Katalysators untersucht werden, insbesondere in Anbetracht der Tatsache, dass WC-Verbindungen in der widrigen Umgebung einer elektrochemischen Zelle Oxide bilden können.^[10]

Insgesamt eröffnet die Arbeit von Esposito et al. einen neuen Ansatz zur Kostensenkung bei wasserstoffentwickelnde Kathoden. So lässt diese aktuelle Arbeit zusammen mit ähnlichen Fortschritten in anderen Arbeitsgruppen hoffen, dass eine umweltfreundliche und ökonomisch sinnvolle Wasserstoffproduktion möglich wird.

Eingegangen am 21. September 2010
Online veröffentlicht am 24. Januar 2011

- [1] a) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66; b) G. Crabtree, J. Sarrao, *Phys. World* **2009**, *22*, 24–30; c) I. Chorkendorff, J. W. Niemannsverdriet, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; d) U. Eberle, R. von Helmolt, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 689–699.
- [2] a) M. T. M. Koper, E. Bouwman, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3810–3812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3723–3725; b) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [3] a) T. F. Jaramillo, K. P. Jorgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100–102; b) B. Hinemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jorgensen, J. H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309; c) G. J. Lu, P. Evans, G. Zangari, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A551–A557; d) M. E. Bjorketun, A. S. Bondarenko, B. L. Abrams, I. Chorkendorff, J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10536–10541; e) A. Le Goff, V. Artero, B. Jousselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Metaye, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384–1387.
- [4] D. W. Esposito, S. T. Hunt, A. L. Stottlemyer, K. D. Dobson, B. E. McCandless, R. W. Birkmire, J. G. Chen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10055–10058; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9859–9862.
- [5] K. C. Neyerlin, W. B. Gu, J. Jorne, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B631–B635.
- [6] a) R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valero, F. Uribe, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 249–262; b) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. F. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493–497; c) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3750–3756; d) V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2963–2967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2897–2901; e) J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556; f) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. F. Yu, Z. C. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454–460; g) H. Wolfschmidt, D. Weingarth, U. Stimming, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1533–1541.
- [7] a) B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, J. L. Bonde, T. F. Jaramillo, I. Chorkendorff, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, B273–B282; b) K. J. J. Mayrhofer, K. Hartl, V. Juhart, M. Arenz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16348–16349.
- [8] a) R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1053–1063; b) J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J23–J26.
- [9] a) L. Vitos, A. V. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 186–202; b) A. Vojvodic, C. Ruberto, B. I. Lundqvist, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*.
- [10] B. Ingham, C. D. A. Brady, G. T. Burstein, N. Gaston, M. P. Ryan, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17407–17410.