

Schwefelreiche Übergangsmetall-Komplexe als Katalysatoren für die elektrochemische Sauerstoffreduktion

Matthias Steimecke und Michael Bron
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Naturwissenschaftliche Fakultät II
Institut für Chemie – Technische Chemie I
06099 Halle (Saale)

Aufgabenstellung

Ziel dieses Vorhabens war es, redox-aktive Übergangsmetall-Komplexe mit einem schwefelhaltigen Liganden ($C_3S_5^{2-}$) als neuartige Sauerstoffreduktionskatalysatoren zu erschließen, deren elektrochemische Eigenschaften zu charakterisieren und die Nutzbarkeit dieser Materialien für praktische Anwendungen zu ermitteln. Dazu sollten Komplexe der Form $(N(Bu)_4)_2[M(dmit)_2]$ (M: Ni, Fe, Cu; dmit = Dimercaptioisotrithion, s. Abb. 1) dargestellt und charakterisiert werden. Die elektrokatalytischen Eigenschaften der redox-aktiven Komplexe sollten mit aussagekräftigen elektrochemischen Methoden (Zyklische Voltammetrie (CV), rotierende Scheibenelektrode (RDE)) vor allem bezüglich der Sauerstoffreduktionsaktivität untersucht werden. Die Ergebnisse sollten schließlich mit bekannten edelmetallfreien Katalysatorsystemen (z.B. Komplexe mit stickstoffhaltigen Chelat-Liganden) hinsichtlich Aktivität und Selektivität verglichen werden.

Synthese und Charakterisierung

Es wurden die Komplexe des Nickels und des Kupfers der Form $(N(Bu)_4)_2[M(dmit)_2]$ (M: Cu^{II} , Ni^{II}) (Abb. 1) sowie des Eisens der Form $(N(Bu)_4)_4[M(dmit)_2]$ (M: Fe^{III}) dargestellt [1]. Die Synthesen wurden entsprechend der Literatur mit guter Ausbeute durchgeführt.

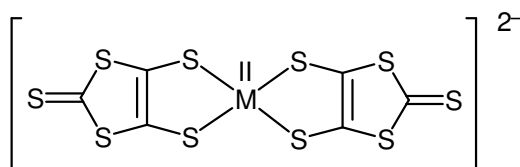


Abbildung 1: Strukturformel des Bis(1,3-dithiol-2-thio-4,5-dithiolato)metallat, der C_3S_5 -Ligand wird vom Diwasserstoff-Heterozyklus abgeleitet auch als Dimercaptioisotrithion (dmit) bezeichnet.

Thermogravimetrische Untersuchungen mit massenspektrometrischer Detektion der freigesetzten Gase (TG-MS) wurden mit Heizraten von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ von Raumtemperatur bis $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ in Argon und Argon/Sauerstoff durchgeführt um das Verhalten der Komplexe und vor allem des schwefelreichen *dmit*-Liganden während einer Temperaturbehandlung aufzuklären. Die Untersuchungen lieferten für alle dargestellten Komplexe ein ähnliches Bild; beispielhaft sind die Zersetzungskurven für den Ni^{II} -Komplex in Abb. 2 aufgezeigt.

Der Verlauf der relativen Masse zeigt, dass sich der Komplex in beiden Gasatmosphären ab etwa 150 °C zersetzt, wobei als erstes die Zersetzung zu Schwefelkohlenstoff (CS_2^+) zu beobachten ist. Da der Ligand durch Reduktion von Schwefelkohlenstoff mittels Alkalimetallen dargestellt wird, erscheint eine Zersetzung zurück zum Ausgangsstoff durchaus denkbar. Bei zunehmender Temperatur werden weitere Fragmente des Liganden (HS^+ , H_2S^+) sowie des Tetrabutylammonium-Kations (C_4H_8^+ , C_4H_9^+) detektiert. Bei der Messung in Sauerstoff-haltiger Atmosphäre (Abb. 2 rechts) kann zusätzlich Kohlendioxid (CO_2^+) beobachtet werden, wobei sich der Komplex schließlich über Nickel(II)-trithiocarbonat (NiCS_3) ab 480 °C zu Nickel(II)-oxid (NiO) zersetzt [2]. Unter Sauerstoffausschluss ist eine Zersetzung zu Nickel(II)-trithiocarbonat (NiCS_3) oder zu nicht stöchiometrischen Sulfiden (Ni_xS_y) denkbar.

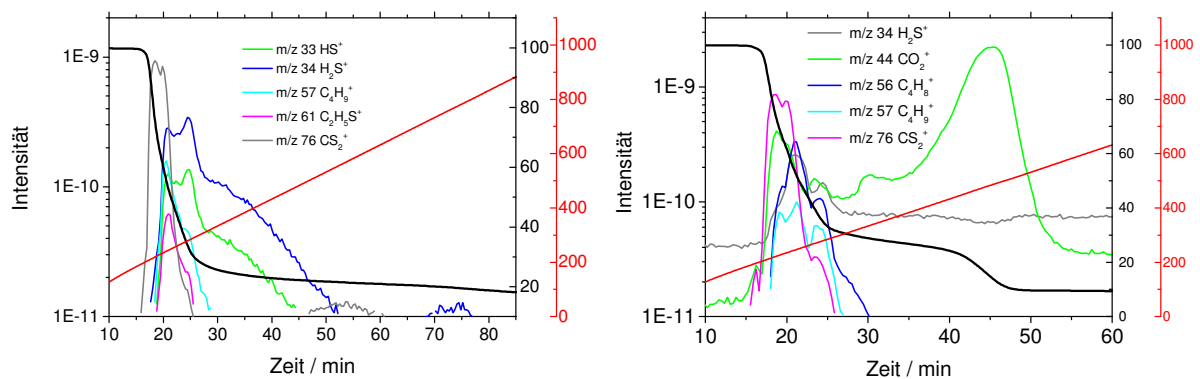


Abbildung 2: TG-MS Messkurven des Ni^{II} -Komplexes in Argon (l) und in Argon/Sauerstoff (r), der Übersichtlichkeit halber wurden einzelne Massenzahlen geringer Intensität in der Darstellung vernachlässigt und der Bereich verkleinert, rel. Masse (schwarz), Temperatur (in °C, rot).

Von Kohlenstoff-geträgerten Stickstoff-haltigen Chelat-Komplexen ist bekannt, dass es nach einer Hochtemperaturbehandlungen (typischerweise > 700 °C) zu einer Verbesserung der Aktivität und Stabilität bezüglich der Sauerstoffreduktion - vermutlich aufgrund von Einbau des Stickstoffs in die Kohlenstoffmatrix - kommt. Im vorliegenden Fall ist zu vermuten, dass eine Hochtemperaturbehandlung nur bedingt geeignet ist, da große Teile des schwefelreichen Liganden bereits bei geringer Temperatur zu flüchtigen Substanzen zersetzt werden und somit ein Einbau in das Trägermaterial erschwert ist.

Elektrokatalytische Aktivität hinsichtlich der Sauerstoffreduktion (ORR)

Alle dargestellten Komplexe wurden auf eine Glaskohlenstoffelektrode (GC, 4 mm Durchmesser) aus Lösung aufgebracht und in verschiedenen Sauerstoff-gespülten Elektrolytlösungen hinsichtlich ihrer Reduktionsaktivität untersucht. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit durch die schwefelreichen aromatischen Liganden [3] war der Zusatz von Leitfähigkeitsadditiven nicht notwendig. In Abb. 3 sind beispielhaft Zyklovoltammogramme für die Messungen in Sauerstoff-gesättigter pH-neutraler und basischer Lösung dargestellt.

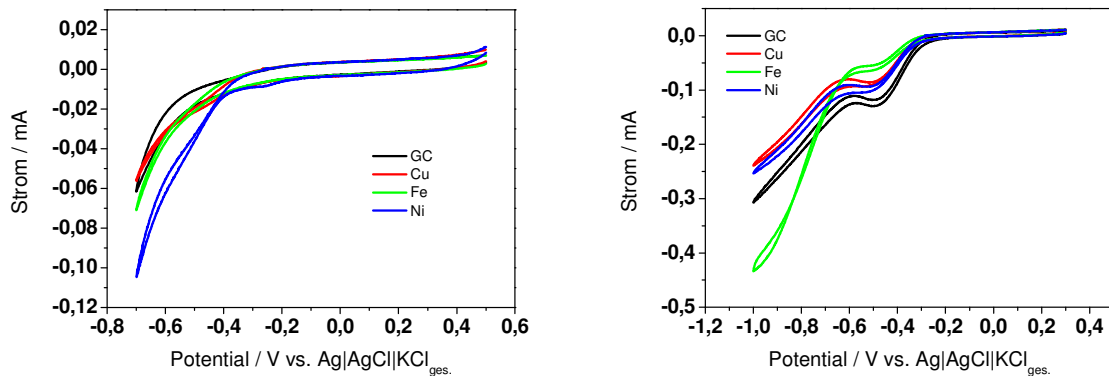


Abbildung 3: Zyklovoltammogramme ($100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) der Glaskohlenstoffelektrode (GC), Cu^{II} , Fe^{III} und Ni^{II} -Komplexes in Sauerstoff-gesättigtem 0.1 M Phosphatpuffer, $\text{pH} = 7$ (l) und in 0.1 M KOH-Lösung (r).

Die Ergebnisse der verschiedenen Komplexe unterscheiden sich nicht von der blanken Elektrode (GC). Somit lässt sich für die unbehandelten Komplexe keine Reduktionsaktivität, aber auch keine weiteren Reaktionen (z.B. elektrochemische Zersetzung der Komplexe) feststellen. Dieses Verhalten konnte ebenfalls in saurem Medium (0.1 M HClO_4) beobachtet werden (nicht dargestellt).

Um einen eventuellen Einfluss einer Hochtemperaturbehandlung zu ermitteln, wurde der Fe^{III} -Komplex auf ein Kohlenstoffträgermaterial (CNT, *carbon nanotubes*) mittels Nassimprägnierung aufgebracht und einer Temperaturbehandlungen bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Sauerstoffausschluss unterzogen. Die elektrochemische Charakterisierung des erhaltenen Materials mittels CV und RDE ist in Abb. 4 dargestellt. Das CV wird durch den $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxpeak um $0,7 \text{ V}$ dominiert. Die geringe Peakseparation weist auf einen Oberflächenprozess hin und legt den Einbau von Fragmenten des Komplexes in die Oberfläche nahe. Der mit zunehmender Zyklenzahl abnehmende Strom (Abb. 4 links) zeigt jedoch die geringe Stabilität vermutlich aufgrund Herauslösen des Eisens in der Perchlorsäure. Bei den RDE-Polarisationskurven (Abb. 4 rechts) zeigt sich für die Sauerstoffreduktion unter $0,5 \text{ V}$ eine Stromzunahme, die der Reduktion von Sauerstoff zugeordnet werden kann, wie ein Vergleich der in Sauerstoff-gespülter und Stickstoff-gespülter Lösung aufgenommenen Kurven zeigt. Die erzielten Ströme sind jedoch deutlich geringer als von Referenzproben (s.u.)

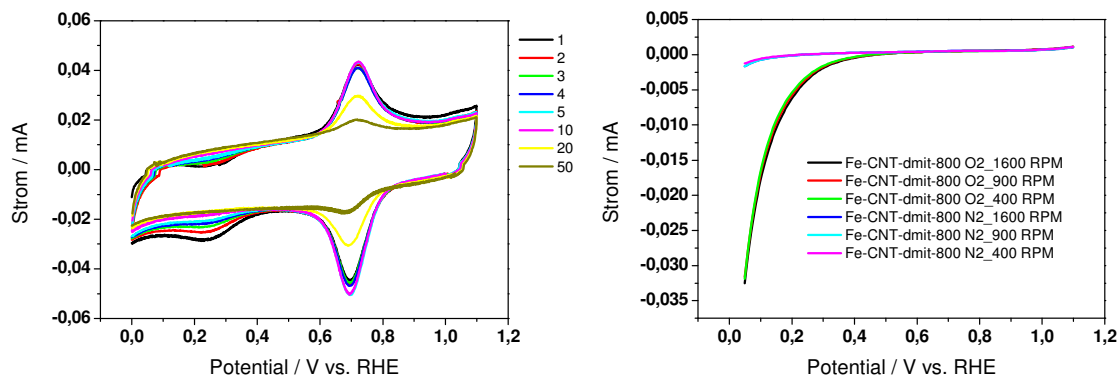


Abbildung 4: Zyklovoltammogramme (1. – 50. CV, $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) in 0.1 M HClO_4 (l) und RDE-Polarisationskurven (400, 900, 1600 U/min) in Stickstoff- („ N_2 “) und Sauerstoff- („ O_2 “) gesättigter 0.1 M HClO_4 (r) des Fe-dmit-CNT-800 Katalysators.

Als Vergleich diente eine auf CNT imprägnierter hochtemperaturbehandelter Eisen(II)-Phenanthrolin-Komplexe mit äquivalentem Eisen-Massenanteil, dessen elektrochemische Charakterisierung in Abb. 5 dargestellt ist.

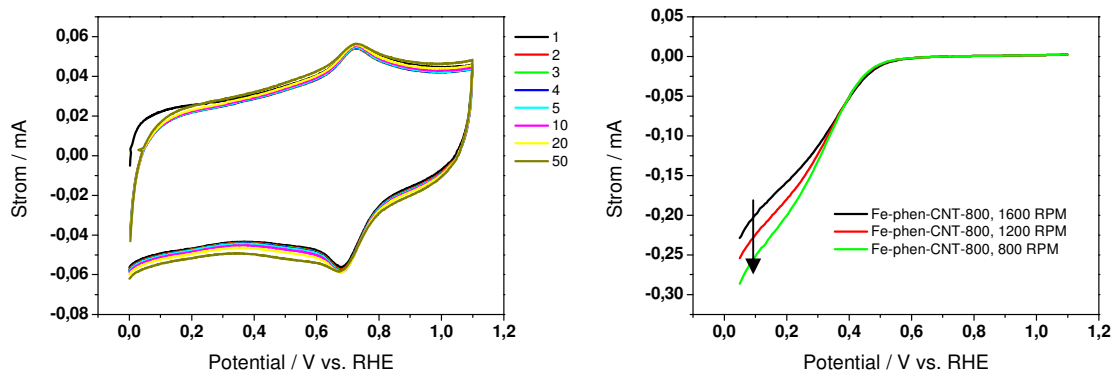


Abbildung 5: Zyklovoltammogramme (1. – 50. CV, $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) in 0.1 M HClO_4 (l) und RDE Polarisierungskurven (400, 900, 1600 RPM) in Sauerstoff gesättigter 0.1 M HClO_4 (r) des Fe-phen-CNT-800 Katalysators.

Im CV (Abb. 5 links) zeigt sich ebenfalls das $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Redoxsystem um $0,7 \text{ V}$, allerdings ist dieses weniger stark ausgeprägt und verändert den Peakstrom mit zunehmender Zyklenzahl nicht. Weiterhin ist im Vergleich zu Abb. 4 links eine zwei- bis dreimal höhere Doppelschichtkapazität zu beobachten. Dies spricht für den Einbau aktiver Fragmente des Eisen-Phenanthrolins in das CNT-Trägermaterial, die notwendig ist um einen aktiven Katalysator zu erhalten [4]. Bestätigt wird dies durch die RDE-Messungen der Sauerstoffreduktion (Abb. 5 rechts), die wesentlich größere (negative) Ströme aufweisen, die bereits unter $0,6 \text{ V}$ ansteigen und bei 0 V ungefähr den 10fachen Wert der Schwefelkomplexe erreichen. Im Verlauf zu tieferen Potentialen bildet sich im Bereich von $0,25$ bis $0,05$ eine Diffusionskontrolle aus, welche durch die Zunahme des Stroms bei steigender Umdrehungszahl der RDE ($800 \text{ U/min} \rightarrow 1600 \text{ U/min}$) deutlich wird. Die mögliche Ursache für die Aktivität solcher Materialien liegt in der Erzeugung verschiedener $\text{FeN}_2/\text{FeN}_4$ -Zentren innerhalb der Kohlenstoffstruktur [5].

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die untersuchten hochtemperaturbehandelten schwefelreichen Übergangsmetall-Komplexe zwar eine gewisse Aktivität für die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion aufweisen, die aber nur einen Bruchteil der Aktivität bekannter Stickstoff-basierter Systeme beträgt. Wie oben dargelegt, ist eine mögliche Ursache die Zersetzung des Liganden zu flüchtigen Verbindungen, die einen Einbau in die Kohlenstoff-Oberfläche erschwert. Zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet müssen zeigen, ob andere schwefelhaltige Systeme ein günstigeres thermisches und elektrochemisches Verhalten aufweisen.

Elektrokatalytische Aktivität für die Sauerstoffentwicklung

In Erweiterung der zunächst geplanten Untersuchungen wurde neben der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion auch die Sauerstoffentwicklung (OER, oxygen evolution reaction) an den synthetisierten Komplexen untersucht. Für alle Komplexe wurden CVs über einen weiten

Potentialbereich und in verschiedenen Medien durchgeführt. Dabei unterschied sich der Ni^{II}-Komplexes in basischer Lösung deutlich von den anderen, inaktiven Komplexen. In Abb. 6 links sind sechs CVs des Ni^{II}-Komplexes dargestellt. Im Bereich von 0,5 bis 0,7 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} ist die Oxidation des Komplexes zum Ni^{III} beobachtbar. Bei Potentialen > 0,7 V kommt es zu einem starken Stromanstieg, dessen Maximum sich vom vierten zum sechsten CV noch erhöht. Die Reduktion zurück zu Ni^{II} ist im negativen Potentialdurchlauf um 0,35 V erkennbar. Weiterhin ist bereits nach dem ersten CV eine Gasblasenbildung an der Oberfläche der Elektrode beobachtbar (Abb. 6 rechts).

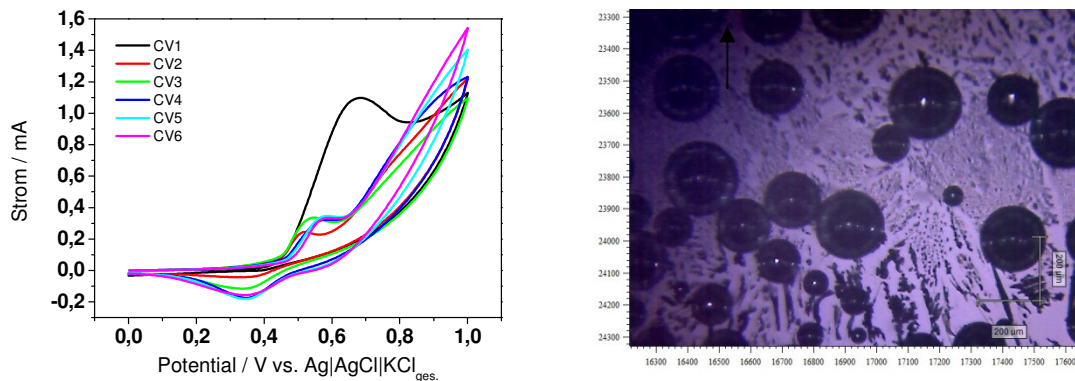
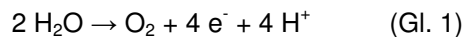


Abbildung 6: Zyklovoltammogramme (1. – 6. CV) des Ni^{II}-Komplexes in 0.1 M KOH (l) und lichtmikroskopische Aufnahme der Elektrodenoberfläche nach der Durchführung des ersten CVs (r).

Kontinuierliche Oxidationsströme unter Gasblasenentwicklung können nicht auf die Zersetzung des Komplexes, sondern nur auf eine Oxidation des Lösungsmittels (Wasser) zurückgeführt werden. Bekannt ist, dass Nickeloxide eine solche Oxidation in basischer Lösung nach der Gleichung



katalysieren können. Um dieses Verhalten der Wasseroxidation und mögliche beteiligte Intermediate genauer zu untersuchen, wurden *in situ*-Ramanspektroskopische Untersuchungen am Ni-Komplex durchgeführt. Dabei wurden Potentiale im relevanten Bereich zwischen 0,3 und 0,7 V vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.} an die mit dem Komplex belegte Elektrode angelegt und jeweils ein Spektrum aufgenommen. Ausgewählte Spektren sind in Abb. 7 dargestellt. Betrachtet man das Spektrum im unteren Wellenzahlbereich bei angelegtem Potential von 0,3 V, so können Nickel-Schwefel-Schwingungen unterschiedlicher Intensität beobachtet werden, welche mit denen des Ausgangskomplexes übereinstimmen. Mit steigendem Potential verschieben sich einige der Ni-S Schwingungen im Bereich um 350 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen, was zeigt, dass ab 0,4 V ein Ni^{III}-Komplex vorliegen kann. Bis 0,6 V sind die Ni-S Schwingungen nahezu verschwunden, allerdings sind nun Nickel-Sauerstoff-Schwingungen im Bereich ~480 cm⁻¹ und ~560 cm⁻¹ beobachtbar. Diese sind dem γ-NiOOH zuzuordnen, das auch bei elektrochemischer Oxidation von α-Ni(OH)₂ im Alkalischen entsteht [6]. Bei diesem Nickeloxid kann ebenfalls die Wasseroxidation bei Potentialen > 0,5 V beobachtet werden.

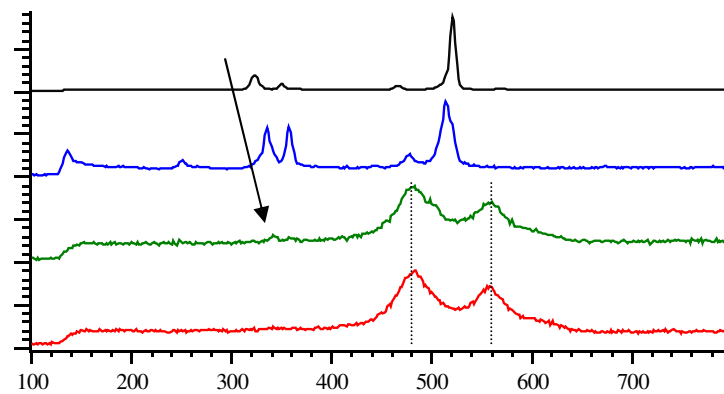


Abbildung 7: *In situ*-Ramanspektroskopische Untersuchung des Ni^{II}-Komplexes auf einer Goldelektrode in 0.1 M KOH bei 0.3 V (schwarz), 0.4 V (blau), 0.6 V (grün) und 0.7 V (rot) vs. Ag|AgCl|KCl_{ges.}, Anregungsquelle 532 nm-Laser.

Bei erneutem Anlegen des Ausgangspotentials kann jedoch nicht wieder das Spektrum des Komplexes sondern weiterhin das des Nickeloxids beobachtet werden, was zeigt, dass der Ligand irreversibel abgespalten wurde.

Schlussbemerkung

Die Umwandlung von elektrischer in chemische Energie und zurück ist eine der wichtigsten Voraussetzungen für eine Energiewirtschaft auf Basis erneuerbarer Energiequellen. Dabei rückt Wasserstoff als möglicher chemischer Energiespeicher verstärkt in das Interesse.

Nickelverbindungen sind seit langer Zeit im Gespräch für den Einsatz als Katalysatoren für die Wasseroxidation [7] im Rahmen einer Wasserelektrolyse, also der elektrochemischen Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff. Dabei ist die Sauerstoffbildung aufgrund ihres hohen Überpotentials das größte Hemmnis für eine effiziente Reaktionsführung. Heutzutage werden vor allem Ruthenium- und Iridiumoxide als Katalysatoren für die Wasseroxidation verwendet, die aufgrund ihres hohen Preises und geringen Vorkommens durch andere Materialien ersetzt werden müssen. Hierzu könnten komplexe Nickelverbindungen, wie hier vorgestellt, einen Beitrag leisten um den Übergang zu preisgünstigen Alternativen zu ermöglichen.

Danksagung

Wir danken der Max-Buchner-Forschungstiftung für die Förderung dieser Arbeiten unter der Kennziffer MBFSt 2988

Literatur

- [1] G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phos. Sulf. and Rel. Elements* **1979**, 7, 49–55.
- [2] S. Benz, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2010**.
- [3] J. P. Ulmet, M. Mazzaschi, A. Audouard, J. P. Legros, B. Pomarede, C. Tejel, L. Valade, L. Brossard, *Synth. Metals* **1991**, 41, 2507–2510.
- [4] M. Bron, S. Fiechter, P. Bogdanoff, H. Tributsch, *Fuel Cells* **2002**, 2, 137–142.
- [5] F. Charreteur, F. Jaouen, S. Ruggeri, J.-P. Dodelet, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 2925–2938.
- [6] B. S. Yeo, A. T. Bell, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 8394–8400.
- [7] Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. and Phys.* **1986**, 14, 397–426.