

Sauerstoffentwicklungsreaktion an Kohlenstoffkanten: Aktivitätsentwicklung und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, untersucht anhand polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe

Yangming Lin, Qing Lu, Feihong Song, Linhui Yu, Anna K. Mechler, Robert Schlögl und Saskia Heumann*

Abstract: Die reichlich vorhandenen oberflächenchemischen Informationen und Kantenstrukturen von Kohlenstoffmaterialien haben ein enormes Interesse auf dem Gebiet der Katalyse geweckt. Für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) wurden die Kanteneffekte von Kohlenstoffmaterialien aufgrund verschiedener nebeneinander existierender Kantenkonfigurationen selten im Detail untersucht. Zudem besteht eine Kontroverse zwischen Kohlenstoffkorrosion und Kohlenstoffkatalyse, zwischen Kohlenstoffkorrosion und Kohlenstoffkatalyse selten im Detail untersucht. Hier werden die genauen Rollen der gemeinsamen Kohlenstoff-Aktivkanten in der OER unter Verwendung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) mit spezifischen Konfigurationen (Zickzack und Sessel) als Modelltestmoleküle mit dem Fokus auf Struktur-Eigenschafts-Beziehungen untersucht. Zickzackkonfigurationen von PAKs wurden so bestimmt, dass sie eine hohe Aktivität für die OER und zugleich eine gute Stabilität bei einer angemessenen Spannung aufweisen. Es wurde mit einem TOF-Wert von 0.276 s^{-1} in 0.1 M KOH gearbeitet. Die katalytische Aktivität von Kohlenstoffkantenstellen konnte durch die Erweiterung ihrer π -Konjugationsstruktur auf molekularer Ebene weiter effektiv reguliert werden.

Die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) hat wegen ihrer Bedeutung für die Wasserstoffgewinnung durch elektrochemische Wasserspaltung großes Interesse gefunden.^[1] Im Unterschied zu den gängigen Metallkatalysatoren können Kohlenstoffkatalysatoren kostengünstig hergestellt werden und sind nachhaltiger. Es wurde gezeigt, dass metallfreie Elek-

trokatalysatoren auf Kohlenstoffbasis überzeugende Alternativen für die Verbesserung der Aktivität und Lebensdauer bei der OER sind.^[2] Wegen der äußerst komplexen Oberflächenstruktur (z.B. Koexistenz verschiedener Arten von fremden Gruppen und Kantenarten) von Kohlenstoffkatalysatoren sind bisher noch einige wichtige Fragen bezüglich des OER-Mechanismus offen.^[3] So ist ein perfektes graphitisches Kohlenstoffmaterial für die OER wenig wettbewerbsfähig, das Vorhandensein von Dotierstoffen oder aktiven Kantenstellen (heteroatomfrei) kann jedoch zu einer vielversprechenden Reaktivität führen, da sie die elektronischen Strukturen des Kohlenstoffnetzes verändern können.^[4] Unter ihnen sind Zickzack- und Sesselkonfigurationen die üblichsten strukturellen Kantengeometrien, die im Vergleich mit der Basisebene graphitischer Strukturen einzigartige elektronische Eigenschaften aufweisen und daher in der Katalyse ein besonderes chemisches Verhalten zeigen.^[5] Die detaillierten Funktionen dieser beiden kohlenstoffaktiven Kantenkonfigurationen für den Aktivierungsprozess von Wassermolekülen wurden jedoch bisher nur selten untersucht. Daher ist es entscheidend, die Rolle von Kantenkonfigurationen bei der OER mithilfe einer effektiven Methode aufzuklären, um die katalytische Natur von sowohl metall- als auch heteroatomfreien Kohlenstoffmaterialien (ohne Stickstoff- oder Sauerstoffspezies) besser zu verstehen.

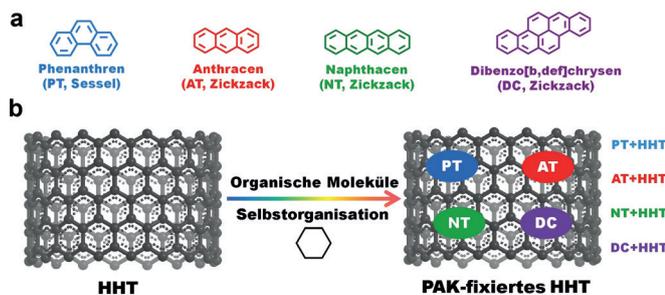
Gemäß einer weitverbreiteten Auffassung ist es sehr schwierig, die spezifischen Strukturen und Rollen der Kohlenstoffkantenstellen experimentell zu identifizieren, da eine Vielzahl von Kantenarten in Kohlenstoffmaterialien nebeneinander vorliegt. Demgegenüber sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) spezielle Verbindungen, die aus konjugierten aromatischen Ringen bestehen und weder Heteroatome enthalten noch Substituenten tragen.^[6] Spezifische Kantenkonfigurationen der PAKs können synthetisiert werden (Schema 1 a). Darüber hinaus weisen PAKs ähnliche Kohlenstoff-Netzwerkstrukturen, Oberflächeneigenschaften sowie ein justierbares, elektronisch konjugiertes π -System durch Erweiterung der Benzoleinheiten auf. Sie können direkt als Modelltestmoleküle eingesetzt werden, um die Sessel- und Zickzackkantenstrukturen von Kohlenstoffkatalysatoren nachzubilden und spezifische Aktivierungsprozesse für die Katalyse zu untersuchen,^[7] jedoch behindern die geringe elektrische Leitfähigkeit und die schlechte Elektronenübertragungseigenschaft von PAKs ihre alleinige Anwendung in elektrochemischen Reaktionen. Kürzlich wurde ein Ansatz über starke π - π -Wechselwirkungen zwischen Nanokohlenstoffträgermaterialien und Testmolekülen vorge-

[*] Dr. Y. M. Lin, Dr. Q. Lu, F. Song, Dr. L. Yu, Dr. A. K. Mechler, Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. S. Heumann
Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34–36, Mülheim an der Ruhr, 45470 (Deutschland)
E-Mail: saskia.heumann@cec.mpg.de

Prof. Dr. R. Schlögl
Department für Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, Berlin, 14195 (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) einer Autorin sind unter:
<https://doi.org/10.1002/ange.201902884> zu finden.

© 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial License, die eine Nutzung, Verbreitung und Vervielfältigung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird.



Schemata 1. a) Kantenstrukturen von vier Arten von PAKs mit spezifischen Konfigurationen. b) Der schematische Prozess von PAK-fixiertem HHT über eine Selbstorganisationsmethode.

schlagen.^[8] Die erhaltenen Katalysatoren zeigen vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten in der OER.

Hier haben wir zwei typische Kohlenstoffmaterialien als Träger verwendet: HHT, eine handelsübliche, bei 3000 °C hochtemperaturbehandelte Kohlenstoff-Nanofaser mit gut graphitisierter Struktur, extrem niedrigem Defektverhältnis ($I_D/I_G = 0.34$), hoher Leitfähigkeit (15 Scm^{-1}) und einer Oberfläche von $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (siehe Abbildung S2 der Hintergrundinformationen)^[5] und OLC, ein zwiebelartiger Kohlenstoff-Nanodiamant, der bei 1500 °C getempert wurde und eine große Oberfläche ($460 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) aufweist (siehe Abbildung S3).^[9] Um die Verbundwerkstoffe zu konstruieren, wurden hochdisperse PAK-Modellmoleküle mit gewünschter Zickzack- (Anthracen (AT), Naphthacen (NT), Dibenzo[*b,def*]chrysen (DC)) oder Sesselkonfiguration (Phenanthren, PT) über ein Selbstorganisationsverfahren auf die Trägermaterialien aufgebracht (siehe Schemata 1b und S1). Als Referenz wurde T-HHT nach dem gleichen Verfahren ohne die Einführung eines Modellmoleküls erhalten. Die erhaltenen mono-trägerfixierten Kohlenstoffmaterialien weisen eine ausreichende Konzentration der gewünschten Kantenkonfigurationen auf und ermöglichen somit eine experimentelle Untersuchung der intrinsischen Aktivitäten der unterschiedlichen Kohlenstoffkantenkonfigurationen für die OER. Die hergestellten Kohlenstoffmaterialien zeigten eine erhöhte Aktivität für den Wasserspaltungsprozess. Die Reaktivitäten der trägerfixierten Katalysatoren in 0.1M KOH stammen hauptsächlich von der Kohlenstoffkatalyse und nicht von der Kohlenstoffkorrosion. Das Ergebnis zeigt, dass die Zickzackkonfiguration einen positiveren Einfluss auf die OER hat als die Sesselkantenstellen.

Abbildung 1a zeigt thermogravimetrische (TG-)Messungen von PT- und AT-HHT; die Onset-Temperaturen sind sichtbar auf 152 bzw. 225 °C gegenüber denen für reines PT mit 110 °C und reines AT mit 185 °C erhöht. Dies deutet darauf hin, dass es starke π - π -Wechselwirkungen zwischen den abgeschiedenen Molekülen und dem HHT-Träger geben könnte. Der Nettoanteil von PT und AT auf den trägerfixierten HHT-Proben wurde aus der Differenz des Massenverlustes gegenüber reinem HHT berechnet, was zu etwa 0.53 bzw. 0.60 Gew.-% führte. Die im abgeschwächten Totalreflexionsmodus (ATR) aufgezeichneten IR-Spektren zeigen, dass die Molekülstrukturen von AT und PT unbeeinflusst bleiben und während des Präparationsprozesses nicht zerstört werden

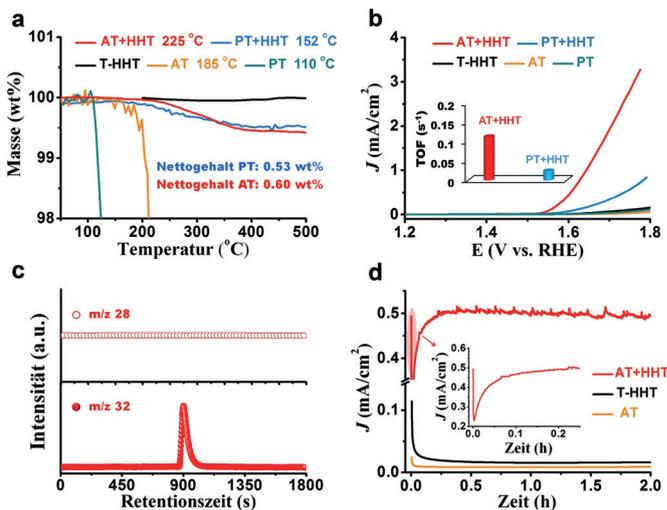


Abbildung 1. a) TG-Daten von T-HHT, trägerfixiertem HHT, reinem PT und AT. Der Nettoanteil von PT- und AT-Molekülen auf dem trägerfixierten HHT-Katalysator wird berechnet, indem der Massenverlust des fixierten HHT abzüglich des Massenverlustes des reinen HHT verwendet wird. b) LSV-Kurven verschiedener Katalysatoren, gemessen in Argon-gesättigtem 0.1 M KOH mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mV^{-1} mit iR-Kompensation. Der Einschub stellt die theoretischen TOF-Werte von PT- und AT-HHT-Katalysatoren bei 1.6 V gegen RHE dar. Die Beladungen aller Proben auf der Elektrode betragen 0.051 mg cm^{-2} . Es wird eine Onsetspannung definiert, bei der die entsprechende Stromdichte 0.03 mA cm^{-2} beträgt. c) Massenspektren von CO (m/z 28) und O_2 (m/z 32) von AT-HHT, die nach 12 h bei einer konstanten Spannung von 1.6 V gegen RHE gesammelt wurden. Bei dieser Messung beträgt die Beladung der Elektrode durch die Probe 0.5 mg cm^{-2} . Die detaillierten Informationen sind in den Hintergrundinformationen zu finden. d) Langzeitstabilitätsprüfungen von repräsentativem AT-HHT, T-HHT und reinem AT bei 1.6 V gegen RHE. Der Einschub zeigt die vergrößerte Induktionsperiode des AT-HHT-Katalysators.

(Abbildungen S4 und S5). Die OER-Aktivitäten der beiden Arten organischer Moleküle und der entsprechenden HHT-Trägerkatalysatoren wurden untersucht (Abbildung 1b). PT-HHT ermöglicht eine leicht höhere Stromdichte als die T-HHT-Referenzprobe. Ihr E_{onset} -Wert liegt bei fast 1.57 V gegen RHE. Während der AT-HHT-Katalysator die kleinste Onsetspannung (E_{onset}) von 1.54 V gegen RHE aufweist und eine Stromdichte von 0.45 mA cm^{-2} bei 1.6 V erreicht, weisen reine AT- und PT-Moleküle keine erhöhte Stromdichte auf. Um die intrinsische Katalysefähigkeit zu beurteilen, wurde auch die theoretische Wechselzahl (TOF) repräsentativer AT- und PT-HHT-Katalysatoren bei 1.6 V berechnet (Einschub in Abbildung 1b basierend auf den Massenergebnissen von TG). Der AT-HHT-Katalysator weist einen guten TOF-Wert von ca. 0.113 s^{-1} auf, der viel höher ist als der des PT-HHT-Katalysators (0.022 s^{-1}). Der TOF-Wert ist signifikant höher als jener der berichteten, hochaktiven OER-Katalysatoren.^[10] Die entsprechenden TOF-Werte von AT- und PT-HHT, berechnet pro Kohlenstoffatom und pro äußeres Kohlenstoffatom, betragen 0.00807 , 0.01883 s^{-1} bzw. 0.00157 , 0.00367 s^{-1} (Abbildung S6). Darüber hinaus ist die Tafel-Steigung von AT-HHT-Katalysatoren (Abbildung S7; 71 mV dec^{-1}) viel geringer als die von PT-HHT- (114 mV dec^{-1}), PT-

(211 mV dec⁻¹), AT- (214 mV dec⁻¹) und T-HHT-Katalysatoren (201 mV dec⁻¹), was auf die günstige Skalierung der Kinetik mit der Überspannung schließen lässt. All diese Befunde zeigen deutlich, dass AT mit Zickzackantenkonfiguration eine positivere Rolle für die OER spielt. Die Ergebnisse der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS; Abbildung S8) implizieren, dass AT-HHT wegen des kleineren Halbkreisdurchmessers als bei T-HHT und AT einen besseren Ladungsübergang an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche aufweist. Durch den Einsatz der rotierenden Ringscheibenelektroden (RRDE)-Technik (Abbildung S9) wird bestätigt, dass der OER-Prozess, der bei AT-HHT auftritt, durch einen wünschenswerten Vier-Elektronen-Pfad (99,9%) mit vernachlässigbarer Bildung von Peroxidintermediaten und einem hohen Faradayschen Wirkungsgrad (FE(O₂)) von 90,2% bei 1,6 V dominiert wird. Diese Werte sind mit denen der berichteten Metallkatalysatoren vergleichbar.^[11] Es ist hervorzuheben, dass kein offensichtliches CO-Signal mit massenspektrometrischen Messungen beobachtet werden konnte, jedoch wurde ein O₂-Signal detektiert (Abbildung 1c). Weiterhin machen diese Ergebnisse deutlich, dass die Stromdichte des trägerfixierten HHT hauptsächlich von der Wasseroxidation und nicht von der Kohlenstoffkorrosion stammt. Der Verlust von FE(O₂) kann teilweise der Rekombination von H₂ aus der Gegenelektrode und O₂ aus der Arbeitselektrode geschuldet sein. Darüber hinaus kann die ineffiziente Sauerstoffaufnahme durch die Pt-Ringelektrode oder die unvermeidliche Kohlenstoffkorrosion (z. B. CO₂-Bildung)^[12] im alkalischen Medium auch eine Ursache für die Faradayschen Verluste sein.

Die strukturelle Stabilität des Katalysators während der OER wurde mit einem Langzeittest bei einer angemessenen Spannung von 1,6 V gegen RHE untersucht. Wie in Abbildung 1d dargestellt, sind die Stromdichten von T-HHT und reinem AT sehr niedrig, aber innerhalb von zwei Stunden sehr stabil. Nach einer Induktionsperiode bleiben die beobachteten Ströme von T-HHT und reinem AT konstant, was für ihre Inertheit spricht und zusätzlich durch die unveränderten CV-Spektren vor und nach der OER gestützt wird (Abbildung S10). Im Unterschied dazu zeigt AT-HHT eine spezifische Bergauf-Induktionsperiode, was darauf schließen lässt, dass die Zickzackkonfiguration als aktive Kante einen Voraktivierungsprozess, d. h. eine potenzielle strukturelle Entwicklung, durchläuft. Darüber hinaus werden die neuen CV-Peaks nach zwei Stunden Testzeit bei etwa 0,4 V beobachtet, was auf eine In-situ-Bildung von spezifisch aktiven Sauerstoffspezies während der OER hindeutet, z. B. Phenolspezies, die den OER-Prozess wesentlich begünstigen könnten.

Naphthacen (NT) und Dibenzo[*b,def*]chrysen (DC) als aktive Proben mit erweiterter Zickzackdomäne und konjugierter Struktur wurden eingeführt, um die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zwischen Zickzackanten und der OER-Aktivität weiter zu untersuchen. Der Nettogehalt von NT und DC beträgt 0,9 bzw. 1,1 Gew.-% gemäß TG, wie in Abbildung S11 dargestellt. Die ATR-IR-Spektren der hergestellten Katalysatoren bestätigen das Vorhandensein der Molekülstrukturen von NT und DC auf dem Träger (Abbildungen S12 und S13). Die LSV-Kurven des NT-fixierten HHT in Abbildung 2a zeigen eine bessere Aktivität als die

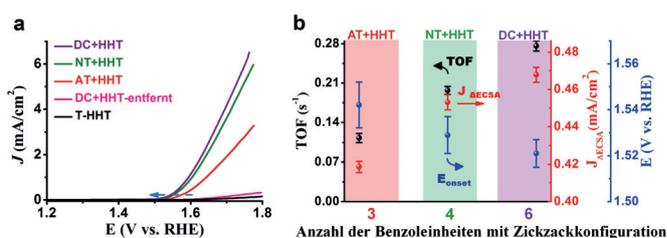


Abbildung 2. Elektrochemische Messungen an verschiedenen PAK-fixierten HHT-Katalysatoren für die OER. a) LSV-Kurven von AT-, NT-, DC-fixiertem HHT und entferntem DC-fixiertem HHT. b) Anzahl der Benzoleinheiten mit Zickzackstellen von PAKs in Abhängigkeit von theoretischem TOF, E_{onset} und elektrochemisch aktiver Oberfläche (ΔECSA) bei 1,6 V gegen RHE. $\Delta\text{ECSA} = \text{ECSA}_{(\text{fixiertes HHT})} - \text{ECSA}_{(\text{T-HHT})}$; detaillierte Berechnungsinformationen siehe Hintergrundinformationen. Es wird eine Onsetspannung definiert, bei der die entsprechende Stromdichte 0,03 mA cm⁻² beträgt. Die Beladungen aller Proben auf der Elektrode betragen 0,051 mg cm⁻².

des AT-HHT. Mit zunehmender Anzahl an Benzoleinheiten durch Verwendung von DC statt NC verbessert sich die OER-Aktivität weiter. Alle PAK-fixierten HHT-Katalysatoren weisen ähnliche Tafel-Steigungen im Bereich von 66 bis 71 mV dec⁻¹ auf; dies deutet auf eine analoge Reaktionskinetik während der OER hin. Mit steigendem Anteil an Zickzackseiten konnte eine kleine Verringerung des E_{onset} -Wertes von 1,54 V für AT-HHT auf 1,53 für NT-HHT auf 1,52 für DC-HHT beobachtet werden. Beide liefern gute FE(O₂)-Ergebnisse von 85,5–90,7% bei 1,6 V (Abbildung S15). Darüber hinaus können, wie in Abbildung 2b dargestellt, die theoretischen TOF-Werte auf 0,197 s⁻¹ von NT-fixierten HHT und noch weiter auf 0,276 s⁻¹ bei DC-fixierten HHT verbessert werden. Diese TOF-Werte sind vergleichbar mit denen von Heterogenkatalysatoren auf Metallbasis (Tabelle S1). Ein positiver Zusammenhang zwischen der Stromdichte ($J_{\Delta\text{ECSA}}$, basierend auf der ECSA; Abbildungen S16–S19 und 2b) und den Benzoleinheiten von PAKs wird ebenfalls beobachtet.

In einem weiteren Experiment wurden die DC-Moleküle von der HHT-Oberfläche entfernt. Der erhaltene Katalysator (DC + HHT-entfernt) arbeitet vergleichbar mit T-HHT, wie die anfänglichen Startwerte zeigen (Abbildung 2a). All diese Fakten lassen darauf schließen, dass 1) die Zickzackkonfiguration in der OER aktiv ist, 2) erhöhte π -konjugierte Strukturen die OER begünstigen und 3) die intrinsischen katalytischen Aktivitäten von Zickzackantenstellen mit den Größen der freiliegenden Kantendomänen verbunden sind. Es kann sein, dass PAK-Moleküle mit mehr Benzoleinheiten eine stärkere Wechselwirkung mit Trägern und somit eine bessere elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Es ist zu erwarten, dass die Entwicklung einer einfachen Strategie zur Herstellung von PAK-Molekülen mit größeren konjugierten Systemen und abstimmbarer Kantenkonfiguration zu hochaktiven Elektroden auf Kohlenstoffbasis führen würde. Forschungen auf diesem Gebiet sind sehr gefragt, um die kohlenstoffkatalytische Natur zu verstehen und die Weiterentwicklung von Kohlenstoffkatalysatoren mit hoher Leistung voranzutreiben.

Wir verwendeten einen zwiebelähnlichen Kohlenstoff (OLC) als zusätzlichen Träger, um die Erweiterbarkeit des verwendeten Verfahrens zu untersuchen. Wie in Abbildung S20 zusammengefasst, wird eine ähnliche Leistungssteigerung auch am AT-fixierten OLC-Katalysator mit 2.61 Gew.-% Nettogehalt an AT (Abbildung S21) demonstriert, der PT-fixierte OLC- und T-OLC-Proben in seiner Aktivität übertrifft. Der E_{onset} -Wert (1.54 V) und die Tafel-Steigung (77 mV dec^{-1}) ähneln den Werten für den AT-HHT-Katalysator, was auf die gleichen aktiven Zentren und Reaktivitätskinetiken in der OER schließen lässt. Die Einführung von AT verbessert auch die ECSA von OLC von 5.89 auf 9.36 cm^2 (Abbildung S22). Alle oben genannten Befunde stützen die Tatsache, dass sich die PAKs als Modellmoleküle eignen, um die expliziten Rollen der Kantenkonfiguration in OER auf molekularer Ebene zu untersuchen.

Die Verwendung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE) ist eine effektive experimentelle Technik zur Untersuchung chemischer Reaktionen, in denen Protonen eine Rolle spielen.^[13] Wie in Abbildung 3a dargestellt, nimmt die OER-

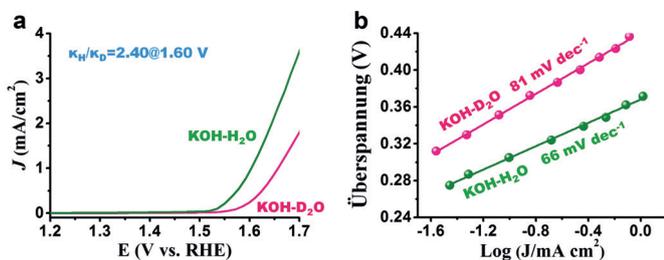


Abbildung 3. Elektrochemische Isotopen-Untersuchungen an repräsentativen NT-fixierten HHT-Katalysatoren. a) LSV-Kurven des Katalysators in 0.1 M KOH, gelöst in H_2O und D_2O (99.9%). b) Tafel-Steigung von Katalysatoren in $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$ und $\text{KOH}/\text{D}_2\text{O}$.

Aktivität deutlich ab, wenn die OER in einem $\text{KOH}/\text{D}_2\text{O}$ -Medium erfolgt. Die Tafel-Steigungen nehmen ebenfalls von 66 mV dec^{-1} in protischer Lösung auf 81 mV dec^{-1} in deuterischer Lösung zu (Abbildung 3b), was auf einen Unterschied der freien Gibbs-Energie des Zwischenprodukts hinweist, welche die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst.^[14] Die KIE-Werte sind dem Stromdichteverhältnis in H_2O - und D_2O -Lösungen wie folgt zugeordnet: $\text{KIE} = k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = j_0^{\text{H}} C_0^{\text{D}}/j_0^{\text{D}} C_0^{\text{H}}$ (detaillierte Informationen sind im experimentellen Teil der Hintergrundinformationen zu finden).^[15] In der vorliegenden Arbeit beträgt der $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ -Wert 2.40 bei 1.60 V, was auf einen signifikanten primären Isotopeneffekt durch eine Wasseroxidationsreaktion hindeutet. Im Allgemeinen zeigt der hohe KIE-Wert an, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) der Wasseroxidation eine Spaltung der O-H-Bindungen umfasst. Es ist daher zu erwarten, dass eingeführtes deuteriertes Wasser am ehesten die Bildung von aktiven Sauerstoffspezies $^*\text{O}$ aus dem Deprotonierungsprozess von $^*\text{OD}$ beeinflusst oder die O_2 -Bildung aus der Desoxygenierung/Deprotonierung von aktiven Sauerstoffspezies $^*\text{OOD}$ behindert (d.h. O-O-Bindungsbildung für die O_2 -Produktion). Darüber hinaus wurde angenommen, dass die Tafel-Steigung von rund 60 mV dec^{-1} ein plausibler Indikator für

einen RDS ist, an dem ein Desoxygenierungs-/Deprotonierungsprozess der aktiven Sauerstoffspezies $^*\text{OOH}$ über einen mutmaßlichen Single-Site-Mechanismus beteiligt ist.^[16] Wie bereits erwähnt, beträgt die Tafel-Steigung von NT-fixiertem HHT 66 mV dec^{-1} (Abbildung 2c). Daher scheint es, dass der Entwicklungsprozess der aktiven $^*\text{OOH}$ -Spezies ein RDS in der OER sein kann.

Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen wurden durchgeführt, um ein tieferes Verständnis der möglichen Voraktivierungs- und OER-Prozesse von NT-Modellmolekülen zu gewinnen. Wie in Abbildung 4 dargestellt, würde die

Voraktivierungsprozess:



Mögliche OER-Prozesse:

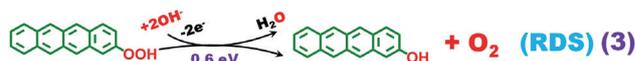
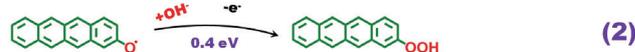
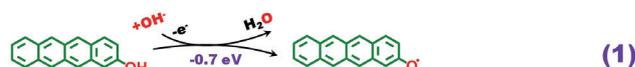


Abbildung 4. DFT-Berechnungen möglicher Voraktivierungs- und OER-Prozesse von aktiven NT-Testmolekülen.

Zickzackkonfiguration leicht über einen zweistufigen Ansatz voraktiviert werden, um eine aktive Phenolspezies zu produzieren, die wiederum für die Beschleunigung des OER-Prozesses von Vorteil ist. Dieser Ansatz stimmt gut mit den Ergebnissen für die Kantenaktivität, Strukturentwicklung und CV-Spektren überein (Abbildungen 1d und S10). Die beteiligten aktiven Radikale treten höchstwahrscheinlich an der β -C-Position auf, da die Energie geringer als jene für die α -C- oder γ -C-Position der Zickzackstruktur ist (Abbildung S23). Im Allgemeinen involviert der OER-Mechanismus hauptsächlich die aktiven $^*\text{OH}$ -, $^*\text{O}$ - und $^*\text{OOH}$ -Intermediate. Bezüglich dieser möglichen Mechanismen ist die entsprechende Adsorptionsenergie der Desoxygenierung der aktiven Sauerstoffspezies $^*\text{OOH}$ zur Produktion von O_2 (Abbildung 4, Schritt 3) die höchste (0.6 eV), was bedeutet, dass diese Spezies die positivste Rolle im OER-Prozess spielt. Die relativ geringe Adsorptionsenergie für die Bildung der aktiven Sauerstoffspezies $^*\text{O}$ während des Deprotonierungsprozesses von $^*\text{OH}$ (-0.7 eV , Schritt 1) deutet darauf hin, dass dieser Schritt nicht entscheidend ist. In Kombination mit den experimentellen isotopenelektrochemischen Studien konnten wir feststellen, dass der RDS von Kohlenstoff-Elektrokatalysatoren höchstwahrscheinlich Schritt 3 ist, in dem O_2 gebildet wird.

Wir haben eine einfache Strategie auf molekularer Ebene entwickelt, um die expliziten Rollen von Kohlenstoffkantenstellen (heteroatomfrei) in der elektrochemischen Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) zu verdeutlichen. Sowohl Sessel- als auch Zickzackmotive aus Nanokohlenstoffmate-

rialien spielen, basierend auf Studien mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) mit spezifischen Kantenarten als aktive Modellmoleküle, eine positive Rolle für die OER. Die Einführung von PAKs mit Zickzackkonfiguration verleiht Nanokohlenstoff-Trägermaterialien (HHT und OLC als Träger) bessere Leistungen für die OER als Sesselmotive. Die intrinsischen katalytischen Aktivitäten von Kantenseiten sind mit den freiliegenden Domänen gekoppelt, was durch erweiterte konjugierte π -Strukturen erwiesen werden kann. Die In-situ-Bildung von phenolischen Sauerstoffspezies infolge der strukturellen Entwicklung der aktiven Kante, könnte für die Beschleunigung der OER verantwortlich sein. Die O_2 -Bildung aus der Desoxygenierung von aktiven Sauerstoffspezies *OOH ist ein möglicher geschwindigkeitsbestimmender Schritt; dies konnte durch den kinetischen Isotopeneffekt und theoretische Studien verdeutlicht werden. Diese Arbeit liefert einen direkten Beweis für die Rolle der Kohlenstoffkantenstrukturen im Bereich der metallfreien kohlenstoffbasierten Elektrokatalysatoren.

Danksagung

Wir danken Dr. Huiqing Song und Dr. Ioannis Spanos für ihre freundliche Hilfe bei MS- und ICP-Messungen. Wir danken auch Dongyoon Shin für die Einführung in die RRDE-Messungen. Herzlichen Dank an Caroline Hartwig für die deutsche Übersetzung. Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für die Förderung.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Isotopeneffekt · Kantenstellen · Kohlenstoffmaterialien · OER

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8917–8921
Angew. Chem. **2019**, *131*, 9010–9014

- [1] a) E. Fabbri, A. Habereder, K. Waltar, R. Kötz, T. J. Schmidt, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 3800–3821; b) Q. Zhao, Z. Yan, C. Chen, J. Chen, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10121–10211.
[2] a) N. Cheng, Q. Liu, J. Tian, Y. Xue, A. M. Asiri, H. Jiang, Y. He, X. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1616–1619; b) J. Zhang, Z. Zhao, Z. Xia, L. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 444–452.

- [3] a) M.-S. Balogun, W. Qiu, H. Yang, W. Fan, Y. Huang, P. Fang, G. Li, H. Ji, Y. Tong, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 3411–3416; b) X. Lu, W.-L. Yim, B. H. Suryanto, C. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2901–2907.
[4] a) H. B. Yang, J. Miao, S.-F. Hung, J. Chen, H. B. Tao, X. Wang, L. Zhang, R. Chen, J. Gao, H. M. Chen, L. Dai, B. Liu, *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1501122; b) C. Tang, H.-F. Wang, X. Chen, B.-Q. Li, T.-Z. Hou, B. Zhang, Q. Zhang, M.-M. Titirici, F. Wei, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6845–6851.
[5] G. Wen, S. Wu, B. Li, C. Dai, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4105–4109; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4178–4182.
[6] a) X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14116–14117; b) X. Feng, W. Pisula, K. Müllen, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203–2224.
[7] a) H. Wu, C. Su, R. Tandiana, C. Liu, C. Qiu, Y. Bao, J. Wu, Y. Xu, J. Lu, D. Fan, K. P. Loh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10848–10853; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11014–11019; b) Y. Lin, K.-H. Wu, L. Yu, S. Heumann, D. S. Su, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3497–3505.
[8] a) P. Garrido-Barros, C. Gimbert-Suriñach, D. Moonshiram, A. Picón, P. Monge, V. S. Batista, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12907–12910; b) H. Lei, C. Liu, Z. Wang, Z. Zhang, M. Zhang, X. Chang, W. Zhang, R. Cao, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 6429–6437; c) F. Li, B. Zhang, X. Li, Y. Jiang, L. Chen, Y. Li, L. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12276–12279; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12484–12487.
[9] Y. Lin, Z. Feng, L. Yu, Q. Gu, S. Wu, D. S. Su, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 4834–4837.
[10] X.-L. Wang, L.-Z. Dong, M. Qiao, Y.-J. Tang, J. Liu, Y. Li, S.-L. Li, J.-X. Su, Y.-Q. Lan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9660–9664; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9808–9812.
[11] a) C. Wang, H. Yang, Y. Zhang, Q. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1–6; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1–1; b) M. Görlin, J. Ferreira de Araújo, H. Schmies, D. Bernsmeier, S. r. Dresch, M. Glied, Z. Jusys, P. Chernev, R. Kraehnert, H. Dau, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2070–2082.
[12] a) L. Zhang, J. Xiao, H. Wang, M. Shao, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7855–7865; b) W. Wang, J. Luo, S. Chen, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11556–11559.
[13] E. C. M. Tse, T. T. H. Hoang, J. A. Varnell, A. A. Gewirth, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5706–5714.
[14] C. Yang, O. Fontaine, J.-M. Tarascon, A. Grimaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8652–8656; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 8778–8782.
[15] K. Sakaushi, A. Lyalin, T. Taketsugu, K. Uosaki, arXiv preprint arXiv:1801.01230, **2018**.
[16] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13801.

Manuskript erhalten: 7. März 2019

Veränderte Fassung erhalten: 9. April 2019

Akzeptierte Fassung online: 15. April 2019

Endgültige Fassung online: 17. Mai 2019