

Zusammenfassung

Wasserstoffperoxid (H_2O_2) wird breitflächig in der Industrie, in ökologischen Verfahren, sowie als Speichertechnologie in den erneuerbaren Energien verwendet, daher liegt die Produktion immer stärker im wissenschaftlichen und industriellen Fokus. Aktuell wird der Bedarf an H_2O_2 über das industriell etablierte Anthrachinon-Verfahren gedeckt, wobei abwechselnd Anthrachinon-Derivate hydrogeniert und oxidiert werden. Allerdings, verläuft das Verfahren auf Grund der hohen Produktion an Lösungsmittelabfällen und der niedrigen Energieeffizienz nicht nachhaltig ab. Zusätzlich sorgen Transport und Lagerung für hohe Kosten und Sicherheitsprobleme. Im Gegensatz dazu bietet die 2-Elektronen elektrochemische Sauerstoff Reduktionsreaktion (ORR) eine einfache, skalierbare und umweltfreundliche Alternative für die Produktion von H_2O_2 . Einer der Hauptaufgaben für die Verwirklichung dieses Prozesses liegt in der Entwicklung von hocheffizienten, günstigen ORR Katalysatoren.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von kohlenstoffbasierten, nanostrukturierten Materialien als ORR Katalysatoren für die elektrochemische Wasserstoffperoxidproduktion. Dabei wurden die Struktur, Aktivität und Selektivität der Materialien untersucht. Zunächst wurden verschiedene Kohlenstoffmaterialien mittels rotierende Ring-Scheibenelektroden (RRDE) charakterisiert und anschließend atomaren Stickstoff in den Kohlenstoff material eingeführt. Anschließend wurde der Einfluss des Stickstoffanteils auf die Aktivität und Selektivität für die H_2O_2 Produktion systematisch untersucht. Aus der Korrelation von Struktur, Komposition und einigen anderen wichtigen physikochemischen Eigenschaften wurden daraufhin Rückschlüsse auf maßgebliche Faktoren für die Aktivität und Selektivität der Wasserstoffperoxidproduktion gezogen. Zusätzlich wurde der Einfluss des pH-Wertes des Elektrolyten auf die Selektivität und Aktivität untersucht. Darüberhinaus wurden die katalytisch aktiven Zentren der Stickstoff-dotierten Kohlenstoffmaterialien in verschiedenen Elektrolyten mittels ex-situ Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) vor und nach der ORR untersucht. Außerdem wurde eine Serie von Übergangsmetall-Stickstoff-Kohlenstoffmaterialien (Metall-N-C, Metall=Co, Ni, Fe, Cu, Mn) mit ähnlicher morphologischer Struktur synthetisiert und der Einfluss der unterschiedlichen Übergangsmetalle auf die Aktivität und Selektivität für die H_2O_2 Produktion charakterisiert. Die Experimentelle Ergebnisse, insbesondere der Einfluss der aktiven Metallzentren auf die Aktivität und Selektivität für die H_2O_2 Produktion, wurden schliesslich mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) in einer engen Zusammenarbeit mit Prof. Jan Rossmeisl (Universität Kopenhagen) berechnet und diskutiert.

Die höchsten Aktivitäten und Selektivitäten für die H_2O_2 Produktion wurde für Kohlenstoffmaterialien mit einer hohen Oberfläche und vielen Defektstellen, sowie einem positiven Zeta-Potential gefunden. Die besten katalytischen Eigenschaften erzielte dabei mesoporöser Kohlenstoff. Durch zusätzlich Stickstoff-Dotierung konnte die Selektivität auf bis zu ~95–98% im sauren Milieu erhöht werden. Außerdem konnte mittels XPS-Analysen gezeigt werden, dass pyridinischer Stickstoff im sauren Milieu eine entscheidende Funktion in der ORR einnimmt, wohingegen graphitischer Stickstoff im neutralen und basischen Milieu die aktive Spezies zu sein scheint. Unter den Übergangsmetall-Stickstoff-Kohlenstoffmaterialien zeigte Co-N-C die höchste H_2O_2 Selektivität mit zufriedenstellender ORR Aktivität und niedrigster H_2O_2 Reduktionsaktivität.

Abstract

Hydrogen peroxide (H_2O_2) production has been attracting scientific and industrial attention due to its wide applications in chemical industries and environmental treatments as well as renewable energy conversion/storage technologies. Industrially, the well-established route to H_2O_2 production generally involves the sequential hydrogenation/oxidation process of anthraquinone molecules, which is beneficial for large-scale production of highly concentrated H_2O_2 . However, there are some serious practical sustainability challenges, such as industrial waste generation, low energy efficiency as well as the high-cost and safety issues associated with storage and transportation of highly concentrated H_2O_2 . In contrast, electrochemical two-electron oxygen reduction reaction (ORR) provides a facile and environmental friendly method for on-site small-scale H_2O_2 production. Nevertheless, critical challenge lies in the search of highly efficient low-cost ORR electrocatalysts for H_2O_2 production.

The aim of this work is to design and synthesize various carbon-based nanostructured materials as ORR electrocatalysts for electrochemical production of hydrogen peroxide and the investigation of their structure-activity-selectivity relationships. Starting from six pristine carbon materials, the optimal ORR electrocatalyst for H_2O_2 production were first screened through the rotating ring-disk electrode (RRDE) technology, and then further doped with nitrogen for improving the activity and selectivity toward H_2O_2 production. Subsequently, the correlation of structural, compositional, and other physicochemical properties with the catalytic ORR performances were also investigated to identify the determining factors for H_2O_2 production. Besides, this work also explored the influence of electrolyte pH on the activity and selectivity of nitrogen-doped carbon catalysts toward H_2O_2 production, and analyzed the catalytic active sites in different electrolyte pH by ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) before and after the ORR catalysis. Finally, a series of transition-metal-nitrogen-doped carbon materials (Metal–N–C, metal=Co, Ni, Fe, Cu, Mn) with similar structural morphologies were designed and prepared to investigate the influence of different transition metals on the activity and selectivity of Metal–N–C toward H_2O_2 production. Density functional theory (DFT) calculations, in collaboration with Prof. Jan Rossmeisl (University of Copenhagen), were carried out for a deeper understanding of the effect of the active metal sites on the activity and selectivity toward H_2O_2 production.

For pristine carbon materials, large Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area, positive zeta potential, and high defect sites were found to be beneficial for H_2O_2 production. In particular, carbon material with mesoporous structure is the optimal ORR electrocatalysts for H_2O_2 production. Nitrogen doping further improved the H_2O_2 selectivity, and the highest H_2O_2 selectivity of ~95–98% in acidic solution could be achieved with balanced nitrogen doping amount. Moreover, XPS analysis suggested a key role of pyridinic-N in acidic solution during the ORR process whereas graphitic-N appears to be catalytically active sites in neutral and alkaline conditions. In addition, the Co–N–C catalyst exhibited the highest H_2O_2 selectivity with satisfied ORR activity and lowest H_2O_2 reduction activity among the investigated Metal–N–C catalysts.