Elektrochemische Synthesen, II¹ Die elektrochemische Reduktion von chemisorbiertem CO

Electrochemical Syntheses, II¹
The Electrochemical Reduction of Chemisorbed CO

GEORG BOCKMAIR und HEINZ P. FRITZ

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München

(Z. Naturforsch. 30b, 330-333 [1975]; eingegangen am 7. März 1975)

Electrochemical Reduction, Carbon-monoxide

It was shown by cyclovoltammetry that carbon-monoxide dissolved in organic electrolyte can be reduced irreversibly at Ni-, Co-, and Ti-electrodes. A dependance of the potential on the metal was evident, corresponding to chemisorption and subsequent reduction of CO.

1. Einleitung

Die Möglichkeit Kohlenmonoxid zu reduzieren wurde bereits frühzeitig erkannt, so gelang in flüssigem Ammoniak die Synthese des Acetylendiolat-Dianions (1) ² und des sechswertigen Anions des Hexahydroxobenzols (2) ³.

$$-0-c=c-0$$

1

2

Spätere Arbeiten galten der Struktur des "Kaliumcarbonyls" und der Darstellung von "Erdalkalicarbonylen" der Summenformel $\mathrm{M^{II}(CO)_2}$ 5. Bei der elektrochemischen Reduktion von Kohlenmonoxid (von 100 atm Druck) an Bleikathoden in neutraler Salzlösung konnte Methanol in gerade noch nachweisbaren Mengen gefunden werden⁶.

Diese Untersuchung läßt wegen der gewählten Versuchsanordnung, einer Elektrolyse bei konstantem Strom, keinen Schluß auf ein eventuell intermediär vorhandenes CO-Ion zu. 1972 berichteten dann Silvestri et al. über die elektrochemische Reduktion von Kohlenmonoxid an Stahlkathoden

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. P. Fritz, Anorg.-chem. Institut der Techn. Universität, D-8000 München 2, Arcisstraße 21.

unter erhöhtem Druck zum Anion der Quadratsäure (3)⁷.

Es fällt auf, daß offenbar bevorzugt eine gerade Zahl von CO-Spezies sich zusammenlagern zu 1, 2 oder 3.

Eine "reduktive Carbonylierung" als Synthese von Metallcarbonylen gelingt bekanntlich bei Verwendung starker Reduktionsmittel, wie Natrium⁸. Grignardverbindungen⁹, Aluminiumalkylverbindungen¹0 oder Ketylen¹1. Komplex gebundenes CO kann reduktiv in die Methylgruppe überführt werden, z. B. in der Umsetzung von $[CpMo(CO)_3(P\emptyset_3)]^+$ mit NaBH₄ zu CpMo(CO)₂(PØ₃)CH₃ ¹². Die Reduktion von CrCl₃ · 3 THF mit Kalium zu primär entstehendem aktiven Chrom und die erst dann einsetzende Bildung von Cr(CO)₆ im CO-gefüllten Autoklaven¹³, die Beobachtungen Guainazzis bei der elektrochemischen, reduktiven Carbonylierung von Cr(III)-Substraten¹⁴, sowie eigene Untersuchungen zur Darstellung von Fe(CO)₅ durch anodische Auflösung von Eisen und anschließende reduktive Carbonylierung bei einer Zellspannung von 0,8-1,3 V in CO-Atmosphäre legen andererseits eine Reaktion von Kohlenmonoxid mit einer Metallspezies erniedrigter Oxidationsstufe (z.B. 0, +1) zwingend nahe. Bei der Vielfalt von Untersuchungen von Umsetzungen des CO ist es erstaunlich, daß bis heute offenbar noch niemals ein Reduktionspotential im Sinne der Gleichung

$$CO + e \rightarrow CO^{-}$$

angegeben wurde. Es erschien uns daher lohnend, danach zu suchen, da damit ein besseres Verständnis einer Reihe von Reaktionen des CO gegeben wäre.

2. Experimentelles

2.1. Die Zelle und die elektronischen Geräte

Die beschriebenen Messungen wurden mit Hilfe einer ungeteilten Dreischenkelzelle ausgeführt. Stets diente Platin als Gegenelektrode (eintauchende, wirksame Oberfläche ca. 0,5 cm²). Die eintauchende Oberfläche der Arbeitselektroden betrug etwa 0,3 cm², der Abstand voneinander 3 cm. Als Referenzelektrode wurde eine gesättigte Kalomelelektrode (SCE) eingesetzt. Bei allen Untersuchungen betrug die Durchlaufgeschwindigkeit 3000 mV/min.

Eine Potentiostat Modell 68 FR 0,5 nach Wenking und ein Dreieckspannungsgenerator Wenking SMP 60 der Fa. G. Bank Elektronik, Göttingen, ermöglichten die Aufnahme der cyclovoltammetrischen Kurven.

2.2. Elektroden

Das verwendete Nickelnetz wurde mit Petroläther entfettet und zur Befreiung von Oxiden mit Essigsäure behandelt. Ni-, Co- und Ti-Bleche wurden durch Polieren mit feinem Schmirgelpapier gereinigt.

2.3. Elektrolyt

In allen Untersuchungen wurde eine gesättigte Lösung von LiClO₄ in absolutem, argongesättigtem Dimethoxy-äthan, DME, als Elektrolyt verwendet.

2.4. Kohlenmonoxid

Das Gas* wurde keiner speziellen Reinigung unterworfen. Im Massenspektrum zeigten sich geringe Verunreinigungen durch O_2 , CO_2 und Ar jedoch keine mit höheren Massenzahlen. Diesen minimalen Verunreinigungen wurde dadurch Rechnung getragen, daß eine CO_2 - und eine O_2 -gesättigte Elektrolyt-Lösung mit in die Meßreihen aufgenommen und gezeigt wurde, daß die cyclovoltammetrischen Kurven sich dadurch im Vergleich zum Argesättigten Elektrolyten nicht maßgeblich veränderten.

2.5. Versuchsergebnisse

2.5.1. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zur Reduktion von CO an einer Nickelkathode im Bereich von 0 bis —3,0 V gegen SCE

In allen Cyclovoltagrammen unseres Elektrolytsystems trat an Nickelelektroden je ein kathodischer Peak bei —2,6 V und ein anodischer Peak bei -1,9 V gegen SCE auf. Analog zur Lithiumabscheidung und -auflösung an einer Thalliumkathode¹⁵ ordnen wir sie einer Legierungsbildung zwischen Lithium (aus dem Leitsalz) und Nickel bzw. der Lithiumoxidation zu. Nach 15 Zyklen bis zur jeweils beginnenden Lithiumabscheidung passivierten die Elektroden offenbar, so daß diese Peaks nicht mehr auftraten und auch später keinerlei Anzeichen für eine Umsetzung von CO erkennbar waren. Für unsere Messungen wurden daher stets frisch gereinigte Elektroden eingesetzt. Um Störungen durch gelöste Gase, vor allem CO₂ oder O₂, im verwendeten Kohlenmonoxid ausschließen zu können, wurden entsprechende Vorversuche angestellt. In Abb. 1

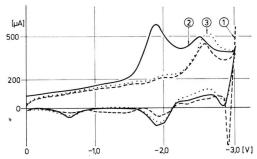


Abb. 1. Cyclovoltagramme an einer Nickelkathode:

- einer gesättigten Lösung von LiClO₄ in DME nach Durchleiten von CO₂,
- wie 1) mit zusätzlichem Durchleiten von CO, erster Zyklus.
- 3) wie 2) zweiter und folgende Zyklen.

ist das Cyclovoltagramm des Elektrolyten nach zweiminütigem Einleiten von CO₂ wiedergegeben. Nach gleichlangem Einleiten von O₂ oder Argon wurden weitgehend ähnliche Kurven beobachtet. Nach anschließendem 2-minütigem Durchleiten von CO floß bei -1,88 V deutlich ein kathodischer Strom, der mit der Adsorption von CO an der Elektrodenoberfläche verbunden ist. War die Nickelelektrode einmal vorher mechanisch gereinigt worden, so konnte der Peak der CO-Reduktion mit abnehmender Intensität in mehreren aufeinander folgenden Zyklen beobachtet werden. Dabei sank das Potential der CO-Reduktion von maximal -2,05 V bei frisch polierten Elektroden auf—1,88 V ab. Der Peak war dann wegen der durch Passivierung kleiner gewordenen wirksamen Oberfläche der Ni-Kathode weniger breit ausgeprägt. Die Diffusion von CO an die Elektrodenoberfläche war nur wäh-

^{*} Der BASF-AG danken wir für die Überlassung des CO-Gases.

rend eines schmäleren Potentialbereiches möglich. Spuren von Ni(CO)₄ konnten den kathodischen Peak bei etwa -1,9 V nicht hervorgerufen haben, da eine Zugabe von 130 μ l Ni(CO)₄ keinen Einfluß auf dessen Auftreten hatte. Ni(CO)₄ wird bei -2,9 V reduziert (bezogen auf Ag/10⁻³ M AgClO₄) ¹⁶.

2.5.2. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zur Reduktion von CO an einer Kobaltkathode im Bereich von 0 bis —3,0 V gegen SCE

Abb. 2 gestattet einen Vergleich des elektrochemischen Verhaltens von CO an einer Kobaltkathode mit dem CO_2 -gesättigten Grundelektrolyten. Ein Strommaximum wie im Falle der Nickelelektrode ist nicht zu erkennen, wohl aber ein deutlich ausgeprägter Stromanstieg ab -2.4 V, der in denjenigen der Lithiumabscheidung übergeht.

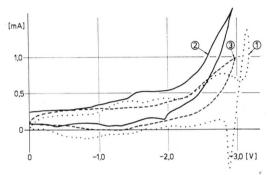


Abb. 2. Cyclovoltagramme an einer Kobaltkathode:

1) eines CO₂-gesättigten Elektrolyten,

2) dritter Zyklus des CO-gesättigten Elektrolyten,

3) elfter Zyklus des CO-gesättigten Elektrolyten.

2.5.3. Cyclovoltammetrische Untersuchungen zur Reduktion von CO an einer Titankathode im Bereich von 0 bis —3,0 V gegen SCE

In Abb. 3 ist das elektrochemische Verhalten des argongesättigten Elektrolyten, des Elektrolyten

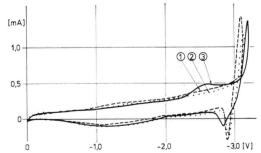


Abb. 3. Cyclovoltagramme an einer Titankathode:

1) eines argongesättigten Elektrolyten,

2) eines CO₂- und O₂-gesättigten Elektrolyten,

3) eines CO-gesättigten Elektrolyten.

nach Einleiten von CO_2 und O_2 und des mit CO gesättigten Elektrolyten wiedergegeben. Ein Vergleich macht deutlich, daß bei -2,6 V ein für anwesendes CO charakteristischer Strom seinen maximalen Wert erreicht hat.

Ein erneutes Einleiten von CO in den alten Elektrolyten bei Verwendung einer frisch polierten Arbeitselektrode ließ die Adsorption von CO noch deutlicher hervortreten, Abb. 4. Das Strommaximum konnte nach Durchlaufen des 2. Zyklus nach Einleiten von CO noch erkannt werden und veränderte sich von —2,57 nach —2,46 V.

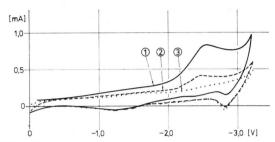


Abb. 4. Cyclovoltagramme an einer frisch polierten Titankathode; nach dem CO-Einleiten wurden drei Zyklen gemessen [1)-3)].

3. Diskussion

Die Untersuchungen ergaben, daß die irreversible Reduktion von Kohlenmonoxid offensichtlich nur nach vorangehender Chemisorption oder chemischer Bindung an der Elektrodenoberfläche beobachtet werden kann.

Die Adsorption von CO an Metallen oder Metalloxiden war Gegenstand vieler Arbeiten^{17–20}. In diesem Zusammenhang sei auf Extended-Hückel-Modellbetrachtungen der Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit Übergangsmetallen hingewiesen²¹. Im Falle von Nickel werden dabei zwei Chemisorptionszustände diskutiert. Eine trigonale Struktur, in der CO an zwei Nickelatome gebunden ist, wird einer geringen CO-Belegung zugeordnet, ansonsten wird eine lineare Struktur postuliert.

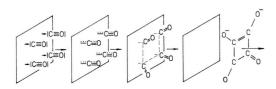
Dabei sind die Energieminima wesentlich stärker ausgeprägt als beispielsweise bei Kupfer.

Messungen der Oberflächenpotentiale von Nickel und Platin vor und nach Adsorption von Kohlenmonoxid führen zur Erkenntnis, daß die Belegung der Oberfläche im Falle des Nickels einen größeren Einfluß auf deren Änderung hat; sie weisen somit auf eine stärkere Chemisorption an diesem Übergangsmetall hin²². Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit unserem Befund der unter-

schiedlichen Reduktionspotentiale an verschiedenen Metallen.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen mit Graphit als Kathodenmaterial und dem beschriebenen Elektrolyten ergaben im zugänglichen Bereich von 0 bis -1,7 V gegen SCE keinen CO-spezifischen Reduktionspeak. Ab diesem Potential erfolgt der Einbau von Lithium in das Graphitgitter²³ und eine Reduktion des CO an Graphit mißlingt.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß Kohlenmonoxid an Nickel-, Kobalt- und Titankathoden irreversibel reduziert werden kann. Eine ausgeprägte Potentialabhängigkeit von dem jeweiligen Kathodenmaterial spricht für Chemisorption des Kohlenmonoxids vor der elektrochemischen Reduktion und vermutlich auch bei allen seinen Reduktionsreaktionen mit Metallen oder geeigneten Metallverbindungen. Bei reduzierenden Umsetzungen von CO ist durch geeignete Wahl des Elektrodenmaterials eine Absenkung des erforderlichen Reduktionspotentials in einen für die praktische Anwendung durchaus praktikablen Bereich möglich, wie es die Elektrosynthese der Quadratsäure⁷ zeigt. Der Mechanismus läßt sich etwa nach folgendem Schema darstellen, Abb. 5, der davon ausgeht, daß vier CO-Moleküle auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert, reduziert und in Form der aus der Literatur bekannten Spezies desorbiert werden.



Orientierung

Abb. 5. Reaktionsschema der Quadratsäure-Bildung an einer Kathodenoberfläche.

Wie danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, für die großzügige Förderung dieser Untersuchung.

- ¹ I. Mitt.: siehe H. P. Fritz und Th. Würminghau-SEN, J. Electroanal. Chem. 54, 181 [1974].
- ² A. Joannis, Compt. Rend. 116, 1518 [1894]; 158, 874 [1914].

- J. LIEBIG, Ann. Chem. 11, 182 [1834].
 E. Weiss und W. Büchner, Helv. Chim. Acta 46, 1121 [1963].
- ⁵ W. BÜCHNER, Helv. Chim. Acta **49**, 907 [1966].

⁶ O. Prziza, Dissertation TH Berlin, 1913.

- ⁷ G. SILVESTRI, S. GAMBINO, G. FILARDO, M. GUAI-NAZZI und R. ERCOLI, Gazz. Chim. Ital. 102, 818 [1972].
- 8 H. E. Podall, H. B. Prestridge und H. Shapiro, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2057 [1961].
- 9 A. Job und A. Cassal, Compt. Rend. 183, 392
- 10 L. J. ZAKHARKIN, V. V. GAVRILENKO und O. YU. OLEHLOBYSTIN, Isvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk. 1958, 100.
- ¹¹ R. D. CLOSSON, L. R. BUZBEE und G. C. ECKE, J. Amer. Chem. Soc. 80, 6167 [1958].

- ¹² P. M. TREICHEL und R. L. SHUBKIM, Inorg. Chem. 6, 1328 [1967].
- ¹³ R. D. RIEKE, K. ÖFELE und E. O. FISCHER, J. Organometal. Chem. 76, C 19 [1974].
- ¹⁴ M. GUAINAZZI, G. SILVESTRI, S. GAMBINO und G. FILARDO, J. Chem. Soc., Dal. 1972, 927.
- ¹⁵ J. O. BESENHARD, Dissertation, TU München, 1973.
- ¹⁶ R. E. Dessy, F. E. Stary, R. B. King und M. Wal-DROP, J. Amer. Chem. Soc. 88, 471 [1966].
- ¹⁷ P. Stonehart, Elektrochim. Acta 18, 63 [1973].
- ¹⁸ H. C. Yao und M. Shelef, J. Chem. Phys. 78, 2490 [1974].
- ¹⁹ H.S. GANDHI und M. SHELEF, J. Catal. **24**, 241 [1972].
- ²⁰ K. Gossner und H. Pölzl, Z. Phys. Chem. 90, 164 [1974].
- H. KÖLBEL und K. D. TILLMETZ, Ber. d. Bunsenges. 76, 1157 [1972].
- ²² G. J. H. Dorgelo und W. M. H. Sachtler, Naturwissenschaften 46, 576 [1959].
- ²³ J. O. BESENHARD und H. P. FRITZ, J. Electroanal. Chem. 53, 329 [1974].