

# Elektrochemische Wasserstoffherzeugung: Brückenschlag zwischen homogener und heterogener Katalyse

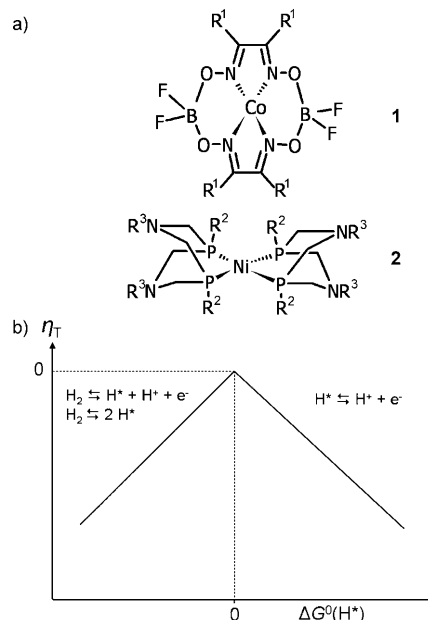
Marc T. M. Koper\* und Elisabeth Bouwman

Elektrochemie · Homogene Katalyse · Koordinationschemie · Sabatier-Prinzip · Wasserstoff

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER),  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ , ist eine prototypische und die am ausführlichsten untersuchte elektrochemische Reaktion. Detaillierte Diskussionen zur Kinetik der HER und ihrer Rückreaktion, der Wasserstoffoxidaionsreaktion (HOR), haben eine lange Geschichte.<sup>[1]</sup> Mit dem zunehmenden Interesse an neuen und billigeren Materialien zur katalytischen Herstellung von Brennstoffen, unter denen Wasserstoff künftig eine große Rolle spielen dürfte, hat die HER die Aufmerksamkeit der Chemiker wiedererlangt. Obwohl mit Platin für beide Reaktionen ein ausgezeichneter Katalysator zur Verfügung steht, ist davon auszugehen, dass die Kosten und die Seltenheit dieses Materials ein Hindernis für eine (photo-)elektrochemische Herstellung von Wasserstoff im großen Maßstab sein dürften. Inspiriert durch die Effizienz natürlicher Enzyme, der Hydrogenasen, die ebenfalls beide Reaktionen katalysieren, und zwar mit einer dem Platin vergleichbaren Aktivität, arbeiteten Anorganiker in den letzten Jahren intensiv sowohl an der Entwicklung von Koordinationskomplexen, die molekular den aktiven Zentren von Fe-Fe- und Fe-Ni-Hydrogenasen ähneln, als auch an der Untersuchung der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen bei der HER, überwiegend in nichtwässrigen Lösungen.<sup>[2]</sup> Parallel führten weitgehend unabhängige Arbeiten auf dem Gebiet der heterogenen Elektrokatalyse kürzlich zu neuen Metallkatalysatoren und auch zu einem besseren Verständnis für die Entstehung des Überpotentials bei der HER/HOR.<sup>[3]</sup>

Kürzlich beschrieben nun Le Goff et al.<sup>[4]</sup> eine Phosphannickelverbindung, die nach dem Aufpfropfen auf Kohlenstoffnanoröhren eine beispiellose Aktivität bei der HER in Acetonitril und – was besonders wichtig ist – auch in Wasser zeigt. Da die aktiven Zentren der Hydrogenasen Eisen und Nickel enthalten, konzentrierten sich die Forschungsarbeiten zu neuen HER-Katalysatoren zunächst auf Fe-Fe- und Ni-Fe-Verbindungen. Doch bei vielen der zahlreichen synthetisierten Ni-Fe-Komplexe wurde die Aktivität bei der HER/HOR bisher nicht erforscht, oder sie erwiesen sich als instabil oder unreaktiv.<sup>[2c]</sup> Erfolgreicher war der Einsatz von Fe-Fe-Kom-

plexen: Die erste HER, die durch eine zweikernige Eisenverbindung katalysiert wurde, beschrieben Rauchfuss et al. 2001.<sup>[5]</sup> Seitdem wurden Fortschritte gegenüber dem ersten Katalysatortyp durch den Austausch der Liganden erzielt. Insbesondere die Einführung von basischen Protonenakzeptorzentren führte zu wesentlichen Verbesserungen. Weitere von der Hydrogenase-Modellierung abweichende Ansätze lieferten noch erfolgreichere HER-Katalysatoren, von denen die zwei interessantesten die Phosphannickelverbindung **1**<sup>[2a]</sup> und ein Cobaltglyoxim-System (**2**)<sup>[2b]</sup> sind (Abbildung 1 a). Interessanterweise konnte nun gezeigt werden, dass diese beiden Systeme die HER als immobilisierte Elektrokatalysatoren äußerst wirksam katalysieren. Auch die Adsorption des Cobaltsystems an eine Glaskohlenstoffelektrode ergibt einen aktiven Elektrokatalysator für die HER in wässriger Lösung, der nur ein geringes Überpotential erfordert.<sup>[6]</sup> Sowohl die Cobalt- als auch die Nickelverbindung lieferten



**Abbildung 1.** a) Struktur der diskutierten wasserstoffherzeugenden Elektrokatalysatoren.  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^3 = p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{O-phthalimid}$ . b) Auftragung des thermodynamischen Überpotentials gegen die Bindungsenergie von  $\text{H}^*$ . Die potentialbestimmenden Schritte sind beim optimalen Katalysator auf den beiden Seiten des Scheitelpunkts unterschiedlich.

[\*] Prof. Dr. M. T. M. Koper, Prof. Dr. E. Bouwman  
Leiden Institute of Chemistry, Leiden University  
PO Box 9502, 2300 RA Leiden (Niederlande)  
Fax: (+31) 71-527-4451  
E-Mail: m.koper@chem.leidenuniv.nl  
Homepage: <http://casc.lic.leidenuniv.nl>

immobilisierte Elektrokatalysatoren, die hohe Faraday-Ausbeuten (80–95 %), ähnliche Stromdichten ( $1\text{--}2\text{ mA cm}^{-2}$ ) und hohe Stabilitäten bei Wechselzahlen von  $(2\text{--}8) \times 10^4$  pro Stunde zeigten. Ein wirklich aussagekräftiger Vergleich zwischen verschiedenen Katalysatoren in nichtwässrigen Lösungsmitteln und Pt in der HER in wässriger Lösung wird jedoch dadurch erschwert, dass immer noch keine Übereinkunft zu den korrekten Umrechnungsfaktoren zu bestehen scheint, die das Bezugspotential betreffen (eine Diskussion dazu findet sich in Lit. [7]). Darüber hinaus vernachlässigt eine Abschätzung des Überpotentials der HER in einem nichtwässrigen Solvens mithilfe der (wässrigen) NHE-Potentialskala den Einfluss des Solvens auf das Gleichgewichtspotential der HER/HOR in nichtwässrigen Solventien.

Es ist interessant, diese Ergebnisse anhand der jüngsten Fortschritte zu diskutieren, die es beim Verständnis der Entstehung des Überpotentials in der HER gegeben hat. Das grundlegende Prinzip dieser Theorie leitete Parsons 1958 ab,<sup>[8]</sup> und zwar aufbauend auf einem älteren von Sabatier formulierten Prinzip.<sup>[9]</sup> Weil es sich bei der HER/HOR um einen Zweielektronentransfer handelt, sollte die Reaktion in zumindest zwei Schritten ablaufen. In einem ersten Schritt reagiert ein Proton mit einem Elektron zu einem katalysatorgebundenen Wasserstoff-Intermediat  $\text{H}^*$  [Gl. (1)]. Auf Metalloberflächen wird  $\text{H}^*$  im Wesentlichen als ungeladen, bei Koordinationskomplexen dagegen häufig als ein Hydrid ( $\text{H}^-$ ) angesehen. In diesem Fall würden in Reaktion (1) zwei Elektronen übertragen, von denen eines zumindest formal vom Metallion stammte. Für den folgenden Schritt gibt es zwei Möglichkeiten: Entweder rekombinieren zwei  $\text{H}^*$  zu  $\text{H}_2$  („homolytische Bindungsbildung“), oder ein weiteres Proton reagiert mit  $\text{H}^*$  [„heterolytische Bindungsbildung“; Gl. (2)]. Für den Fall, dass  $\text{H}^*$  ein Hydrid ist, handelt es sich bei diesem Schritt um eine heterolytische Rekombinationsreaktion ohne (formalen) Elektronentransfer.



Wir gehen nun von einem Mechanismus aus, der aus den Reaktionen (1) und (2) besteht; die nachfolgenden Schlussfolgerungen können jedoch für jeden zweistufigen Mechanismus verallgemeinert werden. Das Standardgleichgewichtspotential  $E^0$  ist für die Gesamt-HER/HOR definitionsgemäß 0 V. Aus der  $\text{H}^*$ -Katalysator-Bindungsenergie ( $\Delta G(\text{H}^*)$ ) können die Standardgleichgewichtspotentiale der Elementarschritte in den Gleichungen (1) und (2) berechnet werden [Gl. (3) und (4);  $e_0$ : Elementarladung].<sup>[10]</sup>

$$E^0_1 = -\Delta G(\text{H}^*)/e_0 \quad (3)$$

$$E^0_2 = \Delta G(\text{H}^*)/e_0 \quad (4)$$

Diese Ausdrücke erfüllen, wie erforderlich, die thermodynamische Bedingung  $(E^0_1 + E^0_2)/2 = E^0$ , und sie illustrieren das folgende einfache Konzept: Entwickelt man einen Katalysator, der  $\text{H}^*$  stärker bindet und somit Reaktion (1) thermodynamisch begünstigt, geht dies automatisch damit einher,

dass Reaktion (2) thermodynamisch ungünstiger wird. Vernachlässigt man in einer ersten Näherung den Einfluss der Aktivierungsenergie, so wird das Überpotential in diesem zweistufigen Mechanismus durch den thermodynamisch ungünstigsten Schritt, den mit dem negativsten Standardgleichgewichtspotential, bestimmt.<sup>[8]</sup> Dieses Überpotential ist das thermodynamische Überpotential und dieser Schritt der potentialbestimmende Schritt. Die Auftragung des thermodynamischen Überpotentials gegen  $\Delta G(\text{H}^*)$  (Abbildung 1b) liefert einen „Vulkan-Plot“, was deutlich macht, dass ein Zustand mit einem thermodynamischen Überpotential von null durch einen Katalysator mit  $\Delta G(\text{H}^*) = 0$  erreicht werden kann. Dieses einfache Konzept ist ein Beispiel für das Sabatier-Prinzip,<sup>[9]</sup> nach dem der beste Katalysator derjenige ist, der das Intermediat weder zu fest noch zu schwach bindet. Für andere mehrstufige Mechanismen der HER/HOR kann diese Feststellung verallgemeinert werden, indem man den besten Katalysator als denjenigen definiert, der dafür sorgt, dass alle Schritte beim Gesamtstandardgleichgewichtspotential, also bei dem, das eine Energiefläche ohne thermodynamische Senke erzeugt, thermodynamisch neutral sind.

Den Einfluss der Aktivierungsenergie bei mehrstufigen Reaktionen zu vernachlässigen, erscheint auf den ersten Blick als eine grobe Näherung. Vergleicht man jedoch mehrere Katalysatoren im selben Solvens, so ist der Beitrag des Solvens zu den Aktivierungsbarrieren wahrscheinlich mehr oder weniger konstant. Außerdem sind Änderungen der Aktivierungsbarriere über die Brønsted-Evans-Polanyi(BEP)-Beziehung zwischen der Aktivierungs- und der Reaktionsenergie<sup>[10b]</sup> häufig direkt mit einer Veränderung der thermodynamischen Triebkraft eines Elementarschritts (d.h. der  $\text{H}^*$ -Bindungsenergie) korreliert. Das Konzept, dass  $\Delta G(\text{H}^*) = 0$  einen guten Katalysator definiert, bewiesen die experimentellen Arbeiten zu festen Dimetallkatalysatoren von Kibler et al.<sup>[11]</sup> und Greeley et al.<sup>[3a]</sup>

Die Arbeitsgruppen von Dubois<sup>[2a]</sup> und Gray<sup>[2b]</sup> wiesen kürzlich auf die Bedeutung hin, welche die Thermodynamik der Bindung von H an das aktive Zentrum molekularer Katalysatoren für die HER hat, was dafür spricht, dass das einfache, in Abbildung 1b skizzierte Konzept auch für molekulare Katalysatoren gültig sein sollte, selbst wenn diese eine naturgemäß unterschiedlichere und komplexere chemische Umgebung als feste Oberflächen aufweisen. Der beste Katalysator ist vereinfacht gesagt derjenige, der  $\text{H}^*$  genauso stark bindet, wie Wasserstoff im  $\text{H}_2$ -Molekül gebunden ist. Wie kürzlich gezeigt wurde, beträgt nach einer genauen Reskalierung der DFT-berechneten Wechselwirkungsenergien für die Bindung von H an ein Fe-Ni-Hydrogenasemodell das resultierende  $\Delta G(\text{H}^*)$  nahezu null,<sup>[10c]</sup> wie es für einen guten HER-Katalysator erforderlich ist. Daher wäre zu erwarten, dass der von Le Goff et al.<sup>[4]</sup> beschriebene Ni-basierte Katalysator diese Regel bestätigt. Der recht erhebliche Solvenseffekt, der in der Veröffentlichung von Le Goff et al. mehr oder weniger ein Nebenfund ist, tritt daher als interessantes grundsätzliches Problem hervor, das die Aufmerksamkeit der Koordinationschemiker erregte, aber von den Elektrokatalytikern größtenteils ignoriert wurde.

Der Gedanke, dass der beste Katalysator für eine Mehrstufenreaktion eine Energiefläche ohne thermodynamische

Senke erzeugt, kann für Reaktionen verallgemeinert werden, die mehr als zwei Schritte und mehr als eine Zwischenstufe umfassen. Dies gilt allerdings nur unter Vorbehalt. Sobald mehr als ein Intermediat energetisch zu optimieren ist, wird die Suche nach dem optimalen Katalysator mit einem thermodynamischen Überpotential von null erheblich schwieriger, da die Bindungsenergien von zu einander in Beziehung stehenden Intermediaten normalerweise nicht unabhängig voneinander verändert werden können.<sup>[10b,c]</sup> Diese Tatsache könnte auch die eigentliche Ursache dafür zu sein, dass die Katalyse des Vierelektronentransfers zwischen Wasser und Sauerstoff, d.h. der Wasserspaltung und Sauerstoffreduktion, eine beträchtlich „härtere Nuss“ ist als die Katalyse der HER/HOR. Diese wichtige Aufgabe erfordert gemeinsame und konzertierte Anstrengungen auf den Gebieten der homogenen und heterogenen Katalyse. Wir hoffen, dass die in diesem Highlight kurz zusammengefassten und in der zitierten Literatur ausführlich behandelten Konzepte und Entwicklungen dazu beitragen, die Lücke zwischen diesen beiden Hauptgebieten der Katalyse zu schließen.

Eingegangen am 2. Februar 2010

Online veröffentlicht am 26. April 2010

[1] So konzentrierte sich die erste Ausgabe der *Discussions of the Faraday Society* von 1947 überwiegend auf die HER.

- [2] a) M. Radowski Dubois, D. L. Dubois, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1974–1982; b) J. L. Dempsey, B. Brunschwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1995–2004; c) C. Tard, C. J. Pickett, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2245–2274.
- [3] a) J. Greeley, T. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 909–913; b) E. Santos, W. Schmickler, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8410–8413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8262–8265.
- [4] A. Le Goff, V. Artero, B. Jousselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384–1387.
- [5] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9476–9477.
- [6] L. A. Berben, J. C. Peters, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 398–400.
- [7] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [8] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1053–1063.
- [9] P. Sabatier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1984.
- [10] a) B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Hørch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309; b) J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46; c) M. T. M. Koper, H. A. Heering in *Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Bio-Catalysis* (Hrsg.: A. Wieckowski, J. K. Nørskov), Wiley, Hoboken, **2010**, im Druck.
- [11] a) L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer, D. M. Kolb, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2116–2120; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2080–2084; b) J. Greeley, J. K. Nørskov, L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, D. M. Kolb, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1032–1035; c) L. A. Kibler, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 985–991.