

# Aktive gemischvalente $\text{MnO}_x$ -Katalysatoren für die Wasseroxidation durch partielle Oxidation („Korrosion“) nanostrukturierter $\text{MnO}$ -Partikel\*\*

Arindam Indra, Prashanth W. Menezes, Ivelina Zaharieva, Elham Baktash, Johannes Pfrommer, Michael Schwarze, Holger Dau\* und Matthias Driess\*

Professor Bernt Krebs zum 75. Geburtstag gewidmet

Die Umwandlung von solarer in chemische Energie in der natürlichen Photosynthese ist die häufigste und nachhaltigste Form der Energieerzeugung. Eine zentrale Reaktion bei diesem Prozess ist die Oxidation von Wasser zu Sauerstoff, mit einem Vier-Elektronen- und Vier-Protonen-Transfer, der im Photosystem II (PSII) an den sauerstoffbildenden Zentren (oxygen evolving centers, OEC) des  $\text{Mn}_4\text{Ca}$ -Clusters stattfindet.<sup>[1]</sup>

Zwar wurden bei der Identifizierung der strukturellen und funktionalen Merkmale des PSII mithilfe von spektroskopischen Techniken und Röntgenkristallographie bereits bedeutende Fortschritte erzielt, jedoch ist die räumliche Auflösung der Molekülstruktur noch nicht ausreichend, um alle wichtigen Strukturdetails zu bestimmen. Zuletzt konnten Umena et al. die Einkristallstruktur des PSII mit bislang unbekannter Auflösung (1.9 Å) bestimmen. In dieser Struktur sind die  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ -Untereinheiten der OEC an eine größtenteils intakte Aminosäuren- und Proteingebung gebunden,<sup>[2]</sup> was in guter Übereinstimmung mit der von Dau et al. durch EXAFS-Untersuchungen identifizierten Struktur ist.<sup>[3]</sup> Im  $\text{CaMn}_4$ -Cluster verbrücken fünf Sauerstoffatome die Metallzentren in Form eines verzerrten  $\text{CaMn}_3\text{O}_4$ -Cubans mit einem zusätzlichen Mn-Zentrum. Theoretische und numerische Untersuchungen an der  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ -Untereinheit konnten die spektroskopischen, magnetischen und funktionalen Eigenschaften des PSII erklären.<sup>[4]</sup>

Homogene biomimetische manganhaltige Modellkomplexe sind seit längerem bekannt,<sup>[5–8]</sup> während entsprechende

heterogene funktionale Analoga erst in den letzten Jahren beschrieben und modifiziert wurden.<sup>[9]</sup> Kurz et al. berichteten von Calciummanganat(III)-hydraten,  $\text{CaMn}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , mit großen Oberflächen für die photochemische Wasseroxidation.<sup>[10,11]</sup> Effiziente Wasseroxidation an einer schichtartigen anionischen Manganoxo-Teilstruktur mit unterschiedlichen intercalierten Erdalkalimetallgegenkationen wurde von derselben Gruppe untersucht.<sup>[12]</sup> Über Wasseroxidation an amorphen binären Manganoxiden auf oktaedrischen Molekularsieben wurde von Suib et al. berichtet.<sup>[13]</sup> Frei und Jiao nutzten Manganoxidkatalysatoren auf mesoporösem Siliciumdioxid (KIT-6) zur Wasseroxidation,<sup>[14a,b]</sup> und vor kurzem beschrieben Nepal und Das die Heterogenisierung aktiver molekularer  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{-Bis}(\mu\text{-Oxido})\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Katalysatoren in den Poren Metall-organischer Gerüste (metal-organic frameworks, MOFs).<sup>[14c]</sup>

Manganoxide aus elektrolytischer Abscheidung zur elektrochemischen Wasseroxidation mit relativ hohen Raten wurden von Zaharieva, Dau und Mitarbeitern<sup>[15]</sup> mit der Röntgenabsorptionspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS) untersucht; dabei konnte gezeigt werden, dass für eine effektive Wasseroxidation die Oxidationsstufe des Mangans zwischen 3.5 und 3.8 variiert,<sup>[15]</sup> in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Yano, Jaramillo und Mitarbeitern.<sup>[16]</sup> Spiccia et al. konnten einen geochemischen Konversionszyklus mit einem wasseroxidierenden  $\text{Mn}^{\text{III,IV}}$ -Oxid modellieren und untersuchten dafür gedruckte  $\text{MnO}_x$ -Filme.<sup>[17]</sup> Dismukes et al. berichteten, dass aktive wasseroxidierende Manganoxidkatalysatoren  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Zentren mit längeren Mn-O-Bindungen zwischen  $\text{MnO}_6$ -Oktaedern enthalten.<sup>[18]</sup>

Diese vorangegangenen Resultate veranlassten uns zu untersuchen, ob geeignete gemischvalente  $\text{MnO}_x$ -Katalysatoren durch die schrittweise partielle Oxidation (Korrosion) von wohldefinierten, jedoch katalytisch inaktiven  $\text{MnO}$ -Nanopartikeln durch molekulare Oxidationsreagentien zugänglich sind. Wir konnten tatsächlich zeigen, dass gemischvalente amorphe  $\text{MnO}_x$ -Katalysatoren, die mit geringem Aufwand aus nanostrukturierten  $\text{MnO}$ -Vorstufen und Cerammoniumnitrat (CAN) als Oxidationsmittel synthetisiert werden können, für die photochemische und elektrochemische Wasseroxidation geeignet sind. Unseres Wissens ist dies der erste Bericht über die Verwendung von  $\text{MnO}$  als Vorstufe zur Herstellung eines aktiven  $\text{MnO}_x$ -Katalysators für die Wasseroxidation. Unser „Korrosionsansatz“ zeigt, dass

[\*] Dr. A. Indra, Dr. P. W. Menezes, E. Baktash, J. Pfrommer, Dr. M. Schwarze, Prof. Dr. M. Driess  
Institut für Chemie: Metallorganische Chemie und Anorganische Materialien, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, Sekr. C2, 10623 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: matthias.driess@tu-berlin.de

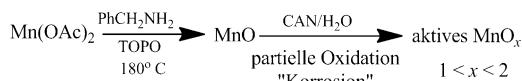
Dr. I. Zaharieva, Prof. Dr. H. Dau  
Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin  
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: holger.dau@fu-berlin.de

[\*\*] Die Arbeiten wurden vom BMBF (L2H Projekt) und der DFG (Cluster of Excellence UniCat and SPP1613) gefördert. Wir danken Dr. A. Knop-Gericke und Prof. Dr. R. Schlögl (Fritz-Haber-Institut, Berlin) für XPS-Analysen sowie Dr. P. Chernev und J. Heidkamp (FU Berlin) für XAS-Daten.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201307543> zu finden.

neutrale aktive schichtartige  $MnO_x$ -Strukturen ohne die Ge- genwart von Alkali- und/oder Erdalkalimetallionen herge- stellt werden können.

Die nanostrukturierte MnO-Vorstufe wurde aus Mangan(II)-acetat in der Gegenwart von Tri-*n*-octylphosphphanoxid (TOPO) und Benzylamin in einem verschließbaren Glasrohr hergestellt (siehe *Experimentelles* und Schema 1). Die physi-



**Schema 1.** Synthese eines aktiven  $\text{MnO}_x$ -Wasseroxidationskatalysators durch partielle Oxidation von nanostrukturiertem  $\text{MnO}$  mit  $\text{Ce}^{4+}$  als Oxidationsmittel.

kalischen Eigenschaften der so hergestellten Partikel wurden mit mehreren analytischen Methoden charakterisiert, wie der Röntgenpulverdiffraktometrie (powder X-ray diffraction, PXRD), Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive spectroscopy, SEM/EDX), Transmissionselektronenmikroskopie (transmission electron microscopy, TEM), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), Stickstoffadsorption und -desorption (Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren) und IR-Spektroskopie [siehe Hintergrundinformationen (Supporting Information, SI) für weitere analytische Details]. Die Pulverdiffraktometrie ergab, dass MnO im kubischen System mit den (111)-, (200)-, (220)-, (311)- und (222)-Facetten kristallisiert (siehe SI, Abbildung S1). Rasterelektronenmikroskopische (SEM-)Aufnahmen von MnO zeigten kubisch geformte Partikel mit Durchmessern von 40 bis 80 nm (siehe SI, Abbildung S2). Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM-Mikroskopie) zeigte das Vorliegen einer dünnen amorphen Schicht auf den kubisch geformten Partikeln (Abbildung 1), und charakteristische Mn-O-Schwingungen konnten im IR-Spektrum beobachtet werden (siehe SI, Abbildung S3).

Die wohldefinierte MnO-Vorstufe wurde zur chemischen Oxidation von Wasser in Gegenwart von 0.5 M CAN-Lösung als Oxidationsmittel eingesetzt. Die Mengen an gebildetem Sauerstoff wurden mit einer Clark-Elektrode gemessen und

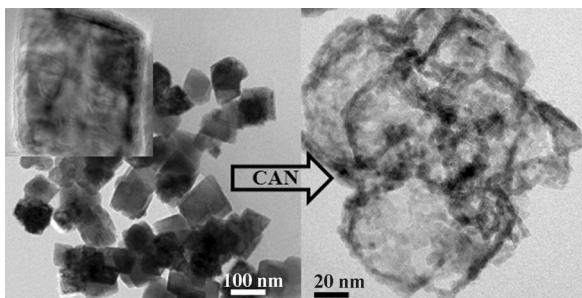
sind ähnlich zu den Werten für andere Manganoxidkatalysatoren. (siehe SI, Abbildung S4).<sup>[9–12]</sup> Die Rate der Sauerstoffentwicklung von  $0.07 \text{ mmol(O}_2\text{)} \text{ mol(Mn)}^{-1} \text{ s}^{-1}$  wurde aus der Steigung einer linearen Anpassung an die ersten 60 s der Sauerstoffentwicklung bestimmt. Die nähere Betrachtung der Auftragung der Konzentrationsprofile des sich bildenden Sauerstoffs gegen die Reaktionszeit offenbarte, dass die Reaktion zu Beginn langsamer verlief, da eine Induktionszeit vor der Sauerstoffentwicklung auftrat. Die Reaktion wird nur sieben Sekunden nach der Zugabe von CAN beschleunigt. Die beobachtete Induktionszeit kann der Transformation der inaktiven  $\text{MnO}$ -Vorstufe zum aktivem  $\text{MnO}_x$ -Katalysator zugeordnet werden.

Zusätzlich testeten wir den so hergestellten, aktiven  $\text{MnO}_x$ -Katalysator auf chemische Wasseroxidation und beobachteten, dass die Menge an gebildetem Sauerstoff in den ersten drei Minuten der Reaktion mehr als das Doppelte der Sauerstoffmenge aus dem vorgenannten Experiment mit  $\text{MnO}$  war. Das Inkrement in der Rate der Sauerstoffentwicklung folgte einem ähnlichen Trend wie bei  $\text{MnO}$ , mit einem Wert von  $0.16 \text{ mmol}(\text{O}_2)\text{mol}(\text{Mn})^{-1}\text{s}^{-1}$ . Im Falle des  $\text{MnO}_x$ -Katalysators wurde keine Induktionszeit mehr beobachtet, was auf eine hinreichende Aktivität des transformierten  $\text{MnO}_x$  zur Initiation der Wasseroxidation schließen lässt.

Wie zuvor beschrieben benötigt effiziente Wasseroxidation höchstwahrscheinlich die Präsenz von Manganzentren mit einer mittleren Oxidationsstufe zwischen 3.5 und 3.8. Die Umwandlung von inaktivem  $\text{MnO}$  zu katalytisch aktivem  $\text{MnO}_x$  durch die Umsetzung mit CAN geht demnach mit einer Erhöhung der Oxidationsstufe an einigen  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -Zentren zu  $\text{Mn}^{\text{III}}$  und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  einher. Mit diesen ersten Befunden wurde der resultierende aktive  $\text{MnO}_x$ -Katalysator charakterisiert und mit der  $\text{MnO}$ -Vorstufe verglichen. Aus PXRD-Untersuchungen ging eindeutig hervor, dass die Kristallinität der Probe abnimmt und ein größtenteils amorphes Material resultiert (siehe SI, Abbildung S1).

Die Reaktion der kubisch geformten  $\text{MnO}$ -Nanopartikel in wässriger Suspension mit CAN führte zu hohlen amorphen Würfeln, die durch TEM-Untersuchungen bestimmt werden konnten (Abbildung 1). Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Untersuchungen an letzterer Probe zeigten eine bemerkenswerte Zunahme der Oberfläche von  $28 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  ( $\text{MnO}$ -Vorstufe) auf  $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (aktives  $\text{MnO}_x$ -Material). Die Zunahme der Oxidationsstufe im aktiven  $\text{MnO}_x$ -Material konnte durch XPS-Untersuchungen bestätigt werden, die eine Zunahme der  $\text{Mn-2p}_{3/2}^-$  und  $\text{Mn-2p}_{1/2}^-$ -Bindungsenergie um  $0.29 \text{ eV}$  (siehe SI, Abbildung S5) ergaben.

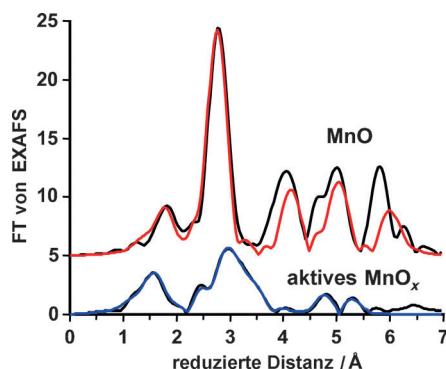
Die Zunahme der Oxidationsstufe von MnO nach der Umsetzung mit CAN konnte durch Röntgennahkantenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption near-edge structure, XANES) am BESSY-Synchrotron (betrieben durch das Helmholtz-Zentrum Berlin) bestätigt werden. XANES-Untersuchungen der Mn-*K*-Kante zeigten eine Zunahme der Absorptionsenergie nach Umsetzen mit CAN. Durch Vergleiche mit den Kantenpositionen von typischen Standardmanganoxiden mit bekannten Oxidationsstufen<sup>[19]</sup> konnte eine Zunahme der mittleren Mn-Oxidationsstufe von +2 auf etwa +2.5 nach 15 min CAN-Umsetzung bestimmt werden.



**Abbildung 1.** HR-TEM-Bilder von  $\text{MnO}$  (links) und aktivem  $\text{MnO}_x$  (rechts) nach Umsetzung mit CAN. Die amorphe Schicht auf der Oberfläche der kristallinen  $\text{MnO}$ -Partikel ist auf dem Einschub im linken Bild gezeigt.

(siehe SI, Abbildung S6). Dieser Wert liegt unter der mittleren Oxidationsstufe für hochvalente Manganoxide ( $>3$ ) und lässt vermuten, dass nicht alle Mn-Ionen durch Ce<sup>IV</sup> oxidiert wurden.

Die Zwischenoxidationsstufe nach der CAN-Umsetzung ließe sich auf zwei Arten erklären: 1) durch ein Kern-Schale-Modell, in dem Schichten aus Mn<sup>II</sup>-Ionen an der Oberfläche der Vorstufe zu Mn<sup>III</sup>- und/oder Mn<sup>IV</sup>-Zentren oxidiert wurden, und 2) durch die Strukturumwandlung der kompletten MnO-Vorstufe zum aktiven Katalysator, möglicherweise unter Einbau von Cer in die Struktur des aktiven Materials. Die zweite Erklärung konnte jedoch anhand der Resultate der EDX-Untersuchungen des aktiven Katalysators ausgeschlossen werden (siehe SI, Abbildung S7). Zur weiteren Klärung der strukturellen Gegebenheiten und der Oxidationsstufen von Mn im aktiven MnO<sub>x</sub>-Katalysator wurden EXAFS-Untersuchungen unternommen. Abbildung 2 zeigt die experimentellen EXAFS-Spektren und die



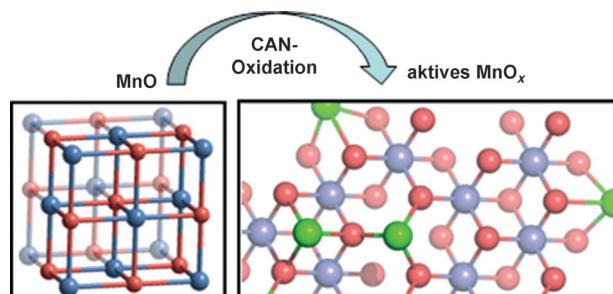
**Abbildung 2.** Fourier-transformierte EXAFS-Spektren (schwarze Linien) und simulierte Spektren (farbige Linien) von MnO und aktivem MnO<sub>x</sub>. Die Abweichung zwischen simulierten und experimentellen Spektren bei größeren Abständen ist durch starke Vielfachbrechung bedingt, was für diese hochsymmetrische Struktur zu erwarten ist, aber nicht in die Simulation mit einbezogen wurde.

simulierten Spektren von MnO und aktivem MnO<sub>x</sub>. Für die MnO-Vorstufe bestätigen und erweitern die Spektren und Abstände die PXRD-Resultate (siehe SI, Tabelle S1), wonach die Probe aus MnO besteht, ohne Spuren anderer (amorpher) Phasen.

Eine gravierende Strukturänderung wurde für MnO<sub>x</sub> beobachtet. Die Spektren wurden mit zwei Sauerstoffschalen und mit sieben Mn-Mn-Abständen simuliert (siehe SI, Tabelle S1). Der erste Mn-O-Abstand (1.9 Å) ist typisch für Mn<sup>IV</sup>-O oder Mn<sup>III</sup>-O in der äquatorialen Ebene von Jahn-Teller-verzerrtem Mn<sup>III</sup><sup>[20]</sup> und der zweite (2.3 Å) für Mn<sup>II</sup>-O.<sup>[21]</sup> Der größere Mn-O-Abstand kann auch Jahn-Teller-verzerrten Mn<sup>III</sup>-O-Bindungen (von Spezies mit einer t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>1</sup>-Elektronenkonfiguration in oktaedrischer Umgebung) zugeordnet werden.<sup>[18]</sup>

Im aktiven MnO<sub>x</sub> stimmten zahlreiche Mn-Mn-Abstände mit denen aus anderen wasseroxidierenden Mn<sup>III,IV</sup>-Oxiden überein.<sup>[11,12,15]</sup> Der Mn-Mn-Abstand von 2.9 Å ist ein Hinweis auf Di- $\mu$ -oxido-Verbrückung zwischen hochvalenten Mn<sup>III,IV</sup>-Ionen (kantenverknüpfte MnO<sub>6</sub>-Oktaeder). Auch

andere Mn-Mn-Abstände von 3.4, 3.8 und 5.6 Å in aktivem MnO<sub>x</sub> wurden für weitere wasseroxidierende Mn-Oxide beschrieben. Somit besteht wahrscheinlich ein großer Teil (25–50%) des aktiven MnO<sub>x</sub> aus einer amorphen Phase, die den zuvor beschriebenen amorphen Wasseroxidationskatalysatoren strukturell stark ähnelt. Basierend auf dieser Ähnlichkeit wurde ein Strukturmodell der katalytisch aktiven Phase von MnO<sub>x</sub> erstellt, das in Abbildung 3 gezeigt ist und wie folgt



**Abbildung 3.** Repräsentativer Strukturausschnitt der kristallinen MnO-Vorstufe und des gemischtvalenten Oxids des aktiven MnO<sub>x</sub>-Katalysators, abgeleitet aus EXAFS-Untersuchungen. In der rechten Grafik bilden die violetten Mn-Atome eine defektive Schicht aus di- $\mu$ -oxido-verbrückten Mn<sup>III,IV</sup>-Ionen; die Mn<sup>II,III</sup>-Ionen in Grün sind kein Teil dieser Schicht und können Schichtfragmente verbinden. In wasseroxidierenden Mn-Ca-Oxiden besetzen Ca-Ionen die in Grün dargestellten Positionen.

beschrieben wird: Schichten von di- $\mu$ -oxido-verbrückten Mn-Ionen wie in Birnesiten oder Buseriten<sup>[22]</sup> repräsentieren die Ausgangsstruktur der wasseroxidierenden Phase in MnO<sub>x</sub>. Der Abstand zwischen diesen Oxidschichten (vielmehr Schichtfragmenten) ist von Wasser und Kationen besetzt. Im hier untersuchten MnO<sub>x</sub> wird die Zwischenschicht von Mn<sup>II</sup>- oder Mn<sup>III</sup>-Ionen besetzt, während in wasseroxidierenden Mn-Ca/Sr/Mg/K-Oxiden diese Ionen Alkali- oder Erdalkalimetalle sind.<sup>[11,12,15]</sup> Die Kationen der Zwischenschicht sind über  $\mu$ -Oxidobrücke an die oxidischen Schichtfragmente gebunden, wie schematisch in Abbildung 3 dargestellt.

Die EXAFS-Untersuchung zeigte außerdem Mn-Mn-Abstände von 3.1 und 4.4 Å sowohl in der MnO-Vorstufe als auch im aktiven MnO<sub>x</sub>, was auf die Entstehung einer größtenteils amorphen Mn<sup>II</sup>-Phase schließen lässt, die strukturell mit der MnO-Ausgangsstruktur verwandt ist. Damit ist die mittlere Oxidationsstufe von +2.5 für das aktive MnO<sub>x</sub> erklärbar, weil zusätzlich zum zuvor beschriebenen Mn<sup>III,IV</sup>-Oxid eine amorphe Mn<sup>II</sup>-Phase vorliegt, die 50–75% der Mn-Ionen enthält. Zusammengefasst weisen die bestimmten metrischen Änderungen nach Umsetzen mit CAN darauf hin, dass die MnO-Struktur der Vorstufe in ein amorphes Material umgewandelt und reorganisiert wird, das ein katalytisch aktives Mn<sup>III,IV</sup>-Oxid enthält.

Die Fähigkeit des aktiven MnO<sub>x</sub>-Katalysators zur photochemischen Wasseroxidation wurde in Gegenwart von [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> (bpy = 2,2'-Dipyridin) als Photosensibilisator getestet, um die lichtgetriebene Wasseroxidation in PSII nachzuahmen. Es wurde die Bildung vernachlässigbarer Mengen von Sauerstoff mit der MnO-Vorstufe beobachtet (Abbildung 4); allerdings wurden signifikante Mengen an Sauerstoff

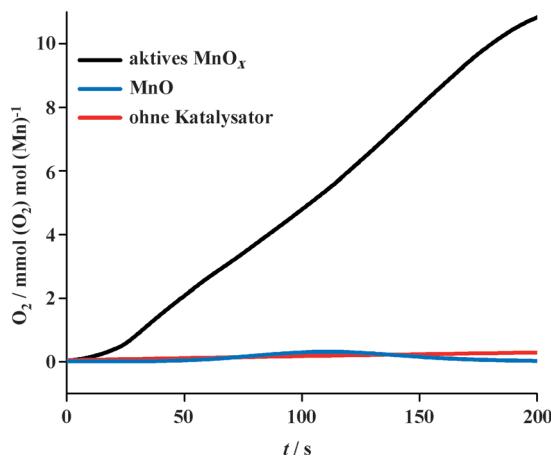


Abbildung 4. Sauerstoffentwicklungsprofile der photochemischen Wasseroxidation mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  als Photosensibilisator.

mit aktivem  $\text{MnO}_x$  nachgewiesen, was die Aktivität des Katalysators für die photochemische Wasseroxidation belegt. Dies bedeutet außerdem, dass biomimetische heterogene Manganoxide effiziente Wasseroxidation auch in Abwesenheit von Calcium oder Alkali- und anderen Erdalkalimetallen zeigen können.  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ -Markierungsexperimente mit aktivem  $\text{MnO}_x$  ergaben, dass der Sauerstoff aus Wasser (siehe SI, Tabelle S2) und nicht aus anderen Quellen freigesetzt wurde.

Die Umwandlung eines in Bezug auf photochemische Wasseroxidation inaktiven Materials in einen aktiven Katalysator kann nicht durch die geringe Zunahme der Oberfläche nach Umsetzung der  $\text{MnO}$ -Nanopartikel mit CAN (von 28 auf  $88 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) erklärt werden. Entscheidend ist wahrscheinlich die Entstehung fehlgeordneter hochvalenter Oxide, die  $\text{Mn}^{III}$ -neben  $\text{Mn}^{IV}$ -Ionen enthalten, in Einklang mit Befunden aus den Untersuchungen an  $\text{MnCa}$ -Oxiden<sup>[11]</sup> und elektrolytisch abgeschiedenen Mn-Oxiden.<sup>[15]</sup> Morita und Mitarbeiter beobachteten, dass Manganoxide mit  $\text{Mn}^{III}$ -Zentren für elektrokatalytische Anwendungen bessere Aktivitäten zeigen als reines  $\text{MnO}_2$ .<sup>[23]</sup> Dismukes et al. untersuchten zuletzt eine Serie von hochvalenten Manganoxidkatalysatoren zur Wasseroxidation und stellten dabei fest, dass  $\text{Mn}^{III}$ -Spezies mit längeren Mn-O-Bindungen zwischen  $\text{MnO}_6$ -Oktaedern mit gemeinsamen Kanten möglicherweise ausschlaggebend für die effektive Wasseroxidation sind.<sup>[18]</sup> Fehlordnung in Form von Defekten und Fehlstellen in den Manganoxidstrukturen begünstigt die Aktivität auch bei der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktionsreaktion (oxygen reduction reaction, ORR).<sup>[24]</sup>

Der vielversprechende Einsatz von aktivem  $\text{MnO}_x$  zur photochemischen Wasseroxidation veranlasste uns, die Abscheidung und elektrochemische Charakterisierung des Materials zu erproben. (Es sei darauf hingewiesen, dass die Abscheidung von Katalysatoren auf Elektroden oder Halbleiteroberflächen von hoher Relevanz für den Einsatz als Cokatalysatoren auf Photoelektroden in Geräten zur lichtgetriebenen Wasserspaltung ist.) Dünnschichten von aktivem  $\text{MnO}_x$  wurden auf Indium-Zinn-Oxid (indium tin oxide, ITO) abgeschieden und mithilfe von SEM charakterisiert. Die Schichtdicke wurde zu 190 nm (siehe SI, Abbildung S8a) bestimmt. Abbildung 5 zeigt ein Cyclovoltammogramm bei

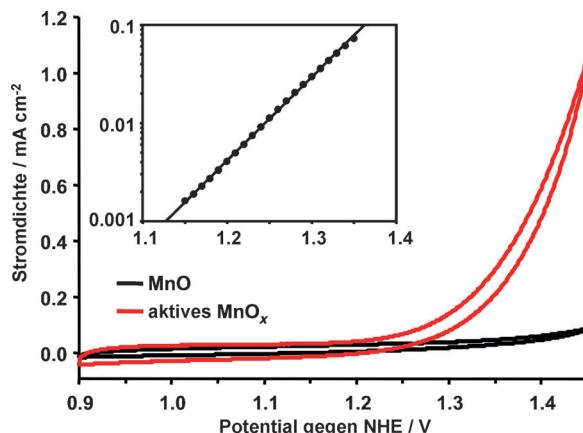


Abbildung 5. Cyclovoltammogramme des aktiven  $\text{MnO}_x$ -Films und des inaktiven  $\text{MnO}$ -Films in 0.1 M Phosphatpuffer bei pH 7 mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Einschub: Tafel-Auftragung ( $\log[\text{Stromdichte}]$  gegen Potential) der aktiven  $\text{MnO}_x$ -Dünnschicht (Steigung =  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ ).

pH 7.0 in einer wässrigen phosphatgepufferten Lösung. Der Anodenstrom beginnt bei einer Spannung von 1.25 V (gegen die Normalwasserstoffelektrode, NHE) und die Stromdichte erreichte  $900 \mu\text{A}$  bei 1.4 V (Tafel-Auftragung ist  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ ). Die bemerkenswert hohe Stabilität des  $\text{MnO}_x$ -Films wurde durch drei wiederholte Scans unter semistationären Bedingungen verifiziert ( $2 \text{ mV s}^{-1}$ ; siehe SI, Abbildung S9a). Bei hoher funktionaler Stabilität zeigt die SEM-Untersuchung der Filme nach der elektrochemischen Messung substanzliche Agglomeration der Partikel (siehe SI, Abbildung S8b). Langzeitelektrolyse mit kontrolliertem Potential in 0.1 M Kaliumphosphatlösung (pH 7) wurde bei 1.3 V gegen NHE durchgeführt, was mit dem Überpotential von 485 mV korrespondiert (siehe SI, Abbildung S9b). Die daraus resultierende katalytische Leistung ist bestens vergleichbar oder sogar höher als zuvor beschriebene Werte, die unter ähnlichen Bedingungen gemessen wurden.<sup>[15,25]</sup>

Nach dem Einsatz von gemischtvalentem amorphen aktivem  $\text{MnO}_x$  als Wasseroxidationskatalysator wollten wir die neue Syntheseroute generalisieren und hierzu  $\text{MnO}_x$  aus anderen Vorstufen herstellen sowie die Aktivität für die chemische und photochemische Wasseroxidation bestimmen. Unter denselben Reaktionsbedingungen wie für die Synthese von  $\text{MnO}$  aus  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  synthetisierten wir  $\text{MnO-1}$  aus  $[\text{Mn}(\text{acac})_2]$  (acac = Acetylacetonat; siehe SI, Abbildungen S10–S14). Die SEM-Untersuchung zeigte Partikel von sphärischer Form (siehe SI, Abbildung S10). Die aus TEM-Aufnahmen bestimmte Partikelgröße betrug 10–20 nm (siehe SI, Abbildung S11). Durch die Umsetzung mit CAN wurde das sphärische  $\text{MnO-1}$  in amorphes aktives  $\text{MnO}_x-1$  überführt, was durch PXRD (siehe SI, Abbildung S12) und TEM-Aufnahmen bestätigt werden konnte. Die Zunahme der Oberfläche war für  $\text{MnO-1}$  nach CAN-Umsetzung größer (von 34 für  $\text{MnO-1}$  auf  $188 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  für aktives  $\text{MnO}_x-1$ ), als dies für  $\text{MnO}$  beobachtet wurde.

Bemerkenswerterweise zeigt  $\text{MnO}_x-1$  für die katalytische chemische und photochemische Wasseroxidation eine höhere Aktivität als das zuvor beschriebene aktive  $\text{MnO}_x$  (siehe SI, Abbildungen S15–S16). Die höhere Aktivität belegt das Po-

tential für Verbesserungen der Katalyseeffizienz und kann hier durch die höhere Oberfläche erklärt werden. Weitere Verfeinerungen der Synthese von amorphen  $\text{MnO}_x$ -Katalysatoren mit großer Oberfläche durch partielle Oxidation von  $\text{MnO}$ -Vorstufen sind derzeit in Entwicklung. Der vorgeschlagene Korrosionsansatz wurde außerdem auf andere Oxidationsmittel wie Dichromat, Rutheniumtrichlorid und Wasserstoffperoxid übertragen. Thermodynamisch sind Dichromat und Rutheniumtrichlorid unbrauchbar, während Wasserstoffperoxid ein passendes Potential zur Umwandlung von  $\text{Mn}^{\text{II}}$ - in  $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Spezies hat. Die Umsetzung von kubischem  $\text{MnO}$  mit Wasserstoffperoxid ergibt ein amorphes Material (siehe SI, Abbildungen S17–S18), das allerdings eine geringere Aktivität für die photochemische Wasseroxidation als das aktive  $\text{MnO}_x$  zeigt.

Wir berichten hier erstmals von der unerwartet einfachen Umwandlung von katalytisch inaktivem nanostrukturiertem  $\text{MnO}$  in aktive amorphe  $\text{MnO}_x$ -Katalysatoren zur effektiven Wasseroxidation durch Cerammoniumnitrat als Oxidationsmittel (Korrosionsreagens). Die effektive photochemische Wasseroxidation des aktiven Katalysators wurde in Gegenwart von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  als Photosensibilisator durchgeführt. Die strukturelle Charakterisierung des aktiven  $\text{MnO}_x$ -Katalysators mit XAS zeigte das Vorliegen von  $\text{Mn}^{\text{II}}$ -,  $\text{Mn}^{\text{III}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Zentren. Eine Serie von Defekten und Fehlordnungen in der di- $\mu$ -oxido-verbrückten Struktur macht den Katalysator strukturell analog zu Calcium-Manganoxid-Systemen, allerdings sind hier die Ca-Positionen mit  $\text{Mn}^{\text{II}}$ - oder  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Ionen besetzt. Das Strukturmotiv des aktiven  $\text{MnO}_x$ -Katalysators ist den biomimetischen Wasseroxidationskatalysatoren ähnlich, was die effiziente katalytische Aktivität bei der Wasseroxidation erklärt.

## Experimentelles

**Synthese der  $\text{MnO}$ -Vorstufe:** Eine Mischung von Tri-*n*-octylphosphinoxid (4 mmol, 1.55 g) und absolutem Benzylamin (10 mL) wurde in einem Glasrohr 5 min unter einem Stickstoffstrom auf 60°C erwärmt. Die Lösung wurde mit Mangan(II)-acetat (4 mmol, 692 mg) versetzt, unter einem Stickstoffstrom langsam auf 80°C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Es bildete sich eine rotbraune Lösung. Das Glasrohr wurde unter Stickstoff versiegelt und in ein auf 180°C erhitztes Ölbad überführt. Nach 3 h wurde das Ölbad entfernt und das Glasrohr an Luft auf Raumtemperatur gekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit 10 mL einer 1:1-Methanol/Chloroform-Mischung versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das so erhaltene bräunliche Produkt wurde mehrfach mit der Methanol/Chloroform-Mischung gewaschen und 12 h an Luft bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute betrug 64–70%.

**Synthese des aktiven  $\text{MnO}_x$ -Katalysators:** 50 mg  $\text{MnO}$  wurden 15 min mit 25 mL einer 0.5 M CAN-Lösung gerührt. Das feste Material wurde durch Zentrifugation abgetrennt, mehrfach mit Wasser und abschließend mit Ethanol gewaschen und über Nacht bei 50°C getrocknet.

Eingegangen am 27. August 2013

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2013

**Stichwörter:** Elektrochemie · Metallocidkatalyse · Photochemie · Sauerstoffbildung · Wasserspaltung

- [1] a) J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4455–4483; b) H. Dau, M. Haumann, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 273–295; c) H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [2] Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, *473*, 55–60.
- [3] H. Dau, A. Grundmeier, P. Loja, M. Haumann, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B* **2008**, *363*, 1237–1244.
- [4] a) V. Krewald, F. Neese, D. A. Pantazis, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5726–5739; b) E. M. Sproviero, J. A. Gascon, J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, V. S. Batista, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6728–6730; c) P. E. M. Siegbahn, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1871–1880; d) S. Schinzel, J. Schraut, A. V. Arbuznikov, P. E. M. Siegbahn, M. Kaupp, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10424–10438.
- [5] S. Mukhopadhyay, S. K. Mandal, S. Bhaduri, W. H. Armstrong, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3981–4026.
- [6] K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1179–1198; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1153–1172.
- [7] C. S. Mullins, V. L. Pecoraro, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 416–443.
- [8] G. Christou, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 328–335.
- [9] a) M. Wiechen, H. M. Berends, P. Kurz, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 21–31; b) M. M. Najafpour, B. Pashaei, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10156–10160; c) M. M. Najafpour, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 3805–3807; d) D. M. Robinson, Y. B. Go, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11467–11469.
- [10] M. M. Najafpour, T. Ehrenberg, M. Wiechen, P. Kurz, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2281–2285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2233–2237.
- [11] I. Zaharieva, M. M. Najafpour, M. Wiechen, M. Haumann, P. Kurz, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2400–2408.
- [12] M. Wiechen, I. Zaharieva, H. Dau, P. Kurz, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2330–2339.
- [13] A. Iyer, J. D. Pilar, C. K. Kingondu, E. Kissel, H. F. Garces, H. Huang, M. A. El-Sawy, P. K. Dutta, S. L. Suib, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6474–6483.
- [14] a) F. Jiao, H. Frei, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1018–1027; b) F. Jiao, H. Frei, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2920–2922; c) B. Nepal, S. Das, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7365–7368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7224–7227.
- [15] I. Zaharieva, P. Chernev, M. Risch, K. Klingan, M. Kohlhoff, A. Fischer, H. Dau, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7081–7089.
- [16] Y. Gorlin, B. L. -Kaiser, J. D. Benck, S. Gul, S. M. Webb, V. K. Yachandra, J. Yano, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8525–8534.
- [17] a) R. K. Hocking, R. Brimblecombe, L. Y. Chang, A. Singh, M. H. Cheah, C. Glover, W. H. Casey, L. Spiccia, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 461–466; b) M. Fekete, R. K. Hocking, S. L. Y. Chang, C. Italiano, A. F. Patti, F. Arena, L. Spiccia, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2222–2232.
- [18] D. M. Robinson, Y. B. Go, M. Mui, G. Gardner, Z. Zhang, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, J. Li, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3494–3501.
- [19] H. Dau, P. Liebisch, M. Haumann, *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *376*, 562–583.
- [20] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures 1*, Interscience, New York, **1963**, S. 239–444.
- [21] R. E. Pacalo, E. K. Graham, *Phys. Chem. Miner.* **1991**, *18*, 69–80.
- [22] J. E. Post, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1999**, *96*, 3447–3454.
- [23] M. Morita, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 357–362.
- [24] T. Zhang, Y. Zhang, J. Du, X. Han, J. Chen, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2534–2537; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2474–2477.
- [25] M. M. Najafpour, B. Haghghi, M. Z. Ghobadi, D. J. Sedigh, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8824–8826.