

Reaktivitätsdeskriptoren für die Aktivität von molekularen MN₄-Katalysatoren zur Sauerstoffreduktion

José H. Zagal* und Marc T. M. Koper*

Aktivzentren · Molekulare MN₄-Katalysatoren ·
Reaktivitätsdeskriptoren · Sauerstoffreduktion ·
Vulkan-Korrelationen

Zwischen allgemein bekannten Reaktivitätsdeskriptoren für die Aktivität von Metallelektroden bezüglich der Sauerstoffreduktion (ORR, oxygen reduction reaction) und der Reaktivität von molekularen Katalysatoren, im Speziellen auf Elektrodenoberflächen haftenden makrocyclischen MN₄-Metallkomplexen, lassen sich eindeutige Ähnlichkeiten herstellen. Wir zeigen auf, dass ein Zusammenhang zwischen dem M^{III}/M^{II} -Redoxpotential von MN₄-Chelaten und ihren M -O₂-Bindungsenergien besteht. Insbesondere die Bindungsenergie von O₂ (und anderen O-Spezies) folgen dem M^{III} -OH/ M^{II} -Übergang von MnN₄- und FeN₄-Chelaten. Die Vulkankurve für die Sauerstoffreduktion an MN₄-Katalysatoren ähnelt der Vulkankurve von Metallkatalysatoren: Katalysatoren auf dem Abschnitt mit schwacher Bindung (vor allem CoN₄-Chelate) ergeben H₂O₂ als Hauptprodukt, wobei der Beginn der Sauerstoffreduktion pH-unabhängig auf der NHE-Skala ist (und damit pH-abhängig auf der RHE-Skala); Katalysatoren auf dem Abschnitt mit starker Bindung ergeben H₂O als Produkt und zeigen die erwartete pH-Abhängigkeit auf der NHE-Skala. Die hier behandelten Deskriptoren treffen auch auf thermisch behandelte pyrolysierte MN₄-Katalysatoren zu.

1. Einleitung

Im Angesicht der Energiekrise und der Erderwärmung gewinnt die Entwicklung Kohlenstoff-neutraler Energiequellen zunehmend an Bedeutung, sowohl in Transportmitteln als auch in stationären Leistungsquellen. H₂/O₂-Brennstoffzellen erscheinen diesbezüglich vielversprechend und werden bei der Entstehung einer „Wasserstoffwirtschaft“ ei-

ne wichtige Rolle einnehmen.^[1–4] In den meisten Brennstoffzellen ist die Sauerstoffreduktion (ORR, oxygen reduction reaction) die Kathodenreaktion. Vollständige Sauerstoffreduktion unter maximaler Energieentstehung involviert vier Elektronen zur Spaltung der O-O-Bindung.^[5–7] Leider ist die Effizienz der ORR aufgrund

ihrer erheblichen Überspannung und des damit einhergehenden Verlusts der Zellspannung eher gering.^[5–9] Die Überspannung der Sauerstoffreduktion ist darin begründet, dass die Reaktion den Transfer mehrerer Elektronen umfasst und es damit schwierig ist, die Reaktion bei reversibler Zellspannung durchzuführen.^[6–10] Dies macht den Einsatz von katalytischen Materialien nötig, die die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhen. Gegenwärtig weisen platinhaltige Elektroden die höchste Aktivität auf.^[5–13] Aufgrund der hohen Kosten und Knappheit von Platin wird schon seit Jahren an der Entwicklung von Nicht-Edelmetall-Katalysatoren (NPMCs, non-precious metal catalysts) als Alternative zu Platin geforscht.^[14–34] In die Gruppe der NPMCs fallen auch makrocyclische MN₄-Komplexe.^[20–34] MN₄ steht für die zentrale Gruppe eines größeren Moleküls, in der ein Metallatom von vier pyrolytischen Stickstoffatomen koordiniert wird. Aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit biologischen Katalysatoren wie Cytochrom c^[28,29] wird die Tauglichkeit dieser Komplexe

[*] Prof. J. H. Zagal
Laboratorio de Electrocatalisis, Departamento de Química de los Materiales, Facultad de Química y Biología, Universidad de Santiago de Chile. Casilla 40, Correo 33, Santiago (Chile)
E-Mail: jose.zagal@usach.cl
Prof. M. T. M. Koper
Leiden Institute of Chemistry, Leiden University, 2300 RA Leiden (Niederlande)
E-Mail: m.koper@chem.leidenuniv.nl

zur Sauerstoffreduktion, sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung, bereits seit Jahren untersucht. Die meisten untersuchten makrocyclischen Komplexe enthielten Übergangsmetall-Phthalocyanine (MPCs),^[20–34] Metallporphyrine (MPs) und ähnliche Moleküle, welche auf Kohlenstoff und graphitischen Materialien geträgert oder adsorbiert wurden. In jüngerer Zeit wurden mehrfach verschiedene Arten von Kohlenstoffnanoröhren als Träger verwendet.^[30–34] Obwohl einige dieser Elektroden hohe Aktivitäten aufweisen, fehlt den meisten die nötige Langzeitstabilität für den Einsatz in Brennstoffzellen. Um dieses Problem zu überwinden haben verschiedene Gruppen im Laufe der Jahre pyrolysierte Katalysatoren entwickelt, indem sie makrocyclische Komplexe oder Precursor-Mischungen aus Salzen und N-haltigen organischen Molekülen thermisch behandelten.^[14–19] Nach der Pyrolyse bleiben die MN₄- oder MN_x-Zentren erhalten oder entstehen und fungieren als aktive Zentren.^[16,17] Interessanterweise erhöht die pyrolytische Behandlung nicht nur die Stabilität, sondern auch die katalytische Aktivität.^[14–19]

Um die Entwicklung besserer MN₄-Katalysatoren voranzutreiben, ist es von äußerster Wichtigkeit, passende Reaktivitätsdeskriptoren für diese Materialien zu entwickeln. In der Literatur^[6–11] wurden vor allem Deskriptoren für Metallelektroden entwickelt, für welche empirische und theoretische Korrelationen zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffreduktion und anderen Parametern gefunden wurden. Beispiele für solche Parameter sind die Austrittsarbeit, das Vorhandensein von d-Orbitalen und die Adsorptionsenergie von Reaktionsintermediaten. Die Vulkankurve der Aktivität folgt in diesen Fällen dem Prinzip von Sabatier,^[35] welches aussagt, dass für die optimale Reaktionsgeschwindigkeit die Wechselwirkungen zwischen dem Schlüsselintermediat und Katalysator weder einen zu starken noch zu schwachen Wert annehmen dürfen. Durch das Auftragen der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Adsorptionsenergie werden Vulkankurven chemischer Reaktionen erhalten.^[7–12] Basierend auf der quantenchemisch berechneten Thermodynamik der verschiedenen Schritte des katalytischen Prozesses wurde der Sabatier-Ansatz ausgiebig durch die Gruppe von Nørskov angewendet.^[11] Dieser Ansatz zeigt die Grenzen der gerichteten Katalysatorentwicklung für mehrstufige Prozesse mit mehr als einem Intermediat auf, da die Energieniveaus solcher Zwischenstufen durch sogenannte „scaling relationships“ stark voneinander abhängig sind.^[10]

In diesem Kurzaufsatz vergleichen wir die bisher etablierten Reaktivitätsdeskriptoren für Metallelektroden mit denen für mit makrocyclischen MN₄-Metallkomplexen modifizierten Inertelektroden. Wir zeigen wichtige Ähnlichkeiten zwischen den Vulkankurven für die Sauerstoffreduktion an Metallkatalysatoren und MN₄-Komplexen auf, welche nach unserer Auffassung bisher noch nicht explizit herausgestellt wurden. Ein besseres Verständnis davon, wie die katalysierte Sauerstoffreduktion an verschiedenen Klassen von Katalysatoren ähnlichen Aktivitätstrends folgt, könnte letztlich bei der Entwicklung besserer Brennstoffzellen helfen.

2. Reaktivitätsdeskriptoren

Im Unterschied zu metallischen Elektroden gehören makrocyclische MN₄-Metallkomplexe zur Klasse molekularer Katalysatoren, wobei das Metallzentrum als Aktivzentrum fungiert. Abbildung 1 zeigt die Molekülstrukturen einiger dieser Verbindungen. Solche Komplexe können sehr schnelle Redoxprozesse des Metallzentrums oder des Liganden durchlaufen.^[21–34] Die Reaktivität der Komplexe hängt mit der Fähigkeit des Metallzentrums, Reaktionszwischenprodukte zu binden, zusammen.^[21–25] Ein ähnliches Verhalten liegt bei Metallelektroden vor.^[5,6,9–11] Im Unterschied zu Metallelektroden kann die Reaktivität der ORR allerdings sowohl durch die Wahl des Metallzentrums als auch des Liganden beeinflusst werden, in speziellen Fällen, wie z.B. biologischen Systemen, auch durch die Anwesenheit von axialen Liganden.^[28,29,33,34,36,37] Reaktivitätsdeskriptoren für

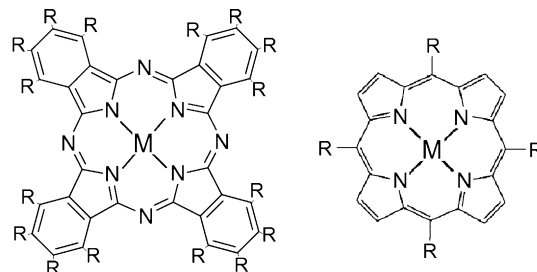


Abbildung 1. Strukturen der am häufigsten für die Sauerstoffreduktion untersuchten MN₄-Komplexe. Links: Metallphthalocyanin. Rechts: Metallporphyrin.



Jose H. Zagal ist Professor an der Faculty of Chemistry and Biology der University of Santiago de Chile. Er promovierte 1978 an der Case Western Reserve University. Seine Forschungen gelten der Entwicklung von Reaktivitätsdeskriptoren und Vulkan-Korrelationen für molekulare Nicht-Edelmetallkatalysatoren elektrochemischer Reaktionen. Er erhielt den Presidential Chair in Science 1996 und ist Fellow der International Society of Electrochemistry und der Electrochemical Society.



Marc Koper ist seit 2005 Professor für Oberflächenchemie und Katalyse an der Leiden University, Niederlande. Er promovierte 1994 an der Utrecht University über nichtlineare Dynamik und Oszillationen in der Elektrochemie. Er absolvierte ein Postdoktorat als Marie-Curie-Stipendiat an der Universität Ulm und war Fellow der Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences (KNAW) an der Eindhoven University of Technology, bevor er nach Leiden wechselte. Seine Forschungen gelten fundamentalen Aspekten der Elektrokatalyse, der theoretischen Elektrochemie und elektronischer Oberflächen.

diese Katalysatoren hängen dann (ebenso wie bei festen Metallkatalysatoren) mit allen Katalysatoreigenschaften zusammen, die die Wechselwirkungen zwischen Aktivzentrum und Intermediaten beeinflussen. Viele Autoren haben Reaktivitätsdeskriptoren für MN4-Katalysatoren vorgeschlagen.^[38–64] Einer der ersten Deskriptoren in der Literatur war das M^{III}/M^{II} -Redoxpotential des Katalysators,^[21,45,46,51] und Auftragungen der Aktivität gegen das M^{III}/M^{II} -Redoxpotential ergaben sowohl lineare Abhängigkeiten als auch Vulkankurven.^[12,20,21,49–53] Bevor wir den Nutzen dieses Reaktivitätsdeskriptors genauer beschreiben, sehen wir uns zunächst zwei alternative Deskriptoren an.

2.1. Anzahl der d-Elektronen des Metallzentrums

Einer der in der Literatur genannten Deskriptoren ist die Anzahl der d-Elektronen im zentralen Metallatom.^[19,53,54] Ein Plot der Aktivität, welche durch das experimentell gemessene Potential E bei konstantem Strom gegeben ist, gegen die Anzahl der d-Elektronen in einem MN4-Chelat ergibt einen parabolischen Zusammenhang, mit $Fe^{II}MN4$ am Scheitelpunkt der Parabel. Dies ist sowohl für Metallphthalocyanine^[21,51] als auch Metallporphyrine^[58] beobachtet worden. Die höhere Aktivität von $FeMN4$ -Komplexen wird auf die Tatsache zurückgeführt, dass Fe -Chelate partiell gefüllte d-Orbitale aufweisen. Dies ist auch für Mn - und Co -Chelate der Fall, welche nahe des Scheitelpunkts der parabolischen Kurve liegen. Diese Korrelation impliziert, dass $FeMN4$ -Komplexe nicht nur aufgrund ihrer höheren Aktivität die vielversprechendsten Katalysatoren zur Sauerstoffreduktion sind, sondern auch weil sie die 4-e-Reduktion des O_2 -Moleküls unter Spaltung der O-O-Bindung begünstigen (siehe Abschnitt 2.4).^[21,51]

2.2. Intermolekulare Donor-Akzeptor-Härte

Ein weiterer Parameter, der für die Aktivität von MN4-Komplexen bezüglich der ORR vorgeschlagen wird, ist die intermolekulare Donor-Akzeptor-Härte von $M-O_2$.^[23,25,56–59] Dies liegt im Prinzip von Pearson begründet,^[60–62] welches besagt, dass weiche Moleküle mit kleinerer HOMO-LUMO-Energielücken schneller reagieren als harte Moleküle mit größerer HOMO-LUMO-Energielücke. Das Konzept ist auf die Reaktivität von Donor-Akzeptor-Paaren ausgeweitet worden.^[56–59,64] Die Härte η_{DA} des Donor-Akzeptor-Paars wird vom Ionisationspotential IP des Donors (MN4) und der Elektronenaffinität EA des Akzeptors (O_2) beeinflusst. Es gilt $\eta_{DA} = \frac{1}{2} (IP + EA)$ oder auch $\eta = (\epsilon_{SOMO/D} - \epsilon_{SOMO/A})$, wobei $\epsilon_{SOMO/D}$ die Energie eines einzelnen besetzten Molekülorbitals der MN4-Spezies ist und $\epsilon_{SOMO/A}$ die Energie eines partiell unbesetzten Molekülorbitals des elektronenakzeptierenden O_2 -Moleküls. An dieser Stelle sollte herausgestellt werden, dass Sauerstoff ein Diradikal mit zwei ungepaarten Elektronen in einem doppelt entarteten π -Molekülorbital ist. Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten der Sauerstoffreduktion sind in Abbildung 2 gegen berechnete Härten verschiedener substituierter Co-Phthalocyanine aufgetragen.

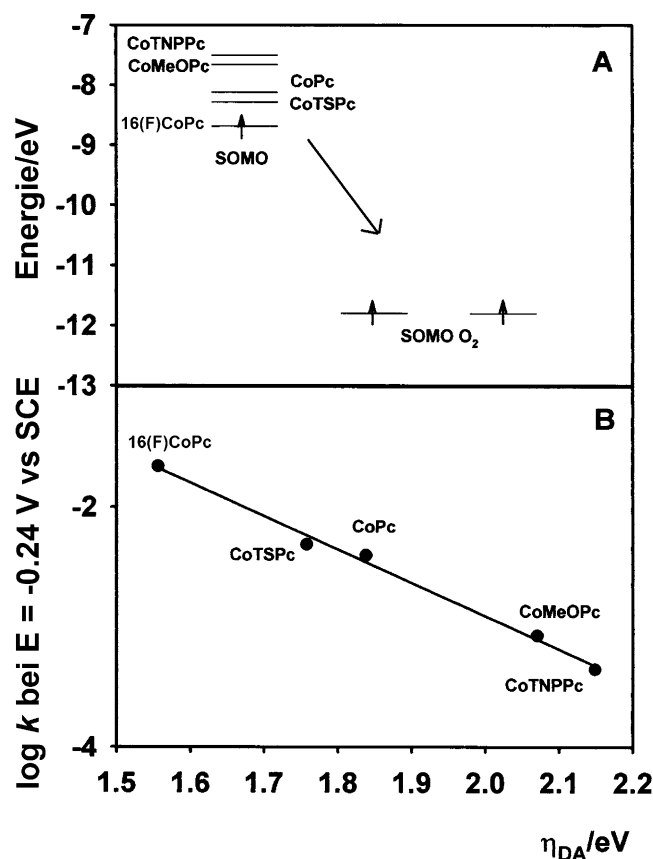


Abbildung 2. Auftragung des $\log k$ bei konstantem Potential für die Sauerstoffreduktion an verschiedenen CoN4-Katalysatoren auf der Oberfläche von gewöhnlichem pyrolytischen Graphit (OPG), gegen die intermolekulare Donor-Akzeptor-Härte (berechnet nach Lit. [56,57]). Elektrolyt: 0.1 M NaOH.

Stärkere MN4- O_2 -Wechselwirkungen werden in Fällen erwartet, in denen die Energien der Grenzorbitale des CoPc-Donors denen der Grenzorbitale von O_2 ähneln, d. h. für geringe Härten η_{DA} . Die Korrelation in Abbildung 2 ist linear, und die katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion nimmt entsprechend dem Prinzip von Pearson mit abnehmenden η_{DA} zu, wonach minimale Härte in maximaler Reaktivität resultiert. Dieser Reaktivitätsdeskriptor liefert eine eindeutig lineare Korrelation zwischen katalytischer Aktivität und η_{DA} , es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die Berechnungen die Anwesenheit von Lösungsmittel und das angewendete Potential vernachlässigen. Beide können die erhaltenen Energien der Grenzorbitale der involvierten Spezies des katalytischen Prozesses unter Reaktionsbedingungen beeinflussen.

2.3. Das Redoxpotential des Katalysators und die M- O_2 -Bindungsenergie

Das $M^{+n}/M^{+(n-1)}$ -Formalpotential des MN4-Katalysators kann Auskunft über die Reaktivität des aktiven Zentrums geben. Es liegt daher nahe, dass eine Korrelation zwischen dem M^{III}/M^{II} -Redoxpotential des Katalysators und der M- O_2 -Bindungsenergie besteht.

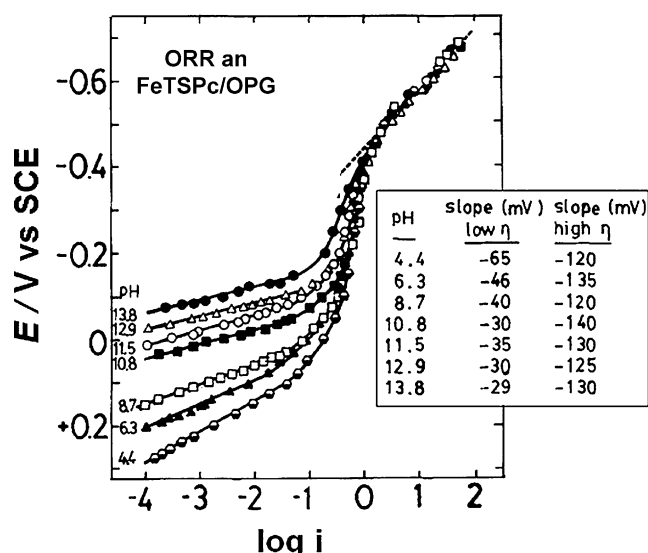
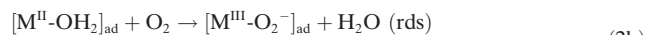


Abbildung 5. Tafel-Auftragungen für die Sauerstoffreduktion an FeTSPc, das auf pyrolytischem Graphit adsorbiert wurde, bei verschiedenen pH-Werten. Abgebildet mit Genehmigung der Electrochemical Society.^[81]

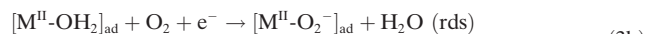
an. Diese sukzessive Zunahme der Tafelsteigung findet gleichzeitig mit einer Abnahme der pH-Abhängigkeit der Reaktion statt. Der Prozess wird pH-unabhängig, sobald die Tafelsteigung den Wert von $-0.120 \text{ V dec}^{-1}$ erreicht. Dies passiert bei großen Überspannungen unter Entstehung von geringen Mengen Peroxid, wenn Fe^{I} an der Elektrodenoberfläche dominiert. Dies suggeriert, dass Fe^{I} O_2 schwächer bindet als Fe^{II} und Peroxid, welches als Intermediat der ORR fungieren könnte, als Reaktionsprodukt in den Elektrolyten abgegeben wird. Die in der Literatur für Edelmetalle wie Pt und für FeN4-Katalysatoren vorgeschlagenen Mechanismen beinhalten die Adsorption von HOO_2^{\cdot} ^[11,42,78] nicht von Superoxid, aber diese Schemata sind im allgemeinen für saure Reaktionsbedingungen entwickelt. Wenn sie auch für Mn4-Katalysatoren in alkalischen Umgebungen zutreffen würden, wäre die Reaktionsordnung in OH^- -2 , nicht wie beobachtet -1 . Das obig vorgeschlagene Reaktionsschema erklärt hingegen die Reaktion erster Ordnung in Hydroxid durch die pH-Abhängigkeit von Schritt (1a), dem $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ -Übergang. Der Prozess ist weiter pH-abhängig bei pH-Werten unterhalb des pK_a -Wertes der katalysatorgebundenen HOO -Spezies, wobei für die Reaktion $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{OH}^-$ in Lösung gilt $\text{pK}_a = 4.88$.

In saurem Medium und für geringe Polarisierungen legt die geringe Tafelsteigung von $-0.060 \text{ V dec}^{-1}$ nahe, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine reversible 1-Elektron-1-Proton-Übertragung, gefolgt von dem chemischen Schritt (2b) ist. Bei höheren Polarisierungen ändert sich die Tafelsteigung zu 0.120 V dec^{-1} . Es liegt nahe, dass der Transfer eines einzelnen Elektrons (3b) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, da Schritt (1b) bei höheren Polarisierungen potentialunabhängig wird und vollständig auf der Seite von $[\text{M}^{\text{II}}-\text{OH}_2]$ vorliegt. Ein einfaches Reaktionsschema, das mit diesen Beobachtungen übereinstimmt, ist das folgende, welches zwei mögliche Folgeschritte enthält, die bei unterschiedlichen pH-Werten und Potentialen überwiegen können,

ten, und die allmähliche Veränderung der Tafelsteigung erklärt:



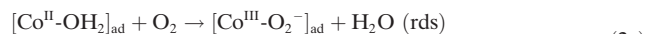
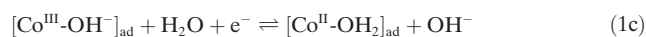
Steigung -0.060 V



Steigung -0.120 V

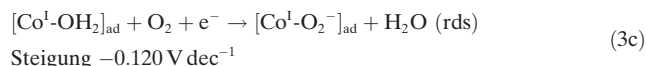
Ein ionischer Zustand wie etwa $\text{M}^{\text{III}}-\text{O}_2^-$ kann auch als seine kovalente Resonanzstruktur $\text{M}^{\text{II}}-\text{O}_2$ geschrieben werden. Auf die Bindung von Superoxid- und O_2 -Spezies an M^{II} und M^{III} weisen theoretische Studien von Anderson und Sidik hin.^[78]

Yeager et al.^[81] haben die S-förmigen Tafel-Linien in Abbildung 5 mit einem Reaktionsschema ähnlich dem der Schritte (1a) und (2a) erklärt. Bei niedrigen Polarisierungen (Potentiale nahe des $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ -Übergangs) wird die Potentialabhängigkeit des Stroms von der Potentialabhängigkeit der Oberflächenkonzentration von Fe^{II} in Schritt (1a) kontrolliert, welche im Wesentlichen zunimmt wenn das Potential negativer wird, bis schließlich alle Fe-Komplexe an der Oberfläche im reduzierten Fe^{II} -Zustand vorliegen. Dies erklärt den konstanten Plateaustrom mit $\log i \approx 0$, der durch die Fe^{II} -Oberflächenkonzentration bestimmt wird. Wie erwartet ist der Plateaustrom direkt proportional zur Konzentration des FeN4-Komplexes auf der Oberfläche.^[81] Es ist zu beachten, dass sich die Tafelsteigung für FeN4 nicht an einem spezifischen pH-Wert von $-0.040 \text{ V dec}^{-1}$ zu $-0.060 \text{ V dec}^{-1}$ ändert. Die Tafel-Aufzeichnungen in Abbildung 5 veranschaulichen dies. Stattdessen verändert sich der Wert der Tafelsteigungen graduell, im Fall von FeTSPc von -0.030 zu -0.040 (pH 13) zu $-0.060 \text{ V dec}^{-1}$ (pH 4). Unterhalb von pH 4 konnte aufgrund der Instabilität von adsorbierten Monolagen des Katalysators nicht gemessen werden. Ein ähnliches Verhalten ist für MnN4-Komplexe beobachtet worden.^[51] Andere FeN4-Katalysatoren sind jedoch im sauren Medium (pH 1) untersucht worden und es wurden Tafelsteigungen von $-0.060 \text{ V dec}^{-1}$ bei niedrigen Polarisierungen gefunden.^[47,50] Im speziellen Fall von Vitamin B_{12} ^[74,75] beginnt die Sauerstoffreduktion analog der pH-Abhängigkeit des $\text{Co}^{\text{III}}-\text{OH}/\text{Co}^{\text{II}}-\text{Paars}$ und die Tafelsteigungen ändern sich graduell von -0.060 zu 0.120 V dec^{-1} im pH-Bereich 13.0–5.9. Dies legt ein geringfügig anderes Reaktionsschema als das von MnN4- und FeN4-Komplexen (Reaktionen (1a) und (2a), Tafelsteigung $-0.040 \text{ V dec}^{-1}$) nahe, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt kein konzertierter Schritt von Elektronenübertragung und $\text{M}-\text{O}_2$ -Bindungsbildung ist, sondern ein chemischer Schritt. Es wird also das folgende Reaktionsschema für die Vitamin B_{12} -katalysierte Sauerstoffreduktion vorgeschlagen, welches den Schritten (1b) und (2b) ähnelt, aber für alkalische Medien gilt:



Steigung $-0.060 \text{ V dec}^{-1}$

Bei höheren Polarisierungen wird der Co^{I} -Zustand in Vitamin B_{12} zunehmend dominant und die Tafelsteigung ändert sich zu $-0.120 \text{ V dec}^{-1}$. Es lässt sich ein anderer geschwindigkeitsbestimmender Schritt aufstellen:



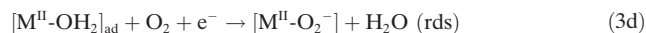
Eine Beteiligung des Co^{I} ist spekulativ und noch nicht durch theoretische Studien belegt. Die Sauerstoffadsorption könnte sich in Abhängigkeit vom $\text{p}K_{\text{a}}$ -Wert der an den Komplex bindenden OOH-Spezies im Sauren und Alkalischen unterschiedlich verhalten. Allerdings wird in einem weiten Bereich und für kleine Überspannungen eine erste Ordnung in der Protonen/Hydroxid-Konzentration beobachtet, was der pH-Abhängigkeit des $\text{M}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{M}^{\text{II}}$ -Übergangs zugeschrieben wird. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass OOH-Spezies nicht beteiligt sind. Die graduelle Änderung der Tafelsteigung der Sauerstoffreduktion an FeN4 beim Übergang vom Sauren ins Alkalische mag auf parallele, konkurrierende Mechanismen hinweisen. In beiden Fällen ist ein reversibler Eielektronentransfer im Zusammenhang mit dem $\text{M}^{\text{III}}\text{-OH}/\text{M}^{\text{II}}$ -Paar der gemeinsame Schritt bei vielen der in der Literatur vorgestellten Mechanismen.^[21–26,36,37,39–41,45–55,73,74,79] Ein positiveres Redoxpotential der Schritte (1a) und (1b) impliziert, dass die reduzierte Form des Katalysators stabiler ist und weiter, dass auch die Sauerstoffreduktion bei positiveren Potentialen einsetzt. Nach den durch Anderson und Sidik durchgeführten Berechnungen^[78] kann Sauerstoff Wasser nicht von $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-OH}_2]_{\text{ad}}$, wohl aber von $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2]_{\text{ad}}$ verdrängen, sodass Fe^{III} auch in sauren Medien durch stark adsorbierte Wassermoleküle vergiftet ist und keine Aktivität für die Sauerstoffreduktion aufweist.

Letztlich binden, wie die Abbildung 4 verdeutlicht, FeN4-Katalysatoren H_2O_2 und OH viel stärker als es CoN4-Katalysatoren tun, dies würde erklären warum diese die 4-e^- -Reduktion des Sauerstoffs katalysieren, die ja mit einer Spaltung der O-O-Bindung einhergeht.

2.5. Katalysatoren, die vorwiegende die 2-e-Sauerstoffreduktion fördern

Je nach Komplex ist die Sauerstoffreduktion an den meisten 2-e-Katalysatoren in einem weiten pH-Bereich pH-unabhängig.^[51,80,81] Die Tafelsteigung liegt nahe bei $-0.120 \text{ V dec}^{-1}$,^[51,80] sodass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der erste Elektronentransfer ist. Die Oberflächenkonzentration an Co^{II} -aktiven Spezies ist potentialunabhängig, da die Sauerstoffreduktion erst bei sehr viel negativeren Potentialen als der $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Übergang stattfindet. In Ausnahmefällen katalysieren manche Co-Komplexe, wie etwa kofaziale zweikernige^[65,68–70,72] oder dimere Co-Porphyrine,^[65] im Sauren den 4-e-Prozess. Für diese Komplexe wurden Tafelsteigungen von $-0.060 \text{ V dec}^{-1}$ berichtet. Es wird angenommen, dass die gleichzeitige Wechselwirkung des Sauerstoffs mit zwei Co-Zentren die O-O-Bindungsspaltung erleichtert. Am Metallzentrum des $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Pc}$ finden keine Redoxprozesse statt und zudem hat Ni eine geringe Affinität zu

O_2 (vgl. Abbildung 3).^[21,23] Daher läuft die Sauerstoffreduktion als 2-e-Prozess ab. Von der Tafelsteigung ausgehend ist für 2-e-Katalysatoren der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend:



An CoN4-Komplexen werden katalytische Ströme für die Sauerstoffreduktion in einem großen Potentialbereich beobachtet, der auch solche Potentiale umfasst, die jenseits des $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ -Übergangs liegen. Es scheint daher wahrscheinlich, dass auch Co^{I} katalytische Aktivität besitzt und die 4-e^- -Reduktion des Sauerstoffs fördert.^[53,81] Diese Änderung der Selektivität ist gegenläufig zum Trend an FeN4-Komplexen: Bei Potentialen, an denen Fe^{I} gebildet wird, wandelt sich der 4-e- zum 2-e-Prozess.^[51,80] Vitamin B_{12} katalysiert die 4-e-Sauerstoffreduktion bei solchen Potentialen, an denen Co^{I} vorliegt. Es kann daher definitiv davon ausgegangen werden, dass Vitamin B_{12} für diese Reaktion aktiv ist.

2.6. Aktivitätskorrelationen und Reaktivitätsdeskriptoren

Wie Abbildung 3 verdeutlicht, existiert ein linearer Zusammenhang zwischen der M-O₂-Bindungsenergie und dem Potential des $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ -Übergangs. Wahrscheinlich rührt dieser Zusammenhang daher, dass zum einen das Redoxpotential der Reaktion (1a) von der OH[−]-Bindungsenergie abhängt, und zum anderen, dass die Bindungsenergien verschiedener Oxygenate an das Metallzentrum in einer linearen Weise korrelieren (vgl. Abbildung 4).^[42–44] Die Daten in Abbildung 3 legen nahe, dass das Formalpotential des Katalysators ein guter Deskriptor für die katalytische Aktivität der Metallkomplexe ist. Dies wurde bereits in vorausgegangenen Arbeiten vorgeschlagen.^[20,21,45,48,51–54,79,82] Im obigen Reaktionsschema wird angenommen, dass nicht Sauerstoff, sondern Superoxid O_2^- an das M^{II} bindet. Es wird aber angenommen, dass eine Auftragung wie in Abbildung 3 gegen $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}_2^-$ ein ähnliches Verhalten zeigt.^[44]

In vorausgegangenen Arbeiten, in denen die katalytische Aktivität von MN4-Katalysatoren mit dem zugehörigen $\text{M}^{\text{III}}/\text{M}^{\text{II}}$ -Redoxpotential verglichen wurde, wurden sowohl Vulkan-^[21,52,48,51] als auch lineare Korrelationen^[21,40,52,53] gefunden. Für alkalische Medien zeigt die Abbildung 6 eine Auftragung, die eine große Anzahl Katalysatoren umfasst. Cr-, Mn-, Fe- und einige CoN4-Katalysatoren passen in eine lineare Korrelation (als 1 markiert), wobei die Aktivität ansteigt, wenn das $\text{M}^{\text{III}}/\text{II}$ -Formalpotential des Katalysators positivere Werte annimmt. Dies kann als die ansteigende Flanke der Vulkan-Korrelation aufgefasst werden. Eine andere Auftragung (als 2 markiert) fasst CoN4-Katalysatoren zusammen. In diesem Fall scheinen nur Co-Phthalocyanine einem linearen Zusammenhang zu folgen, der in etwa parallel zum Zusammenhang 1 ist und vom Vulkan-Verhalten abweicht. Es ist nicht bekannt, warum die Co-Phthalocyanin-Gruppe einem linearen Zusammenhang folgt, der, verglichen mit der gestrichelten Linie, die ein mögliches Vulkan-Verhalten andeutet, einen falschen Trend aufweist. Einschließlich CoTMPP sind alle Katalysatoren auf der rechten Seite der

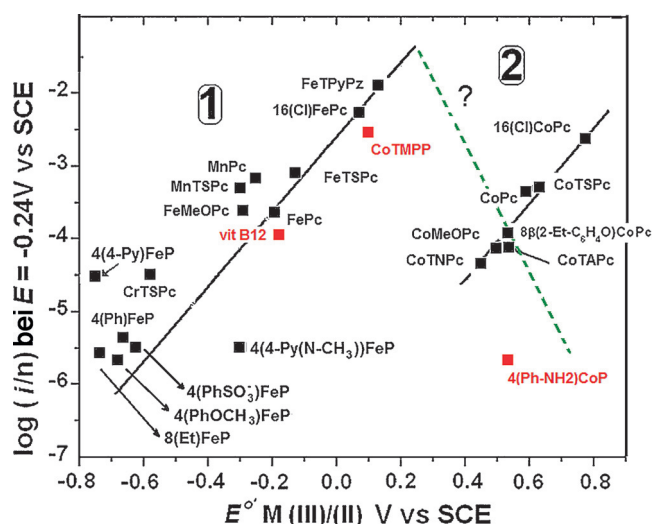


Abbildung 6. Auftragungen der katalytischen Aktivitäten verschiedener Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in alkalischem Medium als Stromdichten pro Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen (n), gemessen bei $E = -0.24$ V gegen SCE. $n = 4$ für Cr-, Mn- und Fe-Katalysatoren, $n = 2$ für Co-Katalysatoren. Werte aus Lit. [12, 21, 23, 25, 51–53, 56, 57, 74, 75]. Werte für CoTMPP nach Tanaka et al.^[82]

Abbildung 6 2-e-Katalysatoren. Dies steht im Kontrast zu den Katalysatoren auf der linken Seite, die, mit der Ausnahme von Cr-TSPc, 4-e-Katalysatoren sind.

Für saure Medien zeigt Abbildung 7 eine ähnliche Auftragung wie Abbildung 6 und legt ein eher scharfes Vulkan-Verhalten nahe. 4-e-Katalysatoren befinden sich auf der lin-

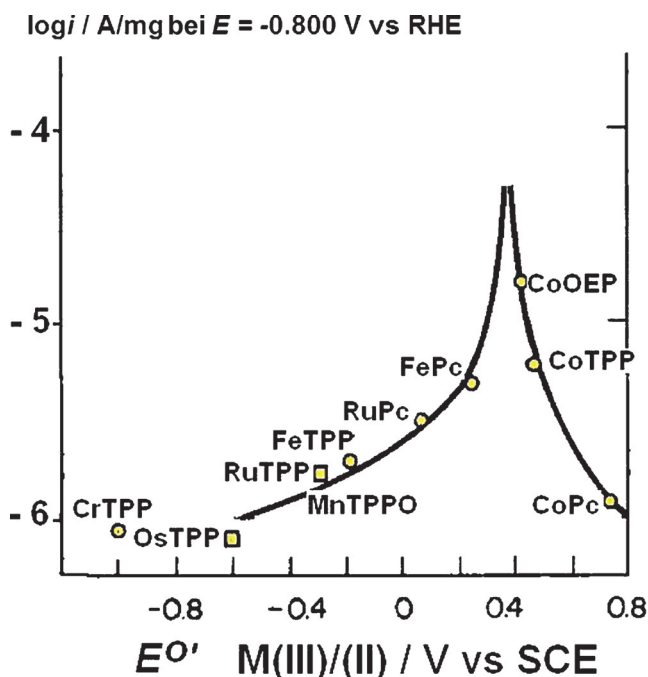


Abbildung 7. Aktivitäts-Vulkankurve für die Reduktion von O_2 in 8 M H_2SO_4 aufgetragen gegen das M^{III}/M^{II} -Potential mehrerer auf Norit BRX-Kohlenstoff aufgetragener MN4-Katalysatoren. Aktivitäten in A/mg Katalysator, übernommen von van Veen et al.^[48]

ken Seite der Vulkan-Kurve und 2-e-Reduktions-Katalysatoren, die sich auf CoN4-Katalysatoren beschränkt, erscheinen auf der rechten Seite. In diesem Fall weisen die CoN4-Katalysatoren, anders als in Abbildung 6, keine Abweichung vom Vulkan-Verhalten auf. Allerdings ist dies nicht schlüssig, da nur ein Phthalocyanin auf der rechten Seite der Vulkan-Kurve liegt.

In Abbildung 8a weist die Auftragung der Aktivität verschiedener MN4-Katalysatoren in alkalischen Medien gegen $E_b(O_2)$ ein Vulkan-Verhalten auf. Die durch DFT-Rechnungen erhaltenen Bindungsenergien zwischen O_2 und dem Metallzentrum wurden unabhängig voneinander durch zwei Gruppen berichtet.^[43,64] Es ist interessant festzuhalten, dass beide Flanken des Vulkans im Wesentlichen die 4-e-Katalysatoren (stark bindende Flanke) von den 2-e-Katalysatoren

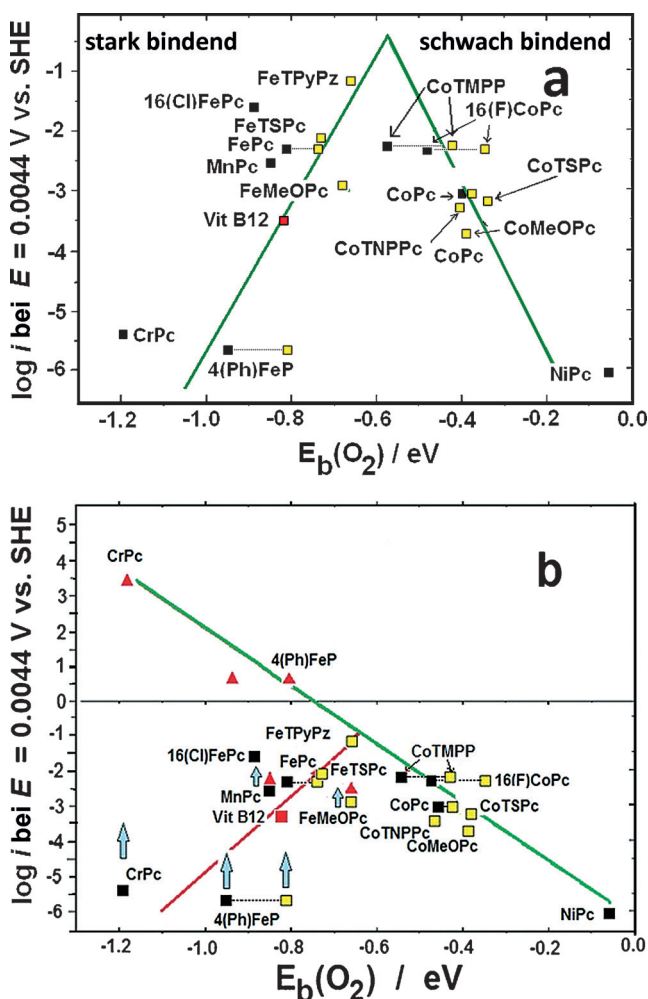


Abbildung 8. a) Aktivitäts-Vulkankurve für die Reduktion von O_2 in 0.1 M NaOH an verschiedenen auf OPG adsorbierten molekularen MN4-Katalysatoren. Kinetik-Werte aus Lit. [12, 21, 23, 25, 51–53, 56, 57, 74, 75]. $M-O_2$ -Adsorptionsenergien berechnet durch Wang et al. (schwarze Quadrate)^[43] und Zhang et al. (gelbe Quadrate).^[64] $E_b(O_2)$ von Vitamin B_{12} und CoTMPP wurden aus Abbildung 3 abgeschätzt. b) Die gleichen Daten, die schon in Abbildung 6a aufgetragen wurden. Allerdings zeigen die roten Dreiecke für CrPc, 4(Ph)FeP, FeMeOPc und MnPc die Ströme als $\log(i/\Theta)$. Letzteres ist der Strom geteilt durch den Anteil des Katalysators, der bei $E = 0.044$ V als M^{II} vorliegt.

(schwach bindende Flanke) trennt. Die einzige Ausnahme stellt CrPc dar, welches ein 2-e-Katalysator ist.^[21,51] Vitamin B₁₂ ist ein besonderer Fall der CoN4-Katalysatoren, da im Gegensatz zu anderen Co-Komplexen der Co^{III}-OH/Co^{II}-Übergang zu viel negativeren Potentialen verschoben ist.^[74,75] Hier liegt E° bei 0.0944 V, während CoPC z. B. einen E° -Wert von 0.88 V besitzt. Der Beginn der Sauerstoffreduktion an Vitamin B₁₂ liegt nahe am Co^{III/II}-Übergang und die Ströme folgen der 0.060 V/pH-Abhängigkeit dieses Übergangs. In der Literatur sind, unserem Wissen nach, keine Werte für $E_b(\text{O}_2)$ für Vitamin B₁₂ verfügbar. Dessen ungeachtet kann eine grobe Abschätzung vorgenommen werden, wenn in Abbildung 3 ein linearer Zusammenhang zugrundegelegt und von einem Co^{III/II}-Redoxpotential von 0.0944 V^[74] ausgegangen wird. Der so abgeschätzte Wert der O₂-Bindungsenergie beträgt -0.82 eV. Dies positioniert diesen Katalysator auf der stark bindenden Flanke des Vulkans der Abbildung 8a (vgl. rotes Quadrat), und dies könnte erklären, warum Vitamin B₁₂ ein 4-e⁻-Katalysator ist. Letzteres ist untypisch für einkernige CoN4-Katalysatoren.

Auf der anderen Seite ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass die M^{III}-OH/M^{II}-Formalpotentiale von CrPc, 4(Ph)FePc und MnPc negativer sind als die Potentiale, die zum Vergleich der Reaktionsraten verwendet werden. Das bedeutet für CrPc bei $E = +0.0044$ V gegen SHE, dass die meisten aktiven Zentren mit OH⁻ als CrPc^{III}-OH vergiftet sind und dass der Anteil katalytisch aktiver Cr^{II}-Zentren sehr klein sein sollte. Der Anteil an Cr^{II}Pc ist $\Theta_{\text{Cr(II)}} = \Gamma_{\text{Cr(II)}}/\Gamma_{\text{gesamt}}$ und kann unter Annahme idealen Verhaltens durch die Nernst-Gleichung für adsorbierte Spezies abgeschätzt werden (d. h. $E = E^\circ - 1/0.059 \log\{\Theta[\text{OH}^-]/(1-\Theta)\}$). Wird ein Formalpotential von $E^\circ_{\text{Cr(III)/(II)}} = -0.5556$ V gegen SHE zugrundegelegt, kann bei $E = +0.0044$ V ein $\Theta_{\text{Cr(II)}}$ -Wert von $10^{-8.49}$ berechnet werden. Ähnliche Berechnungen für 4(Ph)FeP ($E^\circ_{\text{Fe(III)/(II)}} = -0.4456$ V), FeMeOPc ($E^\circ_{\text{Fe(III)/(II)}} = -0.0506$ V) und MnPc ($E^\circ_{\text{Mn(III)/(II)}} = -0.0056$ V) ergeben folgende Werte: $\Theta_{\text{Fe(II)4(Ph)P}} = 10^{-6.35}$, $\Theta_{\text{Fe(II)MeOPc}} = 0.542$ und $\Theta_{\text{Mn(II)}} = 0.87$. Dies bestätigt, dass die sehr geringe Aktivität des CrPc auf dem, was die abfallende Region des Vulkans zu sein scheint (stark O₂-bindend), der sehr geringen Konzentration an aktiven Cr^{II}-Zentren zugewiesen werden kann und dass bei diesem Potential der größte Teil des Katalysators als katalytisch inaktives Cr^{III}Pc-OH vorliegt. Eine interessante Aufgabe besteht darin, für jeden Katalysator die Stromdichte durch den Anteil katalytisch aktiver Plätze zu teilen. Für Katalysatoren, die ein M^{III}/M^{II}-Formalpotential viel größer 0.0044 V besitzen, ist der Anteil praktisch eins. Dies gilt für FeTSPc, FeTPyPz, 16(Cl)FePc, FePc, 16(F)CoPc, CoPc, CoTSPc, CoTNPPc und CoMeOPc. Von den verbleibenden Katalysatoren bewegen sich vier (mit nach oben weisenden Pfeilen markiert) in der Vulkankurve von ihrer ursprünglichen Position aus nach oben, wenn $\log(i/\Theta)$ aufgetragen wird (vgl. die roten Dreiecke in Abbildung 8b). Die am stärksten ausgeprägten Veränderungen werden für CrPc und 4(Ph)FePc beobachtet. CrPc und 4(Ph)FePc scheinen nun in einen linearen Zusammenhang zu passen, der als Verlängerung der schwach bindenden Flanke des Vulkans erscheint, da diese Raten für solche Plätze gelten, die nicht durch OH⁻ vergiftet sind. FeMeOPc und MnPc verändern ihre Position nur wenig, da ihr

Formalpotential nahe 0.044 V liegt. Auf dem am stärksten ausgedehnten linearen Zusammenhang (Steigung nahe -0.11 eVdec⁻¹) sind, mit Ausnahme von 4(Ph)FePc und FeTPyPz, die meisten Komplexe 2-e-Katalysatoren. Die vorausgehende Diskussion beinhaltet die Annahme, dass die Reaktion erster Ordnung in der M^{II}-Oberflächenkonzentration ist.

Die Abbildung 9 zeigt die drei Pourbaix-Diagramme für auf gewöhnlichem pyrolytischen Graphit (OPG) adsorbiertes FeN4, Vitamin B₁₂ und CoN4. Diese zeigen die unterschiedlichen pH-Abhängigkeiten ihrer ORR-Aktivität im Zusammenhang mit der pH-Abhängigkeit des MN4-Redoxübergangs. Abbildung 9a zeigt deutlich, dass das Potential, an dem die 4-e-Reduktion des Sauerstoffs an FeTSPc einsetzt, sich um 0.059 V pro pH-Einheit verschiebt und der pH-Abhängigkeit des reversiblen Fe^{III}/Fe^{II}-Übergangs folgt. Wird bei negativeren Potentialen das Potentialfenster erreicht, in dem Fe^I dominiert, wird die Reaktion pH-unabhängig und das Produkt der Reaktion ist dann anstelle von Wasser Peroxid.^[81] Dies legt nahe, dass O₂⁻ schwächer durch Fe^I als durch Fe^{II} gebunden wird. Das Fehlen einer pH-Abhängigkeit dieser Reaktion und ihre Nähe zum Redoxpotential des pH-unabhängigen O₂/O₂⁻-Redoxpaars (vgl. die entsprechende grüne Line in Abbildung 9) legt sehr stark nahe, dass O₂ ohne simultanen Protonentransfer als O₂⁻ bindet. Abbildung 9b zeigt ein Diagramm für Vitamin B₁₂, das dem in Abbildung 9a ähnelt. Für höhere pH-Werte überschneidet sich der Beginn der Sauerstoffreduktion mit der pH-Abhängigkeit des Co^{III}-OH/Co^{II}-Paars, wobei diese Abhängigkeit für pH 10 und niedrigere Werte vom linearen Verhalten abweicht. Für höhere Polarisation ist die Sauerstoffreduktion pH-unabhängig und folgt dem Co^{III/II}-Übergang. Die Peroxid-Bildung durch Sauerstoffreduktion an Vitamin B₁₂ ist pH- und potentialabhängig, wobei die Ausbeute an Peroxid bei höheren Überpotentialen und saureren pH-Werten geringer ausfällt. Bei pH 4.0 und $E = -0.656$ V liegt ihr Wert bei etwa 10%.^[74,75] Abbildung 9c zeigt ein ähnliches Diagramm für CoCRPc,^[83] in dem beobachtet werden kann, dass der Beginn der 2-e-Reduktion des Sauerstoffs an CoCRPc und dessen pH-Abhängigkeit der pH-Abhängigkeit des Co^{III/II}-Redoxpotentials folgt, das im pH-Bereich zwischen 6 und 13 pH-unabhängig ist. Ähnlich wie in Abbildung 9a zeigt sich anhand der pH-Abhängigkeit, dass O₂⁻ das Schlüsselintermediat bei der Peroxid-Bildung ist.

Es gibt eine auffallende Ähnlichkeit zwischen den Beobachtungen, die an CoN4-, FeN4-, Gold- und Platin-Katalysatoren gemacht wurden. Die meisten CoN4-Katalysatoren liegen genau wie Gold auf der „schwach bindenden“ Flanke des Vulkans (hier stellt Vitamin B₁₂ eine Ausnahme dar), folgen einem 2-e⁻-Transfermechanismus^[84] und der Beginn der Sauerstoffreduktion ist auf der SHE-Skala pH-unabhängig, was gleichbedeutend mit einer geringeren Überspannung in alkalischen Medien ist.^[9,85,86] Dem gegenüber stehen FeN4 und Platin, die auf der stark bindenden Flanke des Vulkans liegen und die 4-e⁻-Reduktion katalysieren. Beide binden OH⁻ etwas zu stark und das Redoxpotential der Sauerstoffreduktion folgt dem Potential, an dem OH⁻ entfernt wird. Das Potential, an dem die Sauerstoffreduktion einsetzt, ist auf der RHE-Skala pH-unabhängig, was bedeutet, dass die ef-

effektive Überspannung keine starke pH-Abhängigkeit aufweist.

2.7. Pyrolytische MN_x-Katalysatoren

Pyrolytische MN_x-Katalysatoren können hauptsächlich auf zwei Routen erhalten werden: Entweder durch Erhitzen der MN_x-Komplexe auf Temperaturen von 1000 °C oder indem die entsprechenden M-Salze gemeinsam mit N-haltigen, organischen Verbindung ähnlichen Temperaturen ausgesetzt werden. Durch das Erhitzen tendieren MN₄-Komplexe dazu, ihre Aktivität zu erhöhen. Die hohe katalytische Aktivität pyrolytischer MN₄-Katalysatoren ist seit Jahrzehnten ein Rätsel. Wird allerdings die katalytische Aktivität pyrolytischer Katalysatoren, die in verschiedenen Arbeitsgruppen präpariert wurden,^[38,88] miteinander verglichen, ergibt sich, wie Abbildung 10 zeigt, dass die Aktivität ansteigt, wenn das M^{III/II}-Redoxsignal des Katalysators sich zu positiveren Werten verschiebt. Neuere Arbeiten liefern weiter Hinweise dafür, dass die katalytische Aktivität dieser Materialien mit dem Potential des M^{III/II}-Redoxübergangs zusammenhängt. Seitdem zum ersten Mal beobachtet wurde, dass die Pyrolyse von MN₄-Komplexen oder anderen Ausgangsmaterialien sowohl die Aktivität als auch die Stabilität des Katalysators erhöht, wurde die Struktur der aktiven Zentren zum Gegenstand vieler Studien unterschiedlicher Autoren. In der Literatur besteht kein Konsens über die Natur des aktiven Zentrums, allerdings wurden M-N-4 Zentren sowohl in Katalysatoren identifiziert, die durch Pyrolyse von MN₄-Komplexen bereitet wurden, als auch in solchen, die aus M-Salzen und N-haltigen, organischen Molekülen als Ausgangsmaterialien hergestellt wurden.^[39,59,63] Allerdings hat die Analyse Eisen-basierter FeN_x-Katalysatoren unter In-operando-Bedingungen gezeigt, dass drei Formen FeN₄-artiger aktiver Zentren existieren (vgl. Abbildung 11),^[39] die unterschiedliche FeN₄-Schaltverhalten während der Sauerstoffreduktion aufweisen (wobei Fe sich aus der N₄-Ebene heraus und wieder hinein bewegt). Diese Ergebnisse zeigen, dass ihre katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion durch die dynamische Struktur kontrolliert ist, die mit dem Fe^{III}/Fe^{II}-Redoxübergang assoziiert ist. Das steht mit den weiter oben diskutierten Ergebnissen in Einklang, die an intakten MN₄-Komplexen erhalten wurden. Wie diese Ergebnisse zeigen, könnte die höhere katalytische Aktivität pyrolytischer Fe-basierter Katalysatoren im Vergleich zu nicht-pyrolysierten makrocyclischen FeN₄-Komplexen von einer stärker elektronenziehenden Umgebung herrühren, die sich während der Pyrolyse um

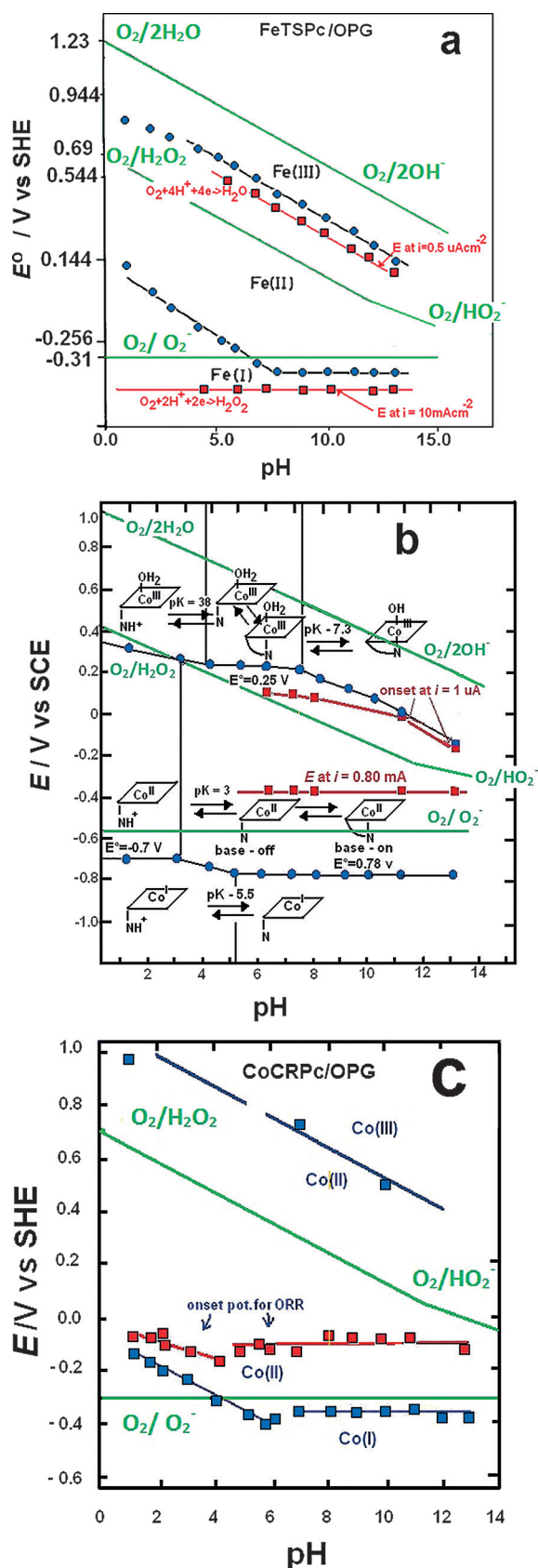


Abbildung 9. a) Pourbaix-Diagramm mit verschiedenen Oxidationsstufen des Fe-Zentrums von FeTSPc adsorbiert auf OPG bei unterschiedlichen pH-Werten (blaue Kreise) und Werte für die Sauerstoffreduktion an FeTSPc/OPG auf einer rotierenden Scheibenelektrode (rote Quadrate). Werte übernommen von Yeager et al.^[81] Grüne Linien veranschaulichen die pH-Abhängigkeit verschiedener O₂-Redox-Paare. b) Ähnliche Darstellung wie in (a) für Vitamin B₁₂. Rote Quadrate zeigen Daten für die Sauerstoffreduktion. Redox-Werte für Co in blauen Quadraten nach Paez et al.^[74,75] Grüne Linien veranschaulichen die pH-Abhängigkeit verschiedener O₂-Redoxpaare. c) Ähnliche Darstellung wie in (a) für CoCRPc. Rote Quadrate zeigen Daten für die Sauerstoffreduktion. Redox-Werte in blauen Quadraten nach Lever et al.^[83] In beiden Abbildungen veranschaulichen grüne Linien die pH-Abhängigkeit verschiedener O₂-Redoxpaare.

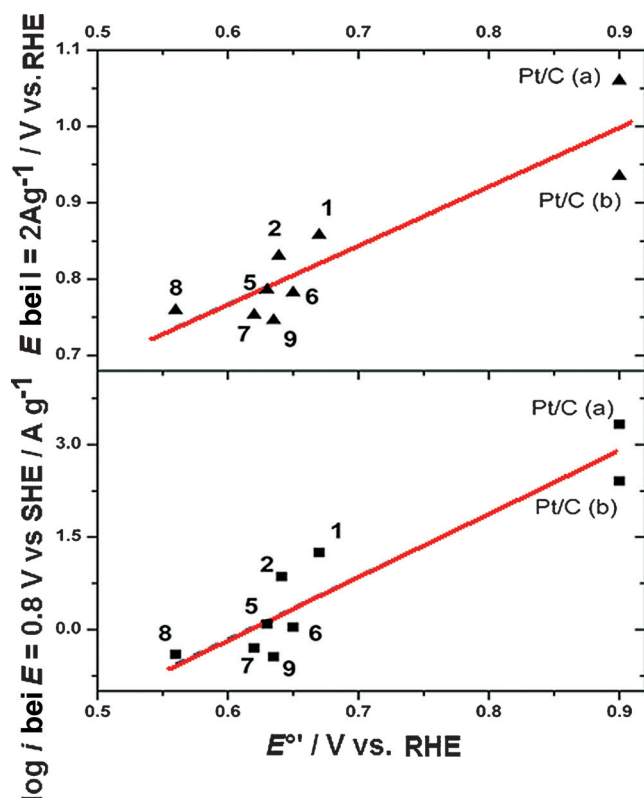


Abbildung 10. Aktivitätskorrelationen als E bei konstantem $\log i$ und als $\log i$ bei konstantem E , jeweils aufgetragen gegen das Redoxpotential der pyrolysierten MN_x/C -Katalysatoren. Die Aktivität von Pt/C ist ebenfalls zu sehen, wobei das Redoxpotential von PtO verwendet wird. Übernommen von Lit. [38]. Die Zahlen in der Abbildung entsprechen den unterschiedlichen pyrolysierten Katalysatoren in Lit. [88].

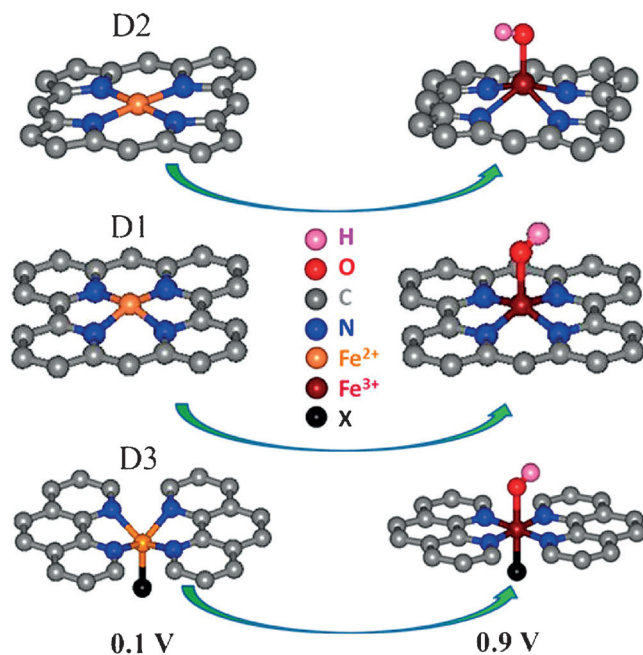


Abbildung 11. Drei verschiedene $Fe^{\text{II}}N_4$ - und $Fe^{\text{III}}N_4$ -Strukturen pyrolysierter Katalysatoren nach Lit. [39].

das FeN_4 -Strukturelement bildet und den $Fe^{\text{III/II}}$ -Übergang zu höheren Potentialen verschiebt.

2.8. Vergleich verschiedener Reaktivitätsdeskriptoren

Alle Reaktivitätsdeskriptoren, die in der Literatur vorgeschlagen wurden, sind in gewisser Weise miteinander verwandt und hängen mit der Bindungsenergie $E_b(O_2)$ des Sauerstoffs an das Metallzentrum zusammen. Letzteres ist sowohl in der heterogenen Katalyse als auch in der Elektrokatalyse ein klassischer Reaktivitätsindex. Die Anzahl der d-Elektronen des MN_4 -Komplexes vermittelt ein generelles Bild über mögliche Reaktivitäten, da die meisten aktiven Komplexe jene sind, die wie Fe, Mn und Co teilweise gefüllte d-Orbitale besitzen. Auch die intermolekulare Donor-Akzeptor-Härte stimmt mit den Reaktivitätstrends für die Sauerstoffreduktion überein. Allerdings birgt das formale $M^{+n}/M^{+(n-1)}$ -Potential des Katalysators, das mit $E_b(O_2)$ zusammenhängt, den Vorteil, dass es sich dabei um einen experimentellen Wert handelt, der die Energien der unterschiedlichen Redoxzustände abbildet und unter denselben experimentellen Bedingungen gemessen werden kann, unter denen auch die Sauerstoffreduktion durchgeführt wird. Bei den Katalysatoren mit der größten katalytischen Aktivität, d.h. jene die Eisen enthalten, liegt der Beginn der Sauerstoffreduktion sehr nahe beim Potential, an dem der $Fe^{\text{III/II}}$ -Übergang stattfindet. Dieser Prozess ist mit dem Entfernen der auf Fe^{III} adsorbierten OH-Ionen verbunden. Der katalytische Prozess setzt bei solchen Potentialen ein, bei denen die Oberflächenkonzentration der Fe^{II} -aktiven Zentren potentiell abhängig wird. Erst kürzlich wurde gezeigt, dass dies auch für pyrolytische Materialien der Fall ist. Die Strategie ist klar: FeN_4 -Katalysatoren müssen präpariert werden, deren Redoxpotential bei positiveren Werten liegt und sich im Idealfall so nah wie möglich am thermodynamischen Potential des O_2/H_2O -Redoxpaars befindet.

3. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatz haben wir einige geeignete kinetische Daten zur Sauerstoffreduktion an molekularen MN_4 -Katalysatoren zusammengetragen, um anhand derer geeignete Deskriptoren für Reaktivitätstrends zu entwickeln und um letztere mit denen zu vergleichen, die an metallischen Elektrokatalysatoren beobachtet wurden. Unsere Schlussfolgerungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- 1) Die Bindungsenergie des O_2 (und anderer O-Spezies) folgt dem $M^{\text{III}}\text{-OH}/M^{\text{II}}$ -Redoxpotential. Daher kann dieses Redoxpotential als Deskriptor verwendet werden. Für $M = \text{Mn}, \text{Fe}$ und für einige CoN_4 -Katalysatoren ist M^{II} der aktive Zustand des Katalysators.
- 2) Für die 4-Elektronen-Sauerstoffreduktion an FeN_4 -, MnN_4 - und Vitamin B_{12} -Chelatkomplexen folgt das Potential, an dem die Sauerstoffreduktion einsetzt, der pH-Abhängigkeit des III/II-Redoxübergangs. FeN_4 , MnN_4 und Vitamin B_{12} ähneln in gewisser Weise dem Platin: mittlere Sauerstoffbindungsenergien, der 4-Elektronen-

Übertrag, die Desorption des OH^- , die dem Beginn der Sauerstoffreduktion vorausgehen muss, und die pH-Unabhängigkeit auf der RHE-Skala.

- 3) Der Beginn der 2-Elektronen-Sauerstoffreduktion folgt an den meisten CoN4-Katalysatoren der pH-Abhängigkeit des II/I-Redoxübergangs (pH-unabhängig im Bereich zwischen 4 und 13). CoN4 ist in gewisser Weise dem Gold ähnlich: nur schwach O_2 -bindend, 2-Elektronen-Transfer und die pH-Unabhängigkeit auf der SHE-Skala. Das II/I-Redoxpotential scheint ein passender Reaktivitätsdeskriptor zu sein.^[53]
- 4) Der Vulkan der Sauerstoffreduktion an MN4 hat Ähnlichkeiten mit dem für Metalle: Katalysatoren auf der schwächer bindenden Flanke katalysieren vorwiegend die Bildung von H_2O_2 und sind auf der SHE-Skala unabhängig vom pH-Wert. Auf der stärker bindenden Flanke liegen Katalysatoren, die die Bildung von Wasser fördern und die erwartete pH-Abhängigkeit auf der SHE-Skala aufweisen. Sehr stark bindendes CrPc hat eine geringe Reaktivität, aber fördert die H_2O_2 -Bildung, was im Kontrast zu metallischen Katalysatoren steht. Die geringe Aktivität des CrPc ist primär darauf zurück zu führen, dass der größte Teil des adsorbierten Katalysators durch stark adsorbiertes OH^- bei $E = +0.044$ V vergiftet ist. Ähnliche Argumente gelten auch für 4(Ph)FeP.
- 5) In Anlehnung an die beiden vorausgegangenen Punkte scheint der M^{I} -Zustand der MN4-Katalysatoren im Fall des FeN4 H_2O_2 zu produzieren. Die einfachste Erklärung dafür wäre, dass dieser Zustand O_2 nur schwach bindet und daher nicht fähig ist, die O-O-Bindung an FeN4 zu spalten. Allerdings zeigen DFT-Rechnungen verschiedener Metalloxide, dass niedrigere Oxidationszustände Sauerstoff stärker binden und dass das reine Metall Sauerstoff am stärksten bindet.^[89] Der Einfluss des Oxidationszustandes des Metalls in MN4-Katalysatoren auf die Metall-(Di)Sauerstoff-Bindung und die daraus resultierende Reaktivität bleibt daher nur unvollständig verstanden und könnte von tiefergreifenden theoretischen Studien profitieren.
- 6) Letztlich, und bedeutsam, finden Reaktivitätsdeskriptoren auch auf hitzebehandelte FeN4-Materialien Anwendung, die dieselbe pH-Abhängigkeit des III/II-Übergangs und des Beginns der Sauerstoffreduktion aufweisen.^[37,39,59] Allerdings können pyrolytische Materialien in dem Sinne heterogen sein, dass mehr als eine Art von aktiven Zentren durch die Pyrolyse entstehen können.^[63] Hitzebehandlung von MN4-Komplexen wie etwa 4(Ph)FeP mit geringer Aktivität hat einen dramatischen Einfluss auf den $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ -Übergang und verschiebt diesen in positive Richtung, was mit einer Erhöhung der Aktivität einhergeht.^[37,39,59,63] Im Wesentlichen bewegen sich diese Materialien auf der stark bindenden Flanke der Vulkan-Auftragung in Abbildung 6 nach der Hitzebehandlung weiter nach oben in Richtung schwächerer O_2 -Adsorption. Letzteres ist durch einen Anstieg in der Basizität der N4-Umgebung bedingt.^[39,59] Hypothetisch ist es möglich, katalytische MN4-Materialien zu erhalten, die sich auf dem Gipfel des Vulkans befinden, die eine optimale katalytische Aktivität für die Sauerstoffreduktion besitzen und

auf denen Sauerstoff nur mittelmäßig adsorbiert. Die geringere Aktivität intakter FeN4-Komplexe ist dann der Tatsache zuzuschreiben, dass sie O_2 zu stark binden.

Anhang

Nomenklatur der beschriebenen Katalysatoren:

CrPc	Chrom-Phthalocyanin
CrTSPc	Chrom-Tetrasulfophthalocyanin
MnPc	Mangan-Phthalocyanin
FeMeOPc	Eisen-Octamethoxyphthalocyanin
FePc	Eisen-Phthalocyanin
FeTSPc	Eisen-Tetrasulfophthalocyanin
16(Cl)FePc	Eisen-Hexadecachlorophthalocyanin
FeTMPP	Eisen-Tetramethoxyphenylporphyrin
4(Ph)FeP	Eisen-Tetraphenylporphyrin
2(PhSO ₃ ⁻)FeP	Eisen-Tetrasulfophenylporphyrin
4(PhOCH ₃)FeP	Eisen-Tetramethoxyphenylporphyrin
8(Et)FeP	Eisen-Octaethylporphyrin
4(4-Py)FeP	Eisen-Tetrapyridinoporphyrin
FeTPyPz	Eisen-Tetrapyridinoporphyrazin
CoPc	Cobalt-Phthalocyanin
CoTSPc	Cobalt-Tetrasulfophthalocyanin
CoTAPc	Cobalt-Tetraaminophthalocyanin
CoMeOPc	Cobalt-Octamethoxyphthalocyanin
CoTNPPc	Cobalt-Tetraneopenthoxyphthalocyanin
16(F)CoPc	Cobalt-Hexadecafluorophthalocyanin
8β(2Et-C ₆ H ₄ O)CoPc	Cobalt-(2-Ethylhexyloxy)phthalocyanin
CoCRPc	Cobalt-crowned-Phthalocyanin
CoTMPP	Cobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin
4(Ph-2NH ₂)CoP	Cobalt-2-Aminotetraphenylporphyrin
NiPc	Nickel-Phthalocyanin
Vitamin B ₁₂	Cobalamin, Aquocobalamin

Danksagung

J.H.Z. dankt dem Millennium Project RC120001, Fondecyt 1140199 und Dicyt-USACH für die finanzielle Unterstützung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 14510–14521
Angew. Chem. **2016**, 128, 14726–14738

- [1] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 15729–15735.
- [2] J. O. M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy* **1999**, 24, 1–15.
- [3] J. O. M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy* **2002**, 27, 731–740.
- [4] J. O. M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, 33, 2129–2131.
- [5] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 9–35.
- [6] J. A. Appleby, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, 357, 117–179.
- [7] S. Gottesfeld, *Fuel Cell Catalysis. A Surface Science Approach* (Hrsg.: M. T. M. Koper), Wiley, Hoboken, **2009**, S. 1–30.
- [8] C. Song, J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalysts Layers. Fundamentals and Applications* (Hrsg.: J. Zhang), Springer, Berlin, **2008**, S. 89–134.
- [9] M. T. M. Koper, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 2710–2723.
- [10] M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 660, 254–260.

- [11] J. K. Norksov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- [12] A. J. Appleby, J. H. Zagal, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1811–1832.
- [13] R. C. Steele, A. Heinzl, *Nature* **2001**, *414*, 345–352.
- [14] L. Elbaz, G. Wu, P. Zelenay, *Electrocatalysis in Fuel Cells* (Hrsg.: M. Shao), Springer, Berlin, **2013**, S. 213–246.
- [15] D. Higgins, Z. Chen, *Electrocatalysis in Fuel Cells* (Hrsg.: M. Shao), Springer, Berlin, **2013**, S. 247–269.
- [16] J. P. Dodelet, *Electrocatalysis in Fuel Cells* (Hrsg.: M. Shao), Springer, Berlin, **2013**, S. 271–338.
- [17] H. Chung, G. Wu, D. Higgins, P. Zamani, Z. Chen, P. Zelenay, *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes, Bd. 1 Energy* (Hrsg.: J. H. Zagal, F. Bedioui), Springer, Berlin, **2016**, S. 41–68.
- [18] A. H. A. Monteverde-Videla, L. Osmieri, S. Specchia, *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes, Bd. 1 Energy* (Hrsg.: J. H. Zagal, F. Bedioui), Springer, Berlin, **2016**, S. 69–101.
- [19] A. Zitolo, V. Goellner, V. Armel, M.-T. Sougrati, T. Mineva, L. Stievano, E. Fonda, F. Jaouen, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 937–942.
- [20] F. Van den Brink, E. Barendrecht, W. Visscher, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* **1980**, *99*, 253–262.
- [21] J. H. Zagal, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *119*, 89–136.
- [22] P. Vasudevan, Santosh, N. Mann, S. Tyagi, *Transition Met. Chem.* **1990**, *15*, 81–90.
- [23] J. H. Zagal, S. Griveau, J. Silva, T. Nyokong, F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2755–2791.
- [24] Z. P. Li, B. H. Liu, *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40*, 475–483.
- [25] J. Masa, K. Ozoemena, W. Schuhmann, J. H. Zagal, *Electrocatalysis in Fuel Cells* (Hrsg.: M. Shao), Springer, Berlin, **2013**, S. 157–212.
- [26] Y. Liu, X. Yue, K. Li, J. Qiao, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *315*, 153–177.
- [27] K. Liu, Y. Lei, R. Chen, G. Wang, *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes, Bd. 1 Energy* (Hrsg.: J. H. Zagal, F. Bedioui), Springer, Berlin, **2016**, S. 1–49.
- [28] R. Boulatov, *N4 Macrocyclic Metal Complexes* (Hrsg.: J. H. Zagal, F. Bedioui, J. P. Dodelet), Springer, Berlin, **2006**, S. 1–60.
- [29] R. Boulatov, *Fuel Cell Catalysis. A Surface Science Approach* (Hrsg.: M. T. M. Koper), Wiley, Hoboken, **2009**, S. 637–694.
- [30] J. H. Zagal, S. Griveau, M. Santander-Nelli, S. Gutierrez-Granados, F. Bedioui, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *16*, 713–740.
- [31] I. Kruusenberg, L. Matisen, K. Tammeveski, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 1057–1066.
- [32] I. Kruusenberg, L. Matisen, K. Tammeveski, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, *13*, 621–627.
- [33] R. Cao, R. Thapa, H. Kim, X. Xu, M. G. Kim, Q. Li, N. Park, M. Liu, J. Cho, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2076.
- [34] Y. Peng, Z. Li, D. Xia, L. Zheng, Y. Liao, K. Li, X. Zuo, *J. Power Sources* **2015**, *291*, 20–28.
- [35] P. Sabatier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1984–2001.
- [36] I. Ponce, J. F. Silva, R. Oñate, M. Caroli-Rezende, M. Paez, J. Pavez, J. H. Zagal, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 1182–1185.
- [37] I. Ponce, J. F. Silva, R. Oñate, M. Caroli-Rezende, M. A. Paez, J. Pavez, J. H. Zagal, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15329–15341.
- [38] J. H. Zagal, I. Ponce, D. Baez, R. Venegas, J. Pavez, M. Paez, M. Gulppi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2012**, *15*, B90–B92.
- [39] Q. Jia, N. Ramaswamy, H. Hafiz, U. Tylus, K. Strickland, G. Wu, B. Barbiellini, A. Bansil, E. F. Holby, P. Zelenay, S. Mukerjee, *ACS Nano* **2015**, *9*, 12496–12505.
- [40] J. Masa, K. Ozoemena, W. Schuhmann, J. H. Zagal, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2012**, *16*, 761–784.
- [41] Q. He, T. Mugadza, G. Hwang, T. Nyokong, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 7045–7064.
- [42] F. Calle-Vallejo, J. I. Martinez, J. M. Garcia-Lastra, E. Abad, M. T. M. Koper, *Surf. Sci.* **2013**, *607*, 47–53.
- [43] K. Liu, Y. Lei, G. Wang, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 204–306.
- [44] H. He, Y. Lei, C. Xiao, D. Chu, R. Chen, G. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 16038–16046.
- [45] J. P. Randin, *Electrochim. Acta* **1974**, *19*, 83–85.
- [46] F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* **1977**, *7*, 239–245.
- [47] J. A. R. van Veen, C. Visser, *Electrochim. Acta* **1979**, *24*, 921–926.
- [48] J. A. R. van Veen, J. F. van Baar, C. J. Kroese, J. G. F. Coolegem, N. de Wit, H. A. Colijn, *Ber. Bunsen-Ges.* **1981**, *85*, 693–700.
- [49] A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *221*, 95–104.
- [50] A. van der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *214*, 523–533.
- [51] J. Zagal, M. Páez, A. A. Tanaka, J. R. dos Santos, C. Linkous, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *339*, 13–30.
- [52] J. H. Zagal, M. Gulppi, M. Isaacs, G. Cárdenas-Jirón, M. J. Aguirre, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1349–1357.
- [53] J. H. Zagal, F. J. Recio, C. A. Gutierrez, C. Zúñiga, M. A. Páez, *Electrochem. Commun.* **2014**, *41*, 24–26.
- [54] M. Ohtsuka, F. Kitamura, *Electrochem.* **2015**, *83*, 376–380.
- [55] A. Bhagi-Damodaran, I. D. Petrik, N. M. Marshall, H. Robinson, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11882–11885.
- [56] J. H. Zagal, G. I. Cárdenas-Jirón, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *489*, 96–100.
- [57] G. I. Cárdenas-Jirón, J. H. Zagal, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *497*, 55–60.
- [58] J. Masa, W. Schuhmann, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 9644–9654.
- [59] N. Ramaswamy, U. Tylus, Q. Jia, S. Mukerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15443–15449.
- [60] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [61] R. G. Pearson, *Chemical Hardness*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [62] R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 250–255.
- [63] U. Tylus, Q. Jia, K. Strickland, N. Ramaswamy, A. Serov, P. Atanassov, A. S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8999–9008.
- [64] Z. Shi, J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7084–7090.
- [65] C. Shi, B. Steiger, M. Yuasa, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4294–4295.
- [66] C. Shi, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5078–5083.
- [67] B. Steiger, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4138–4140.
- [68] C. Shi, F. C. Anson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7928–7931.
- [69] C. J. Chang, Y. Q. Deng, C. N. Shi, C. K. Chang, F. C. Anson, D. G. Nocera, *Chem. Commun.* **2000**, 1355–1356.
- [70] J. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6027–6036.
- [71] C. K. Chang, H. Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2725–2726.
- [72] J. P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 117–122.
- [73] K. M. Kadish, L. Frémond, J. Shen, P. Chen, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. El Ojaimi, C. P. Gros, J.-M. Barbe, R. Guillard, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2571–2582.
- [74] J. Zagal, M. Páez, C. Páez, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *237*, 145–148.
- [75] J. H. Zagal, M. J. Aguirre, M. A. Páez, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *437*, 45–52.
- [76] S. Sun, N. Jiang, D. Xia, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9511–9517.
- [77] S. Fletcher, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 537–539.
- [78] A. B. Anderson, R. A. Sidik, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5031–5035.
- [79] E. H. Yu, S. Cheng, E. B. E. Logan, K. Scott, *J. Appl. Electrochem.* **2009**, *39*, 705–711.
- [80] F. van den Brink, W. Visscher, E. Barendrecht, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *157*, 283–304.

- [81] J. Zagal, P. Bindra, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 1506–1517.
- [82] A. Tanaka, S. L. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, E. B. Yeager, D. Scherson, *Electrochem. Soc. Proc. Ser.* **1992**, *92-11*, 555–572.
- [83] N. Kobayashi, P. Janda, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5172–5177.
- [84] H. A. Hansen, V. Viswanathan, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 6706–6709.
- [85] D. Mei, Z. D. He, Y. L. Zheng, D. C. Jiang, Y. X. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13762.
- [86] P. Rodríguez, M. T. M. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13583.
- [87] M. F. Li, L. W. Liao, D. F. Yuan, D. Mei, Y.-X. Chen, *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 780.
- [88] F. Jaouen, J. Herranz, N. Lefevre, J. P. Dodelet, U. I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Garsuch, J. R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, E. A. Ustinov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1623–1639.
- [89] F. Calle-Vallejo, N. G. Inoglu, H.-Y. Su, J. I. Martínez, I. C. Man, M. T. M. Koper, J. R. Kitchin, J. Rossmeisl, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1245–1249.

Eingegangen am 3. Mai 2016

Online veröffentlicht am 26. September 2016