

## Ein aktiver und stabiler Cobaltkatalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion: Polymerisation einer ionischen Flüssigkeit

Yuxiao Ding, Alexander Klyushin, Xing Huang, Travis Jones, Detre Teschner, Frank Girgsdies, Tania Rodenas, Robert Schlögl und Saskia Heumann\*

**Abstract:** Inspiriert durch die katalytischen Eigenschaften von Single-site-Katalysatoren und der erhöhten Leistungsfähigkeit von Metallkatalysatoren durch ionische Flüssigkeiten wurde eine Methode zur gezielten und skalierbaren Platzierung von einzelnen Cobaltatomen auf Kohlenstoffnanoröhrenoberflächen mithilfe einer polymerisierten ionischen Flüssigkeit entwickelt. Durch eine ionische Flüssigkeit wurden einzelne, fein verteilte Cobaltionen koordiniert und als heterogener Katalysator für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) genutzt. Die erhaltenen Daten zeigen eine hohe Aktivität bei gleichzeitig vorhandener Stabilität.

Die Entwicklung effizienter, stabiler und kostengünstiger Wasseroxidationskatalysatoren ist ein zentraler Punkt bei der Umsetzung von erneuerbaren Energien in chemische Energie.<sup>[1]</sup> Cobalt, das sich durch reichhaltiges Vorkommen und einen günstigen Preis auszeichnet, ist unter diesen Umständen zu einem gefragten, unedlen Metall für das Design von stabilen OER-Katalysatoren geworden, die nur moderate Überpotenziale erfordern.<sup>[2]</sup> Die Redoxreaktion des Wassermoleküls setzt hohe Anforderungen an den genutzten Katalysator. So muss das Metallzentrum des Katalysators verschiedene Oxidationszustände eingehen. Durch damit einhergehende Veränderungen der Koordinationsumgebung während der Multielektronentransformation der OER kann es bei gleichbleibenden Liganden zu einer dynamischen Instabilität des Cobaltkatalysators kommen.<sup>[3]</sup> Eine kürzlich erschienene Veröffentlichung berichtet in diesem Zusam-

menhang von einem günstigen Selbstreparaturmechanismus aus  $\text{Co}^{2+}$ -Salzen in einem Phosphatelektrolyten (Co-Pi).<sup>[3]</sup> Dem Lösungsprozess wird durch eine durchgängige Katalysatorbildung entgegengewirkt, was zur Entstehung eines dynamischen Gleichgewichts aus  $\text{Co}^{2+}\text{-HPO}_4^{2-}$  in der Lösung und  $\text{Co}^{3+}\text{-HPO}_4^{2-}$  an der anodisch vergifteten Elektrode führt. Diese Familie von Katalysatoren reduziert das Problem der oxidativen Liganden-Metall-Instabilität. Allerdings besteht dieses elektrolytisch abgeschiedene Material aus einem Film mikrometerdicker Partikeln, was keinen effektiven heterogenen Katalysator darstellt. Verglichen mit Nano- und Subnanokatalysatoren können Katalysatoren aus einzelnen Atomen eine effiziente Atomnutzung von 100% erreichen und so die Lücke zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren schließen.<sup>[4]</sup> In der jüngsten Vergangenheit ist die Synthese von Einzelatomkatalysatoren zu einer neuen Herausforderung in der heterogenen Katalyse geworden.<sup>[5]</sup> In diesem Zusammenhang konnte ein Stickstoffkoordinierter Cobaltkatalysator exzellente, katalytische Aktivitäten in der Sauerstoffreduktionsreaktion und in Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktionen aufweisen.<sup>[6]</sup> Trotz der vielversprechenden Resultate von Einzelatomkatalysatoren in katalytischen Oxidationsreaktionen, Hydrierungen und weiteren organischen Reaktionen<sup>[7]</sup> ist der wissenschaftliche Fortschritt immer noch überschaubar. Dies kann auf die aufwendigen Synthesen und das fehlende Detailwissen in Bezug auf die aktiven Zentren der Katalysatoren zurückgeführt werden. Deshalb ist die Entwicklung von skalierbaren und vielfältigen Synthesen zum weiteren Verständnis von einzelatomaren Metallkatalysatoren zwingend erforderlich.

Ionische Flüssigkeiten (ILs) haben eine große Entwicklung als Lösungsmittel und Katalysatoren in der Flüssigphasenkatalyse erfahren.<sup>[8]</sup> Polymerisierte ionische Flüssigkeiten (PILs) nehmen ebenfalls eine Rolle in der Polymerchemie und in den Materialwissenschaften ein.<sup>[9]</sup> ILs sind bekannt für ihre Rolle als Lösungsmittel und Stabilisator in der Produktion von Metall-Nanopartikeln, die im Vergleich zu Proben ohne Unterstützung von ILs eine bessere, katalytische Aktivität und Selektivität aufweisen.<sup>[10]</sup> PILs nehmen eine ähnliche Rolle als Stabilisator ein und ermöglichen die Erhaltung von fein verteilten, kleinen Partikeln.<sup>[11]</sup> Im Fall von elektronenleitenden Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) kann eine hohe Anzahl von funktionellen Gruppen durch die Bildung einer PIL auf den CNT-Oberflächen erreicht werden, hierdurch gelingt eine gleichmäßige Verteilung von Metall-Nanopartikeln, die an den funktionellen Gruppen binden.<sup>[11b]</sup> Kürzlich wurden auf diesem Gebiet IL/Kohlenstoff-Nanokomposite entwickelt, die sich durch eine regelbare, dünne, teilweise

[\*] Dr. Y. Ding, Dr. X. Huang, D. Teschner, Dr. T. Rodenas, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. S. Heumann  
Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion  
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)  
E-Mail: Saskia.Heumann@cec.mpg.de

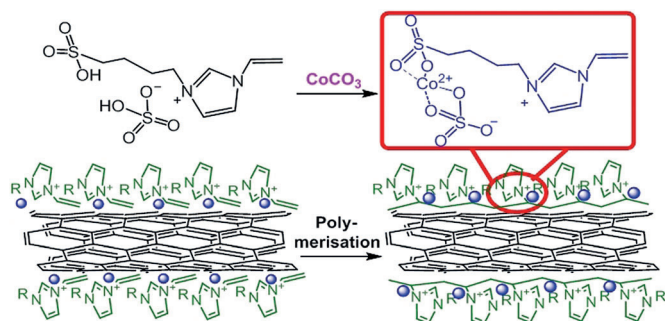
Dr. A. Klyushin, Dr. X. Huang, T. Jones, D. Teschner, Dr. F. Girgsdies, Prof. Dr. R. Schlögl  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
Dr. A. Klyushin  
Research Group Catalysis for Energy, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH  
Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) der Autoren sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201711688> zu finden.

© 2017 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.

sogar einzelne monomolekulare IL-Schicht auf der Kohlenstoffoberfläche auszeichnen.<sup>[12]</sup> Durch die Zugabe von verschiedenen Metallkatalysatoren in die IL-Schicht können fein verteilte Katalysatoren erhalten werden.<sup>[13]</sup>

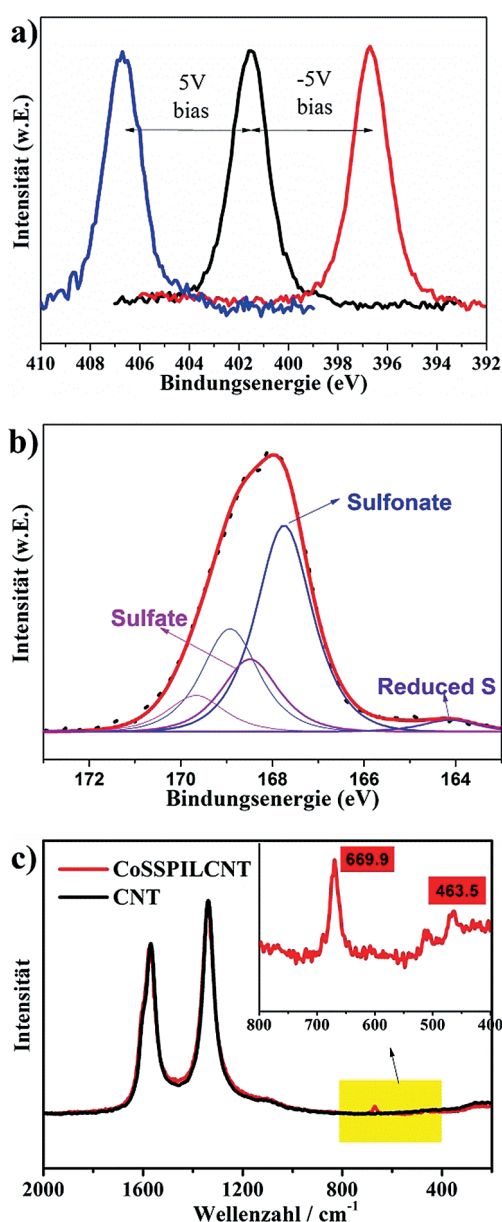
In dieser Arbeit wurde eine funktionelle IL (SSIL) mit einem Imidazoliumkation als Ligand ausgewählt, das sowohl über Sulfat- als auch über Vinylgruppen verfügt. Mithilfe dieses Liganden wurde die Oberfläche der CNTs mit einzelnen Cobaltatomen beladen (Details siehe Hintergrundinfor-



**Schema 1.** Herstellungsprozess von CoSSPIL/CNT.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  entstehen als Nebenprodukte während der Reaktion zwischen SSIL und  $\text{CoCO}_3$ . Die Cobaltspezies sind als blaue Kugeln dargestellt. Die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu und zeigt nur den kationischen Teil der SSIL auf der Oberfläche des CNT vor und nach der Polymerisation. Die Struktur des anionischen Abschnitts, der eine kovalente Bindung mit dem CNT eingeht, wird in Abbildung S2 visualisiert.

mationen, SI). Schema 1 zeigt den Vorgang der Beladung. Dabei wird Cobalt innerhalb einer einfachen chemischen Reaktion zwischen den Sulfatgruppen der IL und  $\text{CoCO}_3$  gebunden, so dass ein neues, mit einer Cobaltspezies ausgestattetes IL-Salz gebildet wird. Die IL adsorbiert in der Flüssigphase an die Oberfläche des Nanokohlenstoffs, wobei die Physisorptionsenergie des Imidazoliumkations mehr als  $230 \text{ kJ mol}^{-1}$  betragen kann.<sup>[12b]</sup> Durch diese Methode wird eine feine Verteilung der Cobaltatome auf den CNT-Oberflächen ermöglicht. Der folgende, thermisch initiierte, radikalische Polymerisationsprozess wurde bei  $190^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die PIL ist im Vergleich zur monomeren IL stärker mit den CNTs verknüpft, was eine zusätzliche Stabilisierung zur Folge hat.

Zur Untersuchung der chemischen Bindung zwischen der PIL und der Oberfläche der CNTs wurden Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)-Messungen durchgeführt. Die PIL/CNT-Probe wurde sowohl geerdet als auch mit einer positiven und negativen Vorspannung von 5 V gemessen. Abbildung 1a zeigt das gemessene N1s-Spektrum des PIL, das eine feste Energieverschiebung der Stickstoffgruppe aufweist. Dies bestätigt die elektrochemische Leitfähigkeit zwischen der PIL und der CNT-Oberfläche. Der S1s-Peak des PIL/CNT-Spektrums weist eine größere Verschiebung zu höheren Bindungsenergien im Vergleich zum IL/CNT auf (siehe Abbildung S1). Die angepassten S1s-Peaks in Abbildung 1b konnten dabei Sulfaten (pinke Peaks), Sulfonaten (blaue Peaks) und reduziertem Schwefel (violette Peaks) zugewiesen werden. Die Peakverschiebung in Abbildung S1 deutet auf eine Umformung von Sulfaten zu Sulfo-



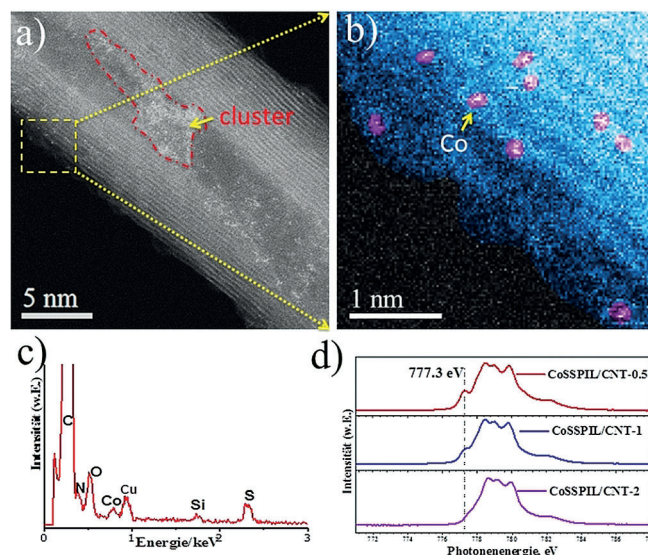
**Abbildung 1.** a) XPS-N1s-Spektren der PIL/CNT, die eine feste Verschiebung der Bindungsenergie von 5 eV bei der Anlegung einer Vorspannung von 5 V erfahren (SI). b) XPS-S2p-Spektrum der Probe inklusive Kurvenangleich. c) Raman-Spektren der unbehandelten CNTs und des Komposits. Der Einschub zeigt die Vergrößerung des Bereichs zwischen  $800$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$ .

naten hin. Dies kann durch die Reaktion der Sulfationen der IL mit der CNT-Oberfläche zu einer Sulfonat-Kohlenstoff-Verbindung während des Polymerisationsprozesses erklärt werden (siehe Abbildung S2). Die chemische Bindung zwischen der PIL und den CNTs verankert die PIL auf dem CNT und erhöht so die Leitfähigkeit der gesamten Probe. Die  $\pi$ - $\pi$ -Interaktionen zwischen der Imidazolgruppe der PIL und den CNTs stellen weitere Bindungszentren zur Verfügung und sorgen so für eine Erhöhung der nichtkovalenten Interaktionen zwischen der PIL und der CNT-Oberflächen.<sup>[12a]</sup> Die so erhaltenen Nanokomposite enthalten eine gleichmäßige PIL-Beschichtung und infolgedessen eine relativ gute Verteilung

der Cobaltspezies auf den CNT-Oberflächen. Das Kation der PIL sorgt für einen geladenen Zustand der CNTs, welche die Trennung der CNT-Bündel durch elektrostatische Abstoßung zur Folge hat.<sup>[14]</sup> Zudem können die reinen CNTs und PILs weder in Wasser noch in Alkohol gelöst werden, aber die gut verteilten PILs auf der CNT-Oberfläche ermöglichen die Dispersion der Komposite. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die CNTs der PIL eine große Oberfläche zur Verfügung stellen, während die PIL den CNTs hydrophile Gruppen bereitstellt.

Die Polymerisation der Vinylgruppe der IL wurde mithilfe von ATR-Infrarotspektroskopie (ATR-IR) bestätigt. Die wichtigsten charakteristischen Schwingungen der IL bleiben auch innerhalb des Polymers erhalten. Allerdings verschwindet die charakteristische C=C-Bande bei  $855\text{ cm}^{-1}$  und die C-H-Vibrationsschwingungen zwischen  $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  nehmen an Intensität zu (siehe Abbildung S3). Das bestätigt, dass sich die Struktur des Kations der ionischen Flüssigkeit abgesehen von der Vinylgruppe während der Polymerisation nicht verändert und die erhöhte Temperatur dementsprechend keinen offensichtlichen Einfluss hat. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen des Polymerisationsprozesses wurden ebenfalls durchgeführt (siehe Abbildung S4). Abbildung 1c zeigt die Raman-Spektren der unbehandelten CNTs und des CoSSPIL/CNT-Komposites. Es konnte keine signifikante Änderung der Form oder eine Verschiebung der Peaks beobachtet werden, dies bedeutet, dass die  $\pi$ -Elektronen der graphitischen Schicht durch die polymerisierte IL nicht beeinflusst sind. Die Hauptpeaks der Cobaltspezies bei  $699.9\text{ cm}^{-1}$  und  $463.5\text{ cm}^{-1}$  können tetraedrisch bzw. oktaedrisch koordiniertem  $\text{Co}^{2+}$  zugewiesen werden. XPS-Messungen verschiedener Proben bestätigen dieses Ergebnis. Die C1s-Hauptpeaks gehören zu dem graphitischen Kohlenstoff der CNTs und keine Verschiebung oder offensichtliche Veränderung durch die Variation mit dem PIL konnte beobachtet werden (Abbildung S5).

Zur Überprüfung der Feinstruktur des CoSSPIL/CNT wurde die Probe mittels aberrationskorrigierter Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Das ADF-STEM-Bild in Abbildung 2a zeigt eine gute Verteilung der Cobaltatome auf der Oberfläche des CNT. Bedingt durch die höhere Ordnungszahl erscheint Cobalt dabei in Form von hellen Punkten. Zur Veranschaulichung wurden die Cobaltatome in Abbildung 2b pink eingefärbt. Neben den einzelnen Atomen konnte auf den Bildern auch eine geringe Anzahl an Clustern auf den CNTs identifiziert werden (siehe Abbildung 2a; Cluster rot umkreist), die durch die Aggregation der PIL während der Polymerisation erklärt werden können. Eine Elementaranalyse wurde ebenfalls durchgeführt. Das EDX-Spektrum in Abbildung 2c beweist durch die Anwesenheit von C, N, O, S und Co die Existenz der PIL und des Cobalts in der Probe. Das XRD-Spektrum des CoSSPIL/CNT zeigt hingegen nur die charakteristischen Reflexe des CNT (siehe Abbildung S6). Dies ist ein weiterer Beweis für die gute Verteilung der PIL und des Cobalts auf den CNTs. Eine offensichtliche Agglomeration während des Herstellungsprozesses kann ausgeschlossen werden. Zur Klärung der Frage, inwiefern die IL die katalytische Leistung des Metallkatalysators im Hinblick auf die OER verbessert, wurden verschie-



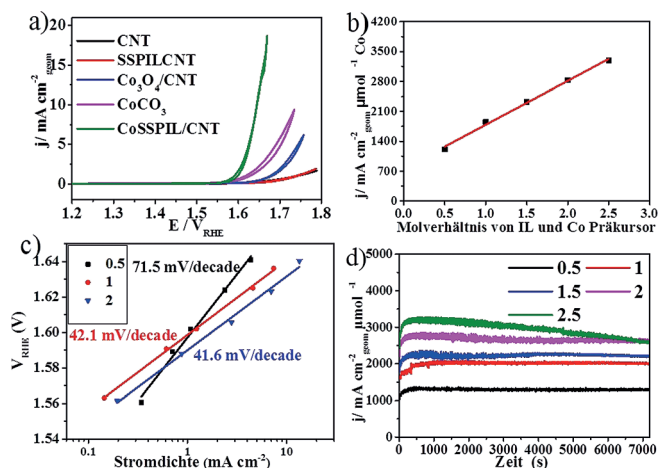
**Abbildung 2.** a) und b) ADF-STEM-Bilder von CoSSPIL/CNT-1. c) EDX-Spektrum der Probe. d) NEXAFS-Spektren verschiedener Proben.

dene Proben mit einem IL/ $\text{CoCO}_3$ -Stoffmengenverhältnis von 0,5, 1, 1,5, 2 und 2,5 hergestellt. Die Proben werden im folgenden Verlauf mit den Stoffmengenverhältnissen gekennzeichnet. Abbildung 2d zeigt die NEXAFS-Spektren der Proben mit den Stoffmengenverhältnissen von 0,5 bis 1,5. Die L3-Kante des Spektrums zwischen  $775\text{ eV}$  und  $785\text{ eV}$  ist durch die Anregung von Co-2p-Kernelektronen in unbesetzte 3d-Orbitale des  $\text{Co}^{2+}$  ( $2p^6d^7 \rightarrow 2p^5d^8$  für  $\text{Co}^{2+}$ ) bedingt.<sup>[15]</sup> Der erste Peak des CoSSPIL/CNT-0,5-Spektrums ( $777.3\text{ eV}$ ; schwarze, vertikale Linie) kann dem  $t_{2g}$ -Loch zugeschrieben werden, das nur in einer oktaedrischen Umgebung des  $\text{Co}^{2+}$  existiert.<sup>[3a]</sup> Bei Erhöhung des PIL-Gehaltes konnte eine Abnahme des Signals bei  $777.3\text{ eV}$  im CoSSPIL/CNT-1-Spektrum festgestellt werden. Dies deutet auf eine Veränderung der Koordinationsumgebung der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen von einer 6-fach koordinierten, oktaedrischen Struktur (Energieaufspaltung,  $10\text{ Dq}$ ) zu einer 4-fach koordinierten, tetraedrischen Struktur (Energieaufspaltung,  $4.45\text{ Dq}$ ) hin. CoSSPIL/CNT-1,5 weist durchweg eine tetraedrische Konfiguration mit drei halbvollen  $t_{2g}$ -Orbitalen auf. Mehrere Sulfate und Sulfonate tragen an dieser Stelle zur Koordinationsumgebung bei (siehe Abbildung S7). Folglich wird durch die Erhöhung des Stoffmengenanteils der IL die Aufspaltung der  $e_g$ - und  $t_{2g}$ -Orbitale reduziert; die  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen bilden schwache Co-Liganden-Bindungen, welche zu High-Spin-Zuständen führen. Das könnte eine vereinfachte Oxidation der  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen zu höheren Wertigkeiten während der Reaktion bewirken.

Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS, siehe Abbildung S8) wurde ein nicht kompensierter Widerstand des Systems von  $35\ \Omega$  ermittelt. Darüber hinaus konnte ein deutlich höherer Widerstand von kommerziellem  $\text{CoCO}_3$  im Vergleich zu den Proben festgestellt werden, die CNTs enthalten. Diese Proben haben zweifellos einen niedrigeren Widerstand bedingt durch die exzellente Leitfähigkeit der CNTs. Dadurch wird verdeutlicht, dass die CNTs nicht nur als Träger für verschiedene Proben genutzt werden, sondern auch die für die OER benötigte Leitfähigkeit des



Katalysators beisteuern. Die Einführung der PIL in den Proben SSPIL/CNT und CoSSPIL/CNT-1 führt nicht zu einer Erhöhung des Widerstands. Die Abbildungen 3a und S9 zeigen die Polarisationskurven verschiedener Proben mit und ohne iR-Korrektur. CoSSPIL/CNT zeigt trotz eines geringeren Cobaltgehaltes im Vergleich zu den beiden anderen



**Abbildung 3.** a) CV unterschiedlicher Proben normiert auf die geometrische Elektrodenfläche. b) Korrelation zwischen dem Gehalt der IL und der Aktivität des Cobalts. Die genutzten Gehalte des Cobalts und der IL wurden mithilfe der Syntheschritte berechnet. c) Tafel-Diagramm der unterschiedlichen Proben. d) Stabilitätsmessungen der unterschiedlichen Proben.

Proben, die ebenfalls Cobalt enthalten (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CNT und CoCO<sub>3</sub>) eine deutlich höhere OER-Aktivität. Dies kann durch die gute Verteilung der Cobaltspezies auf der Oberfläche der CNTs erklärt werden. Der Vergleich zwischen den CNTs und SSPIL/CNT bestätigt, dass die polymerisierte IL nahezu keinen positiven Effekt auf die CNTs im Bezug auf die OER-Aktivität hat. Die wichtigsten Leistungsfaktoren der elektrochemischen Daten wurden in Tabelle S1 aufgelistet. Durch die atomare Verteilung des Cobalts können alle Cobaltatome als aktive Zentren angesehen werden. Eine relative Wechselzahl (TOF) von 0.29 s<sup>-1</sup> wurde bei einem Überpotential von 400 mV erreicht (Details, siehe SI). Dieser Wert ist vergleichbar mit einigen homogenen Katalysatoren.<sup>[16]</sup> Abbildung S10 zeigt eine abnehmende Kapazität mit höherem IL/Cobalt-Stoffmengenverhältnis. Im Vergleich mit den ursprünglichen CNTs haben alle Proben, die ILs beinhalten, steilere Stromstärke-Spannungs-Kurven. Eine mögliche Erklärung könnte die durch die Einführung der ILs bedingte Erhöhung der ionischen Leitfähigkeit der entsprechenden Composite sein. Die ionische Leitfähigkeit ist eine fundamentale Eigenschaft der PILs. Zwar wurde auf der einen Seite der generelle Abfall der ionischen Leitfähigkeit durch die Polymerisation der IL von Ohno et al. beobachtet. Allerdings tragen auch nach der Ausbildung der kovalenten Bindungen der polymerisierbaren Gruppen einige, mobile Ionen zur ionischen Leitfähigkeit der IL bei.<sup>[17]</sup> Das Cyclovoltammogramm (CV) von 1 V<sub>RHE</sub> bis 1.4 V<sub>RHE</sub> (siehe Abbildung S11) zeigt einen Aktivierungsprozess der Cobaltspezies der CoSSPIL/CNT-Reihe.

Die ermittelten Widerstände der Proben stehen nicht in Zusammenhang mit der polymerisierten IL (siehe Abbildung S12). Allerdings erfährt die Aktivität pro Cobaltatom eine eindeutige Verbesserung durch die Erhöhung des PIL-Gehaltes, wie in Abbildung S13 dargestellt. Abbildung 3b verdeutlicht eine lineare Beziehung zwischen der Cobaltaktivität (die Stromdichte bei 1.8 V<sub>RHE</sub>) und dem PIL-Gehalt. Das zeigt, dass die Einführung der PIL nicht nur die Verteilung des Cobalts auf der Oberfläche der CNTs verbessert, sondern zusätzlich die katalytische OER-Aktivität durch die Veränderung der Koordination der Cobaltspezies erhöht. Dies wurde durch NEXAFS-Spektren verschiedener Proben bestätigt. Die Tafel-Steigungen der Proben mit einem IL/CoCO<sub>3</sub>-Stoffmengenverhältnis von 0,5, 1 und 2 betragen 71,5 mV/Dekade<sup>-1</sup>, 42,1 mV/Dekade<sup>-1</sup> und 41,6 mV/Dekade<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 3c). Dies unterstreicht noch einmal die Verbesserung der Aktivität der Cobaltspezies durch die Änderungen der elektronischen Struktur und Koordination des Cobalts. Diese Verbesserung könnte durch den Ladungstransfer zwischen Cobalt und der IL begründet sein. Neben der Aktivität ist die Stabilität ein weiterer, entscheidender Parameter für die Praxistauglichkeit eines Elektrokatalysators. Zur Beurteilung dieses Parameters wurden chronoamperometrische (CA) Messungen bei einem konstanten Potential von 1.8 V<sub>RHE</sub> über eine Dauer von zwei Stunden durchgeführt (siehe Abbildung 3d). Alle Proben, mit Ausnahme der mit einem IL/CoCO<sub>3</sub>-Stoffmengenverhältnis von 2,5, zeigen eine konstante Stromdichte über die kompletten zwei Stunden und bezeugen die Stabilität der Stoffe. Mithilfe der optischen Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) konnte gezeigt werden, dass nach der CA keine Spuren von Cobalt im genutzten Elektrolyten zu finden sind. Die OER-Messungen zeigen eine gute Stabilität, da der wasserunlösliche PIL-Ligand nicht in Lösung geht und somit die Cobaltionen auf der Oberfläche der CNTs während der Reaktion festhält. Außerdem ist die IL verglichen mit anderen organischen Liganden durch ihr großes elektrochemisches Fenster deutlich stabiler. Im Fall eines Überschusses an PIL auf den CNT-Oberflächen (Probe 2.5) kommt es zu einer Aggregation der PIL verbunden mit einer Agglomeration des Polymers mit den CNTs. Eine Dispersion ist dadurch nur schwer möglich, was zu einer schlechten Beschichtung der Glaskohlenstoffelektrode führt. Der Abfall der Stromdichte in Abbildung 3d ist dementsprechend durch die Ablösung der Probe (schwarze Partikel in der Elektrolytlösung) zu erklären. Zusammenfassend wurde in diesem Abschnitt der positive Einfluss der PIL auf die Aktivität der Cobaltspezies für die OER gezeigt; mit steigendem IL-Gehalt wurden auch höhere Aktivitäten erreicht. Zusätzlich sorgt die verzweigte PIL auf den CNT-Oberflächen als stabiles Gegenion zu Cobalt für die Stabilität der Cobaltionen während der Reaktion. Allerdings ist eine deutliche Steigerung des IL-Gehaltes nicht ohne Limitierungen möglich, da mit einem zu hohen Gehalt der PIL Probleme bei der Dispersion des Katalysators auftreten. Nichtsdestotrotz konnte ein skalierbarer Weg gezeigt werden, um einen stabilen und sehr aktiven Single-Site-Katalysator zu synthetisieren, mit dem Potential, diesen wissenschaftlich zu modifizieren und einem großen Anwendungsfeld.

## Experimentelles

Charakterisierungen: Die XPS- und NEXAFS-Experimente wurden an der ISSS-Strahlführung des Synchrotrons BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin in einer NAP-XPS-Zelle aus rostfreiem Stahl durchgeführt. Die Details dazu sind an anderer Stelle aufgeführt.<sup>[18]</sup> Die Pulverproben wurden zu Presslingen mit einem Durchmesser von 8 mm verarbeitet. Während der Fixierung wurden die Presslinge zwischen einer Rückwand aus rostfreiem Stahl und dem Deckel (mit einem 6 mm großen Loch) platziert und auf einen Probenhalter aus Saphir montiert. Die NEXAFS-Spektren wurden durch die Messung der Gesamtelektronenausbeute (TEY) erhalten. Die Auflösung des Monochromators im Bereich der Cobalt-L-Kante ist 0.3 eV. Die Energien wurden mithilfe des C-1s-Signals erster und zweiter Ordnung kalibriert. Die Genauigkeit der Kalibrierung wurde dabei auf ungefähr 0.1 eV geschätzt. Weitere XPS-Experimente wurden mit polychromatischer Al<sub>Kα</sub>-Strahlung in einem selbst gebauten XPS-System mit einem hemisphärischen Analysator von SPECS (Phoibos 150) durchgeführt. Raman-Spektren wurden mit einem Thermo Scientific DXR Raman-Mikroskop bei 50-facher Vergrößerung mit einem 532 nm Laser gemessen. Die aberrations-korrigierten ABD-STEM- und ADF-STEM-Bilder wurden mit einem JEOL ARM 200 Transmissionselektronenmikroskop mit doppelter Cs-Korrektur und einer kalten Feldemissionskanone erstellt.

## Danksagung

T.R. und T.J. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die finanzielle Unterstützung. Die Autoren danken der Max-Planck-Gesellschaft für die Unterstützung und Fabian Wachholz für die deutsche Übersetzung.

## Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- [1] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [2] a) A. Aijaz, J. Masa, C. Rosler, W. Xia, P. Weide, A. J. R. Botz, R. A. Fischer, W. Schuhmann, M. Muhler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4087–4091; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4155–4160; b) J. X. Feng, H. Xu, Y. T. Dong, S. H. Ye, Y. X. Tong, G. R. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 3694–3698; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 3758–3762; c) B. Wurster, D. Grumelli, D. Hötger, R. Gutzler, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3623–3626.
- [3] a) R. G. Hadt, D. Hayes, C. N. Brodsky, A. M. Ullmann, D. M. Casa, M. H. Upton, D. G. Nocera, L. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11017–11030; b) M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072–1075.

- [4] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3465–3520; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3531–3589.
- [5] a) C. Li, *Chin. J. Catal.* **2016**, *37*, 1443–1445; b) J. M. Thomas, *Nature* **2015**, *525*, 325–326; c) S. Buller, J. Strunk, *J. Energy Chem.* **2016**, *25*, 171–190.
- [6] a) P. Yin, T. Yao, Y. Wu, L. Zheng, Y. Lin, W. Liu, H. Ju, J. Zhu, X. Hong, Z. Deng, G. Zhou, S. Wei, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10800–10805; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 10958–10963; b) L. Zhang, A. Wang, W. Wang, Y. Huang, X. Liu, S. Miao, J. Liu, T. Zhang, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6563–6572.
- [7] W. Liu, L. Zhang, W. Yan, X. Liu, X. Yang, S. Miao, W. Wang, A. Wang, T. Zhang, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 5758–5764.
- [8] a) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3691; b) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; c) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.
- [9] a) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629; b) W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, *Science* **2002**, *297*, 983–987; c) J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **2011**, *52*, 1469–1482; D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 1629–1648.
- [10] a) Y. X. Ding, W. S. Zhu, H. M. Li, W. Jiang, M. Zhang, Y. Q. Duan, Y. H. Chang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1210–1216; b) W. Chen, Y. Y. Zhang, L. B. Zhu, J. B. Lan, R. G. Xie, J. S. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13879–13886.
- [11] a) X.-d. Mu, J.-q. Meng, Z.-C. Li, Y. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9694–9695; b) B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4751–4754; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4845–4848; c) M.-R. Gao, S.-H. Yu, J. Yuan, W. Zhang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12812–12816; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13004–13008.
- [12] a) Y. Ding, D. S. Su, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1542–1546; b) Y. Ding, X. Sun, L. Zhang, S. Mao, Z. Xie, Z. W. Liu, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 231–235; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 233–237.
- [13] Y. Ding, B. Zhang, N. Gupta, D. S. Su, *Green Chem.* **2015**, *17*, 1107–1112.
- [14] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Takigawa, N. Ishii, T. Aida, *Science* **2003**, *300*, 2072–2074.
- [15] F. M. F. de Groot, M. Abbate, J. V. Elp, G. A. Sawatzky, Y. J. Ma, C. T. Chen, F. Sette, *J. Phys. Condens. Matter* **1993**, *5*, 2277.
- [16] Q. S. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science* **2010**, *328*, 342–345.
- [17] H. Ohno, *Macromol. Symp.* **2007**, *249*, 551–556.
- [18] A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Havecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeirotas, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, A. I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *Adv. Catal.* **2009**, *52*, 213–272.

Manuscript received: November 14, 2017

Revised manuscript received: January 8, 2018

Accepted manuscript online: January 9, 2018

Version of record online: ■■■■■, ■■■■■

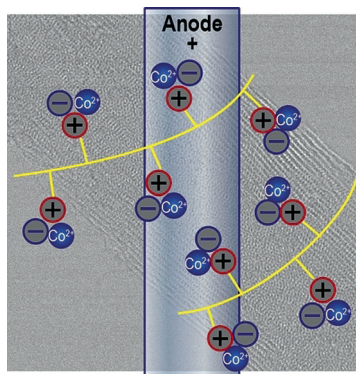
## Zuschriften



## Heterogene Katalyse

Y. Ding, A. Klyushin, X. Huang, T. Jones,  
D. Teschner, F. Girgsdies, T. Rodenas,  
R. Schlögl, S. Heumann\* — ■■■■-■■■■

Ein aktiver und stabiler Cobaltkatalysator  
für die Sauerstoff-  
entwicklungsreaktion: Polymerisation  
einer ionischen Flüssigkeit



Eine skalierbare Methode wurde entwickelt, um Single-Site-Cobalt-Ionen auf CNT-Oberflächen abzuscheiden. Hierzu wurden ionische Flüssigkeiten polymerisiert, und die elektronische Struktur des atomar verteilten Co wird durch die polymerisierte Flüssigkeit justiert, mit positiven Auswirkungen auf die Sauerstoffentwicklungsreaktion aus. Die komplexe Struktur fungiert als Gegenion zum Co und erhöht dadurch die Gesamtstabilität.