

# Theoretische Untersuchungen zu potentialabhängigen und konkurrierenden Mechanismen der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion an Pt(111)\*\*

John A. Keith und Timo Jacob\*

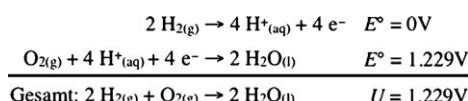
Die Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction, ORR) ist ein wichtiger Prozess bei Verbrennung, Korrosion, Zellatmung und Energietechnologien. Unter elektrochemischen Bedingungen und der Zufuhr von Wasserstoff ist die elektrokatalytische ORR auch die Schlüsselreaktion in Polymer-elektrolyt(oder Protonenaustauschmembran)-Brennstoffzellen. Ökonomische und Umwelt-Faktoren bedingen die weltweite Forschung an praktischen und umweltschonenden Energiequellen sowie die Entwicklung von langlebigen Heterogenkatalysatoren. Es wird erwartet, dass die ORR eine zentrale Rolle für diese Technologien spielen wird, was aber ein grundlegendes Verständnis der exakten Reaktionsabläufe voraussetzt.

Weil die Kinetik der ORR sehr kompliziert ist, gibt es bisher ein nur sehr unzureichendes Bild vom Mechanismus dieser Reaktion auf atomarer Ebene. Allerdings ist bekannt, dass der an der Kathode zugeführte Sauerstoff während der kompletten elektrochemischen ORR vier gekoppelte Proton-Elektron-Transferschritte (coupled proton-electron transfer, CPET) durchläuft. Während diese elektrochemische Reaktion idealerweise 1.23 V pro übertragenes Elektron erzeugt (Schema 1), liegt das wirkliche Potential der elektrokatalytischen ORR an Pt(111) unter Arbeitsbedingungen sogar unter 0.9 V. Die Gründe für dieses Überpotential von etwa 0.3 V zu verstehen und darüber die Gesamtaktivität zu verbessern (d. h. die Stromdichte zu erhöhen), sind die Hauptaspekte bei der Erforschung von ORR-Katalysatoren und ihrer Anwendung zur Energieumwandlung. Von einigen Materialien wird zudem angenommen, dass die ORR zur Bildung von Oxiden

führt, welche die ORR inhibieren.<sup>[1]</sup> Daher sollte bei neuen Heterogenkatalysatoren auch die Destabilisierung solcher Oxide gewährleistet sein, dabei aber der Ablauf der ORR im Ganzen unverändert bleiben.

Obwohl die Zwischenprodukte der ORR lediglich aus H- und O-Atomen zusammengesetzt sein können, ist der exakte Mechanismus der ORR, sogar an den häufig untersuchten Pt(111)-Elektroden, weitestgehend unbekannt. In den letzten Jahren wurde vermehrt Ab-initio-Quantenmechanik (QM) angewendet, um Bindungsenergien (BEs) von Sauerstoff an Platin- und anderen Übergangsmetalloberflächen zu berechnen<sup>[2]</sup> und damit Aspekte der Sauerstoffreduktion oder sogar den Einfluss des Elektrodenpotentials auf den Reaktionsmechanismus zu verstehen.<sup>[3]</sup> Daneben können genaue Bindungsenergien aus QM-Rechnungen genutzt werden, um Geschwindigkeitskonstanten für die ORR zu erhalten, was als ein erster Schritt zum Verständnis der kompletten elektrokatalytischen ORR angesehen werden kann. Allerdings ist hierfür sicherlich eine umfassende Analyse erforderlich, in der die elektrochemische Doppelschicht, die Dynamik der Elektronen, Bedeckungseffekte und Transport-/Diffusionsaspekte beachtet werden. Obwohl Simulationen, die all diese Faktoren berücksichtigen, bisher noch nicht realisierbar sind, können bereits die quantenmechanisch berechneten Energien und Barrieren in kinetischen Modellen genutzt werden, um einen Vergleich mit experimentellen Messungen zu erreichen. Sollten sich mit den durch Ab-initio-Verfahren berechneten Geschwindigkeitskonstanten dann sogar Eigenschaften der ORR erklären, wäre ein wichtiger Schritt hin zum Verständnis dieser und anderer komplexer Reaktionen getan.

Um ein physikalisch sinnvolles Modell für den Reaktionsmechanismus der heterogenkatalysierten ORR zu erhalten, ist es erforderlich, die Bindungsenergien möglicher Zwischenprodukte ( $O^*$ ,  $H^*$ ,  $O_2^*$ ,  $OH^*$ ,  $OOH^*$ ,  $H_2O_2^*$  und  $H_2O^*$ ) sowie aller Übergangszustände, welche die verschiedenen Zwischenprodukte miteinander verbinden, explizit zu berechnen. Um das System nicht unnötig einzuschränken, gehen wir davon aus, dass elektrochemische Reaktionen sowohl nach einem Langmuir-Hinshelwood(LH)- als auch nach einem Eley-Rideal(ER)-Mechanismus ablaufen können. Bei LH-Prozessen sind alle miteinander reagierenden Spezies auf der Oberfläche adsorbiert, während bei ER-Mechanismen Spezies aus dem Elektrolyten (z.B.  $H_3O^+$ ) direkt mit Adsorbaten reagieren können. Neben ideal planaren Pt(111)-Oberflächen ließen sich natürlich analoge Reaktionsschritte an Stufen oder Defekten untersuchen und mit entsprechenden Experimenten vergleichen.



**Schema 1.** Wasserstoffoxidation (an der Anode) und Sauerstoffreduktion (an der Kathode) in Brennstoffzellen.

[\*] Dr. J. A. Keith, Dr. T. Jacob

Institut für Elektrochemie, Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 47, 89081 Ulm (Deutschland)  
Fax: (+49) 731-502-5409  
E-Mail: timo.jacob@uni-ulm.de  
Homepage: <http://www.echem.uni-ulm.de>

[\*\*] Für finanzielle Unterstützung bedanken sich die Autoren bei der Alexander von Humboldt-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem EU-Netzwerk ELCAT (Proposal No. 214936-2, 2008-2012). Ein besonderer Dank gilt Prof. Dr. D. M. Kolb und Dr. L. A. Kibler für hilfreiche Diskussionen.

Bevor allerdings Adsorptionsprozesse berechnet werden können, ist es nötig, ein angemessenes Modell für die Oberfläche zu entwerfen.<sup>[4]</sup> In den nachfolgenden Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen zur elektrokatalytischen ORR an Pt(111) wurde ein Pt<sub>35</sub>-Cluster genutzt, wobei sämtliche Untersuchungen mit dem Programm Paket Jaguar<sup>[5]</sup> auf B3LYP/LACVP\*\*-Niveau ausgeführt wurden. Im Vergleich zu vielen anderen Studien auf Clusterbasis ist der hier verwendete Pt-Cluster relativ groß und besteht aus drei Atomenschichten, wobei bis auf vier Atome in der ersten Schicht alle Atome in der Festkörperstruktur fixiert wurden. Während häufig kleinere Cluster herangezogen werden, um katalytische Reaktionen wie die ORR zu berechnen, haben ausführliche Konvergenztests gezeigt, dass ein Pt<sub>28</sub>-Dreischichtcluster das kleinstmögliche System darstellt, das konvergierte Bindungsenergien liefert.<sup>[4a]</sup> Den hier vorgestellten Arbeiten liegt aber der etwas größere Pt<sub>35</sub>-Cluster zugrunde, der ein angemessenes Modell für die ausgedehnte Pt(111)-Oberfläche und ihre Eigenschaften in katalytischen Reaktionen darstellt.<sup>[4b,c]</sup> Unter Verwendung dieses Modells wurden die stabilsten günstigsten Bindungsplätze sowie die dazugehörigen BEs für alle ORR-Zwischenprodukte auf Pt(111) berechnet, bis der Spinzustand, die Energie und die Struktur jeweils konvergierten. Die dabei erhaltenen Bindungsenergien stimmen sehr gut mit denen aus periodischen Simulationen überein, was eine weitere Bestätigung für die Anwendbarkeit des verwendeten Oberflächenmodells darstellt.

Konvergenz innerhalb des theoretischen Modells ist allerdings ein nicht notwendigerweise ausreichendes Kriterium, um auf die Anwendbarkeit für mechanistische Vorhersagen zu schließen. Darüber hinaus sollte man die berechneten Ergebnisse auch stets mit zugänglichen experimentellen Daten vergleichen. Daher haben wir unsere berechneten Energien für die Systeme in der Gasphase mit Experimenten, die bei niedrigen Drücken und Temperaturen durchgeführt wurden, verglichen. So zeigten die thermische Desorptions- sowie die Elektronenenergieverlustspektroskopie bei niedrigen Bedeckungen eine BE für O<sub>2</sub><sup>\*</sup> von 0.3–0.5 eV, für O<sup>\*</sup> von 3.47–3.73 eV (atomarer Sauerstoff als Referenz) und für H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup> von 0.43–0.65 eV.<sup>[8]</sup> Auf der Grundlage dieser Experimente wurde die Dissoziationsbarriere für O<sub>2</sub><sup>\*</sup>→2O<sup>\*</sup> auf Pt(111) auf etwa denselben Wert wie die BE abgeschätzt. Darüber hinaus haben rastertunnelmikroskopische Aufnahmen gezeigt,<sup>[9]</sup> dass O<sub>2</sub><sup>\*</sup> zwar bevorzugt an Brückenplätzen adsorbiert, die Dissoziation an Pt(111) aber über einen anderen O<sub>2</sub><sup>\*</sup>-Zwischenzustand abläuft.

In Übereinstimmung mit diesen experimentellen Messungen liefern unsere Rechnungen Bindungsenergien für O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, O<sup>\*</sup> und H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup> von 0.49, 3.25 bzw. 0.60 eV. Zusätzlich erhalten wir für die O<sup>\*</sup>-O<sup>\*</sup>-Dissoziation eine Barriere von insgesamt 0.65 eV, wobei der Übergangszustand einem O<sub>2</sub><sup>\*</sup> entspricht, das über einer dreifach koordinierten fcc-Position sitzt. Um elektrochemische Bedingungen zu simulieren, wurden neben dem elektronischen Anteil zur Energie [ $E_{\text{SCF}}$ ; Gleichung (1)] noch Beiträge der Nullpunktsschwingung, vibronische Anteile der thermodynamischen Zustandssumme innerhalb der Näherung eines idealen Gases [ $S_{\text{vib}}(T)$  und  $H_{\text{vib}}(T)$ ] sowie die Solvatation in Wasser ( $E_{\text{SCRF}}$ ) mit dem Poisson-Boltzmann-Ansatz in Jaguar<sup>[5]</sup> berücksichtigt [siehe Gleichung (2)]. Für

weitere Details darüber, wie diese Energiebeiträge für die unterschiedlichen Zwischenprodukte variieren, wird auf die Lit. [4cd] verwiesen. Leider lassen sich die einzelnen Energiebeiträge nicht direkt mit experimentellen Beobachtungen oder Messungen vergleichen, da sich letztere bei der Untersuchung der elektrochemischen ORR auf die Gesamtaktivität beschränken und nicht auf einzelne Bindungsenergien.

$$\text{Gasphase} \quad \Delta E_{\text{gas}} = \Delta E_{\text{SCF}} \quad (1)$$

Freie Energie

$$\Delta G_{\text{solv},T} = \Delta E_{\text{SCF}} + \Delta E_{\text{SCRF}} + \Delta E_{\text{ZPE}} + \Delta H_{\text{vib}}(T) - T \Delta S_{\text{vib}}(T) \quad (2)$$

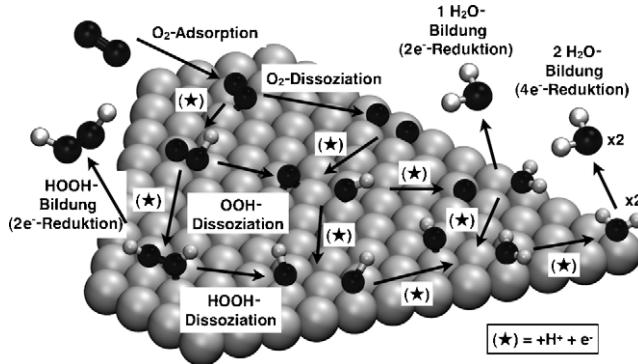
Eine weitere Herausforderung beim Vergleich von theoretischen Rechnungen mit Experimenten an der elektrokatalytischen ORR gründet darauf, dass es für einige Experimente keinen Konsens über die entsprechende Interpretation gibt. Generelles Einverständnis besteht darüber, dass der erste Elektronentransferschritt der ORR über einen weiten Potentialbereich die Geschwindigkeit des Gesamtprozesses bestimmt. Allerdings divergiert das Verständnis darüber, wie genau dieser Elektronentransfer abläuft. Damjanovic und Mitarbeiter schlugen hierfür einen protonengekoppelten Prozess O<sub>2</sub><sup>\*</sup> + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → HO<sub>2</sub><sup>\*</sup> vor,<sup>[10]</sup> während Yeager et al. von einer geschwindigkeitsbestimmenden reduktiven und dissoziativen Adsorption von Sauerstoff, O<sub>2</sub><sup>\*</sup>→2O<sup>\*</sup> (katalysiert durch einen Elektronentransfer), ausgingen.<sup>[11]</sup> Obwohl die Beobachtung einer einzigen Tafel-Steigung über einen weiten Potentialbereich für die von Damjanovic vorgeschlagene Variante spricht,<sup>[12]</sup> wird meist der protonenlose Prozess, O<sub>2</sub><sup>\*</sup> + e<sup>-</sup> → O<sub>2</sub><sup>\*-</sup>, auch für nichtbasische Lösungen als zentrale Reaktion der elektrokatalytischen ORR angenommen.

Gegen diese Interpretation spricht allerdings, dass sich aufgrund der starken elektronischen Kopplung zwischen einem Adsorbat wie O<sub>2</sub><sup>\*</sup> und der Metallocberfläche lediglich eine gewisse Ladungsmenge vom Ladungsreservoir (hier die Pt-Elektrode) auf das stark elektronegative O<sub>2</sub><sup>\*</sup> verschiebt. Dies entspricht aber nicht dem eigenständigen Transfer eines ganzen Elektrons, obwohl es in gewissen Ausnahmefällen vielleicht so scheinen mag. In der Tat haben Li et al. kürzlich gezeigt, dass die generelle Sichtweise von ionisierten Zwischenprodukten mit ganzzahligen Ladungszuständen, die auf Oberflächen adsorbiert sind, auf atomarer Ebene nicht gültig ist.<sup>[13]</sup> Demnach scheinen semiempirische Modelle zur Untersuchung des expliziten Ladungstransfers von der Elektrode zu den darauf adsorbierten Spezies keine physikalisch fundierte Basis zu bieten, um die ORR zu verstehen.

Für die hier vorgestellten Ab-initio-Rechnungen wurde das Modell von Damjanovic und Brusic verwendet,<sup>[10a]</sup> d.h. es wurde angenommen, dass der Transfer von Elektronen stets mit einem Protonentransfer gekoppelt ist. Daher wurde jeder Ein-Elektronen-Reduktionsschritt als CPET-Prozess angenommen. Unter dieser Annahme lässt sich der Einfluss des Elektrodenpotentials durch explizites Verschieben des Fermi-Niveaus behandeln (siehe Lit. [14] für Details). Dabei werden die Energien für Zwischenprodukte, die einen CPET-Schritt durchgeführt haben, um einen Betrag von  $+eU$  verschoben, wobei  $e$  die Elementarladung und  $U$  das in der Rechnung

verwendete Elektrodenpotential ist (relativ zur reversiblen Wasserstoffelektrode, RHE). Für die Protonierungsbarriere wurde ein Verfahren entwickelt, das auf Ab-initio-CCSD(T)-Rechnungen beruht (Details finden sich in Lit. [4d]).

In vorherigen Arbeiten<sup>[4c]</sup> konzentrierten wir uns lediglich auf nichtelektrochemische Reaktionsabläufe über LH-Mechanismen, d.h. miteinander reagierende Spezies sind sämtlich auf der Oberfläche adsorbiert. Während dabei das Elektrodenpotential unberücksichtigt blieb, beschreiben wir nun eine volle mechanistische Analyse, die sowohl LH- als auch ER-Mechanismen einschließt und diese potentialabhängig behandelt. CPET-Schritte, die entweder als LH- oder als ER-Mechanismus ablaufen können, sind in Schema 2 mit



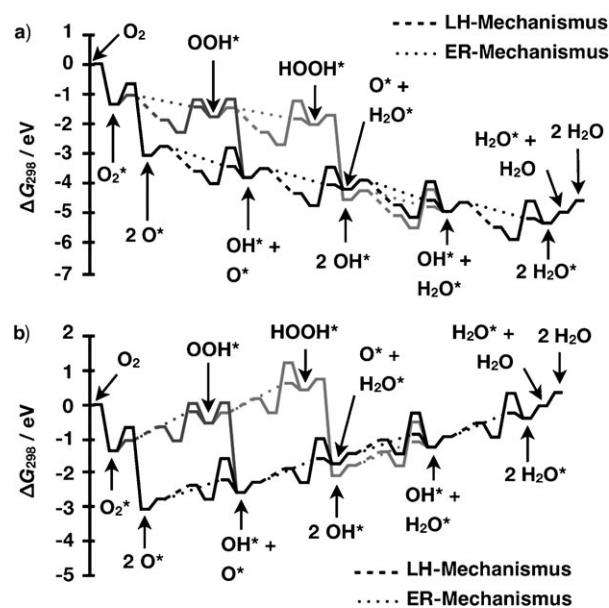
**Schema 2.** Mögliche Reaktionsmechanismen der ORR an Pt(111).

einem Stern gekennzeichnet. Dabei werden potentialabhängige LH-Reaktionsschritte nach dem oben beschriebenen Verfahren behandelt, mit der Ausnahme, dass H<sup>\*</sup> in einer CPET-Reaktion aus H<sup>+</sup> in wässriger Lösung erzeugt wird. Deshalb ist jede Reaktion mit H<sup>\*</sup> mit einem Elektronentransfer gekoppelt, sodass sich die Energie des Zwischenprodukts um +eU verschiebt. Im nachfolgenden stellen wir Ergebnisse für die in Schema 2 unterschiedenen Reaktionsabläufe vor, wobei potentialabhängige  $\Delta G$ -Werte für eine Temperatur von 298 K berechnet wurden [Gl. (2)]. Dabei unterscheiden wir zwischen drei Reaktionsmechanismen:

- Der O<sub>2</sub>-Mechanismus: Nach der Adsorption dissoziert O<sub>2</sub> zu 2O<sup>\*</sup>. Danach reagieren die O<sup>\*</sup>-Zwischenprodukte in vier CPETs zu zwei Wassermolekülen (entlang des Vier-Elektronen-Pfads). Es sei angemerkt, dass aufgrund der stark adsorbierten O<sup>\*</sup>-Spezies die Dissoziation von O<sub>2</sub> als ein Ein-Elektronen-Reduktionsprozess erscheinen würde.<sup>[4c]</sup>
- Der OOH-Mechanismus: Im Anschluss an die Adsorption von O<sub>2</sub> erfolgt ein CPET-Schritt, nach dem dann die O<sup>\*</sup>-OH<sup>\*</sup>-Dissoziation zu O<sup>\*</sup> und OH<sup>\*</sup> führt. Ähnlich zum O<sub>2</sub>-Mechanismus können diese Zwischenprodukte dann drei CPET-Schritte durchlaufen, um schließlich zwei Wassermoleküle zu bilden.
- Der HOOH-Mechanismus: Nach der Adsorption von O<sub>2</sub> erfolgen zwei CPET-Schritte, die zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>\*</sup> führen. Wird H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>\*</sup> direkt von der Oberfläche desorbiert, entspricht dies einem Zwei-Elektronen-Pfad. Dissoziert H<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>\*</sup> aber auf der Oberfläche, können die beiden resultierenden

OH<sup>\*</sup>-Moleküle in zwei CPET-Schritten zu zwei Wassermolekülen reagieren (Vier-Elektronen-Pfad).

Die Ergebnisse für ein Zellpotential von U=0 V (gegen RHE) sind in Abbildung 1a zusammengefasst, wobei wir  $\Delta G_{298}$ -Werte für O<sub>2</sub><sup>\*</sup>, OOH<sup>\*</sup> und HOOH<sup>\*</sup> von -1.35, -1.77



**Abbildung 1.** Reaktionsenergien (relativ zu O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>) für die in Schema 2 dargestellten ORR-Mechanismen. Energien in (a) entsprechen den Rechnungen ohne Potential, in (b) sind die Werte für 1.23 V (gegen RHE) wiedergegeben. Gestrichelte und gepunktete Linien entsprechen CPET-Prozessen durch die elektrische Doppelschicht.<sup>[4d]</sup>

bzw. -2.03 eV erhalten. Entsprechend ergeben sich die Dissoziationsbarrieren dieser Adsorbate, O<sup>\*</sup>-O<sup>\*</sup>, O<sup>\*</sup>-OH<sup>\*</sup> und HO<sup>\*</sup>-OH<sup>\*</sup>, zu 0.68, 0.59 bzw. 0.31 eV, wobei die Barriere mit der Zahl an H-Atomen am O<sub>2</sub><sup>\*</sup> abnimmt. Nach diesen Dissoziationen können verschiedenen Prozesse zu entweder 2O<sup>\*</sup>, O<sup>\*</sup> + OH<sup>\*</sup>, 2OH<sup>\*</sup> oder OH<sup>\*</sup> + H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup> führen, wobei die  $\Delta G_{298}$ -Werte der Produkte ebenfalls mit der Zahl an H-Atomen am adsorbierten O<sup>\*</sup> abnimen: -3.06, -3.80, -4.54 bzw. -4.93 eV. Für U=0 V führt dies zum energetisch stabilsten Zwischenprodukt 2H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>, das mit 0.75 eV an die Oberfläche bindet (oder eine relative freie Energie von -5.33 eV verglichen mit H<sub>2(g)</sub> + O<sub>2(g)</sub>). Schließlich ist für U=0 V der gesamte in Schema 1 gezeigte ORR-Prozess um 4.57 eV exotherm.

Während sich bei diesen Energien bereits Trends erkennen lassen, sind die Details von Reaktionsbarrieren entlang LH-Mechanismen meist kompliziert. So sind die LH-Barrieren, die zu OH<sup>\*</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>, OOH<sup>\*</sup> und HOOH<sup>\*</sup> führen, ziemlich hoch: 1.19, 1.28, 1.09 bzw. 1.46 eV. Diese Energien unterscheiden sich sehr von den (De-)Protonierungen in ER-Reaktionsschritten, die für U=0 V sämtlich mit etwa 0.3 eV approximiert wurden.<sup>[4d]</sup> Daher kann für niedrige Elektrodenpotentiale in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass ER-Mechanismen gegenüber LH-Mechanismen begünstigt sind.

In Anbetracht dieser Rechnungen würde man darauf schließen, dass bei geringen Potentialen ER-Mechanismen hauptsächlich entlang des HOOH-Pfads stattfinden, da dieser die geringsten Energiebarrieren aufweist. Interessanterweise konnte adsorbiertes  $\text{H}_2\text{O}_2^*$  in periodischen DFT-Rechnungen an sauberem Pt(111) nicht stabilisiert werden.<sup>[2a]</sup> Unsere eigenen periodischen DFT-Untersuchungen unter Verwendung von  $(3 \times 3)$ -Elementarzellen der Oberfläche zeigten, dass auch die Dissoziationsbarriere vernachlässigbar klein ist, was allerdings indiziert, dass es die Anwesenheit zusätzlicher Coadsorbate, z.B. H-Atome adsorbiert während einer Unterpotentialabscheidung, sein muss, die den HO-OH-Bindungsbruch unterbindet und somit  $\text{H}_2\text{O}_2^*$  als Zwischenprodukt stabilisiert.<sup>[15]</sup>

Das Reaktionsverhalten ändert sich substantiell, sofern ein Zellpotential von 1.23 V, d.h. das Nernst-Potential der ORR, angelegt wird. Werden nämlich die Energieniveaus bei jedem CPET-Reaktionsschritt entsprechend verschoben, ist die Gesamtreaktion nicht mehr stark exotherm, sondern nahezu thermodynamisch neutral. Generell bleibt die Energetik von  $\text{O}_2^*$  unverändert, adsorbiertes OOH\* und HOOH\* hingegen werden destabilisiert ( $\Delta G_{298} = -0.54$  bzw.  $+0.43$  eV). Der positive  $\Delta G_{298}$ -Wert für  $\text{H}_2\text{O}_2^*$  zeigt bereits, dass der HOOH-Reaktionspfad bei höheren Potentialen blockiert ist. Ebenfalls bleibt der  $\Delta G_{298}$ -Wert für  $2\text{O}^*$  unverändert, wohingegen die Werte für  $\text{O}^* + \text{OH}^*$ ,  $2\text{OH}^*$  und  $\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O}^*$  nun  $-2.57$ ,  $-2.08$  bzw.  $-1.24$  eV sind. Interessanterweise steigen diese Energien nun mit der Zahl an  $\text{O}^*$ -gebundener H-Atome.

Trotz des Einflusses des Elektrodenpotentials bleiben die einzelnen Hydrierungsbarrieren für die LH-Mechanismen sowie die Dissoziation von  $\text{O}^*\text{-O}^*$ ,  $\text{O}^*\text{-OH}^*$  und  $\text{HO}^*\text{-OH}^*$  unverändert. Anders verhält es sich für ER-Mechanismen, deren Barrieren sich mit ansteigendem Potential signifikant erhöhen. Die ER-Reaktionsbarrieren für  $\text{O}_2^*\text{-H}$ ,  $\text{HOO}^*\text{-H}$ ,  $\text{O}^*\text{-H}$  und  $\text{HO}^*\text{-H}$  sind nicht mehr etwa 0.3 eV wie bei  $U = 0$  V, sondern sie ändern sich bei  $U = 1.23$  V zu 1.15, 1.16, 0.87 bzw. 0.99 eV. Die relativ hohen Barrieren für die ersten beiden Fälle stützen die Vorhersage, dass die OOH- und HOOH-Reaktionspfade bei höheren Elektrodenpotentialen weniger günstig sind als der  $\text{O}_2$ -Pfad. Darüber hinaus kann aus dem Vergleich der erhöhten Reaktionsbarrieren bei hohen positiven Potentialen darauf geschlossen werden, dass unter bestimmten Bedingungen sowohl ER- als auch LH-Mechanismen beteiligt sein können.

Das eigentliche Ziel, die Ab-initio-Berechnung von Strom-Spannungs-Kurven, erfordert eine umfassende kinetische Analyse unter Berücksichtigung von diversen Doppelschichteffekten wie z.B. die Konzentrationen der Zwischenprodukte, die Adsorbatbedeckungen auf der Oberfläche oder der Potentialsprung innerhalb der Elektrode-Elektrolyt-Grenzschicht. Während laufende Arbeiten genau diese Problematik zu beschreiben versuchen, soll im folgenden ein vereinfachtes Modell Anwendung finden, wobei der Fokus eher auf dem qualitativen Verhalten liegt, das sich auch aus einer detaillierten Analyse ableiten lässt. Statt einen vereinfachten linearen Abfall des Potentials innerhalb der Doppelschicht anzunehmen und Stromdichten auf der Grundlage der Butler-Volmer-Gleichung zu berechnen, nutzen wir hier

die Übergangszustandstheorie von Eyring<sup>[16]</sup> und nehmen an, dass die potentialabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k(U)$  eines Prozesses durch Gleichung (3) gegeben ist, wobei  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $h$  die Planck-Konstante und  $\Delta G_T(U)$  die potentialabhängige Reaktionsbarriere ist.

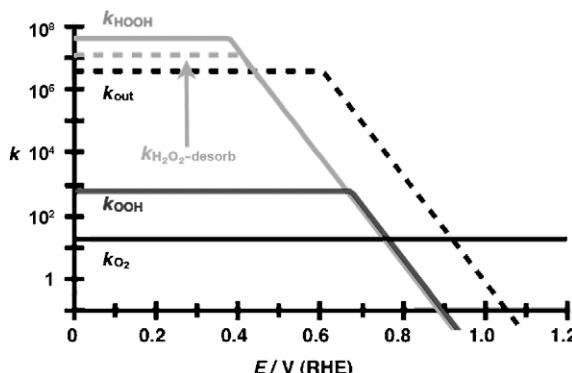
$$k(U) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta^+ G_T(U)}{k_B T}\right) \quad (3)$$

Darüber hinaus nehmen wir an, dass jede CPET-Reaktion ein mehrstufiger Prozess ist, der aus vielen individuellen Protonentransferschritten durch die elektrochemische Doppelschicht, beginnend im Elektrolytreservoir bis hin zur Elektrode, besteht. In einem detaillierten Doppelschichtmodell sollte man natürlich alle H-Transferbarrieren potentialabhängig modellieren können,<sup>[17]</sup> solange dies aber nicht zugänglich ist, werden bei jedem CPET-Schritt vereinfachend nur die relativen Energien zwischen Anfangs- und Endzustand verschoben. Weitere Details zu diesem Verfahren finden sich in Lit. [4d].

Unter der Annahme, dass jedes Zwischenprodukt im Gleichgewichtszustand eine Konzentration von eins hat, ist der langsamste Teilschritt für die in Schema 2 dargestellten Reaktionspfade derjenige mit der kleinsten Geschwindigkeitskonstante. Zur Vereinfachung unterscheiden wir im folgenden fünf Reaktionspfade: drei Mechanismen, die Spezies auf die Oberfläche bringen und mit  $\text{O}^*\text{-O}^*$  ( $k_{\text{O}_2}$ ),  $\text{O}^*\text{-OH}^*$  ( $k_{\text{OOH}}$ ) oder  $\text{HO}^*\text{-OH}^*$ -Dissoziationen ( $k_{\text{HOOH}}$ ) enden, sowie zwei Mechanismen, die Spezies von der Oberfläche entfernen. Die letzteren beiden sind zum einen die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}^*$  ( $k_{\text{out}}$ ) aus adsorbiertem  $\text{O}^*$  und/oder  $\text{OH}^*$ , und zum anderen die Desorption von  $\text{H}_2\text{O}_2$  von der Pt(111)-Elektrode ( $k_{\text{HOOH-desorb}}$ ). Die Potentialabhängigkeit der berechneten Geschwindigkeitskonstanten ist in Abbildung 2 dargestellt.

Basierend auf Abbildung 2 lassen sich einige generelle Aussagen über den Ablauf der elektrokatalytischen ORR treffen. Für Potentiale  $< 0.4$  V ist die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  sehr einfach, wohingegen entweder die Dissoziation der HO-OH-Bindung (angezeigt als  $k_{\text{HOOH}}$ ) oder die Desorption von  $\text{H}_2\text{O}_2$  von der Elektrode bestimmt ist (angezeigt als  $k_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-desorb}}$ ). Allerdings sind diese beiden Prozesse, die aufgrund eines fehlenden CPET-Schritts in unserem Modell potentialunabhängig sind, sehr viel schneller als der langsamste Prozess sowohl entlang des OOH-Mechanismus (O-OH-Dissoziation) als auch des  $\text{O}_2$ -Mechanismus (O-O-Dissoziation). Beide HOOH-Prozesse sind ebenfalls schneller als der langsamste Schritt der  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung (angezeigt als  $k_{\text{out}}$ ), d.h. die Desorption von  $\text{H}_2\text{O}^*$  von der Oberfläche.

Weil  $k_{\text{HOOH}}$  größer ist als  $k_{\text{out}}$ , ist die eigentliche Bildung von  $\text{H}_2\text{O}$  der bestimmende Schritt für den Vier-Elektronen-Reduktionsprozess, weshalb zu erwarten ist, dass Zwischenprodukte wie  $\text{OH}^*$  oder  $\text{H}_2\text{O}^*$  sich an der Oberfläche anhäufen und diese für die ORR allmählich blockieren. Dass  $k_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-desorb}}$  größer ist als  $k_{\text{out}}$ , bedeutet darüber hinaus, dass mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit  $\text{H}_2\text{O}_2$  abgelöst und in den Elektrolyten abgegeben wird, was insgesamt einer Zwei-Elektronen-Reduktion entspricht. In der Tat lassen sich diese beiden Vorhersagen bereits experimentell bestätigen. So



**Abbildung 2.** Potentialabhängige Geschwindigkeitskonstanten für die unterschiedlichen ORR-Mechanismen.  $k_{\text{O}_2}$ ,  $k_{\text{OOH}}$  und  $k_{\text{HOOH}}$  gehören zum jeweils langsamsten Schritt von Reaktionspfaden, die mit  $\text{O}^*\text{-}\text{O}^*$ -,  $\text{O}^*\text{-}\text{OH}^*$ - bzw.  $\text{HO}^*\text{-}\text{OH}^*$ -Dissoziation enden.  $k_{\text{out}}$  gehört zum langsamsten Prozess, der  $\text{H}_2\text{O}$  aus  $\text{O}^*$  und/oder  $\text{OH}^*$  erzeugt, und  $k_{\text{H}_2\text{O}_2\text{-desorb}}$  ist die Geschwindigkeitskonstante für die Desorption von  $\text{H}_2\text{O}_2^*$  von der Pt(111)-Elektrode. Die senkrechte Achse dient als Maß für die relative Größe der Geschwindigkeitskonstanten. Durchgezogene Linien indizieren Mechanismen, die Spezies auf der Oberfläche adsorbieren, während gestrichelte Linien Prozesse anzeigen, die Spezies von der Oberfläche abziehen.

zeigen Experimente an rotierenden Scheibenelektroden, dass unter basischen Bedingungen die ORR-Aktivität bei geringen Potentialen vermindert ist gegenüber der Aktivität bei höheren Potentialen.<sup>[18]</sup> Außerdem konnten experimentell im Potentialbereich zwischen 0.0 und 0.3 V sowohl Zwei- als auch Vier-Elektronen-Reduktionsprozesse nachgewiesen werden.<sup>[1b]</sup>

Für Potentiale  $> 0.4$  V wird die eigentliche Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , also ein potentialabhängiger Reaktionsschritt, bestimend für den HOOH-Mechanismus und zwischen beiden HOOH-Pfaden beginnt eine Überschneidung. Ob bei dem Prozess die  $\text{OOH}^*$ - oder  $\text{H}_2\text{O}_2^*$ -Bildung vorherrscht, lässt sich mit den Rechnungen nicht beantworten, da in unserem einfachen Modell beide Prozesse etwa identische Barrieren haben. Allerdings sollte erwähnt werden, dass eine geschwindigkeitsbestimmende  $\text{OOH}^*$ -Bildung mit der Erwartung konform wäre, dass der erste Elektronentransfer den Reaktionsablauf begrenzt. Sobald das Potential größer als 0.4 V ist, verlangsamt sich die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  aufgrund der Potentialabhängigkeit der  $\text{OOH}^*$ - und  $\text{H}_2\text{O}_2^*$ -Bildung. Ab 0.43 V wird die Desorption von Wasser und somit die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$  schneller als alle eingehenden Prozesse. Obwohl die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit steigendem Potential sukzessive langsamer wird, scheint es, dass unter diesen Bedingungen alle drei Reaktionspfade zur Gesamtaktivität der ORR beitragen. Des Weiteren sollten aufgrund der schneller werdenden Wasserdesorption Zwischenprodukte, die eventuell den Reaktionsfluss behindern, schneller weiterreagieren und somit wieder mehr freie Plätze für die Katalyse bereitstellen.

Für Potentiale  $> 0.6$  V ist die Erzeugung von  $\text{H}_2\text{O}$  von der potentialabhängigen Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2^*$  aus  $\text{OH}^*$  bestimmt, weshalb die Geschwindigkeit dieses Schritts mit steigendem Potential abnimmt. Die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2^*$  wird für  $> 0.65$  V derart langsam, dass der OOH-Mechanismus schließlich bevorzugt ist. Bei diesen Potentialen wird die potentialabhän-

gige Bildung von  $\text{OOH}^*$  aus  $\text{O}_2^*$  der bestimmende Schritt des OOH-Mechanismus. Wird das Potential allerdings auf etwa 0.75 V erhöht, laufen alle drei Mechanismen, die Spezies auf die Oberfläche bringen, ungefähr mit derselben Geschwindigkeit ab, und erst oberhalb von 0.75 V beherrscht der potentialabhängige  $\text{O}_2$ -Mechanismus den gesamten Reaktionsablauf.

Oberhalb von 0.95 V ist die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}^*$  aus  $\text{OH}^*$  schließlich so langsam, dass sie, wie schon für Potentiale  $< 0.4$  V, wieder die Rolle des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts übernimmt. Daher wird bei diesen hohen positiven Potentialen die Oberfläche wahrscheinlich mit  $\text{O}^*$  oder  $\text{OH}^*$  bedeckt sein, sodass (fast) alle reaktiven Stellen belegt sind und damit der Reaktionsablauf unterbrochen ist. In der Tat zeigen experimentelle Aktivitätsmessungen, dass die elektrokatalytische ORR ab etwa 0.9 V gänzlich inhibiert ist. Während das hier genutzte, sehr vereinfachte Modell der Reaktionskinetik bereits erste Aussagen zulässt, sind wir gerade dabei, die berechneten Energien und Barrieren in ein Ab-initio-Kinetikmodell zu integrieren, das es uns dann auch ermöglichen wird, Einflüsse von Oberflächenbelegungen sowie Transport und Diffusion auf die Stromdichte der ORR zu berücksichtigen.

Wir haben den Mechanismus der elektrokatalytischen ORR an Pt(111)-Elektroden mithilfe von Ab-initio-Rechnungen analysiert. Nachdem die Anwendbarkeit der theoretischen Methoden durch den Vergleich mit zugänglichen experimentellen Daten bestätigt wurde, konnten wir zeigen, dass die ORR nicht einem einzigen Reaktionspfad folgt. Vielmehr wirken mehrere mögliche Mechanismen zusammen, die äußerst empfindlich auf das angelegte Potential reagieren. Bereits mit einer vereinfachten Analyse der berechneten Geschwindigkeitskonstanten konnten wir mehrere experimentell beobachtete Faktoren der elektrokatalytischen ORR reproduzieren und somit einen entscheidenden Beitrag zum Verständnis der kontrovers diskutierten ORR auf atomarer Ebene leisten. Es wird das Ziel zukünftiger Arbeiten sein, auf der Grundlage der hier vorgestellten Mechanismen und der zugehörigen Energien eine komplette kinetische Analyse der ORR-Reaktionspfade auszuarbeiten, um schließlich auch Konzentrationseinflüsse sowie Transport- und Diffusionseigenschaften besser zu verstehen.

Eingegangen am 2. August 2010,  
veränderte Fassung am 6. September 2010  
Online veröffentlicht am 29. Oktober 2010

**Stichwörter:** Dichtefunktionaltheorie · Elektrokatalyse · Heterogene Katalyse · Sauerstoffreduktion · Platin

- [1] a) R. Adzic in *Electrocatalysis* (Hrsg.: J. Lipkowski, P. Ross, Jr.), Wiley-VCH, New York, **1998**, S. 197–242; b) N. Marković, P. Ross, Jr. in *Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiments and Applications* (Hrsg.: A. Wieckowski), Marcel Dekker, New York, **1999**, S. 821–841; c) N. M. Marković, T. J. Schmidt, V. Stamenković, P. N. Ross, *Fuel Cells* **2001**, 1, 105–116; d) P. Ross, Jr. in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications* (Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 465–480.

- [2] a) A. Panchenko, M. T. M. Koper, T. E. Shubina, S. J. Mitchell, E. Roduner, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A2016–A2027; b) A. Eichler, F. Mittendorfer, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 4744–4755; c) R. A. Sidik, A. B. Anderson, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *528*, 69–76; d) Ž. Šljivančanin, B. Hammer, *Surf. Sci.* **2002**, *515*, 235–244; e) M. P. Hyman, J. W. Medlin, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15338–15344; f) R. B. Getman, W. F. Schneider, A. D. Smeltz, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 076101; g) Y. Sha, T. H. Yu, Y. Liu, B. V. Merinov, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 856–861; h) L. Qi, J. Yu, J. Li, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 054701.
- [3] a) A. B. Anderson, T. V. Albu, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 4229–4238; b) J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- [4] a) T. Jacob, R. P. Muller, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 9465–9476; b) T. Jacob, W. A. Goddard III, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 992–1005; c) T. Jacob, *Fuel Cells* **2006**, *6*, 159–181; d) J. A. Keith, G. Jerkiewicz, T. Jacob, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2779–2794.
- [5] *Jaguar*, Schrödinger, LLC, New York, NY, **2007**.
- [6] a) J. L. Gland, B. A. Sexton, G. B. Fisher, *Surf. Sci.* **1980**, *95*, 587–602; b) C. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner, *Surf. Sci.* **1981**, *107*, 220–236; c) D. H. Parker, M. E. Bartram, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **1989**, *217*, 489–510.
- [7] a) S. Lehwald, H. Ibach, H. Steininger, *Surf. Sci.* **1982**, *117*, 342–351; b) H. Steininger, S. Lehwald, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1982**, *123*, 1–17; c) P. D. Nolan, B. R. Lutz, P. L. Tanaka, J. E. Davis, C. B. Mullins, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3696–3704.
- [8] G. B. Fisher, J. L. Gland, *Surf. Sci.* **1980**, *94*, 446–455.
- [9] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, S. Gao, M. Persson, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4410–4413.
- [10] a) A. Damjanovic, V. Brusic, *Electrochim. Acta* **1967**, *12*, 615–628; b) D. Sepa, M. Vojnovic, L. Vracar, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 129–134.
- [11] a) S. J. Clouser, J. C. Huang, E. Yeager, *J. Appl. Electrochem.* **1993**, *23*, 597–605; b) E. Yeager, M. Razaq, D. Gervasio, A. Razaq, D. Tryk, *J. Serb. Chem. Soc.* **1992**, *57*, 819–833.
- [12] B. Grgur, N. Marković, P. Ross, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1465–1471.
- [13] L. Qi, X. Qian, J. Li, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 146101.
- [14] J. O. Bockris, A. K. Reddy in *Modern Electrochemistry 2B: Electrodes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **2001**, S. 1539–1550.
- [15] N. Markovic, R. Adzic, B. Cahan, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 249–259.
- [16] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107–115.
- [17] D. Marx, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1848–1870.
- [18] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3411–3415.