



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 19 770 T2 2007.04.26**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 341 603 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 19 770.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CN01/01619**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 270 380.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/047806**

(86) PCT-Anmeldetag: **13.12.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **20.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.09.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **17.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.04.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 19/00 (2006.01)**

**C07B 33/00 (2006.01)**

**B01J 23/89 (2006.01)**

**C25B 3/02 (2006.01)**

**B01J 23/42 (2006.01)**

**H01M 4/90 (2006.01)**

**H01M 8/02 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**255608 P 14.12.2000 US**

(73) Patentinhaber:

**The University of Hong Kong, Hong Kong, HK**

(74) Vertreter:

**HOFFMANN & EITLE, 81925 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**CHAN, Kwok-Yu, Pokfulam, Hong Kong, CN;**

**ZHANG, Xin, 515063 Shantou, Guangdong, CN;**

**LAM, Chung Man, Shakeiwan, Hong Kong, CN;**

**TSEUNG, Alfred C. C., London N10 2AN, GB;**

**SHEN, Peikang, Hangzhou, CN; YOU, Jinkua,**

**361004 Xiamen, CN**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR OXIDATION VON GLUCOSEMOLEKÜLEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet anorganischer Katalysatoren sowie die Verwendung solcher Katalysatoren bei der Oxidation organischer Moleküle.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Die elektrochemische Oxidation von Glucose ist bezüglich ihrer möglichen Anwendungen als Detektor für gelöste Glucose in Blut oder anderen Medien bereits untersucht worden. In derzeitigen handelsüblichen Blutglucose-Sensoren gelangen Enzym-Elektroden zum Oxidieren der Glucose zur Anwendung, worauf ein indirekter elektrochemischer Nachweis der enzymatischen Reaktionsprodukte erfolgt. Enzyme sind relativ teuer, bei begrenzter Lagerzeit und einer nur niedrigen Beständigkeit bei erhöhter Temperatur, und sie eignen sich nicht für Anwendungen im industriellen Maßstab. Glucose-Oxidase und Glucose-Hydrogenase stellen die üblichen Enzyme zur Immobilisierung in Elektroden sowie für selektive Reaktionen mit Glucose in einer Lösung dar. Anorganische Katalysatormaterialien weisen die Vorteile der direkten elektrochemischen Oxidation, einer verlängerten Lagerzeit sowie einer Beständigkeit gegenüber höheren Temperaturen und weiteren härteren Betriebsbedingungen auf, mit denen in einem Bioreaktor oder bei weiteren Anwendungen in industriellem Maßstab zu rechnen ist. Die bereits früher untersuchten Materialien anorganischer Elektrokatalysatoren schließen Platin, Gold, Ruthenium, Iridium, deren Mischungen und deren Oxide ein. Ein hohes Oxidationspotential wurde zum Oxidieren der Glucose benötigt, und die Stromdichte war nur gering, was somit für Vorrichtungen zur Glucose-Oxidation in der Praxis ungünstig ist.

**[0003]** Obwohl ein theoretisches Konzept zur Verwendung von Glucose als Energiequelle für eine Bio-Brennstoffzelle in der Vergangenheit schon erwähnt worden ist, ist eine funktionsfähige Glucose-Luft-Brennstoffzelle wegen des nur geringen Leistungsvermögens der früher getesteten Katalysatoren mit Enzymen bisher nicht erstellt worden. Die Energiedichten, über die früher berichtet wurde, lagen in der Größenordnung von Mikrowatt pro  $\text{cm}^2$ . Glucose ist preiswert, sicher, im Handel verfügbar, leicht und gut aufzubewahren, nicht-toxisch und risikolos. Sie bietet bestimmte Vorteile gegenüber Brennstoffen, die für tragbare Brennstoffzellen in Betracht gezogen werden, wie Wasserstoff, Methanol und Borhydrid.

**[0004]** In US 5,660,940 ist eine mit Biobrennstoff betriebene Brennstoffzelle mit Glucose, Arabinose und weiteren Kohlenhydraten als mögliche Brennstoffe beschrieben. Die Brennstoffzelle funktioniert oberhalb  $90^\circ\text{C}$  mit einem zweistufigen Oxidationsverfahren mit Platin, Ruthenium und Vanadin als Katalysatoren. In US 5,976,719 ist eine Bio-Brennstoffzelle mit Glucose als möglicher Brennstoff beschrieben. Die Oxidation läuft indirekt ab und benötigt einen Mikroorganismus, der mit der Glucose reagiert, um weitere Species zu erzeugen, die die Brennstoffzelle mit Energie versorgen. In US 4,294,891 ist eine implantierbare Biooxidans-Brennstoffzelle mit Glucose als Brennstoff und mit Platin, Ruthenium, Rubidium, Iridium und Nickel als Katalysatoren für die Anode beschrieben. Die erzeugte Energie lag im Mikrowatt-Bereich. In US 4,447,506 wurde ein ternärer Brennstoffzelle-Katalysator, enthaltend Platin, Kobalt und Chrom, zur Verwendung als Kathodenmaterial zur Sauerstoffreduktion in saurem Medium, aber nicht zur Verwendung als Anode, offenbart.

## Zusammenfassung der Erfindung

**[0005]** Durch die vorliegende Erfindung wird eine Katalysatorzusammensetzung bereitgestellt, die eine direkte elektrochemische Oxidation organischer Moleküle, unter Einschluss von Kohlenhydraten und kurzkettiger Alkohole, ermöglicht. Durch die vorliegende Erfindung wird ferner eine Katalysatorzusammensetzung bereitgestellt, die die direkte elektrochemische Oxidation gelöster Glucose in neutralen und alkalischen Medien, bei sehr niedrigem Oxidationspotenzial und mittleren bis hohen Stromdichten, ermöglicht. Die Verfahren zur Herstellung einer Arbeitselektrode aus bzw. mit diesem Katalysator sind in den Beispielen beschrieben. Die Anwendung der vorliegenden Erfindung wird mit einer Raumtemperatur-Direkt-Glucose-Luft-Brennstoffzelle dargestellt, die eine offene Stromkreissspannung von 1,08 V und eine Spitzenenergiedichte von  $3 \text{ mW}/\text{cm}^2$  aufweist. Weitere auf organischen Molekülen wie Arabinose, Mannit, Galactose, Mannose, Sorbit, Xylose, Methanol und auf Ethanol beruhende Brennstoffe vermögen ebenfalls die Brennstoffzelle mit unterschiedlichen Energiedichten energetisch zu versorgen. In einem weiteren Beispiel wird die Anwendung der vorliegenden Erfindung zum Nachweis gelöster Glucose unter physiologischen Bedingungen ebenfalls dargestellt.

**[0006]** Genauer gesagt, wird gemäß der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum katalytischen Oxidieren organischer Moleküle angegeben und zur Verfügung gestellt, das die folgende Stufe umfasst: es wird eine Lö-

sung, die organische Moleküle enthält, über einen Katalysator geleitet, der eine diskrete Mischung aus Platin- und Kobaltpartikeln umfasst.

[0007] Ebenfalls wird eine Vorrichtung zur Katalyse der Oxidation organischer Moleküle bereitgestellt, welche eine Elektrodenstruktur umfasst, die eine Oberfläche aufweist, die durch die diskrete Mischung aus Platin- und Kobaltpartikeln definiert ist.

[0008] Ferner wird durch die Erfindung eine Elektrodenstruktur, umfassend einen Platindraht, der einen Überzug aus der diskreten Mischung aus Platin- und Kobaltpartikeln aufweist, sowie eine Elektrodenstruktur bereitgestellt, die einen Nickel-Stromsammeler umfasst, der einen Überzug aufweist, wobei der genannte Überzug eine Mischung aus Aktivkohle, Acetylenruß, PTFE und aus einem Katalysator umfasst, der die diskrete Mischung aus Platin- und Kobaltpartikeln umfasst.

[0009] Bevorzugte Ausgestaltungen sind in den beigefügten abhängigen Ansprüchen definiert.

[0010] Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Anwendung dieser Vorrichtung oder dieser Elektrodenstruktur zur Katalyse der Oxidation organischer Moleküle, vorzugsweise von Glucose-Molekülen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0011] Fig. 1(a) ist ein cyclisches Voltammogramm einer Pt-Drahtelektrode in 0,016 molarer Glucose in einer Pufferlösung von pH = 7,4;

[0012] Fig. 1(b) ist ein cyclisches Voltammogramm einer Pt/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Abscheidungs-Drahtelektrode in 0,016 molarer Glucose in einer Pufferlösung von pH = 7,4;

[0013] Fig. 2 ist eine schematische Darstellung einer Pt-Drahtelektrode mit einem geschichteten Katalysator;

[0014] Fig. 3 ist eine schematische Darstellung einer Fließeinspritz-Analysezelle;

[0015] Fig. 4 ist ein Diagramm, das die Oxidations-Stromübergangsreaktion auf die Glucose-Einspritzung in einer Fließeinspritz-Analyse (flow injection analysis = FIA) darstellt;

[0016] Fig. 5 ist ein Diagramm, das die Spitzenstromstärke der FIA gegen die Glucose-Konzentration darstellt;

[0017] Fig. 6 ist ein Diagramm, das ein in-situ-FTIR für eine 0,15 M Glucose-Oxidation auf Pt/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in einem Phosphatpuffer von pH = 7,4 darstellt;

[0018] Fig. 7 ist ein Diagramm, das die Anodenleistung während der Oxidation von 0,5 M Glucose in 0,5 M NaOH bei 20°C darstellt;

[0019] Fig. 8 ist ein Elektronenrastermikrofoto einer Pt/Co/C-Elektrodenoberfläche;

[0020] Fig. 9 ist ein schematisches Diagramm einer aufgeklappten Darstellung einer Test-Brennstoffzelle;

[0021] Fig. 10 ist ein Diagramm der Entladungscharakteristika einer Raumtemperatur-Direkt-Glucose-Luft-Brennstoffzelle;

[0022] Fig. 11 ist ein schematisches Diagramm der Komponenten in der Struktur einer Anode, welches eine hypothetische Darstellung einer Mikrostruktur einschließt, die PTFE enthält;

[0023] Fig. 12 ist ein schematisches Diagramm der Komponente in der Struktur einer Anode, welches die hypothetische Darstellung einer Mikrostruktur einschließt, die kein PTFE enthält;

[0024] Fig. 13 ist ein Diagramm des Leistungsvermögens einer durch chemische Reduktion hergestellten Pt/Co/C-Anode; und

[0025] Fig. 14 ist ein Diagramm, das den Vergleich der Oxidation bei konstanter Stromstärke verschiedener Zucker und Verbindungen an einer Pt/Co-Anode zeigt.

**[0026]** In der vorliegenden Erfindung wird eine Kombination von Elektrodenmaterialien offenbart, mit denen organische Moleküle elektrochemisch oxidiert werden. Ferner wird in der vorliegenden Erfindung eine Kombination von Elektrodenmaterialien offenbart, mit denen Glucose bei sehr niedrigem Potenzial und bei hoher Stromdichte elektrochemisch oxidiert wird. Das niedrige Glucose-Oxidationspotenzial ermöglicht die Entwicklung eines anorganischen Glucosesensors bei minimalen Interferenzen aus weiteren gelösten Bestandteilen. Die Anwendung der in der vorliegenden Erfindung beschriebenen anorganischen Elektrokatalysatoren weist nicht die Nachteile auf, die oben für gegenwärtige handelsübliche Blutglucosesensoren erörtert wurden. Die Anwendung eines derartigen Elektrokatalysators zum Nachweis gelöster Glucose in Neutralpuffer ist gut und klar darstellbar.

**[0027]** Die Effekte der vorliegenden Erfindung sind durch die Anwendung einer kleinen Direkt-Glucose-Luft-Alkalibrennstoffzelle mit einer Einzelzell-Offenstromspannung (open circuit voltage = OCV) von 1,08 V und einer Energiedichte von 3 mA/cm<sup>2</sup> belegbar, welche bei Raumtemperatur betrieben wird. Bei Raumtemperatur übersteigt diese OCV diejenigen Spannungswerte, die in der Praxis für Methanol-Luft-Brennstoffzellen erreicht werden, die die hauptsächlichsten Marktprodukte kommerzieller kleinmaßstäbiger Brennstoffzellen darstellen. Bei Anwendung des Elektrokatalysators wird durch die vorliegende Erfindung die Verwendung von Glucose als Energiequelle für tragbare Gebrauchselektronik ermöglicht. Die Verwendung von Glucose als Brennstoff weist viele Vorteile gegenüber solchen Brennstoffen wie Wasserstoff, Methanol und Borhydrid auf. Glucose ist preiswert, im Handel verfügbar, leicht und einfach zu lagern, sicher, nicht-toxisch und risikofrei. Die theoretische Energie pro Volumen ist für Glucose die höchste, verglichen mit Methanol und Wasserstoff, und weist ein gutes Potenzial für Mikro- und kleinmaßstäbige Brennstoffzellen auf.

**[0028]** Über die Verwendung von Edelmetallen wie von Platin, Gold, Ruthenium, Rhodium, Iridium und von deren Legierungen und Oxiden als Elektrokatalysatoren zur elektrochemischen Oxidation von Glucose ist ganz allgemein für saure, neutrale und alkalische Medien bereits berichtet worden. Die Motivation für die früheren Untersuchungen beruhte darauf, eine Elektrode zum elektrochemischen Nachweis von Glucose zu entwickeln. An eine Glucose-Luft-Brennstoffzelle zur Anwendung in der Praxis ist niemals gedacht worden. Die Probleme im Zusammenhang mit den in Tabelle 1 aufgelisteten Elektrokatalysatoren beruhen auf deren hohen Oxidationspotenzialen und niedrigen Stromdichten, d.h. auf der niedrigen katalytischen Aktivität der Metalle und deren Kombination zur Elektrooxidation von Glucose.

**[0029]** Die vorliegende Erfindung offenbart, dass durch Zugabe von Kobalt oder seinen Oxiden zu Platin die Aktivität zur Glucose-Oxidation in alkalischen und neutralen Medien deutlich gesteigert wird. Wie ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt, ist das Oxidationspotenzial so niedrig wie -0,8 V/Hg/HgO bei einer Oxidationsstromstärke von 5 mA/cm<sup>2</sup> in alkalischem Medium. Dies eröffnet die Anwendungsmöglichkeiten für eine bei Raumtemperatur betriebene direkte Glucose-Luft-Brennstoffzelle, was in der Vergangenheit nicht bewerkstelligt worden ist. Die Rolle des Kobalts steht in Zusammenhang mit seinen mehrfachen Oxidationszuständen und seinem bifunktionellen Charakter oxidierender Zwischenprodukte wie bei Kohlenmonoxid und funktionellen Carbonylgruppen.

**[0030]** Ein Vergleich von Glucose-Luft-Brennstoffzellen mit weiteren Glucose-Sauerstoff-Brennstoffzellen, über die in der Literatur berichtet ist, ist in Tabelle 2 dargestellt. Die meisten der berichteten Daten zielen auf implantierbare und Biobrennstoff-Zellanwendungen ab. Die mit Platinruß oder Enzym-Elektroden erhaltenen Energiedichten lagen lediglich im Bereich von Mikrowatt pro cm<sup>2</sup> gegenüber dem Wert von 3 mW/cm<sup>2</sup>, welcher in der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

**[0031]** Der Aktivitätsanstieg mit der PtCo-Legierung lässt sich durch Vergleich der Kreis-Voltammogramme von Glucose an einer Platin-Elektrode und einer Platin/Kobalt/Kobaltoxid-Elektrode in einem Phosphat-Puffer belegen, wie dargestellt in [Fig. 1\(a\)](#) und [Fig. 1\(b\)](#). In [Fig. 1\(a\)](#) ist das Kreis-Voltammogramm für eine Pt-Drahtelektrode in Phosphat-Puffer (pH = 7,4) bei 10 mV × s<sup>-1</sup> in einer Lösung mit 0,016 M Glucose und ohne Glucose dargestellt. Wie in [Fig. 1\(a\)](#) ersichtlich, zeigt sich eine niedrige Aktivität für Platin zur Glucose-Oxidation. In [Fig. 1\(b\)](#) ist das Kreis-Voltammogramm für eine Pt/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Abscheidungsdrahtelektrode in Phosphat-Puffer (pH = 7,4) bei 10 mV × s<sup>-1</sup> in einer Lösung mit 0,016 M Glucose und ohne Glucose dargestellt. Eine schematische Darstellung einer solchen Elektrode ist in [Fig. 2](#) veranschaulicht. Wie aus [Fig. 1\(b\)](#) ersichtlich, wird ein 20-facher Anstieg der Spitzenstromdichte bei einem Potenzial von -0,4 V/SCE für die Oxidation der Glucose an Pt/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in einer neutralen Pufferlösung beobachtet.

**[0032]** Die Anwendbarkeit dieses Elektrokatalysators als Glucose-Sensor wird in einer Fließeinspritz-Analy-

senvorrichtung wie der im schematischen Diagramm der [Fig. 3](#) veranschaulichten dargestellt. Das angelegte Oxidationspotenzial beträgt 0,250 V gegen Ag/AgCl. [Fig. 4](#) zeigt die Oxidans-Stromübergangsreaktion auf die Glucose-Einspritzung in einem Fließeinspritz-Analysenversuch. Die Empfindlichkeit und Wiederholbarkeit der Oxidationsspritzenstromstärke ist in [Fig. 4](#) durch die Serie von Oxidationsstromstärkespitzen in Reaktion auf die jeweiligen Einspritzungen gelöster Glucose unterschiedlicher Konzentration dargestellt. Ein Platindraht mit darauf abgeschiedenem Platin, Kobalt und abgeschiedenen Kobaltoxiden wurde als Erfassungselektrode verwendet. In [Fig. 5](#) ist der entsprechende dynamische lineare Reaktionsverlauf für die Glucose-Konzentration dargestellt. [Fig. 5](#) zeigt die Spitzenstromstärke der Fließeinspritzanalyse (FIA) gegen die Glucose-Konzentration.

**[0033]** Die Zwischenprodukte der direkten Glucose-Oxidation mit Pt/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in einem Phosphat-Puffer von pH = 7,4 wurden durch in-situ-Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) identifiziert. [Fig. 6](#) zeigt die in-situ-FTIR-RAS für die 0,15 M Glucose-Oxidation an Pt/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in einem Phosphat-Puffer von pH = 7,4. Wie aus [Fig. 6](#) ersichtlich, war das klar zu identifizierende Produkt Kohlendioxid bei 2342 cm<sup>-1</sup>, und das Zwischenprodukt Gluconolacton wurde bei 1744 cm<sup>-1</sup> ebenfalls nachgewiesen.

**[0034]** Für Brennstoffzellenanwendungen lässt sich die direkte elektrochemische Oxidation von Glucose in stetigem Zustand an Elektroden mit hoher Oberflächenfläche durch die in [Fig. 7](#) dargestellte Chronopotentiometrie belegen. Die Glucose-Lösung ist 0,5 molar in einer 0,5 molaren NaOH-Lösung, und die Temperatur beträgt 20°C. Die Anodenelektrode von 0,238 cm<sup>2</sup> für die Halb-Zell-Studien ist eine Kohlenstoffelektrode mit abgeschiedenem Platin und Kobalt. [Fig. 8](#) zeigt das Rasterelektronenmikrofoto der Pt/Co/C-Elektrodenoberfläche. Das Rasterelektronenmikrofoto der Elektrodenoberfläche und entsprechende Energieverteilungs-Röntgen-(EDX)-Analysen ergaben 14,5 Atom-% Kobalt und 85 Atom-% Platin. Die Anwendbarkeit auf eine Direkt-Glucose-Luft-Brennstoffzelle lässt sich aus den Ergebnissen der [Fig. 7](#) und den gut dokumentierten Luft-Kathode-Halbzell-Leistungsdaten ableiten.

**[0035]** Die Anwendbarkeit der vorliegenden Erfindung auf eine bei Raumtemperatur betriebene direkte Glucose-Luft-Brennstoffzelle wird nun dargelegt. Eine schematische Darstellung einer solchen Brennstoffzelle ist in [Fig. 9](#) veranschaulicht. Eine Anode wird mit einem herkömmlichen Verfahren durch Vermischen von Kohlenstoff mit hoher Oberflächenfläche wie von Vulcan 72, einem Acetylenruß, mit einer Beladung von 2 mg/cm<sup>2</sup> des Pt bei einem 1:1-Atomverhältnis von Platin zu Kobalt. Das Kobalt kann durch elektrochemische Abscheidung aufgebracht oder zusammen mit Platin aus einer Lösung von Chloridsalzen abgeschieden werden. Die Oxide von Kobalt sollten ebenfalls vorliegen. Die eingesetzte Kathode kann eine im Handel verfügbare Luft-Kathode, wie eine Alupower AC65-Kathode mit einem Silberkatalysator, sein. Mit einer 1,0 molaren Glucose-Lösung in 1,0 molarer NaOH kann die offene Stromkreissspannung einer solchen Glucose-Luft-Brennstoffzelle einen Wert von 0,95 V bei 22°C erreichen. Es wurde keine Zwangskonvektion der Flüssigkeit oder Luft angewandt. Die Stromdichte beträgt 5 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Zellspannung von 0,4 V bei Raumtemperatur. Eine Einzelzelle von 4 cm × 4 cm mit einem 30 mL Volumen der Glucose/NaOH-Lösung vermag einen kleinen Motor-Ventilator 3 h lang anzutreiben und ergibt eine Energiedichte von 0,02 W/g Glucose und von 0,05 Wh/g Glucose. Mit einer konzentrierteren 7 M Hydroxid-Lösung verbessert sich die Spitzenenergiedichte auf 3 mW × cm<sup>2</sup> oder auf 0,035 W/g Glucose. Die Entladung einer solchen Brennstoffzelle in einer 7 M KOH-Lösung ist in [Fig. 10](#) dargestellt. Mit einer Platin-Luft-Kathode anstatt der AC65-Luft-Kathode kann die offene Stromkreissspannung einen Wert von 1,08 V erreichen, und die Energiedichte kann weiter gesteigert werden. Über das Leistungsvermögen einer bei Raumtemperatur betriebenen direkten Glucose-Luft-Brennstoffzelle auf einem solchen Niveau ist in der Literatur niemals berichtet worden.

**[0036]** Das Leistungsvermögen einer solchen Glucose-Luft-Brennstoffzelle lässt sich bezüglich der offenen Stromkreissspannung mit den Literaturdaten von bei Raumtemperatur betriebenen herkömmlichen Methanol-Luft-Brennstoffzellen vergleichen. In Direkt-Methanol-Luft-Brennstoffzellen wird im Normalfall Pt/Ru als Elektrokatalysator verwendet, und diese werden oberhalb 60°C betrieben. In einem neueren Bericht wird eine Spitzenenergiedichte von 20 mW × cm<sup>-2</sup> bei 70°C in einer Methanol-Brennstoffzelle bei einem Fluss von reinem Sauerstoff zur Kathode angegeben (J. C. Amphlett et al., 2001, J. Power Sources, 96: 204). Im Normalfall wird ein Elektroheizgerät zur Vorerwärmung des Elektrolyt für die Methanol-Luft-Brennstoffzelle benötigt. Die theoretische offene Stromkreissspannung der Methanol-Luft-Zelle beträgt 1,21 V gegenüber 1,23 V für die Glucose-Luft-Zelle. Eine offene Stromkreissspannung von 1,08 V wird in der Raumtemperatur-Glucose-Luft-Zelle mit dem Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung beobachtet, wogegen aber eine offene Stromkreissspannung unterhalb 0,8 V im Normalfall für die Methanol-Luft-Brennstoffzelle sogar bei erhöhten Temperaturen angegeben wird (J. C. Amphlett et al., 2001, J. Power Sources, 96: 204).

**[0037]** Die theoretische Energiedichte von Methanol in einer Methanol-Luftzelle beträgt 17,37 kJ/cm<sup>3</sup>, woge-

gen diejenige für Glucose aber  $24,57 \text{ kJ/cm}^3$  in einer Glucose-Luft-Zelle beträgt. Theoretisch beträgt die Zahl der Elektronen zur vollständigen Elektrooxidation von Methanol 6, zur vollständigen Oxidation von Glucose beträgt sie allerdings 24. In in-situ-FTIR-Versuchen ist die stark ausgeprägte Anwesenheit von Gluconolacton und Kohlendioxid in den Produkten der elektrochemischen Oxidation von Glucose in alkalischen und neutralen Medien bei relativ niedrigen Oxidationspotenzialen nachgewiesen worden, wie dargestellt in [Fig. 6](#). Dies belegt die Effekte und die intrinsische Aktivität des Elektrokatalysators der vorliegenden Erfindung, obwohl es noch Raum für Verbesserungen beim Masse-Transfer-Aspekt des Elektrodendesign gibt.

**[0038]** Der Kreuzeffekt gelöster Glucose ist mit 50 bis 100 mV bei Erniedrigung des Kathodenpotenzials in Abhängigkeit von der Stromdichte ermittelt worden. Die Aktivität eines Platin-Kobaltoxid-Elektrokatalysators zur Glucose-Oxidation liegt um mehr als 1 Größenordnung über herkömmlichen Katalysatoren, die Platin einschließen. Dieser Kreuzeffekt lässt sich durch geeignete Wahl einer anionischen Leitungsmembran minimieren.

**[0039]** Die Kobalt-Menge in der Katalysatorzusammensetzung liegt im Bereich von ca. 5 bis 70 Atom-% der Zusammensetzung, wobei der Rest Pt ist. Wird die Co-Menge in der Katalysatorzusammensetzung in Gewichtsprozent ausgedrückt, beträgt das Co ca. 1 bis ca. 48 Gew.-% der Katalysatorzusammensetzung. Wird gleichfalls die Co-Menge als Atomverhältnis angegeben, liegt das Co:Pt-Atomverhältnis im Bereich von ca. 1:20 bis 3:1. In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung kann die Katalysatorzusammensetzung Zinn zusätzlich zum Platin und Kobalt einschließen. Enthält die Zusammensetzung Zinn, liegt das Co in der Zusammensetzung in einer Menge im oben spezifizierten Bereich vor, wobei der Rest der Katalysatorzusammensetzung eine Mischung aus Platin und Zinn ist. Der Oxidationszustand des Kobalts in der Katalysatorzusammensetzung schließt 0, 2, 8/3 oder 3 ein, obwohl jede Oxidationsstufe, die einen Katalysator mit der Befähigung zum Oxidieren von Glucose ergibt, anwendbar ist. Die Katalysatorzusammensetzung kann zu den die Elektrode bildenden Materialien gegeben werden, um eine Komposit-Elektrode zu erzeugen, oder die Katalysatorzusammensetzung kann auf verschiedenen Trägerstrukturen, wie auf einem Metalldraht (schematisch dargestellt in [Fig. 2](#)), einer Metall-Elektrode, einem Metall-Schaum (schematisch dargestellt in [Fig. 11](#), [Fig. 12](#)), einer Graphit-Elektrode, einer Elektrode aus porösem Kohlenstoff oder auf einer Gasdiffusions-Elektrode als Stützunterlage aufgebracht werden.

**[0040]** In einer weiteren Ausgestaltung kann der Elektrokatalysator der Erfindung dazu verwendet werden, Gluconsäure aus einer Glucose-Lösung zu synthetisieren. Gluconsäure wird als Produkt bei der Oxidation von Glucose erzeugt. Der Elektrokatalysator kann daher angewandt werden, um die Oxidation von Glucose zu Gluconsäure zu katalysieren, und die Gluconsäure kann aus der Lösung gewonnen werden.

**[0041]** Der Elektrokatalysator kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit mehreren Verfahren, einschließlich Imprägnierung, chemischer Reduktion in Gas- oder Lösungsphase, Elektro-, Dampf- und elektrochemischer Reaktivabscheidung, hergestellt werden. Eine vollständige Vermischung der unterschiedlichen Metalle zur Bildung einer Legierung ist zur Herstellung des Katalysators der vorliegenden Erfindung nicht notwendig. Beispielsweise kann das Co als Schicht auf eine Trägerstruktur wie eine Pt-Drahtelektrode wie in der in [Fig. 2](#) dargestellten Elektrode aufgebracht sein und entsprechend vorliegen. Das Co kann als Außenschicht oder Seite-an-Seite mit Pt auf einer Drahtelektrode zugefügt und angeordnet sein. Ebenso kann das Co als Außenschicht oder Seite-an-Seite einer bestehenden Pt- und Kohlenstoff-Struktur zugefügt werden und dann entsprechend angeordnet vorliegen. Einige Beispiele werden nun beschrieben.

#### Beispiel 1

**[0042]** Eine Drahtelektrode mit dem Elektrokatalysator Pt/Co/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, welche die in [Fig. 1\(b\)](#) angegebenen Ergebnisse liefert, wurde wie folgt hergestellt. Platin und Kobalt wurden gemeinsam auf einem Platindraht von 0,5 mm Durchmesser aus einer gemischten Lösung aus 0,3 M CoCl<sub>6</sub> × 6H<sub>2</sub>O und aus 0,032 M Chlorplatinlösung in entionisiertem Wasser abgeschieden (siehe [Fig. 2](#) bezüglich des Schema der Schicht-Drahtelektrode). Die Eintauchtiefe der Arbeitselektrode betrug 1 cm. Eine 3-Elektroden-Zelle wurde mit einer Platinfolie als Gegenelektrode und mit einer gesättigten Kalomel-Elektrode (saturated calomel electrode = SCE) als Bezugs-elektrode verwendet. Sauerstoffblasen wurden aus einem Zylinder eingeleitet, um auf die Drahtelektrode aufzutreffen, so dass eine reaktive Abscheidung unter Bildung der Kobaltoxide CoO(OH), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgte. Die Details der Reaktivabscheidung zur Erzeugung von Oxiden des Kobalts mit hoher Oberflächenfläche sind in der Literatur beschrieben (S. P. Jiang et al., 1990, Electrochem. Soc. 137: 3374). Die Abscheidung wurde galvanostatisch bei 17 mA/cm<sup>2</sup> 300 s lang gesteuert, und die Geschwindigkeit des Hindurchleitens von Sauerstoff betrug ca. 3 mL/mm. Unter diesen Herstellbedingungen liegen die meisten der gebildeten Kobaltoxide in der Form von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit dem Oxidationszustand von 8/3 vor.

## Beispiel 2

**[0043]** Eine Anode mit dem Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung wird aus einer Kohlenstoff-Elektrode (aus ELAT-Elektroden von E-TEK Corp., New Jersey) durch Elektroabscheidung in 0,04 M  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und in einer 0,098 M  $\text{CoCl}_2$ -Lösung bei  $50 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  über 30 min hergestellt. Die entstandene Oberfläche wird mit 85,1 Atom-% Pt, 14,6 Atom-% Co und 0,3 Atom-% Cl gemäß EDX-Analysen analysiert. Röntgen-Fotoelektronenspektroskopie zeigte die Oxidationsstufe des Kobalts mit Null an. Die Oberflächenmorphologie ist in [Fig. 6](#) mit deutlicher Rauigkeit dargestellt. Das Leistungsvermögen dieser Anode für die Oxidation von 0,5 molarer Glucose in 0,5 molarer NaOH ist in [Fig. 7](#) dargestellt.

## Beispiel 3

**[0044]** Eine Anode mit dem Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung wird mit einem chemischen Reduktionsverfahren hergestellt. Aktivkohle Vulcan 72 wurde zu einer Lösung gegeben, enthaltend 40 mm Hexachlorplatinsäure und 120 mM Kobaltacetat in einem Verhältnis von 1 g zu 50 mL. Überschüssiges Hydrazin wurde zur Reduktion des Platins und Kobalts zugefügt. Der Kohlenstoff wird verwendet, um eine Paste mit Acetylenruß und wässriger 60%iger Polytetrafluorethylen(PTFE)-Emulsion im Verhältnis von 70, 10 bzw. 20 Gew.-% herzustellen. Die Paste wird auf ein 1,5 mm dickes Stück mit  $400 \text{ g m}^{-2}$  Nickel-Schaum aufgebracht. In [Fig. 13](#) ist das Leistungsvermögen der durch chemische Reduktion hergestellten Pt/Co/C-Anode dargestellt. Die elektrochemische Oxidation von 0,5 molarer Glucose in 0,5 molarer NaOH bei  $5 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  ist in [Fig. 13](#) dargestellt (d.h. die anodische Oxidation von 0,5 M Glucose in 0,5 M NaOH bei  $5 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  bei  $20^\circ\text{C}$ ).

## Beispiel 4

**[0045]** Eine Glucose-Brennstoffzellenanode mit dem Elektrokatalysator der vorliegenden Erfindung wird mit einem üblichen Verfahren zur Herstellung einer porösen Elektrode wie folgt hergestellt. Aktivkohle mit 10% Pt-Beladung von Heraeus Co. stellte die Quelle des Pt dar. Die Pt-Partikel weisen eine enge Größenverteilung von 1,5 bis 3,0 nm auf. 6 g von diesem Pulver wurden einheitlich mit 0,224 g Acetylenruß und 1,2 g wässriger PTFE-Emulsion (60 Gew.-%) und Ethanol unter kontinuierlichem Rühren zur Herstellung einer Paste vermischt. 0,38 g der Paste wurden dann auf  $4 \text{ cm} \times 7 \text{ cm}$  Nickel-Schaum von  $400 \text{ g} \times \text{cm}^{-2}$  aufgebracht, welcher als Stromabnehmer dient (Nickel-Mesh könnte ebenfalls als Stromabnehmer/sammler verwendet werden). Eine kleine Menge von Kobalt wurde elektrochemisch auf der Elektrode abgeschieden. Ein 10:90-Trockengewichtsverhältnis von PTFE zu Katalysator wurde in diesem Beispiel angewandt (alternativ dazu, könnte das PTFE durch einen hydrophilen („benetzenden“) Binder ersetzt sein oder überhaupt nicht vorliegen). Die Elektrode ist eine „geflutete“ Elektrode ohne Vorliegen von Gas oder einer Gas-Flüssigkeits-Grenzfläche. Die Elektrode ist vollständig in den flüssigen Brennstoff und die Elektrolytlösung eingetaucht. Das Leistungsvermögen einer derartigen Anode wird in einer Glucose-Luft-Brennstoffzelle mit 2 Alupower AC-65-Luft-Atmungskathoden auf beiden Seiten der Anode dargestellt. Die gesamte Oberflächenfläche beträgt somit  $56 \text{ cm}^2$ . Der Brennstoff ist durch 6 mL 1,85 M Glucose in 7 M KOH dargestellt. Das Entladungsverhalten bei einer Stromstärke von 200 mA der Zelle bei  $20^\circ\text{C}$  ist in [Fig. 10](#) dargestellt. Die Startenergie liegt oberhalb  $3 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ , und die Durchschnittsenergiedichte in den ersten 20 Minuten beträgt  $2,5 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ . Mit einer mit  $0,6 \text{ mg} \times \text{cm}^{-2}$  Platin beladenen Kathode und einer anionischen Membran kann die offene Stromkreissspannung mehr als 1,08 V bei Raumtemperatur erreichen.

## Beispiel 5

**[0046]** [Fig. 14](#) zeigt den Vergleich einer bei konstanter Stromstärke durchgeführten Oxidation unterschiedlicher Zucker und Verbindungen an einer Pt/Co-Anode. Die elektrochemische Oxidation weiterer Kohlenhydrate und verwandter Verbindungen wird mit einer wie folgt hergestellten Anode dargestellt. Eine Platin-Scheibe als Kathode wird in eine Lösung von 0,045 molarer  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und in eine 1 molare  $\text{CoCl}_2$ -Lösung eingetaucht, und ein Abscheidungsstrom von  $2,5 \text{ mA} \times \text{cm}^{-2}$  wurde 30 min lang hindurchgeleitet. Die Elektrode wird dann als Anode für Halb-Zell-Studien der Oxidation der verschiedenen Zucker und Verbindungen in 0,5 M NaOH verwendet. Die sich ergebenden Chronopotentiogramme sind in [Fig. 14](#) dargestellt.

## Literaturverzeichnis

- [1] G. G. Neuburger, D. C. Johnson; Anal. Chem., 59 (1987) 150
- [2] I. T. Bae, X. Xing, C. C. Liu, und E. Yeager, X. Xing, und C. C. Liu, J. Electroanal. Chem., 284 (1990) 335
- [3] Y. B. Vassilyev, O. A. Khazova, und N. N. Nikolaeva, J. Electroanal. Chem., 196 (1985) 105, 127
- [4] S. V. Prabhu und R. P. Baldwin, Anal. Chem., 61 (1989) 852

- [5] J. Wang und Z. Taha, Anal. Chern., 62 (1990) 1413  
 [6] R. F. Reim und R. M. Van Effen, Anal. Chem., 58 (1986) 3203.  
 [7] L. M. Santos und R. P. Baldwin, Anal. Chim. Acta 206 (1988) 85  
 [8] J. Zhou und E. Wang, J. Electroanal. Chem., 331 (1992) 1029  
 [9] X. Zhang, K. Y. Chan, und A. C. C. Tseung, J. Electroan. Chem., 386 (1995) 241  
 [10] X. Zhang, K. Y. Chan, J. K. Yon, Z. G. Lin, und A. C. C. Tseung, J. Electroan. Chern., 430 (1997) 147  
 [11] B. Wan und A. C. C. Tseung, Biomed. Eng. Jan. (1974) 14  
 [12] T. Chen, S. C. Barton, G. Binyamim, Z. Gao, Y. Zhang, H-H Kim und A. Heller, J. Am. Chem. Soc., (2001) in Druck  
 [13] J. C. Amphlett, B. A. Peppley, E. Halliop. und A. Sadiq, J. Power Sources, 96 (2001) 204  
 [14] S. P. Jiang, Y. Z. Chen, J. K. You, T. X. Chen, und A. C. C. Tseung, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 3374

Tabelle 1: Vergleich von Elektrokatalysatoren zur Glucose-Oxidation

Bezug	Elektro- katalysator	Elektrolyt	Oxidations- potenzial	Stromdichte
Neuburger & Johnson [1]	Gold	0,2 M NaOH	0,4 V Ag/AgCl	0,02 mA/cm <sup>2</sup>
Bae et al. [2]	Platin	0,1 M HClO <sub>4</sub>	0,0 V/SCE	0,05 mA/cm <sup>2</sup>
Vassilyev et al. [3]	Rhodium	pH=7,2-Puffer	0,6 V RHE	0,01 mA/cm <sup>2</sup>
Vassilyev et al. [3]	Iridium	pH=7,2-Puffer	0,4 V RHE	0,02 mA/cm <sup>2</sup>
Prabhu und Baldwin [4]	Kupfer CME	0,15 M NaOH	0,4 V Ag/AgCl	0,4 mA/cm <sup>2</sup>
Wang und Taha [5]	RuOT2	1 M NaOH	0,4 V Ag/AgCl	0,2 mA/cm <sup>2</sup>
Reim und Van Effen [6]	Nickel(III)- Oxid	0,15 M NaOH	0,45 V Ag/AgCl	0,2 µA/cm <sup>2</sup>
Santos und Baldwin [7]	CoPC	0,15 M NaOH	0,4 V Ag/AgCl	0,5 µA/cm <sup>2</sup>
Zhou und Wang [8]	Preußisch Blau	0,5 M KCl	0,4 V/SCE	0,2 µA/cm <sup>2N</sup>
Zhang et al. [9, 10]	Pt/WO <sub>3</sub>	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0 V/SCE	6 mA/cm <sup>2N</sup>
Vorliegende Erfindung	Pt/Co/O/C	0,5 M NaOH	-0,80 V/Hg/HgO	5 mA/cm <sup>2</sup>



Tabelle 2: Vergleich von Glucose-Luft- oder Glucose-Sauerstoff-Brennstoffzellen

Bezug	Elektro- katalysator	Elektrolyt	Energiedichte	Temperatur (°C)
Wan und Tseung [11]	Platinschwarz	0,5 M NaCl	20 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 3,3 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ (in vivo)	37
Chen et al. [12]	Glucose- Oxidate und Osmium- Komplex	Zitrat-Puffer pH=5	64 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 137 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	23 37
Vorliegende Erfindung	Pt/Co/O/C	7 M KOH	3 $\text{mW}/\text{cm}^2$	20

### Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Oxidierung organischer Moleküle, das umfasst: Überführen einer organische Moleküle enthaltenden Lösung über einen Katalysator, der eine diskrete Mischung aus Platinpartikeln und Kobaltpartikeln umfasst.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, worin der Katalysator in Form einer Elektrode vorhanden ist, die eine diskrete Mischung von Platinpartikeln und Kobaltpartikeln umfasst.

3. Verfahren gemäss Anspruch 1 oder 2, worin der Katalysator auf einer Elektrode geträgert ist.

4. Verfahren gemäss irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, worin die organische Moleküle enthaltende Lösung eine Glucoselösung ist.

5. Vorrichtung zur katalytischen Oxidierung organischer Moleküle, die eine Elektrodenstruktur umfasst, die eine Oberfläche aufweist, die durch eine diskrete Mischung von Platinpartikeln und Kobaltpartikeln definiert wird.

6. Vorrichtung gemäss Anspruch 5, worin das Platin in einer Menge von 52 bis 99 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden ist.

7. Vorrichtung gemäss Anspruch 5 oder 6, worin das Kobalt in einer Menge von 48 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, vorhanden ist.

8. Vorrichtung gemäss irgendeinem der Ansprüche 5 bis 7, worin die Zusammensetzung weiterhin Metalloxide von Kobalt umfasst.

9. Vorrichtung gemäss Anspruch 8, worin Metalloxide von Kobalt Produkte reaktiver elektrolytischer Abscheidung sind.

10. Vorrichtung gemäss irgendeinem der Ansprüche 5 bis 9, worin Kobalt in einer Oxidationsstufe von 0, 2, 8/3 oder 3 vorhanden ist.

11. Vorrichtung gemäss irgendeinem der Ansprüche 5 bis 10, worin die Zusammensetzung weiterhin Sn in einer Menge von nicht mehr als 10 Atom-% der gesamten Zusammensetzung umfasst.

12. Vorrichtung gemäss irgendeinem der Ansprüche 5 bis 11, worin die Zusammensetzung weiterhin eine Mischung von Kohlenstoff und Polytetrafluorethylen umfasst.

13. Vorrichtung gemäss irgendeinem der Ansprüche 5 bis 12, worin die Elektrode unter einer Metallelektrode, einer Metallschaumelektrode, einer Graphitelektrode und einer porösen Kohlenstoffelektrode ausgewählt wird.
14. Vorrichtung gemäss irgendeinem der Ansprüche 5 bis 13, worin die Elektrode eine geflutete Elektrode ist.
15. Vorrichtung gemäss irgendeinem der Ansprüche 5 bis 14, worin die Elektrode eine Anode in einer elektrochemischen Baugruppe ist.
16. Vorrichtung gemäss Anspruch 15, worin die elektrochemische Baugruppe eine Brennstoffzelle, ein zur Synthese von Gluconsäure verwendeter Reaktor oder ein Glucosesensor ist.
17. Elektrodenstruktur, die einen Platindraht mit einer Beschichtung umfasst, die eine diskrete Mischung von Platinpartikeln und Kobaltpartikeln umfasst.
18. Elektrodenstruktur gemäss Anspruch 17, worin die Beschichtung weiterhin Kobaltoxide umfasst.
19. Elektrodenstruktur, die einen Nickel-Stromabnehmer mit einer Beschichtung umfasst, worin die Beschichtung eine Mischung von Aktivkohle, Acetylschwarz, PTFE und einem Katalysator umfasst, der eine diskrete Mischung von Platinpartikeln und Kobaltpartikeln umfasst.
20. Elektrodenstruktur gemäss Anspruch 19, worin der Nickel-Stromabnehmer Nickelschaum oder Nickelnetz umfasst.
21. Verwendung einer Vorrichtung gemäss irgendeinem der Ansprüche 5 bis 16 oder einer Elektrodenstruktur gemäss irgendeinem der Ansprüche 17 bis 20 zum Katalysieren der Oxidation organischer Moleküle.
22. Verwendung gemäss Anspruch 21, worin die organischen Moleküle Glucosemoleküle sind.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

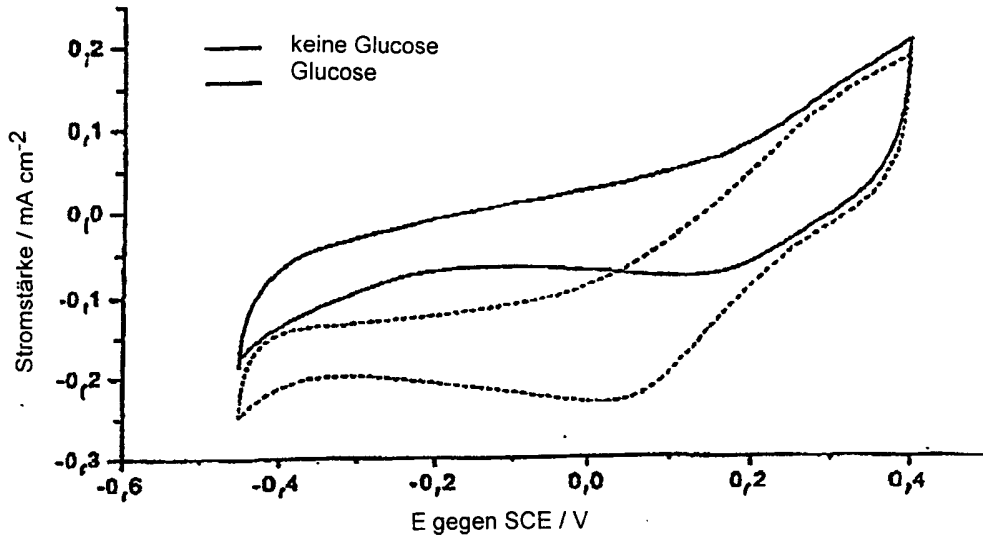


FIG. 1 (a)

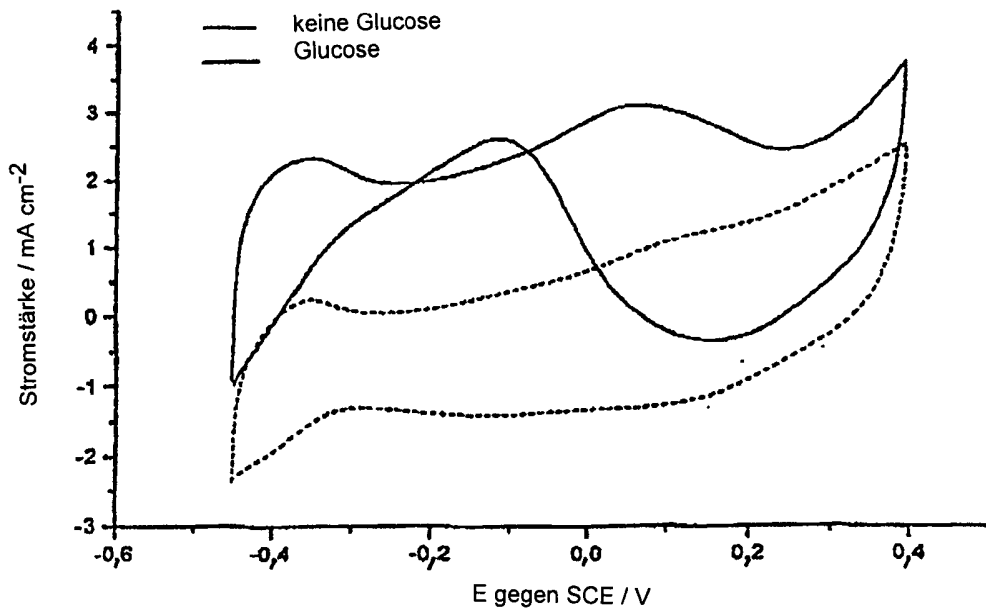


FIG. 1 (b)

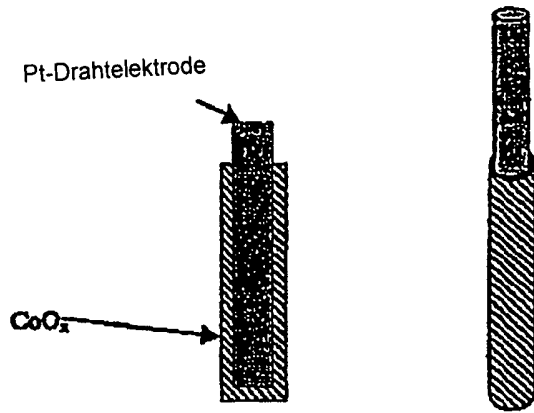


FIG. 2

Pt/CoO<sub>x</sub> an Pt-Draht  
Arbeitselektrode

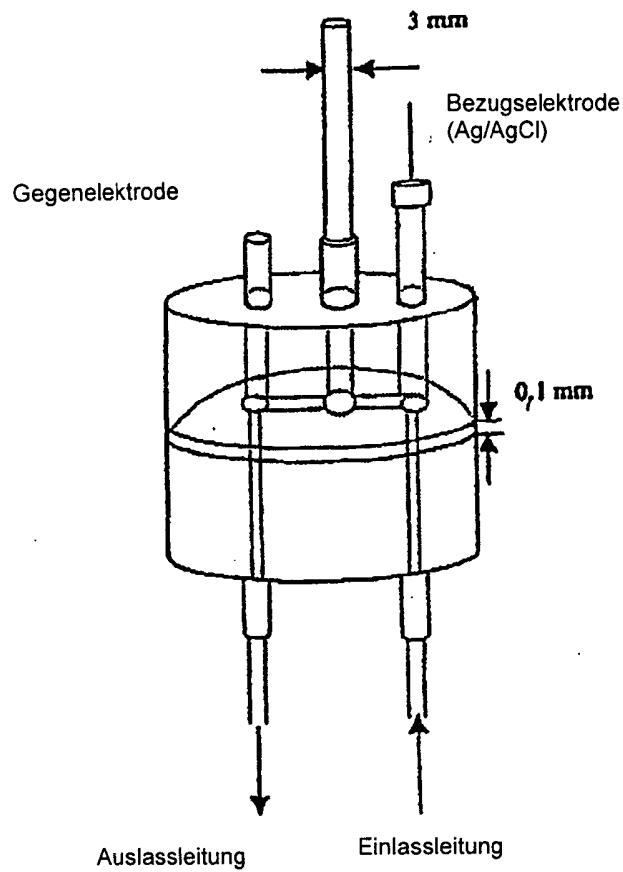


FIG. 3

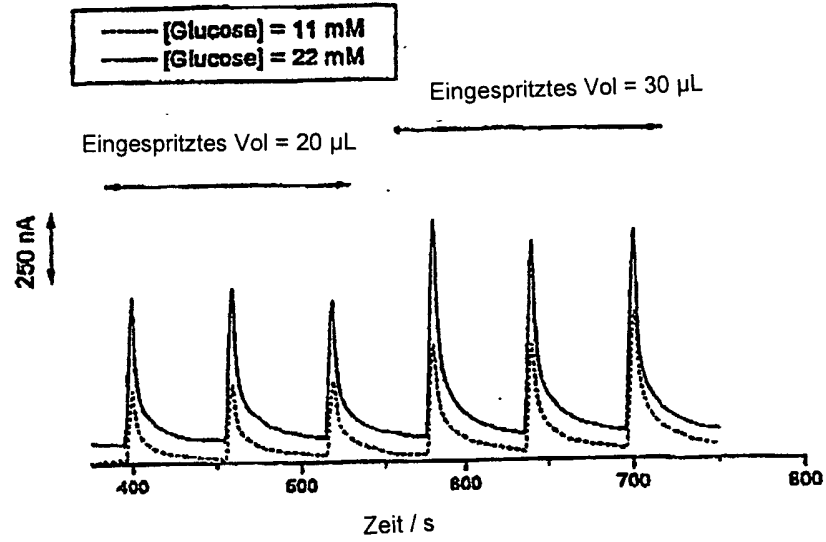


FIG. 4

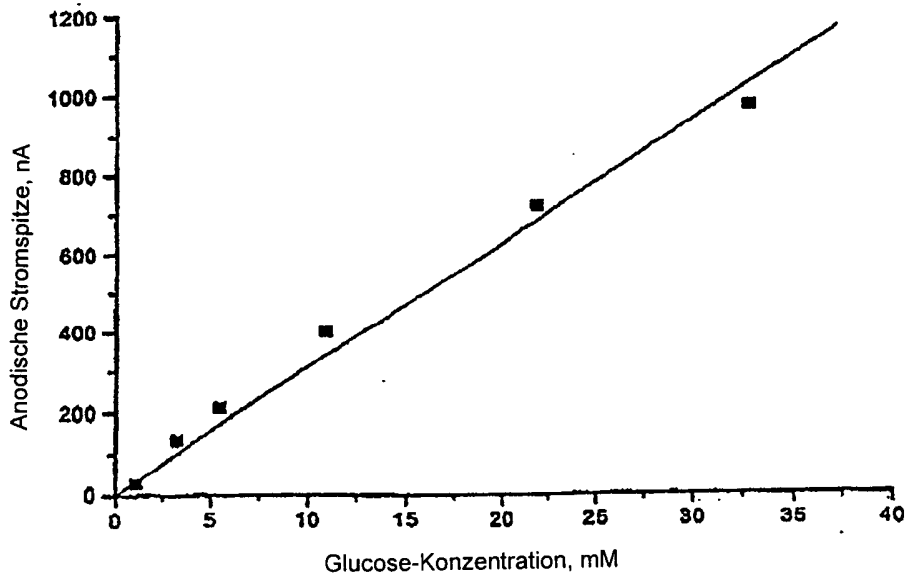


FIG. 5

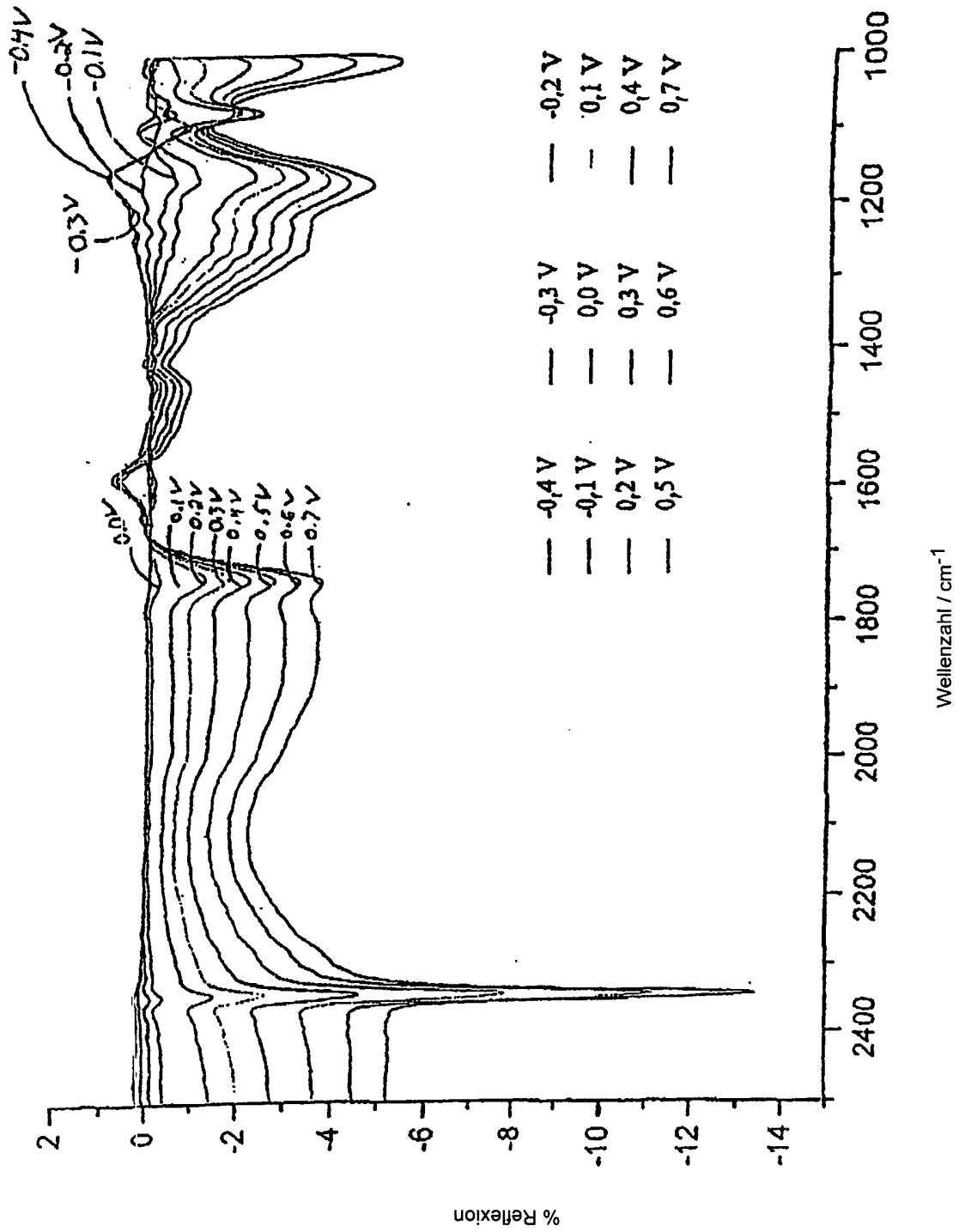


FIG. 6

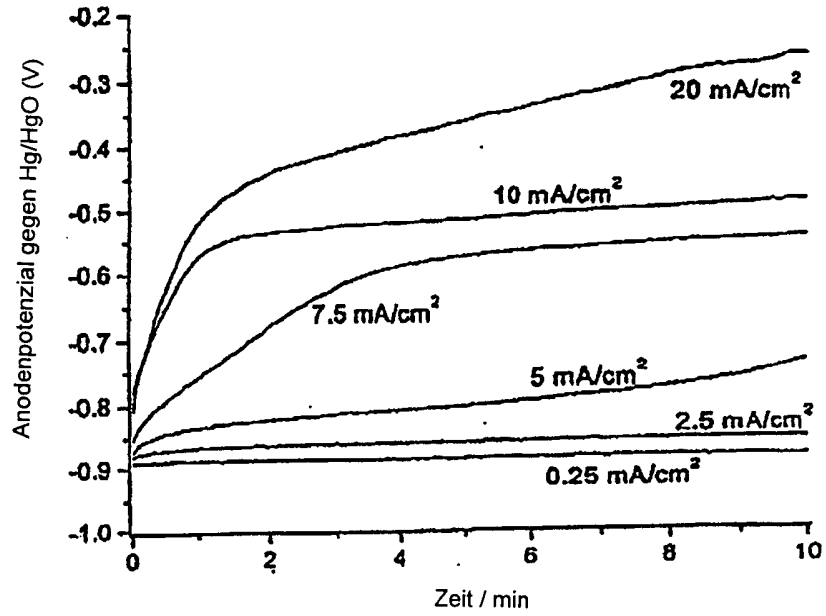


FIG. 7

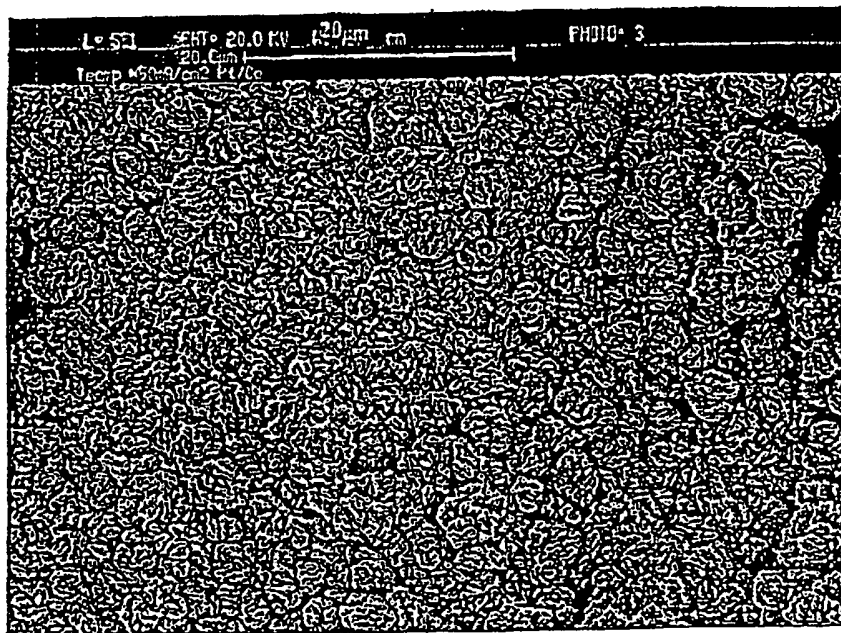


FIG. 8

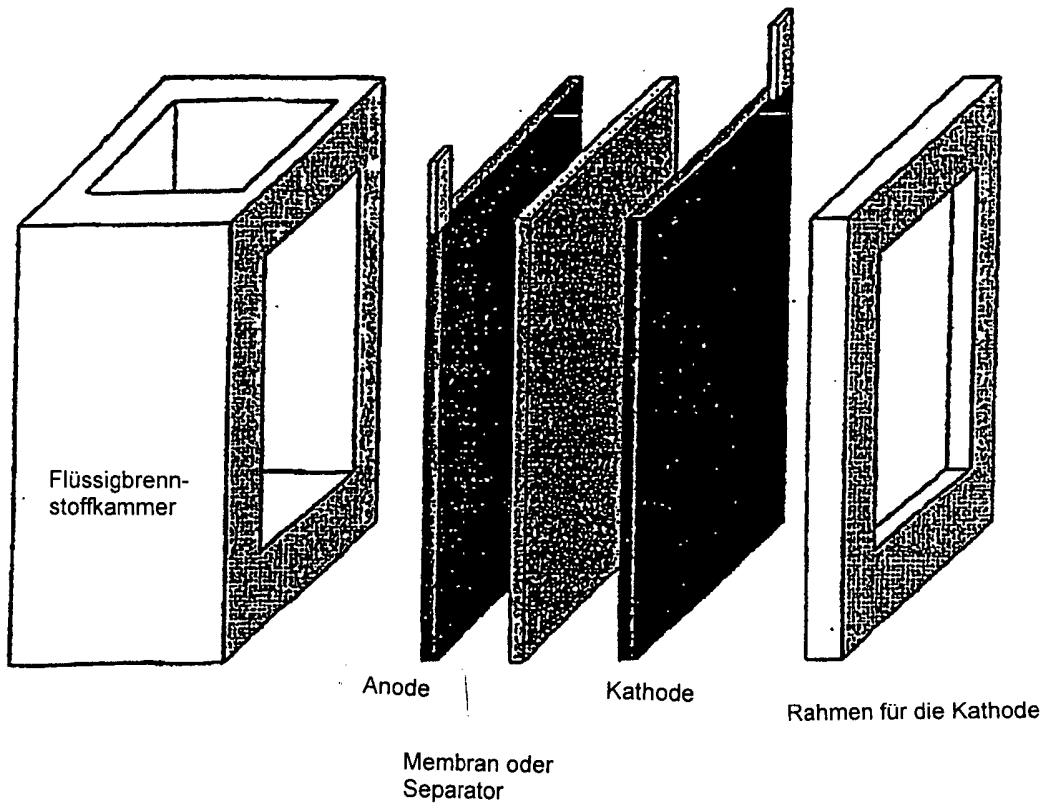


FIG. 9

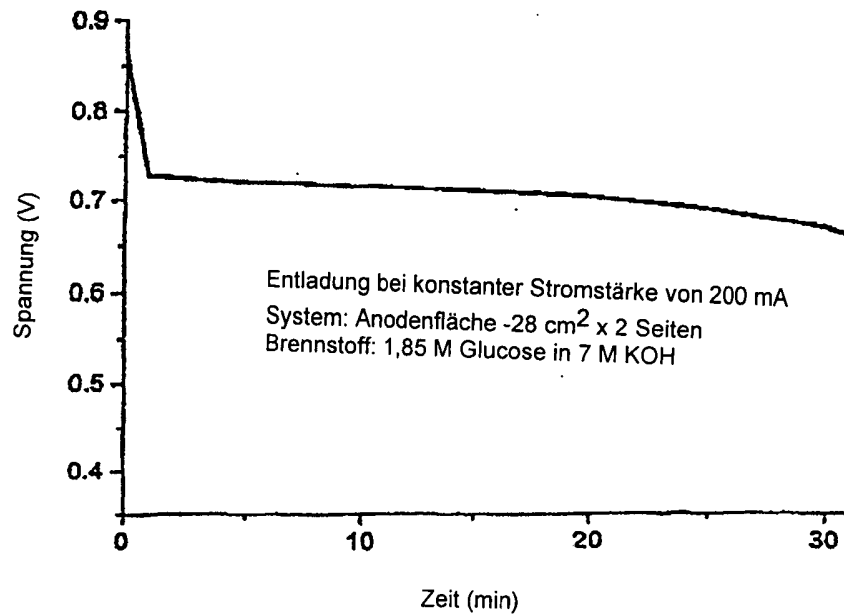


FIG. 10



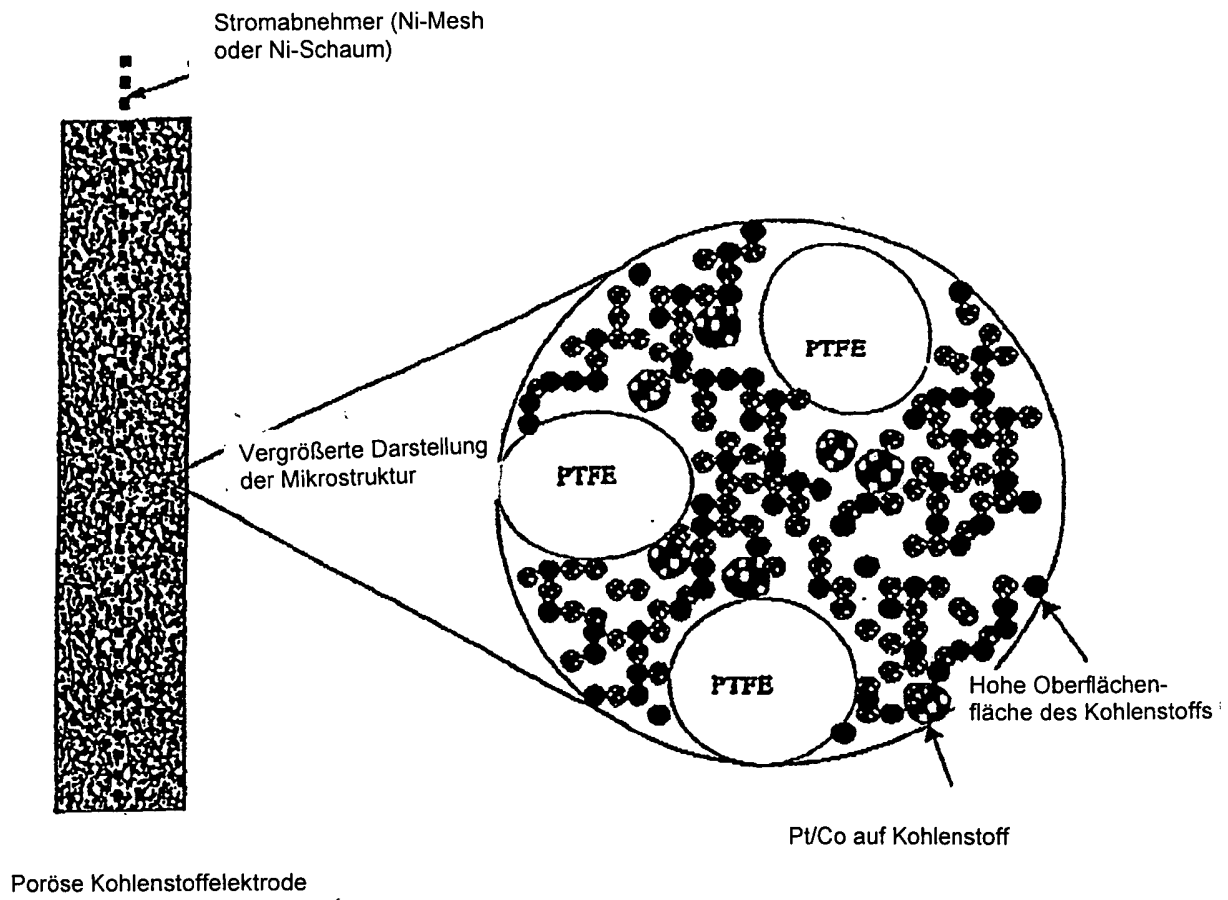


FIG. 11

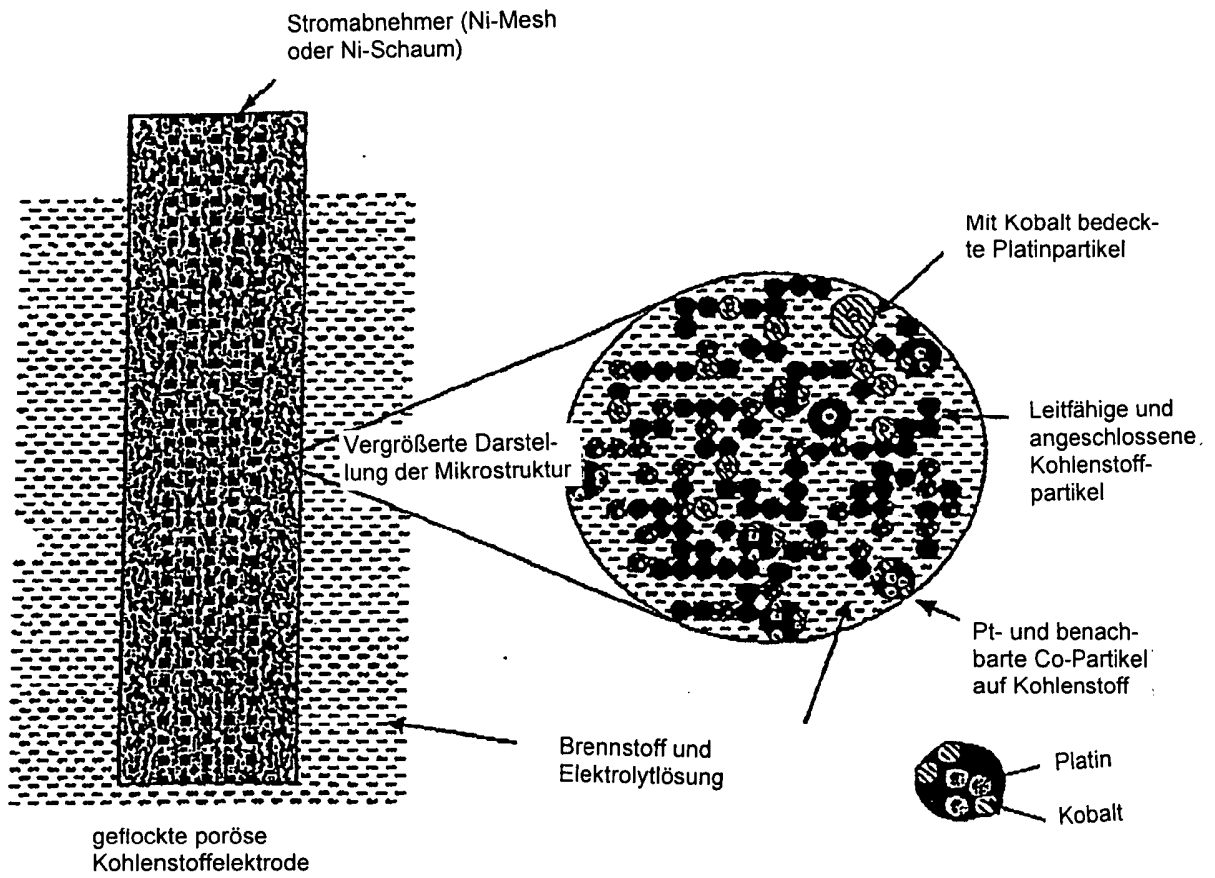


FIG. 12

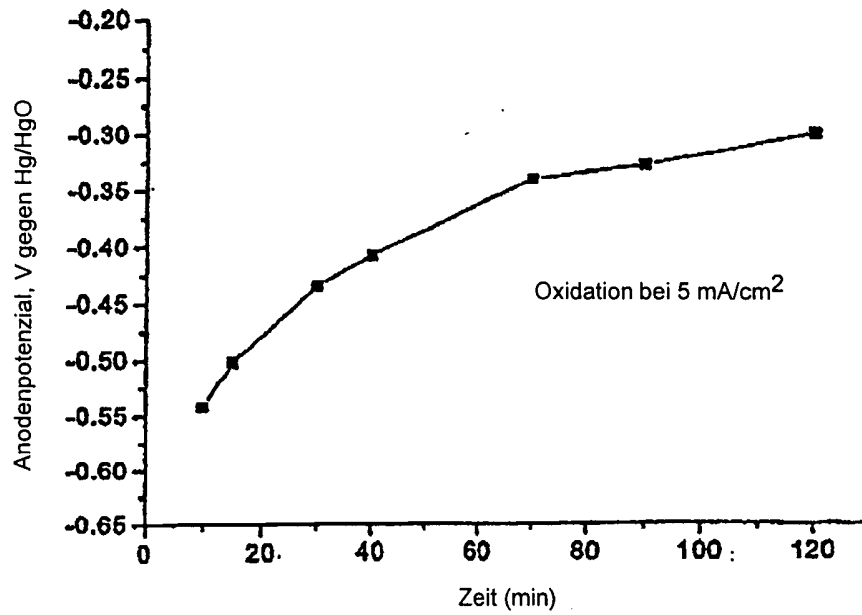


FIG. 13

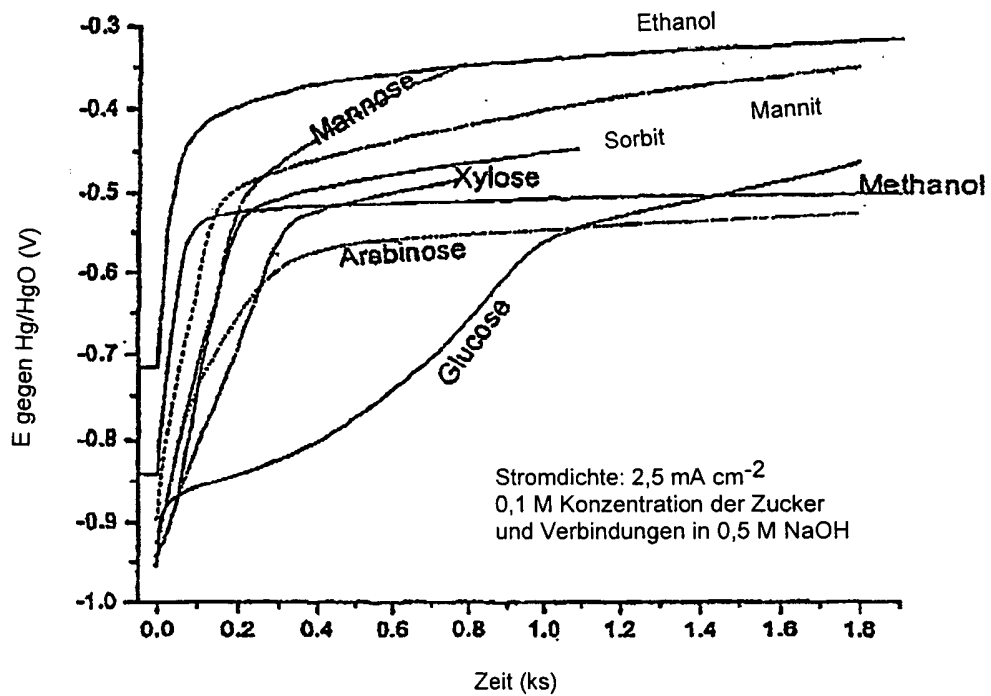


FIG. 14