

Eine Stickstoff-dotierte Kohlenstoffmatrix mit eingeschlossenen $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ - und $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ -Nanopartikeln für leistungsfähige bifunktionale Sauerstoffelektroden**

Justus Masa, Wei Xia, Ilya Sinev, Anqi Zhao, Zhenyu Sun, Stefanie Grützke, Philipp Weide, Martin Muhler* und Wolfgang Schuhmann*

Abstract: Die reversible Umwandlung von Wasser in H_2 und O_2 sowie die Rekombination von H_2 und O_2 zu H_2O unter Gewinnung von Energie ist die Basis für einen vollständig nachhaltigen Zyklus der Energiekonversion und -speicherung. Die Realisierung dieses Ziels wird jedoch von der Nichtverfügbarkeit effizienter Katalysatoren für die Wasserspaltung und Sauerstoffreduktion behindert. Wir berichten über hochaktive bifunktionale Katalysatoren für Sauerstoffelektroden, die aus Mn_3O_4 - und Co_3O_4 -Nanopartikeln, eingeschlossen in N-dotierten Kohlenstoff, bestehen und durch selektive Pyrolyse und nachfolgende milde Kalzinierung von Mn- oder Co- N_x -macrocyclischen Komplexen erhalten wurden. Eine sehr starke Wechselwirkung zwischen den Metallzentren und Stickstoffhaltigen Resten wurde beobachtet, was auf eine M- N_x -Koordination schließen lässt. Die Katalysatoren zeigen eine deutlich verringerte reversible Überspannung in KOH (0.1M) gegenüber der von RuO_2 , IrO_2 , Pt, NiO, Mn_3O_4 und Co_3O_4 . Damit gehören sie zu den besten Nichtedelmetall-Katalysatoren für reversible Sauerstoffelektroden.

Die theoretisch hohe Energiedichte von Metall-Luft-Batterien macht diese erstrebenswert für zukünftige Anwendungen im Bereich der Energiekonversion und -speicherung.^[1–4] Sie wiederaufladbar zu machen, ist allerdings eine anspruchsvolle und im Wesentlichen ungelöste Aufgabe. Der

wichtigste Schritt dabei ist die Entwicklung effizienter Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction, ORR) während des Entladevorgangs sowie für die Sauerstoffentwicklung (oxygen evolution reaction, OER) während der Aufladung.^[3,4] Die Entdeckung von stabilen und effizienten Elektrokatalysatoren, die beide Reaktionen katalysieren, ist schwierig, da gute Katalysatoren für die ORR oft geringe Aktivität für die OER aufweisen und umgekehrt.^[1,4,5] Beispielsweise ist Platin ein hervorragender Katalysator für die ORR und nur wenig aktiv für die OER, während Ruthenium- und Iridiumoxid, die gut für die OER sind, nur geringe Aktivität für die ORR aufweisen.^[6–8] Die meisten bifunktionalen Katalysatoren werden daher hergestellt, indem ein Komposit eines guten Katalysators für die ORR mit einem guten Katalysator für die OER konstruiert wird.^[9] Zurzeit bestehen die besten Katalysatoren für beide Reaktionen aus Elementen der Platingruppe,^[6,9] was bezüglich der Kosten und Verfügbarkeit eine erhebliche Einschränkung bedeutet.

Übergangsmetalloxide, die eine Ähnlichkeit in ihrer Struktur und Zusammensetzung mit dem aktiven Zentrum von Photosystem 2 aufweisen, beispielsweise Spinelle, zeigen Aktivität sowohl für die ORR als für die OER.^[10] Allerdings ist das elektrokatalytische Potential der meisten Übergangsmetalloxide durch ihre geringe elektrische Leitfähigkeit limitiert, die jedoch durch Dotierung der Oxide mit Elektronendonoren oder durch Beimischung leitender Materialien verbessert werden kann.^[11]

Hier untersuchen wir die einzigartigen strukturellen und funktionellen Eigenschaften von Metallporphyrinen und -phthalocyaninen als Ausgangsstoffe für die Synthese von auf Manganoxiden basierenden Katalysatoren mit ungewöhnlich hoher dualer Aktivität für sowohl ORR als auch OER. Die Synthese der Katalysatoren umfasst zwei Schlüsselschritte: Im ersten Schritt werden die makrocyclischen Komplexe (MnN_4) und Stickstoff-dotierter Kohlenstoff (NC) gemischt und bei 650 °C 2 h in He unter Bildung von MnN_4/NC pyrolysiert. Diesem Schritt folgt 30-minütiges, mildes Kalzinieren des Produkts in Sauerstoff bei 200 °C. Der erhaltene Katalysator wird in der Folge als $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ bezeichnet. Während der Synthese zersetzen sich die makrocyclischen Strukturen unter Bildung von Mn_3O_4 -Spinellnanopartikeln und Mn- N_x -Einheiten, die in eine NC-Matrix eingebettet sind. Die Stickstoff-funktionalisierten Kohlenstoffnetzwerke in NC, besonders die Pyridin-, Graphit- und Pyrroleinheiten, wirken als komplementäre ORR-Katalysatoren zusätzlich zur Erhöhung der Leitfähigkeit zu den Mn_3O_4 -Nanopartikeln,

[*] Dr. J. Masa, Dr. Z. Sun, S. Grützke, Prof. Dr. W. Schuhmann
Analytische Chemie – Zentrum für Elektrochemie (CES)
Ruhr-Universität Bochum
NC04/788, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: wolfgang.schuhmann@rub.de
Homepage: <http://www.rub.de/elan>

Dr. W. Xia, Dr. I. Sinev, A. Zhao, P. Weide, Prof. Dr. M. Muhler
Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
NBCF 04/690, 44801 Bochum (Deutschland)
E-Mail: muhler@techem.rub.de

[**] Die Arbeiten wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Exzellenzclusters RESOLV (EXC 1069) und im Rahmen der Helmholtz-Energie-Allianz „Stationäre elektrochemische Speicher und Wandler“ (HA-E-0002) unterstützt. A.Z. ist dankbar für ein Promotionsstipendium des China Scholarship Council. Wir danken Dr. Dennis König vom Institut für Materialwissenschaften der Ruhr-Universität Bochum für die TEM-Messungen und Sandra Schmidt für die SEM-Messungen. Die XAFS Messungen wurden an der CLÆSS Beamline der ALBA Synchrotron Light Facility in Kooperation mit den ALBA-Mitarbeitern durchgeführt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402710> zu finden.

sodass ein Katalysator erhalten wird, der die ungewöhnliche Eigenschaft hat, sowohl die ORR als auch die OER mit hoher Effizienz zu katalysieren.

Wir haben beobachtet, dass Katalysatoren, die ausgehend von Metallporphyrinen mit unterschiedlicher Ligandensphäre (Abbildung 1S; S = Hintergrundinformationen) synthetisiert wurden, ähnliche strukturelle und elektrochemische Eigenschaften aufweisen. Wir haben daher Mangan(III)-meso-tetrakis(4-pyridyl)porphyrinat (Abbildung 1S) als Ausgangssubstanz für die detaillierte strukturelle und elektrochemische Untersuchung von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ gewählt.

Repräsentative SEM-Bilder von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ mit überlagerten EDX-Spektren sind in Abbildung 2S dargestellt. Die SEM-Bilder zeigen agglomerierte Nanopartikel, die von einer amorphen Hülle umgeben sind. Abbildung 1a zeigt

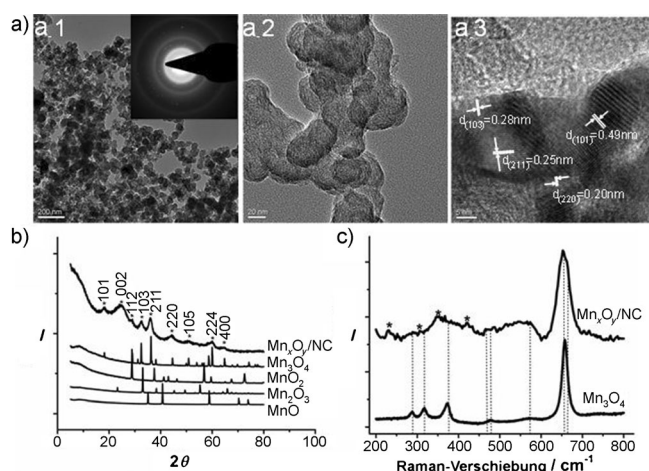


Abbildung 1. a) TEM-Bilder von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ bei verschiedenen Vergrößerungen, b) XRD-Muster von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ sowie zum Vergleich kommerziellen MnO , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und MnO_2 , c) Raman-Spektren von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ und Mn_3O_4 , aufgenommen mit einer Anregungswellenlänge von 661 nm und 10 mW Laserleistung.

TEM-Bilder von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ bei unterschiedlicher Vergrößerung, in denen Nanopartikel zu sehen sind, die in amorphem Kohlenstoff eingebettet oder von ihm umgeben sind. Die Elektronenstreuung selektierter Bereiche (selected area electron diffraction; SAED; Einschub Abbildung 1a-1) belegt, dass die Partikel polykristallin sind. Im Falle der eingebetteten Partikel ist die Oberfläche der amorphen Kohlenstoffschale hoch porös (Abbildung 1a-2). Die Interferenzmuster im hochauflösten TEM-Bild (Abbildung 1a-3) zeigen die verschiedenen Kristallebenen der Partikel. Die beobachteten Gitterabstände von 0.49, 0.20, 0.28 und 0.25 nm gehören zu den (101)-, (220)-, (103)- bzw. (211)-Kristallebenen von tetragonalem Mn_3O_4 . Diese Befunde wurden durch XRD bestätigt (Abbildung 1b). Die Streusignale bei 24.57° rühren von der (002)-Ebene von Kohlenstoff her. Die XRD-Muster von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ stimmen gut mit Mn_3O_4 , Raumgruppe $I4_1/amd$ mit dem JCPDS card file No. 24-0734, überein.

Dadurch wird die Bildung von kristallinen Mn_3O_4 -Partikeln mit tetragonaler Hausmannit-Struktur bestätigt. Das Raman-Spektrum von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (Abbildung 1c) wurde mit

dem von Mn_3O_4 verglichen. Die Referenzprobe, Mn_3O_4 , zeigt die typischen erwarteten Raman-Banden mit Signalen bei 287.9, 317.3, 373.4 und 657.6 cm^{-1} sowie einer zusätzlichen schwachen Bande mit einem Maximum bei 570.5 cm^{-1} . Das Signal bei 652.5 cm^{-1} , das von der symmetrischen A_{1g} -Streckschwingung der Mn-O-Bindung des MnO_6 -Oktaeders herrührt, bestätigt eindeutig die Bildung von Mn_3O_4 -Nanopartikeln mit Spinellsymmetrie.^[12] Die atypische Schulter bei 662.3 cm^{-1} wird einer Strukturverdrillung durch die Wechselwirkung der Spinellstruktur mit Verunreinigungen hervorgerufen. Die Banden mit geringer Intensität bei 229.5, 347.5 und 421.3 cm^{-1} sind charakteristisch für Mn-N₄ und haben ihre Ursache in der Streckung oder Deformation der „out-of-plane“-Raman-Moden,^[13] was durch Aufnahme eines Raman-Spektrums von Mn-Phthalocyanin unter ähnlichen Bedingungen bestätigt wurde (Abbildung 4S). Diese Beobachtungen lassen darauf schließen, dass die Mn-N-Bindungen im Endprodukt der Katalysatorsynthese konserviert sind.

Die Fähigkeit von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$, sowohl die ORR als auch die OER elektrochemisch zu katalysieren, wurde mit hydrodynamischer Voltammetrie in sauerstoffsättigtem KOH (0.1M) evaluiert und mit den Voltammogrammen von Mn_2O_3 , Mn_3O_4 und MnO_2 (Abbildung 2a) sowie IrO_2 , RuO_2 und Pt/C (Abbildung 2b) verglichen.

$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ zeigt einen deutlich erhöhten Strom für die Sauerstoffevolution bei allen Potentialen gegenüber den kommerziellen Manganoxiden. Die Reduktion von Sauerstoff an $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ startet bei einer substantiell geringeren Überspannung, und der Reduktionsstrom ist deutlich höher als bei konventionellen Manganoxiden. Wir weisen daher die Fähigkeit von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$, sowohl die ORR als auch die OER mit weit höherer Effizienz als konventionelle Manganoxide

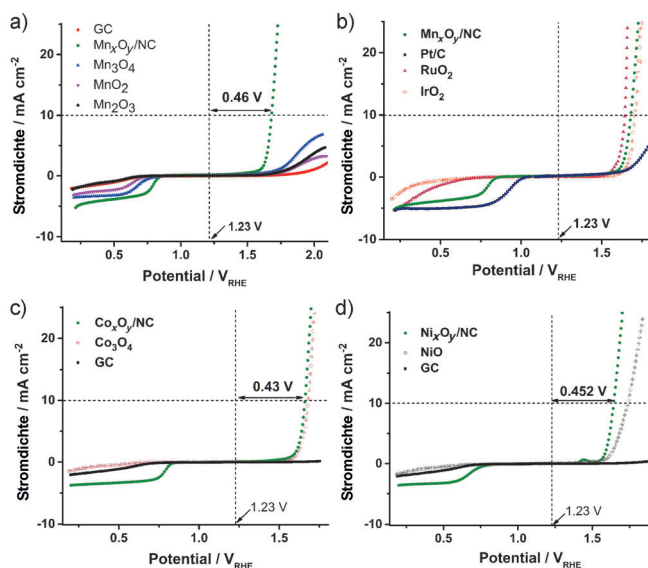


Abbildung 2. Voltammogramme der Elektrokatalyse der ORR und OER. a) $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ im Vergleich mit kommerziellen Manganoxiden, b) $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ im Vergleich mit Pt/C , IrO_2 und RuO_2 , c) $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ im Vergleich mit Co_3O_4 sowie d) $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{NC}$ im Vergleich mit NiO (sauerstoffsättigtes KOH (0.1 M) bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} und einer Rotation von 1600 rpm. GC = Glaskohlenstoff).

zu katalysieren, ihrer einzigartigen Struktur und Zusammensetzung zu. Die poröse, stickstoffreiche Kohlenstoffschale stellt eine erhöhte Leitfähigkeit für die eingebetteten Nanopartikel bereit und hilft daher in konzentrierter Weise, deren Aktivität für sowohl OER als auch ORR zu vergrößern. Gleichzeitig wird die ORR-Aktivität durch die Stickstoff-dotierten Kohlenstoffgruppen in NC verbessert. Diese Methode funktioniert auch sehr gut, wenn sie für die Synthese der analogen Cobaltverbindungen $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (Abbildung 2c) und Nickelverbindungen $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (Abbildung 2d) verwendet wird. Beide Katalysatoren übertreffen sowohl Co_3O_4 als auch NiO bei der ORR und OER.

Die Summe der Überspannungen zwischen der ORR und der OER entspricht dem Verlust an Effizienz bifunktionaler Katalysatoren und ist deshalb ein wichtiger Parameter, um die bifunktionale katalytische Aktivität eines gegebenen Katalysators zu beschreiben (Tabelle 1). Die OER-Aktivität

Tabelle 1: Vergleich der bifunktionalen Aktivität verschiedener Katalysatoren für die ORR und OER.

Kat.	E_{ORR}/V 1 mA cm^{-2}	E_{OER}/V 10 mA cm^{-2}	$\Delta E/\text{V}$ (EORR-EOR)
RuO_2	0.54	1.64	1.10
IrO_2	0.38	1.70	1.32
Pt/C	0.96	1.90	0.94
$\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$	0.81	1.68	0.87
$\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{NC}$	0.71	1.64	0.93
NiO	0.32	1.74	1.42
$\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$	0.80	1.66	0.86
Co_3O_4	0.27	1.68	1.41

wurde über das Potential, bei dem eine Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erreicht wurde, bestimmt. Diese Vorgehensweise wurde bereits zum Vergleich von Katalysatoren für die Synthese solarer Kraftstoffe genutzt.^[14] Die ORR-Aktivität wurde bei einem Potential, bei dem eine Stromdichte von 1 mA cm^{-2} erreicht wurde, verglichen. Bemerkenswerterweise erhält man mit den hier vorgeschlagenen Katalysatoren wegen der geringen Differenz der ORR- und OER-Überspannungen Energieeinsparungen gegenüber der Verwendung von Pt/C von mindestens 80 mV für $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$, 70 mV für $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ und 10 mV für NiO.

Die chemische Wechselwirkung der unterschiedlichen Komponenten von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ und $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ wurde mithilfe von XPS untersucht. Die Mn-2p-Signale (Abbildung 3a) zeigen ein Dublett bei 641.4 (Mn 2p_{3/2}) und 653.3 eV (Mn 2p_{1/2}), das einer für Mn_3O_4 -typischen Spin-Bahn-Kopplung von 11.80 eV entspricht.^[15] Die schwache Schulter bei 639.1 eV, die für Manganoxide untypisch ist, wird den Mn-N_x-Zentren zugeordnet, wie durch Raman-Spektroskopie bestätigt wurde. Das Co-2p-Rumpfniveauspektrum (Abbildung 3b) zeigt keine Elektronenanregungssignale (shake-up Peaks), und die Co-2p_{1/2}- und Co-2p_{3/2}-Signale finden sich bei 780.7 bzw. 796.2 eV mit einer Trennung von 15.5 eV, was in hervorragender Übereinstimmung mit Co_3O_4 ist.^[16] Die breite Schulter bei 778.8 eV ist nicht charakteristisch für Cobalt-oxide oder -oxyhydroxide sowie Co^0 , dessen Signal bei $(778.1 \pm 0.02) \text{ eV}$ erwartet wird.^[16] Das Co-N₄-Zentrum wird

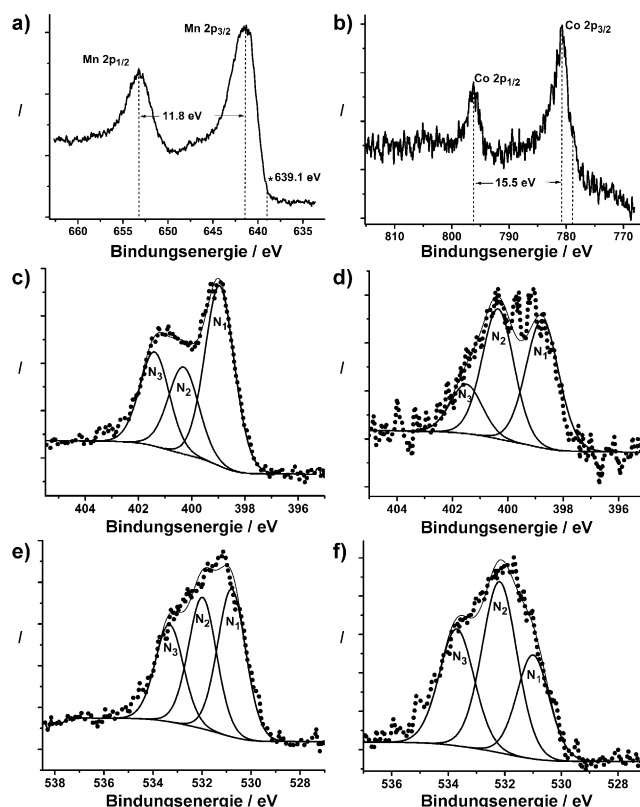


Abbildung 3. 2p-Rumpfniveau-XPS-Spektren von Mn in $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (a) und Co in $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (b). N-1s-Spektren von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (c) und $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (d). Hochauflösende O-1s-Spektren in $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (e) und in $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (f).

während der Pyrolyse der Cobalt-haltigen N₄-makrocyclischen Komplexe bei niedrigen Temperaturen ($< 700^\circ\text{C}$) konserviert.^[17,18] Daher schreiben wir die Schulter dem Vorhandensein von Co-N_x-Zentren in $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ zu. Die N-1s-Spektren von sowohl $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ als auch von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ können in drei Signale aufgetrennt werden. Die Koexistenz von Stickstoff-dotiertem Kohlenstoff im Katalysatormaterial erschwert allerdings die zweifelsfreie Zuordnung der Signale. Allerdings zeigt eine Literaturstudie, dass die ungewöhnlich scharfen Energiesignale der N-1s-Spektren mit niedriger Bindungsenergie sowohl von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (Abbildung 3c) als auch von $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (Abbildung 3d) nicht ausschließlich auf die gewöhnlich gefundenen, Stickstoff-funktionalisierten Kohlenstoffgruppen wie Pyridin- und Pyrroleinheiten sowie quartäre Gruppen, die bei 398.6, 400.3 sowie $(401.3 \pm 0.3) \text{ eV}$ erwartet werden,^[19,20] zurückgeführt werden können; daher ist anzunehmen, dass zumindest ein Teil der Metallzentren weiterhin an Stickstoff koordiniert ist.

Die O-1s-Region von $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ wurde in drei unterschiedliche Beiträge bei 530.8, 532.2 und 533.7 eV aufgelöst. Das scharfe Signal bei einer Bindungsenergie von 530.8 eV wird dem Sauerstoff (O^{2-}) im Gitter von Mn_3O_4 zugeordnet. Die Signale mit geringerer Intensität bei 532.1 und 533.4 eV werden den Sauerstoff enthaltenden Gruppen auf der Kohlenstoffoberfläche zugeordnet.^[20] Die O-1s-Region von $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ wurde ebenfalls in drei Beiträge bei 531.0 und 532.2 eV (die koordinativ ungesättigten Sauerstoffspezies

und Oberflächenhydroxylierung zugeordnet wurden) sowie einem Signal bei 533.7 eV (das Sauerstoffgruppen an der Kohlenstoffoberfläche zugeordnet wurde) aufgeteilt (Abbildung 3 f).^[21]

Die Röntgenkantenabsorption (XANES) von $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ zeigt die charakteristischen Signale von sowohl metallischem Cobalt als auch von CoO. Die Region vor der Absorptionskante, die durch den $1s \rightarrow 3d$ -Elektronenübergang hervorgerufen wird, wird durch zwei Signale, die in Abbildung 4a mit „a“ bei 7709 eV und „a*“ bei 7711 eV bezeichnet

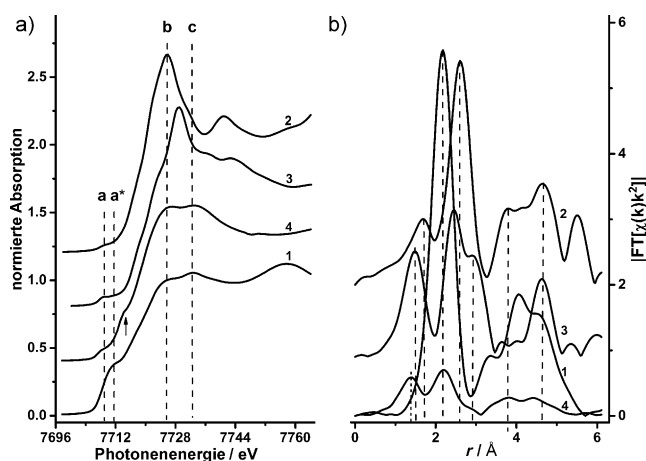


Abbildung 4. a) XANES- und b) EXAFS-Spektren von $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ (4) sowie Referenzmaterialien wie Cobaltfolie (1), CoO (2) und Co_3O_4 (3). Die Schulter bei ungefähr 7714.1 eV (siehe Pfeil) bestätigt die enge Wechselwirkung zwischen Cobalt und Stickstoff und damit das Auftreten von Co-N_x-Zentren.

sind, repräsentiert. Das Signal bei 7709 eV ist in perfekter Übereinstimmung mit der Signalposition des CoO-Referenzspektrums, während das zweite Signal um ca. 3 eV relativ zum Signal des metallischen Cobalts verschoben ist. Diese Verschiebung wird der Co-N-Bindung zugeordnet und entspricht dem Signal von in Kohlenstoffnanoröhrchen eingeschlossenem Co-Phthalocyanin.^[22]

Über der Absorptionskante liegen weitere zwei Signale mit relativ geringer Intensität bei 7725 und 7732 eV („b“ bzw. „c“ in Abbildung 4a). Beide Absorptionsenergien gehören zu Signalen von CoO bzw. einer Cobaltfolie. Das Signal bei geringerer Energie ist allerdings deutlich intensiver als das entsprechende einer Cobaltfolie und wird durch die Überlappung der Signale beider genutzten Referenzspektren gebildet. Das zugehörige EXAFS-Spektrum (Abbildung 4b) gibt Hinweise auf rückgestreutes Licht wie auch auf Cobalt in der ersten Koordinationssphäre. Das Signal bei geringem Abstand ($r = 1.4$ Å) wird wahrscheinlich durch die Co-O- und Co-N-Rückstreueereignisse ausgelöst. Auch wenn die Gegenwart von Stickstoff in der ersten Koordinationssphäre nicht eindeutig ist, kann seine Gegenwart doch wegen der breiteren und geringer intensiven Signale angenommen werden, die durch Interferenz

von zwei Wellen mit nahezu gleicher Periode und leicht verschiedener Phase unter Bildung eines nicht perfekten Interferenzspektrums entstehen (siehe Abbildung 8S).

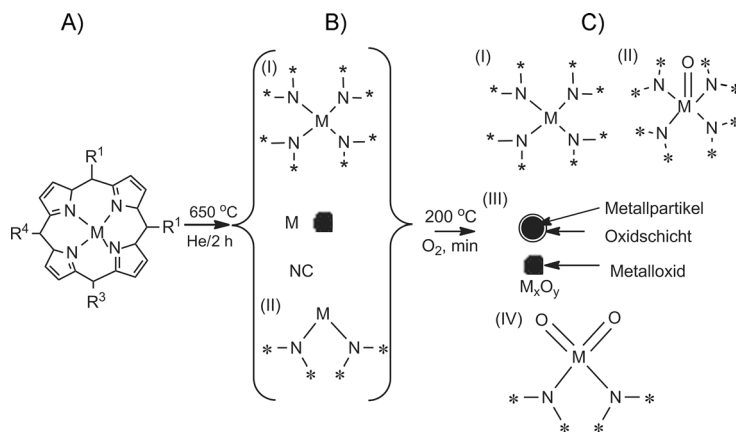
Die Anpassung an das EXAFS-Spektrum im k -Raum zeigt, dass die lokale Umgebung des Cobalts besser mit einem Dreischalenmodell beschrieben werden kann, das durch Co-O, Co-N und Co-Co hervorgerufene Streueereignisse berücksichtigt (Güte der Anpassung $R = 9.6\%$), als mit einem Zweischalenmodell, das lediglich Sauerstoff und Cobalt als Nachbarn in der ersten Koordinationsschale berücksichtigt (Güte der Anpassung $R = 14.5\%$). Die zugehörigen Parameter sind in Tabelle 2 angegeben.

Diese Beobachtung ermöglicht es uns zu anzunehmen, dass während der Pyrolyse die Komplexe zwar zerfallen, die MN_4 -Zentren der Metall-makrocyclischen Ringe allerdings weitgehend erhalten bleiben (Schema 1). Die metallischen Spezies B(II) werden unter Bildung von Metalloxiden oder

Tabelle 2: Vergleich der Anpassung an die EXAFS-Spektren der Co-Kante mithilfe eines Drei- und eines Zweischalenmodells.^[a]

	r [Å]	CN	R [%]
<i>Dreischalenmodell:</i>			
Co-O	1.99	2.31	9.6
Co-N	1.88	1.45	
Co-Co	2.52	2.04	
<i>Zweischalenmodell:</i>			
Co-O	1.90 ± 0.02	3.57 ± 0.42	14.5
Co-Co	2.54 ± 0.01	1.92 ± 0.32	

[a] r : Abstand des zentralen Co-Atoms zum Rückstreueatom, CN: scheinbare Koordinationszahl, R -Faktor: Indikator für die Güte der Anpassung.



Schema 1. Mögliche Gruppen, die während der 2-stündigen Pyrolyse von Cobalt- und Mangan-N₄-makrocyclischen Komplexen bei 650 °C in He-Atmosphäre, gefolgt von 30 min Kalzinierung in Sauerstoff bei 200 °C, gebildet werden können.

sein sollten als ihre zugehörigen B-Varianten, da ihre Bildung in der Sättigung der Koordinationskapazität des Metalls mündet. Wir nehmen an, dass die einzigartige gleichzeitige und interaktive Gegenwart von Stickstoff-funktionalisierten Kohlenstoffgruppen, Mn-N_x und Co-N_x Zentren, sowie die Spinelle der entsprechenden Metalle für die bemerkenswerte Fähigkeit der $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ - und $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ -Katalysatoren, sowohl die ORR als auch die OER mit herausragender Effizienz zu katalysieren, verantwortlich sind.

Der Stickstoff-dotierte Kohlenstoff, der die Metalloxi-dnanopartikel umgibt, erhöht konzentriert die elektrokatalytische Leistung der Oxide durch Verbesserung ihrer Leitfähigkeit und durch die komplementäre Katalyse der ORR. Das Langzeitverhalten der Katalyse wurde mit Doppelpulschronopotentiometrie untersucht, wobei jeder Puls eine Dauer von 1 h hatte und der Strom zwischen Sauerstoffentwicklung und Sauerstoffreduktion alternierte (Abbildung 9S). Die Katalysatoren sind während einiger Zyklen aktiv und verlieren anschließend schnell ihre Aktivität infolge der physikalischen Ablösung der Katalysatoren von der Elektrodenoberfläche durch den Gasblaseneffekt. $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ zeigte die geringste Stabilität, während $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ und $\text{Ni}_x\text{O}_y/\text{NC}$ eine weitgehend konstante Überspannungsdifferenz zwischen der ORR und der OER vor der Katalysatordegradation aufwiesen.

Wir präsentieren hier eine Methode zur Synthese von preisgünstigen Katalysatoren für bifunktionale Sauerstoffelektroden für mögliche Anwendungen in Metall-Luft-Batterien sowie modularen regenerativen Brennstoffzellen und alkalischen Elektrolyseuren. $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ und $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ zeigten eine signifikant verringerte Differenz der Überspannungen zwischen der ORR und der OER gegenüber den derzeit besten Katalysatoren RuO_2 , IrO_2 und Pt/C (Pt (20 %) auf Kohlenstoff). Dies reiht die hier vorgestellten Materialien $\text{Mn}_x\text{O}_y/\text{NC}$ und $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{NC}$ in die besten bifunktionalen Katalysatoren für Sauerstoffelektroden ein, die bis heute bekannt sind.

Eingegangen am 22. Februar 2014

Online veröffentlicht am 27. Juni 2014

Stichwörter: Heterogene Katalyse · Nanopartikel · Sauerstoffreduktion · Stickstoff-dotierter Kohlenstoff · Wasseroxidation

- [1] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193–2203.
- [2] a) K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 1; b) S. W. Lee, C. Carlton, M. Risch, Y. Surendranath, S. Chen, S. Furut-

- suki, A. Yamada, D. G. Nocera, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16959–16962.
- [3] J.-S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N.-S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, J. Cho, *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 34–50.
- [4] J. Christensen, P. Albertus, R. S. Sanchez-Carrera, T. Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke, J. Ahmed, A. Kojic, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, R1.
- [5] a) V. Nikolova, P. Iliev, K. Petrov, T. Vitanov, E. Zhecheva, R. Stoyanova, I. Valov, D. Stoychev, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 727–733; b) G. Chen, S. R. Bare, T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1092; c) Y. Shao, S. Park, J. Xiao, J.-G. Zhang, Y. Wang, J. Liu, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 844–857.
- [6] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765–1772.
- [7] I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 104–124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 102–121.
- [8] L. Jörissen, *J. Power Sources* **2006**, *155*, 23–32.
- [9] F.-D. Kong, S. Zhang, G.-P. Yin, Z.-B. Wang, C.-Y. Du, G.-Y. Chen, N. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 59–67.
- [10] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 79–84.
- [11] a) Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780–786; b) Z. Jian, P. Liu, F. Li, P. He, X. Guo, M. Chen, H. Zhou, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 452–456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 442–446.
- [12] F. Buciuman, F. Patcas, R. Craciun, D. R. T. Zahn, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 185–190.
- [13] R. R. Gaughan, D. F. Shriver, L. J. Boucher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 433–436.
- [14] Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13612–13614.
- [15] J. W. Lee, A. S. Hall, J.-D. Kim, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1158–1164.
- [16] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. Lau, A. R. Gerson, R. S. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
- [17] T. Okada, M. Gokita, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 815–822.
- [18] M. Ladouceur, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1974.
- [19] C. V. Rao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2622–2627.
- [20] S. Kundu, W. Xia, W. Busser, M. Becker, D. A. Schmidt, M. Havenith, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4351–4359.
- [21] S. C. Petitto, E. M. Marsh, G. A. Carson, M. A. Langell, *J. Mol. Catal. A* **2008**, *281*, 49–58.
- [22] J. C. Swarbrick, T.-C. Weng, K. Schulte, A. N. Khlobystov, P. Glatzel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9693.
- [23] a) G. Faubert, G. Lalande, R. Cote, D. Guay, J. P. Dodelet, L. T. Weng, P. Bertrand, G. Denes, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1689–1701; b) Z. Shi, H. Liu, K. Lee, E. Dy, J. Chlistunoff, M. Blair, P. Zelenay, J. Zhang, Z.-S. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16672–16680; c) M. Yuasa, A. Yamaguchi, H. Itsuki, K. Tanaka, M. Yamamoto, K. Oyaizu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4278–4281; d) J. Masa, A. Zhao, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta* **2014**, *128*, 271–278.