

Bifunktionale Sauerstoffelektroden durch Einbettung von Co@Co₃O₄-Nanopartikeln in CNT-gekoppelte Stickstoff-dotierte Kohlenstoffpolyeder

Arshad Ajaz, Justus Masa, Christoph Rösler, Wei Xia, Philipp Weide, Alexander J. R. Botz, Roland A. Fischer,* Wolfgang Schuhmann* und Martin Muhler*

Abstract: Effiziente und reversible Sauerstoffelektroden für die Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction, ORR) sowie die Sauerstoffentwicklung (oxygen evolution reaction, OER) sind entscheidend für die Energieumwandlung beispielsweise in regenerativen Brennstoffzellen und Metall-Luft-Batterien. Die Realisierung solcher Elektroden wird im Wesentlichen durch unzureichende Aktivität und Stabilität der Elektrokatalysatoren sowohl bei der Wasserspaltung als auch bei der Sauerstoffreduktion erschwert. Wir berichten über hochaktive bifunktionale Elektrokatalysatoren für Sauerstoffelektroden. Die Katalysatoren bestehen aus Co@Co₃O₄-Kern-Schale-Nanopartikeln, die durch Pyrolyse einer Cobalt-haltigen Metall-organischen Gerüstverbindung (MOF; ZIF-67) in einer reduktiven H₂-Atmosphäre mit anschließender kontrollierter oxidativer Kalzinierung in CNT-gekoppelte N-dotierte Kohlenstoffpolyeder eingebettet wurden. Die Katalysatoren liefern eine reversible Gesamtüberspannung von 0.85 V in 0.1 M KOH-Lösung und übertreffen damit Pt/C, IrO₂ und RuO₂, sodass sie zu den bislang besten nicht auf Edelmetallen basierenden Elektrokatalysatoren für reversible Sauerstoffelektroden zählen.

Der elektrochemischen Umsetzung zwischen Sauerstoff und Wasser wird aufgrund des großen Potentials für Energiewandler der nächsten Generation (regenerative Brennstoffzellen) große Aufmerksamkeit gewidmet.^[1] Regenerative Brennstoffzellen erzeugen Elektrizität, wenn sie im galvanischen Modus arbeiten und agieren als Elektrolyseur zur Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff, um zu einem

späteres Zeitpunkt die Brennstoffzelle zu versorgen, wenn der Elektrolysemodus aktiv ist.

Elektrokatalytische Reaktionen zur Oxidation bzw. Entwicklung von Wasserstoff sind generell effizient, sodass die größte Herausforderung bei der Optimierung der Sauerstoffreduktion (ORR) sowie Sauerstoffentwicklung (OER) liegt. Beide Prozesse umfassen Multielektronentransferprozesse mit verschiedenen Zwischenprodukten und Reaktionsmechanismen. Demzufolge ist die Entwicklung eines effektiven bifunktionalen Elektrokatalysators für beide Prozesse schwierig.^[2,3] Platin und dessen Legierungen sind beispielsweise hervorragende Katalysatoren für die ORR, allerdings sind sie nur wenig aktiv für die OER. Entsprechend zeigen Iridium- und Rutheniumoxid, die eine herausragende Aktivität für die OER aufweisen, nur geringe Aktivität für die ORR.^[4] Weiterhin wird die Verwendung von Edelmetallen in Energiekonversionssystemen durch ihre hohen Kosten und generell durch ihre geringe Verfügbarkeit limitiert.

Erst kürzlich wurden Metall-organische Gerüststoffe (MOFs) als Präkursoren für nanostrukturierte kohlenstoffbasierte poröse Materialien verwendet.^[5] MOFs sind kristalline poröse Materialien, welche durch Selbstassemblierung von Metallionen mit organischen Molekülen, den sogenannten Linkern, entstehen.^[6] Die aus MOFs erhaltenen Kohlenstoff-Metall-Komposite bieten dabei in der Regel eine hierarchische Porenstruktur mit großer Oberfläche, wo sie für leistungsstarke ORR- und OER-Prozesse erforderlich ist.^[7] Allerdings ist anzumerken, dass MOF-basierte Materialien häufig eine geringe Graphitisierung und einen schwachen Kontakt zwischen Kohlenstoff und den entstehenden Metallnanopartikeln aufweisen. Günstigere Alternativen bieten bislang Übergangsmetallocide, welche ebenfalls Aktivität für die ORR und OER zeigen.^[2-4,8] Die geringe elektrische Leitfähigkeit als auch Leistung dieser Oxide kann durch Dotierung mit Elektronendonoren oder leitfähigen Trägermaterialien wie mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) potenziert werden.^[9] Im Jahr 2010 konnten wir zeigen, dass Co-Nanopartikel in Anwesenheit von H₂ wirksam die Ausbildung von CNTs aus Ethen katalysieren.^[10] Die Bildung von CNTs auf Übergangsmetallen, vorausgesetzt es liegt ein ausreichender H₂-Partialdruck vor, ist bekannt.^[11] Diese Ergebnisse inspirierten uns, die Untersuchungen auf MOFs auszudehnen, die einen höheren Grad an Graphitierung ermöglichen.

Hier berichten wir zum ersten Mal über eine einfache neue, skalierbare Methode zur Herstellung von Spinell-Cobaltoxid-Nanopartikeln (Co@Co₃O₄) mit Kern-Schale-

[*] Dr. A. Ajaz, Dr. W. Xia, M. Sc. P. Weide, Prof. Dr. M. Muhler
Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie
44780 Bochum (Deutschland)

E-Mail: muhler@techem.rub.de

Prof. Dr. M. Muhler

Max-Planck-Institut für chemische Energiekonversion
45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

Dr. J. Masa, M. Sc. A. J. R. Botz, Prof. Dr. W. Schuhmann

Ruhr-Universität Bochum, Analytische Chemie und Zentrum für
Elektrochemie (CES)

44780 Bochum (Deutschland)

E-Mail: wolfgang.schuhmann@rub.de

M. Sc. C. Rösler, Prof. Dr. R. A. Fischer

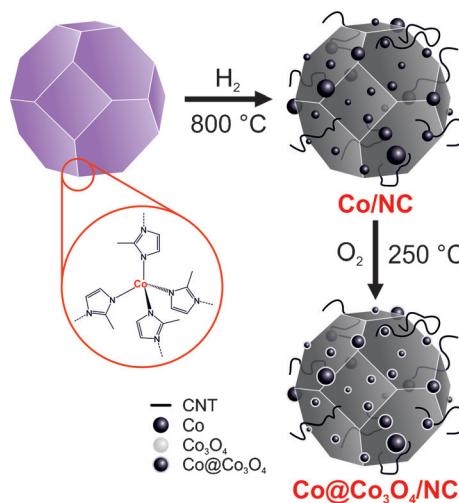
Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Anorganische Chemie II

44780 Bochum (Deutschland)

E-Mail: roland.fischer@rub.de

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509382> zu finden.

Struktur, welche in *in situ* gebildete N-dotierte CNT-funktionalisierte Kohlenstoffpolyeder eingebettet sind. Die Herstellung erfolgte durch reduktive Karbonisierung eines stickstoffhaltigen MOF (ZIF-67) mit anschließender oxidativer Kalzinierung, wie in Schema 1 abgebildet ist. Erwartet wird eine gesteigerte elektrokatalytische Aktivität des metallischen Co-Kerns mit halbleitender Co_3O_4 -Schale, da die Bildung einer Schottky-Barriere zwischen beiden für eine Ladungstrennung favorisiert ist.^[2a] Aufgrund des direkten Kontakts von $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ mit den graphitischen Lagen zeigen die erhaltenen Komposite exzellente Effizienz als bifunktionale Elektrokatalysatoren für die ORR und OER unter alkalischen Bedingungen.



Schema 1. Bildung von $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ -Kern-Schale-Nanopartikeln, die in CNT-funktionalisierte N-dotierte Kohlenstoffpolyeder eingebettet sind, welche durch reduktives Karbonisieren eines N-haltigen MOFs (ZIF-67) hergestellt wurden.

Mit ZIF-67 wurde bewusst ein N-reicher, hochporöser, Zeolith-ähnlicher Co-MOF gewählt, der als Präkursor für die Umwandlung in N-dotierten Kohlenstoff und Co-Nanopartikel geeignet ist. Zunächst wurden polyedrische ZIF-67-Nanokristalle mit einer Größenverteilung von 200–300 nm durch eine geringfügig modifizierte literaturbekannte Methode hergestellt.^[12] Die anschließende Synthese zur Einbettung der $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel in die N-dotierten Kohlenstoffpolyeder erfolgte in zwei Schritten: 1) Die polyedrischen ZIF-67-Nanokristalle wurden bei 800 °C für 2 h in einem programmierbaren Ofen unter einem H_2/He -Gasstrom pyrolysiert. Das erhaltene Produkt wird im Folgenden als Co/NC bezeichnet. 2) Anschließend wurde Co/NC in einem O_2 -Gasstrom bei 250 °C für 2 h ($\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$) bzw. für 6 h ($\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$) kalziniert.^[12] Während der Pyrolyse zerstetzt sich die ZIF-67 Struktur, wodurch N-dotierte poröse Kohlenstoffstrukturen und metallische Co-Nanopartikel gebildet werden. Die anschließende partielle Oxidation der metallischen Co-Oberfläche generiert die $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ -Kern-Schale-Nanopartikel. Die eingeschlossenen Co-N_x-Reste und die N-funktionalisierten Gruppen, insbesondere pyridinische

und pyrrolische, agieren als ergänzende aktive Zentren für die ORR. Zusätzlich stellen die metallischen Co-Nanopartikel sowie die CNTs eine hohe Leitfähigkeit zu den $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln sicher, wodurch sowohl die ORR als auch die OER begünstigt werden.

Rasterelektronenmikroskopie (SEM) von Co/NC belegt die polyedrische Morphologie (Abbildung 1a), ähnlich zu den als Präkursor verwendeten polyedrischen ZIF-67-Kristallen (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (TEM) eines einzelnen Co/NC-Dodekaeders verdeutlichen die poröse Struktur des Materials, wobei einige Nanometer

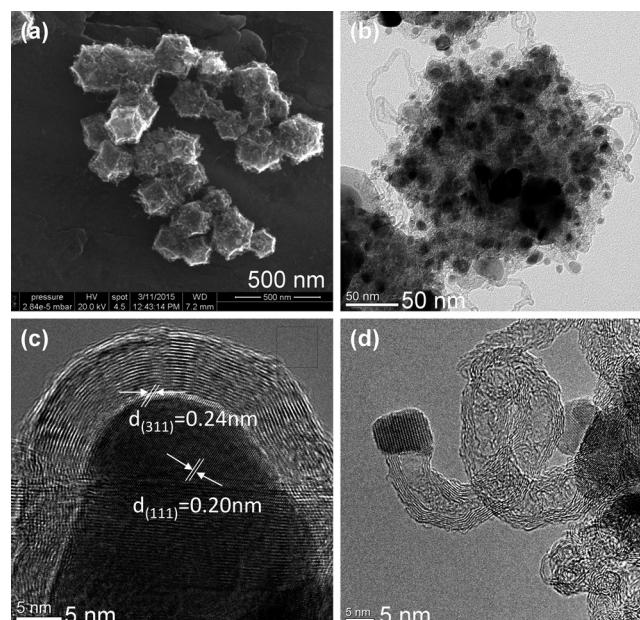


Abbildung 1. a) SEM- und b) TEM-Aufnahmen von Co/NC. Hochauflösende TEM-Bilder von $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ mit c) $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln eingebettet in graphitische Schichten und d) einem aufgerollten CNT.

große Co-Nanopartikel (schwarze Punkte) homogen in der Kohlenstoffmatrix (grau) eingeschlossen sind (Abbildung 1b). Interessanterweise können einige CNTs mit einer Länge von 100–200 nm sowie einem Durchmesser von 7–8 nm beobachtet werden, welche die Polyeder einbetten. Die Reflex- und Ringmuster in den Bildern der lokalen Elektronenbeugung (selected-area electron diffraction, SAED) bestätigen die Polykristallinität der Co/NC-Partikel (Abbildung S2). SEM-Aufnahmen der in Sauerstoffatmosphäre kalzinierten Probe ($\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$) zeigen ebenfalls die polyedrische Morphologie analog zu ZIF-67 und Co/NC (Abbildung S3).

Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen (HRTEM) von $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ zeigen kristalline Kern-Schale-Nanopartikel, die von graphitischem Kohlenstoff bestehend aus einigen Graphenschichten umhüllt sind (Abbildung 1c). Der Kern des $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ -Partikels zeigt dabei die {111}-Netzebene von kristallinem Co mit einem Gitterabstand von 0.204 nm, während die aus kubischem

Co_3O_4 bestehende Schale die {311}-Netzebene mit einem Abstand von 0.24 nm aufweist.^[13a,b] Zusätzlich sind ebenfalls CNTs vorhanden, auf deren Spitze $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ -Nanopartikel lokalisiert sind (Abbildung 1d). Die Ausbildung von langen CNT-funktionalisierten Polyedern ist sehr selten und erhöht die graphitische Natur des Materials. Anders als bei einer in H_2 -Atmosphäre durchgeführten Pyrolyse entstehen bei einer in N_2 -Atmosphäre karbonisierten Probe ausschließlich CNT-freie Polyeder (Abbildung S4), und HRTEM-Aufnahmen des Materials weisen auf einen wesentlich geringeren Grad der Graphitisierung im Vergleich zu $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ hin (Abbildung S5).

Das Röntgendiffraktogramm (XRD) von Co/NC weist einen breiten Reflex mit einem Maximum bei 26.1° auf, welcher von den (002)-Netzebenen des graphitischen Kohlenstoffs und der CNTs hervorgerufen wird (Abbildung 2a).^[13a] Die Beugungsmaxima bei 44.3° und 51.7° wurden den (111)- und (200)-Reflexen des kubisch flächenzentrierten (fcc) Co zugeordnet.^[13a] Zusätzliche im Diffraktogramm der Probe $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ enthaltene Reflexe stammen von der kubischen Co_3O_4 -Spinellphase.^[13a] Das Diffraktogramm der Probe $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$, die länger mit O_2 behandelt wurde, weist intensivere Co_3O_4 -Reflexe sowie schwächere Reflexe von metallischem Co auf. Die Intensität des Reflexes des graphitischen Kohlenstoffs bei 26.1° wurde offensichtlich durch das Entfernen des amorphen Kohlen-

stoffs während der O_2 -Behandlung erhöht. Solche scharfen graphitischen Beugungsreflexe bei 26.1° wurden bisher für von MOF-Präkursoren abgeleitete Kohlenstoffverbindungen nicht beobachtet.

Die Ramanspektren von Co/NC, $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ und $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$ weisen die beiden für Graphit typischen Banden bei 1350 cm^{-1} (D-Bande) und 1580 cm^{-1} (G-Bande) auf (Abbildung 2b). Für $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ und $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$ wurden zusätzliche Banden bei 193 cm^{-1} (F_{2g}) und 480 cm^{-1} (E_g) beobachtet, welche der Spinellstruktur des Co_3O_4 entsprechen.^[13c] Die XRD- und Ramanuntersuchungen deuten auf einen höheren Anteil graphitischen Kohlenstoffs infolge des Abbrennens eines Teils des amorphen Kohlenstoffs während der Kalzinierung in O_2 -Atmosphäre in den Proben $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ und $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$ hin. Zusätzlich kann die Dicke der Schale (Co_3O_4) durch eine kontrollierte O_2 -Behandlung angepasst werden. Die spezifische Oberfläche der Materialien wurde mittels N_2 -Sorptionsmessungen bei 77 K bestimmt (Abbildung S6). Die Oberfläche gemäß Brunauer-Emmet-Teller (BET) beträgt $233 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $111 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $76 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für Co/C, $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ bzw. $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$.

Durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde das Vorhandensein von C, N, O und Co in den genannten Proben nachgewiesen (Abbildung S7). Das C1s-Signal bei einer Bindungsenergie von 285.5 eV ist charakteristisch für graphitischen Kohlenstoff. Die Bildung des Metalloxids wird durch das intensivere O1s-Signal bei 529.8 eV im Spektrum der Probe $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ belegt (Abbildung S7). Während für Co/NC ein scharfes $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ -Signal von metallischem Co bei 778.3 eV beobachtet wird, weist das Spektrum von $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ ein $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ -Signal bei 780.1 eV auf, welches der typischen Bindungsenergie von Co_3O_4 entspricht (Abbildung 2c,d).^[13b] Die Entfaltung des N1s-Signals von Co/NC und $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ liefert eine Kombination von pyridinischen, pyrrolischen und quartären Stickstoffspezies, deren Maxima bei 398.6 eV und 400.9 eV liegen. Der aus den XPS-Messungen bestimmte oberflächennahe Stickstoffgehalt beträgt 3.3 Atom-% für Co/NC und 1.26 Atom-% für $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$. Mittels optischer Emissionsspektrometrie wurde der Cobaltgehalt von Co/NC, $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ und $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$ durch ICP-OES bestimmt und liegt bei 31.7 Gew.-%, 43.1 Gew.-% bzw. 40.8 Gew.-%. Diese Ergebnisse belegen die Ausbildung einer in CNT-umhüllte Polyeder eingebetteten Kern-Schale-Struktur aus $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln.

Die elektrokatalytische Aktivität der synthetisierten Katalysatoren wurde in O_2 -gesättigter KOH-Lösung (0.1 M) mit einer Katalysatorbeladung von $210 \mu\text{g cm}^{-2}$ evaluiert und mit kommerziellen Elektrokatalysatoren wie Pt/C, IrO_2 und RuO_2 verglichen.^[12] Co/NC und $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ zeigten sehr ähnliche ORR-Aktivitäten, was durch die Voltammogramme bei konstanter Spannungsvorschubgeschwindigkeit (LSV) in Abbildung 3a belegt ist. $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$ war weniger aktiv und wies bei einer Stromdichte von 1 mA cm^{-2} eine um 0.06 V höhere anodische Überspannung als $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ auf. Andererseits zeigte $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$ die höchste Aktivität für die OER und wies eine Stromdichte von 10 mA cm^{-2} at 1.64 V auf. Diese Aktivität ist geringfügig

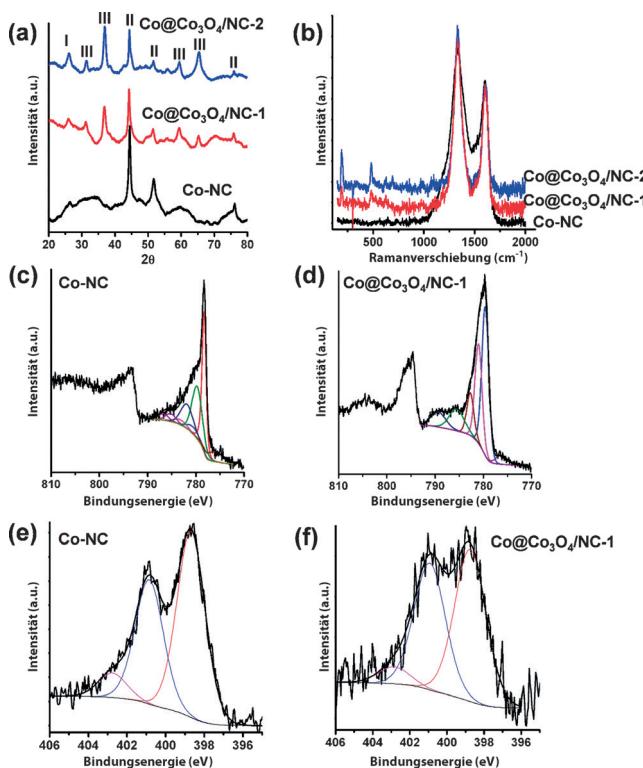


Abbildung 2. a) Röntgendiffraktogramme von Co/NC, $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$ und $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-2$. Die mit I, II und III gekennzeichneten Reflexe stammen von Graphit, metallischem Co bzw. Co_3O_4 . b) Ramanspektren bei Laseranregung mit einer Wellenlänge von 661 nm. c-f) XPS-Spektren von c) $\text{Co}2\text{p}$ in Co/NC, d) $\text{Co}2\text{p}$ in $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$, e) N1s in Co/NC und f) N1s in $\text{Co}@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NC}-1$.

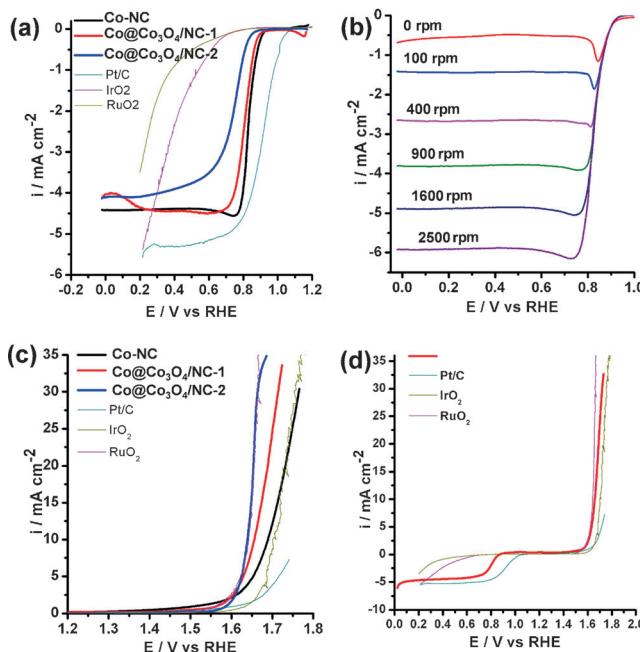


Abbildung 3. RDE-LSV von Co/NC, Co@Co₃O₄/NC-1 und Co@Co₃O₄/NC-2 bei 1600 rpm. a) ORR und c) OER; b) LSV von Co/NC bei unterschiedlichen Rotationsraten und d) Vergleich der bifunktionellen ORR- und OER-Aktivitäten von Co@Co₃O₄/NC-1, Pt/C, IrO₂ und RuO₂. Alle Voltammogramme wurden in O₂-gesättigter 0.1 M KOH-Lösung bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 5 mVs⁻¹ aufgenommen.

besser als die von RuO₂ (Abbildung 3c). Voltammetrie mit rotierenden Scheibenelektroden (RDE) wurde durchgeführt, um die Bifunktionalität sowohl für ORR und OER der Elektrokatalysatoren zu bewerten. Co@Co₃O₄/NC-1 ist der beste Katalysator im Hinblick auf die bifunktionelle Aktivität. Co@Co₃O₄/NC-1 übertrifft Pt/C, IrO₂ als OER-Katalysator und weist eine ähnliche Aktivität wie der Standardkatalysator für die OER (RuO₂) und der Standardkatalysator für die ORR (Pt/C) auf.

Die Überspannung zwischen der ORR und OER übersetzt sich in einen Verlust an Effizienz und ist deshalb ein sehr wichtiger Parameter, um die bifunktionale elektrokatalytische Aktivität eines gegebenen Katalysators bewerten zu können (Tabelle 1). Die ORR-Aktivitäten der Katalysatoren wurden bei einem Potential abgeleitet, das der halben maximalen Stromdichte während der Sauerstoffreduktion entspricht, während die OER-Aktivitäten bei einem Potential

Tabelle 1: Bifunktionelle Aktivität der Katalysatoren für die ORR und OER.

Katalysator	E_{ORR} [V] Halbstufenpotential	E_{OER} [V] 10 mA cm^{-2}	ΔE [V] ($E_{\text{ORR}} - E_{\text{OER}}$)
Co/NC	0.83	1.69	0.86
Co@Co ₃ O ₄ /NC-1	0.80	1.65	0.85
Co@Co ₃ O ₄ /NC-2	0.74	1.64	0.90
RuO ₂	0.37	1.64	1.27
IrO ₂	0.29	1.70	1.41
Pt/C	0.90	1.90	1.0

abgelesen wurde, bei dem eine Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erreicht wurde. Diese Vorgehensweise wurde von Jaramillo als Gütefaktor für die bifunktionale Aktivität eines gegebenen Katalysators vorgeschlagen.^[4c] Die geringe Überspannung zwischen ORR und OER würde zu einer substantiellen Energieeinsparung von 150 mV bzw. 100 mV führen, wenn statt Pt/C Co@Co₃O₄/NC-1 bzw. Co@Co₃O₄/NC-2 als bifunktionaler Elektrokatalysator benutzt würde.

Die Katalysatoren wurden eingehend hinsichtlich der ORR mittels der Koutecky-Levich(KL)-Auftragung durch LSV bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten untersucht. Abbildung 3b und S6 zeigen erwartungsgemäß ansteigende kathodische Ströme mit steigenden Rotationsgeschwindigkeiten aufgrund des verbesserten Stofftransports zur Elektrodenoberfläche. Aus den Steigungen der KL-Plots kann die Anzahl der übertragenen Elektronen während der ORR pro O₂-Molekül berechnet und so die Selektivität des Katalysators bewertet werden. Für Co/NC wurde n zu 3.72 und für Co@Co₃O₄/NC-1 zu 3.78 bei 0.75 V (vs. RHE) bestimmt. Zusätzlich ist die Steigung der KL-Plots für die Katalysatoren ähnlich zur theoretischen Kurve für $n = 4$, sodass für Co@Co₃O₄/NC-1 vorzugsweise ein 4-Elektronen-Transfer unter Bildung von Wasser angenommen werden kann (Abbildungen S9 und S10). Tafelauflagerungen für die OER sind in Abbildung S11 dargestellt. Die Tafelsteigungen für Co/NC, Co@Co₃O₄/NC-1 und Co@Co₃O₄/NC-2 im Potentialbereich zwischen 1.6 V und 1.7 V sind 125.3, 91.5 bzw. 54.3 mV dec⁻¹, während RuO₂, IrO₂ und Pt/C Tafelsteigungen von 89.6, 86.2 bzw. 354.9 mV dec⁻¹ im gleichen Potentialfenster aufweisen. Die Tafelsteigung von Co@Co₃O₄/NC-2 war geringer als die von Co@Co₃O₄/NC-1, was darauf hinweist, dass die OER an Co@Co₃O₄/NC-2 kinetisch schneller ist als an Co@Co₃O₄/NC-1. Das exakte Onsetpotential der OER wurde, um Wasseroxidation von möglicher Metalloxidation zu unterscheiden, mittels der elektrochemischen Rastermikroskopie (SECM) durch In-situ-Detektion des gebildeten O₂ bestimmt. Eine Erhöhung des kathodischen Stroms am SECM-Tip wurde bei einem Probenpotential von ungefähr 1.56 V vs. RHE detektiert, was einer Überspannung von nur 0.33 V für Co@Co₃O₄/NC-1 gegenüber dem thermodynamischen Potential für die Wasseroxidation von 1.23 V entspricht (Abbildung S12). Andererseits ist das Onsetpotential für die OER von Co/C und Co@Co₃O₄/NC-2 1.58 bzw. 1.62 V vs. RHE (Abbildungen S13 und S14). Die SECM-Messungen belegen, dass Co@Co₃O₄/NC-1 der beste OER-Katalysator mit dem geringsten Onsetpotential ist. Chronoamperometrie (für ORR bei 0.77 V) und Chronopotentiometrie (für OER bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2}) zeigten keine Veränderung der katalytischen Aktivität nach 25 h bzw. 45 h (Abbildungen S15 und S16).

Im Vergleich mit Co@Co₃O₄/NC-1 zeigte ein unter Verwendung von Stickstoff während der Pyrolyse hergestellter Katalysator (Co@Co₃O₄/NC-1(N₂)) eine niedrigere Aktivität sowohl in der ORR als auch der OER (Abbildung S17). Co@Co₃O₄/NC-1 scheint stabiler zu sein als bisher beschriebene, durch herkömmliche Karbonisierungsmethoden synthetisierte Katalysatoren,^[14] wobei O₂ vorwiegend über einen ungefähren 4-Elektronen-Transferprozess reduziert wird. Noch bedeutender ist, dass Co@Co₃O₄/NC-1 sogar in kon-

zentrierter KOH (1.0 M) eine konstante Leistungsfähigkeit besitzt (Abbildung S16).

Wie oben beschrieben, kann die MOF-Karbonisierung in H₂ zu stärker graphitisierten CNT-Kohlenstoff-Kompositmaterialien führen. Es ist bekannt, dass Übergangsmetallnanopartikel als Katalysatoren für das Wachstum von graphitischen CNTs bei einem hinreichenden H₂-Partialdruck führen.^[10,11] In dem hier vorgestellten Fall fungiert ZIF-67 simultan als Quelle für Co-Nanopartikel, Kohlenstoffpolyeder und CNTs. Zunächst wird ZIF-67 zu Kohlenstoff/Co-Polyedern zersetzt, und anschließend agieren die Co-Nanopartikel als Katalysatoren für das CNT-Wachstum in Anwesenheit von H₂. Im Unterschied zum Wachstum von CNTs dient der Wasserstoff hier zusätzlich der Reinigung des Katalysators von amorphen Kohlenstoffablagerungen. Die mit verankerten CNTs funktionalisierten Polyeder können außerdem direkt auf einen Nickelschaum aufwachsen, und es ist bekannt, dass eine solche elektroaktive Oberfläche die elektrokatalytische Aktivität verbessert.^[9] Durch die solvothermale Abscheidung von ZIF-67 auf Nickelschaum und anschließende Karbonisierung in H₂ bei 800 °C wurde eine dreidimensionale katalysatorbeschichtete Elektrode erhalten (Abbildung S18). Diese 3D-Elektrode besitzt eine hohe Langzeitstabilität für die OER mit einer Überspannung von 1.62 V bei einer Stromdichte von 10 mA cm⁻² in 0.1 M KOH-Lösung (Abbildung S19).

Die Effizienz der vorgeschlagenen Katalysatoren und insbesondere von Co@Co₃O₄/NC-1, kann durch 1) die stark graphitische Natur der Polyeder mit verankerten CNTs, 2) die Gegenwart von stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen im Kohlenstoffgerüst, 3) die stickstoffreiche Kohlenstoffschale, welche die Metallnanopartikel umhüllt, und insbesondere 4) das Zusammenspiel zwischen den leitfähigen metallischen Co-Kernen und den halbleitenden Co₃O₄-Schalen der Nanopartikel erklärt werden. Die Gesamtheit dieser Eigenschaften verleiht den Partikeln eine erhöhte Leitfähigkeit und begünstigt ihre Aktivität als bifunktionaler Katalysator, insbesondere für die OER. Auch die Anwesenheit von Co-N_x- oder Co₃O₄-N_x-Einheiten sollte nicht außer Acht gelassen werden, da diese als aktive Zentren für die ORR angesehen werden.^[3b] Die geringere ORR-Aktivität von Co@Co₃O₄/NC-1 und Co@Co₃O₄/NC-2 kann allerdings mit einem relativ geringen Stickstoffgehalt in diesen Proben in Verbindung gebracht werden. Demnach wäre die Entwicklung solcher Kern-Schale-Nanopartikel unter Erhaltung eines hohen Gehalts an Stickstofffunktionen von großem Interesse. Die Verwendung eines MOF als Vorstufe ist zudem vorteilhaft, um entsprechende nanostrukturierte Polyeder mit großen Oberflächen und einer hohen Dispersion von Metall/Metall-oxid-Nanopartikeln zu erhalten. Diese Ergebnisse belegen eindrucksvoll das große Potential der reduktiven Karbonisierung von MOFs zur Synthese exzellenter bifunktionaler Katalysatoren für die Anwendung als Sauerstoffelektroden.

In dieser Arbeit wurde eine neue, einfache und skalierbare Methode zur Einbettung von Co@Co₃O₄-Nanopartikeln in situ gebildete hochgradig graphitische stickstoffdotierte Kohlenstoffpolyeder entwickelt, welche mit verankerten CNTs funktionalisiert sind. Die Verwendung von H₂ in der reduktiven Karbonisierung von MOFs ist eine vielseitige

Methode für das Verankern von CNTs auf porösen Kohlenstoffen. Die Katalysatoren zeigten geringere Überspannungen zwischen OER und ORR als die Standardelektrokatalysatoren wie Pt/C, IrO₂ und RuO₂. Aufgrund der umfangreichen Variabilität in der Zusammensetzung, der Porenstruktur und der Möglichkeit der Beladung mit Dotieratomen der MOFs zeigt diese Arbeit das Potential zur Entwicklung oxidischer und bifunktionaler Nanokompositkatalysatoren als Ersatz für teure Metalle in der reversiblen elektrochemischen Energiespeicherung und -umwandlung, wie z. B. in Metall-Luft-Batterien und regenerativen Brennstoffzellen.

Danksagung

Wir danken dem Cluster of Excellence RESOLV (EXC1069), gegründet durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, für die finanzielle Unterstützung.

Stichwörter: Heterogene Katalysatoren · Metallnanopartikel · Nanostrukturierte Materialien · Sauerstoffreduktion · Wasseroxidation

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4087–4091
Angew. Chem. **2016**, *128*, 4155–4160

- [1] G. Chen, S. R. Bare, T. E. Mallouk, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A1092.
- [2] a) X. Liu, M. Park, M. G. Kim, S. Gupta, G. Wu, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9654; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9790; b) A. Zhao, J. Masa, W. Xia, A. Maljusch, M.-G. Willinger, G. Clavel, K. Xie, R. Schlögl, W. Schuhmann, M. Muhler, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7551.
- [3] a) M. Ledendecker, G. Clavel, M. Antonietti, M. Shalom, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 393; b) J. Masa, W. Xia, I. Sinev, A. Zhao, Z. Sun, S. Grützke, P. Weide, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8508; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8648.
- [4] a) D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 81; b) I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 102–121; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 104–124; c) Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13612.
- [5] a) H. B. Wu, B. Y. Xia, L. Yu, X.-Y. Yu, X. W. Lou, *Nat. Commun.* **2015**, DOI: 10.1038/ncomms7512; b) Y.-Z. Chen, C. Wang, Z.-Y. Wu, Y. Xiong, Q. Xu, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5010; c) S. Lim, K. Suh, Y. Kim, M. Yoon, H. Park, D. N. Dybtsev, K. Kim, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7447; d) W. Chaikittisilp, M. Hu, H. Wang, H.-S. Huang, T. Fujita, K. C.-W. Wu, L.-C. Chen, Y. Yamauchi, K. Ariga, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7259; e) B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5390.
- [6] a) H. C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673; b) N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 933; c) S. Sen, N. N. Nair, T. Yamada, H. Kitagawa, P. K. Bharadwaj, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19432; d) S. T. Meek, J. A. Greathouse, M. D. Allendorf, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 249; e) A. Corma, H. Garcia, F. X. L. I. Xamena, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4606; f) B. Chen, S. Xiang, G. Qian, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1115; g) O. K. Farha, J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1166; h) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191; i) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388.

- [7] a) W. Xia, R. Zou, L. An, D. Xia, S. Guo, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 568; b) A. Aijaz, N. Fujiwara, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6790; c) W. Chaikittisilp, N. L. Torad, C. Li, M. Imura, N. Suzuki, S. Ishihara, K. Ariga, Y. Yamauchi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4217; d) T. Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13925.
- [8] a) J. Masa, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10102; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10240; b) D. Gu, W. Li, F. Wang, H. Bongard, B. Spliethoff, W. Schmidt, C. Weidenthaler, Y. Xia, D. Zhao, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 7060; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7166; c) F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 79.
- [9] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780.
- [10] J. Tessonnier, M. Becker, W. Xia, F. Girgsdies, R. Blume, L. Yao, D. Su, M. Muhler, R. Schlögl, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1559.
- [11] E. S. Aydin, M. J. Behr, E. A. Gaulding, K. A. Mkhdyan, *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 053303.
- [12] See the supporting information for details.
- [13] a) H. Jin, J. Wang, D. Su, Z. Wei, Z. Pang, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2688; b) V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, I. V. Vergilov, *J. Phys. C* **1988**, *21*, L199.
- [14] W. Xia, J. Zhu, W. Guo, L. An, D. Xia, R. Zou, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11606.

Eingegangen am 7. Oktober 2015,
veränderte Fassung am 4. Januar 2016
Online veröffentlicht am 23. Februar 2016