

## Elektrokatalyse : optimaliseren van elektrodeprocessen

**Citation for published version (APA):**

Barendrecht, E. (1988). Elektrokatalyse : optimaliseren van elektrodeprocessen. *Chemisch Magazine*, (juni/juli), 395-398.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1988

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# Elektrokatalyse: optimaliseren van elektrodeprocessen

Het optimaliseren van elektrodeprocessen is niet mogelijk zonder inzicht in het katalytisch gebeuren aan het grensvlak elektrode/elektrolyt. In dit overzicht wordt uiteengezet hoe manipulatie (modificatie) van elektrode-oppervlak en dubbellaag de reactiviteit en de selectiviteit van het proces kan sturen. Aan de hand van enkele voorbeelden zal e.e.a. worden geïllustreerd.

Reeds lang is bekend dat de snelheid van een elektrodeproces kan worden beïnvloed door de keuze van het elektrodemateriaal: waterstofionen bijv. worden vrij gemakkelijk gereduceerd aan Pt als elektrodemateriaal, maar veel moeilijker aan kwik. Dat de keuze van het elektrodemateriaal invloed heeft op het eindproduct (selectiviteit), is ook sinds lang bekend. De kathodische reductie van salpeterzuur bijv. leidt bij gebruik van lood als elektrodemateriaal vnl. tot hydroxylamine, maar bij koper in hoofdzaak tot ammoniak. Met andere woorden: het elektrodemateriaal is méér dan een 'bron' (kathodische reductie) van of een 'put' (anodische oxydatie) voor elektronen (zie *kader*).

Tot de zestiger jaren werd het elektrokatalytisch fenomeen dus wel onderkend, maar werden nauwelijks pogingen ondernomen het verschijnsel nader en op zijn eigen merites te bestuderen. De stoot daartoe kwam door het briljante werk van de Nederlander *dr. H. B. Beer*, die in het midden der zestiger jaren de dimensiestabiele anode ten behoeve van de chloor-alkali-industrie realiseerde. Nadien is de ontwikkeling zeer snel gegaan, aanvankelijk leunend op de resultaten verkregen in chemisch-katalytisch onderzoek, maar allengs zich zelfstandig verder ontwikkelend. Dat kon ook niet anders, omdat bij elektrokatalyse niet alleen het elektrodemateriaal maar ook de potentiaalafhankelijke structuur van de elektrochemische dubbellaag een rol speelt: een fenomeen dat de chemische katalyse niet kent. Wel is het zo dat de potentiaalafhankelijke *adsorptie* van het te reduceren of te oxideren agens (grondstof) een sleutelrol speelt bij het sturen van het proces en bepalend is voor het eindproduct. Hieronder zal dit worden toegelicht aan de hand van enkele voorbeelden.

Elektrokatalytisch onderzoek is wezenlijk voor de realisatie van elektrochemische processen, of ze nu *synthesegeliend* zijn (bereiding van metalen als Al, Zn, etc., van chloor of van andere (an)organische verbindingen), *energiegeliend* (batterijen en brandstofcellen; in het laatste geval de reductie van zuurstof), dan wel betrekking hebben op *corrosie* en *galvanische processen*.

Sneller betekent een grotere uitwisselingsstroomdichtheid,  $i_0$ , dus een kleinere overpotentiaal en zodoende geringere energieverliezen. Selectiever betekent besparing op grondstoffen en minder bijproducten. Omdat elektrochemi-

## Specifieke elektrokatalyse: chloor-alkali-proces

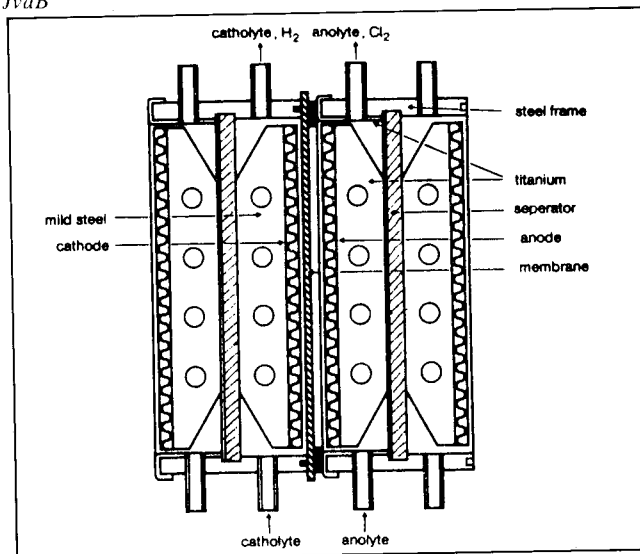
Elektrode-oppervlakken met katalytische activiteit bieden nieuwe mogelijkheden voor chemische synthese. Recente ontwikkelingen hebben aangetoond dat elektrode-oppervlakken chemisch op maat kunnen worden gemaakt, waardoor bepaalde reacties worden bevorderd.

Een voorbeeld is de elektrokatalysator-familie die wordt gebruikt bij de chloorproductie in **chloor-alkali-cellen**. Kool/grafiet als anodemateriaal is gaandeweg vervangen door een met rutheendioxide-geactiveerde titaan-anode. Dit type materiaal wordt tijdens de elektrolyse niet verbruikt – dit in tegenstelling tot grafiet (oxidatie en vorming van chloor-koolstof-verbindingen) – zodat deze anode beter bekend staat als DSA (dimensie-stabiele anode, *H. B. Beer*). De mengkristal-halfgeleider ( $\text{RuO}_2 + \text{TiO}_2$ ) is katalytisch meer actief dan grafiet: de  $i_0$  (uitwisselingsstroomdichtheid) voor  $\text{Cl}_2$  is groter, die voor  $\text{O}_2$  daarentegen kleiner.

Voor de chloor-alkali-industrie waarin miljarden omgaan is deze elektrokatalysator van dramatische betekenis geweest, omdat hij leidde tot een grote energiebesparing en veel minder onderhoud van de cellen.

De schrijvers van het rapport 'Opportunities in Chemistry' (onder voorzitterschap van *George C. Pimentel*, die onlangs te gast was bij het KNCV-lustrum) hebben grote verwachtingen van op maat gemaakte elektrokatalysatoren in **brandstofcellen**. Ze verwachten dat de ontwikkelingen zullen leiden tot radicaal verbeterde brandstofcellen, die chemische brandstoffen schoon en thermodynamisch efficiënt zullen omzetten in elektriciteit.

JvdB



**MEMBRAANCEL**, een doorbraak bij de productie van chloor en loog. De cel produceert zuivere loog, en verbruikt nauwelijks meer energie dan de diaframacel. Kool/grafiet als anodemateriaal is inmiddels vervangen door rutheendioxide-geactiveerd titaan.

Prof. E. Barendrecht is hoogleraar elektrochemie aan de Technische Universiteit Eindhoven.



sche processen niet werken met materiële oxidatie- of reductiemiddelen, maar met elektronen als immaterieel reagens, is een verhoogde selectiviteit een extra milieuvriendelijk aspect van de elektrochemie.

In dit artikel zal de nadruk vallen op de *chemische modificatie van elektroden* (de fysische modificatie biedt eveneens niet te verwaarlozen mogelijkheden), maar zullen niet alle gebieden waarin interessante toepassingen mogelijk zijn (zoals de foto-elektrochemie), uiteraard vanwege plaatsgebrek, de revue kunnen passeren (1).

**Noodzaak en principe van de chemische modificatie**

Tot voor 20 jaar was de keuze aan elektrodematerialen voor elektrochemische processen vrij beperkt. Metalen, en legeringen daarvan, werden gebruikt in reductieprocessen. Voor oxidatieprocessen echter was het arsenaal zeer beperkt en kwamen alleen de edelmetalen (als platina, goud) en de metaaloxiden, als looddioxide, nikkel(oxy)hydroxide, die in het betreffende milieu niet oplossen of niet al te snel corrodeerden, in aanmerking. Met kool (bijv. als pyrolytisch grafiet) was het arsenaal vrijwel uitgeput.

Het in die jaren opkomende idee van chemische modificatie is in principe geënt op dat van immobilisatie van homogene katalysatoren op een inerte drager. Overgedragen op de elektrochemie betekent dit dat de drager op z'n minst een halfgeleider en bij voorkeur een goede elektronengeleider moet zijn. Naar analogie hiervan werden deze substraat-elektroden gemodificeerd met (sub)monolagen tot multilagen van geschikt katalysatormateriaal, vrij spoedig gevolgd door bedekking ervan met ionen- of elektronengeleidende polymeren, al dan niet ingebouwd met toegevoegde elektro-katalysatoren.

Om elektronenoverdracht van de te reduceren of te oxideren stoffen te kunnen bewerkstelligen, zijn twee zaken essentieel:

- elektronenoverdracht (en vaak ook ionentransport) door de laag moet mogelijk zijn;
- de hechting van de laag aan het elektrodesubstraat moet, en terwille van de elektronenoverdracht en terwille van de stabiliteit, goed zijn. Meestal zijn sterke adhesiekrachten in het geding, maar ook covalente binding.

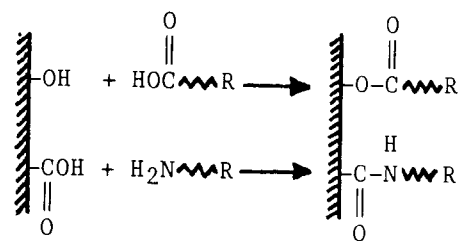
**Het hoe van de chemische modificatie**

Rekening houdend met de hierboven gestelde, essentiële eisen, is het mogelijk gebleken op een aantal manieren substraatmateriaal te modificeren. Zo kunnen bijv. ad-atomen van Au als submonolaag op een Pb-elektrode worden aangebracht door onderpotentiaaldepositie (dus bij een potentiaal positiever dan de thermodynamisch voorgeschreven potentiaal voor Au). In een zuur milieu kan nu zuurstof gemakkelijker worden gereduceerd dan aan zuiver Pb, waarschijnlijk doordat zuurstof een gebruggd bimetaal (Pb-Au)complex vormt. Ook is het mogelijk een Ti-ondergrond met een RuO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-coating te bedekken door er een pasta van Ru-zouten op aan te brengen (penselen) en vervolgens te verhitten in lucht. De zo ontstane elektrode bezit voor-treffelijke eigenschappen voor de oxidatie van chloride-ionen tot chloor en staat bekend als de (door Beer ontdekte) dimensiestabiele anode (DSA). Dompelen, druppelverdampen, plasmaspuiten zijn andere bekende technieken. Iets uitvoeriger zullen we hier de modificatie door covalente binding behandelen en de polymeermodificatie.

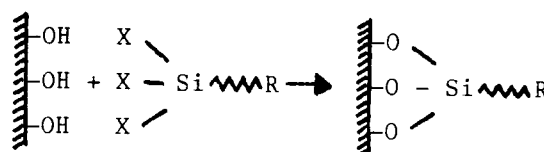
**• Covalente binding**

Gaan we uit van koolstof, in de vorm van pyrolytisch grafiet, dan is het oppervlak normaliter voorzien van hydroxyl-, carboxyl- en andere, zuurstofbevattende, functionele groepen. Het is nu mogelijk om, gebruik makend van

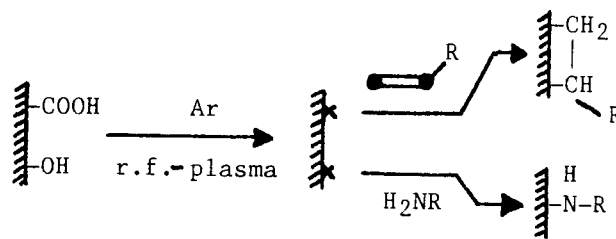
deze functionele oppervlaktegroepen, door een chemische oppervlaktereactie andere groepen, die de katalysator (R) bevatten, covalent te binden. Meestal gebeurt dit via een ester- of een zuuramide-binding:



Vaak wordt, om de reactie kwantitatief te laten aflopen, een dehydrateringsagens als dicyclohexylcarbodiimide [ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-N=C=N-C}_6\text{H}_{11}$ , DCC] toegepast. Niet altijd is het mogelijk de katalysator direct te binden, maar worden ook brugmoleculen, waaronder organosilanen, toegepast. Een voorbeeld, met een metaaloxide als substraatmateriaal, is hieronder gegeven:

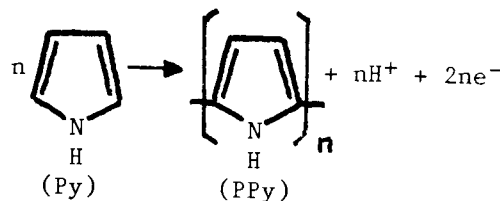


Een lichte graad van oligomerisatie kan daarbij optreden. Ook is het mogelijk, uitgaande van grafiet, dit oppervlak eerst te ontdoen van oxidische groepen via een radio-frequentie-plasmabehandeling (Ar), waarna het geactiveerde oppervlak gemakkelijk een reactie kan aangaan met een primair amine of een olefine (2):



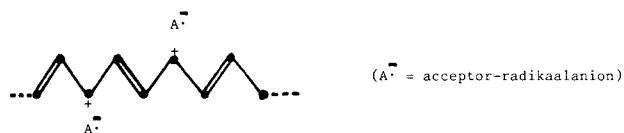
**• Polymere modificatie (3)**

Deze vorm van modificatie is een van de meest veelbelovende, niet zozeer omdat de polymere film zelf ook enigszins katalytisch actief is, maar meer nog vanwege de mogelijkheid tot inbouw van notoire elektro-katalysatoren, hetzij in moleculair-disperse vorm, hetzij als deeltjes. Een meest geschikte methode is de elektrodepositie, analoog de metaaldepositie, zij het dat hier sprake is van een anodisch proces; als voorbeeld hier de polymerisatie van pyrrool (Py):



Als substraatmateriaal kan platina, kool (grafiet), e.d., worden toegepast. Als oplosmiddel fungeert meestal een polair organisch oplosmiddel, maar ook water is bruikbaar. Het anion van het dragelektrolyt speelt een zeer essentiële rol; het wordt tijdens het depositieproces ingebouwd en is

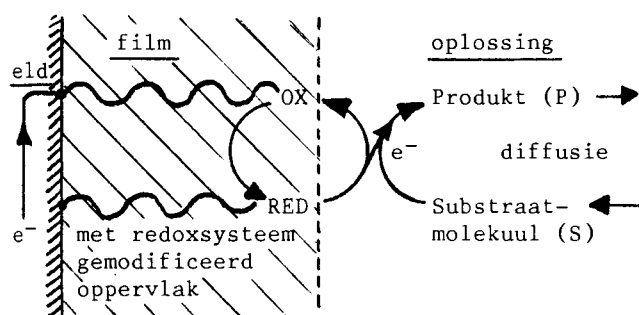
noodzakelijk om elektronengeleiding te verzekeren. Het geleidingsmechanisme is nl. van het bipolarontype:



Om die reden zijn niet 2 elektronen per Py, maar ca. 2,25 elektronen per Py-unit vereist: in gereduceerde (neutrale) staat is het polymeer slecht geleidend, hetgeen tevens inhoudt dat voor sterk-reductieve processen in principe weinig perspectieven zijn weggelegd. Wat de anionen betreft, moet gezegd worden dat halogeniden niet de voorkeur genieten, wel perchlooraat en grotere, organische anionen als p-tolu eensulfonaat. Een geschikte laagdikte loopt op van 0,01 tot 100  $\mu\text{m}$ . Als vuistregel geldt dat per coulomb en per  $\text{cm}^2$  de laagdikte 2,5 tot 3  $\mu\text{m}$  bedraagt. Het geleidingsniveau is voor neutraal polypyrrool laag:  $10^{-4}$ – $10^{-8}$   $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , maar stijgt drastisch na insertie van anionen (werkzaam potentiaalgebied  $-0,4$  tot  $+0,8$  V vs. SSCE):  $10^2$ – $10^3$   $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (vergelijk metalen:  $10^5$ – $10^6$   $\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). N-gesubstitueerde PPy levert een geleidbaarheidsniveau op dat 4 orden lager ligt. Toch blijkt een copolymeer van gesubstitueerd pyrrool en ongesubstitueerd pyrrool met een verhouding  $< 1/3$  nog een redelijke geleidbaarheid te bezitten, reden, waarom voorgesteld is de N-substitutie uit te voeren met een geschikte elektrokatalysator (4).

### Toepassingen

De toepassingen zijn in vrijwel alle disciplines van de elektrochemie te vinden: analyse, synthese, katalyse, foto- en biochemie, etc. Vanwege haar relatieve stabiliteit zal de polymeer-gemodificeerde elektrode, naar het zich laat aanzien, de grootste kansen krijgen. In het algemeen zal redoxkatalyse het meeste optreden. Het principe is hieronder geschetst:



Een voorbeeld is de oxidatie van een reductiemiddel, RED, aan een polyvinylferroceen film, tot de geoxideerde vorm, OX, van dit koppel. Het ferroceen(RED)/ferricinium<sup>+</sup>(OX)-systeem fungeert dan als redoxkatalysator. Wij gaan hier niet in op de vele mogelijke concentratieprofielen, als bepaald door de snelheid van het elektronentransport, die van S en P, en de reactiesnelheid van S met de redoxkatalysator [5].

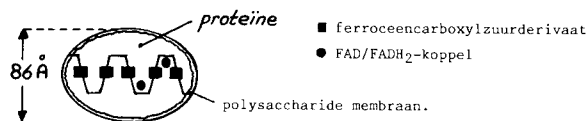
### • Analyse

a. Zoutbrugvrije referentie-elektrode voor gebruik in niet-waterige media (6).

Wanneer een Pt-draadelektrode wordt bedekt met een copolymeer van ongesubstitueerd polypyrrool en een, met ferroceen N-gesubstitueerd, polypyrrool (verhouding bijv. 5 : 1), dan acteert zo'n elektrode uitstekend als referentie-elektrode, ook in niet-waterige media, zeker als deze elektrode vooraf bij  $E = 0,38$  V (NHE) is gepreconditioneerd tot een ferroceen/ferricinium verhouding van 1 : 1. Omdat de

solvatatie-activiteitscoëfficiënt ongeveer dezelfde blijft, onafhankelijk van het type oplosmiddel, kan deze elektrode uitstekend worden gebruikt als referentie-elektrode om potentialen in deze media met elkaar te kunnen vergelijken. b. Glucosesensor in bloed m.b.v. een redoxenzym (7).

Het modifieren van een platina-elektrode met een redoxenzym als glucose-oxidase lukt wel, maar de elektronenoverdracht laat daarbij veel te wensen over. Glucose-oxidase (G.O) bevat het FAD/FADH<sub>2</sub> (flavine adenine dinucleotide) redoxenzym, omhuld door een polysaccharidemembraan. Dit enzym kan worden gemodificeerd door inbouw van een ferroceencarboxylzuurderivaat, waardoor de elektronenoverdracht in het enzym naar het FAD/FADH<sub>2</sub>-koppel mogelijk wordt:



Zo'n gemodificeerde glucose-oxidase is toxisch, reden waarom dit systeem van het bloed wordt geïsoleerd met behulp van een diafragma (d) met poriën  $< 80$  Å. De sensor, in onderstaande figuur weergegeven,

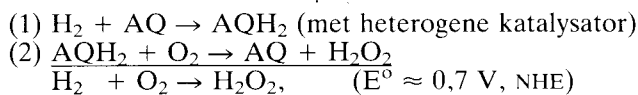


kan worden gekoppeld aan een insuline-toeleveringssysteem en zo dienen als monitor.

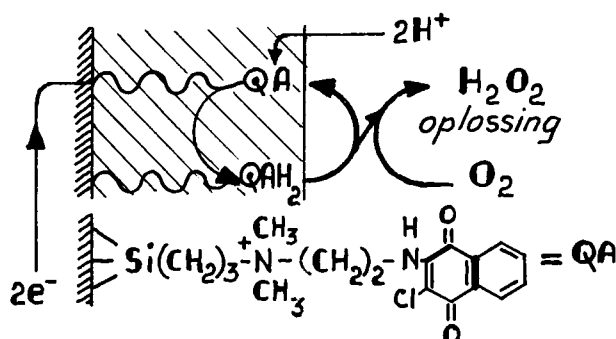
### • Synthese

a. Synthese van waterstofperoxide (8)

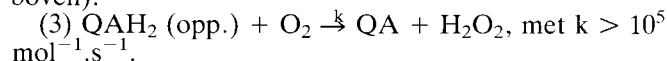
Het industrieel-toegepaste twee-stapsproces:



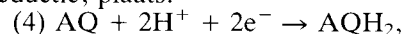
waarin AQ = anthrachinon, is elektrochemisch als één-stapsproces mogelijk met naftachinon als elektrokatalysator gebonden aan een silaan, op zijn beurt weer covalent gebonden aan de substraatelektrode:



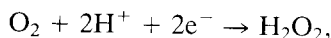
De optredende heterogeen-chemische reactie is (als (2), boven):



De regeneratie vindt echter ter plekke, als kathodische reductie, plaats:



zodat de totale elektrode reactie is:

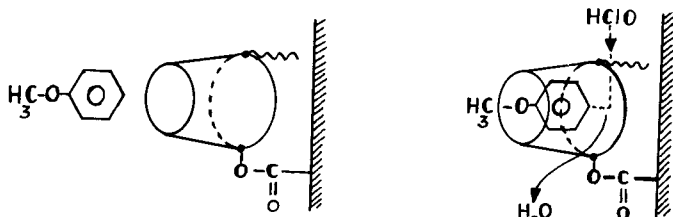


met QA/QAH<sub>2</sub> als redoxkatalysator.

Het zou de moeite waard zijn dit principe toe te passen op reeds bestaande, zgn. indirecte, organische elektrothesen.

*b. Stereospecifieke syntheses (9)*

Als voorbeeld zij hier de preferente p-substitutie van chloor in anisool genoemd. Een grafitelektrode wordt daartoe via een covalente binding gemodificeerd met  $\alpha$ -cyclodextrine. Dit cyclodextrine is een koovormige verbinding, waarin het anisool precies past, met de methoxygroep naar de elektrolytzijde gericht. Aanwezig chloride wordt anodisch geoxideerd tot Cl<sub>2</sub>, dat met water HClO vormt:



**Talrijke mogelijkheden**

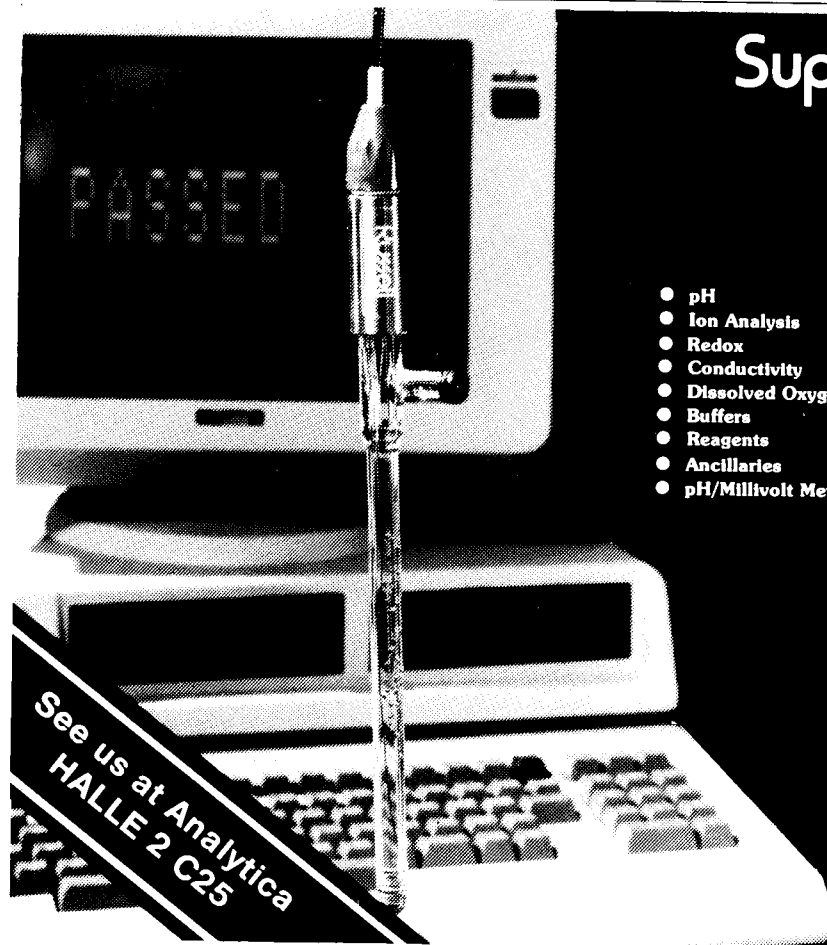
De mogelijkheden van gemodificeerde elektroden zijn talrijk en in dit korte overzicht slechts duidenderwijs beschreven. Alhoewel deze aanpak van het elektrokatalyseprobleem pas sinds een decennium op gang is gekomen, zijn nu al toepassingen in analyse, synthese, energieconversie (brandstofcellen), bio- en foto(elektro)chemie te noemen. Deze subdiscipline is in snelle ontwikkeling, omdat om

redenen van **activiteit** (energiebesparing), **selectiviteit** (grondstoffenbesparing, minder bijproducten, milieuvriendelijk) en **stabiliteit**, de vraag naar op maat gesneden, katalytische systemen steeds groter wordt. De kansen op succes, om deze 'tailor-made' elektroden te kunnen ontwerpen, worden steeds waarschijnlijker door verbeterd inzicht in het moleculair gebeuren en de meer kwantitatieve aanpak via kwantumelektrochemische berekeningen. Het gebruik maken van, in geleidende polymeren ingebouwde, elektrokatalysatoren, bij voorkeur moleculair-dispers en ruimtelijk exact gestructureerd, maakt de kans op succes bij enantioselectieve reducties en oxidaties er niet slechter op. Op het terrein van sensoren voor de detectie van optisch-actieve verbindingen mag de kans op succes hoog worden aangeslagen. Andere benaderingen, zoals het exploreren van mogelijkheden met zeolieten, klei, ionenwisselaars, supergeleidend materiaal, eventueel ingebouwd in geleidende polymeren, worden hier alleen als nieuwe mogelijkheden genoemd.

Het onderzoek naar nieuwe typen geleidende (co)polymeren, het onderzoek naar het geleidingsmechanisme in samenhang met de ruimtelijke structuur van het polymeer, zal in de toekomst zeker leiden tot fascinerende resultaten.

**Literatuur**

1. R. W. Murray - Chemically Modified Electrodes, Electroanalytical Chemistry, a Series of Advances, Ed. A. J. Bard; vol. 13, p. 191-368 (363 references); Marcel Dekker Inc., New York, 1984. Een zeer goed en tot 1983 volledig overzicht.
2. N. Oyama, c.s., J. Electroanal. Chem. 87 (1978) 435, ibid. 88 (1978) 289.
3. International Workshop 'Electrochemistry of Polymer Layers', Duisburg, september 15-17, 1986, Ed. F. Beck. Papers in: Die Makromolekulare Chemie/Macromolecular Symposia 8, pp. 1-378, March 1987, Hüthig & Wepf Verlag, Basel. Geeft een goed overzicht van de stand van zaken.
4. A. Merz, c.s. in [3], chapter 5, p. 61-71.
5. C. P. Andrieux, c.s., J. Electroanal. Chem. 131 (1982) 1-35.
6. A. Haimerl, c.s., Nachr. Chem. Tech. 33 (1985) 1050.
7. Chem. & Engineer. News, March 16, 1987, p. 24-26. (A. Heller and Y. Degani).
8. M. S. Wrighton, Science, vol. 231 (1986) 32-37.
9. T. Matsue, c.s., J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 500.



# Superior Electrodes Tested by State-of-the-Art Technology

- pH
- Ion Analysis
- Redox
- Conductivity
- Dissolved Oxygen
- Buffers
- Reagents
- Ancillaries
- pH/Millivolt Meters

Every electrode is despatched with individual computer print-out test certificate, listing all operational parameters. Russell electro-chemical sensors are designed to be compatible with all makes of pH/mV meters, by utilisation of the Russell detachable cable system.

## Russell

Simply in the Lead

**RUSSELL pH Limited,**  
Station Road,  
Auchtermuchty, Fife,  
Scotland. KY14 7DP  
Tel: (0337) 28871  
Telex: 76598 Fax: 0337 28972