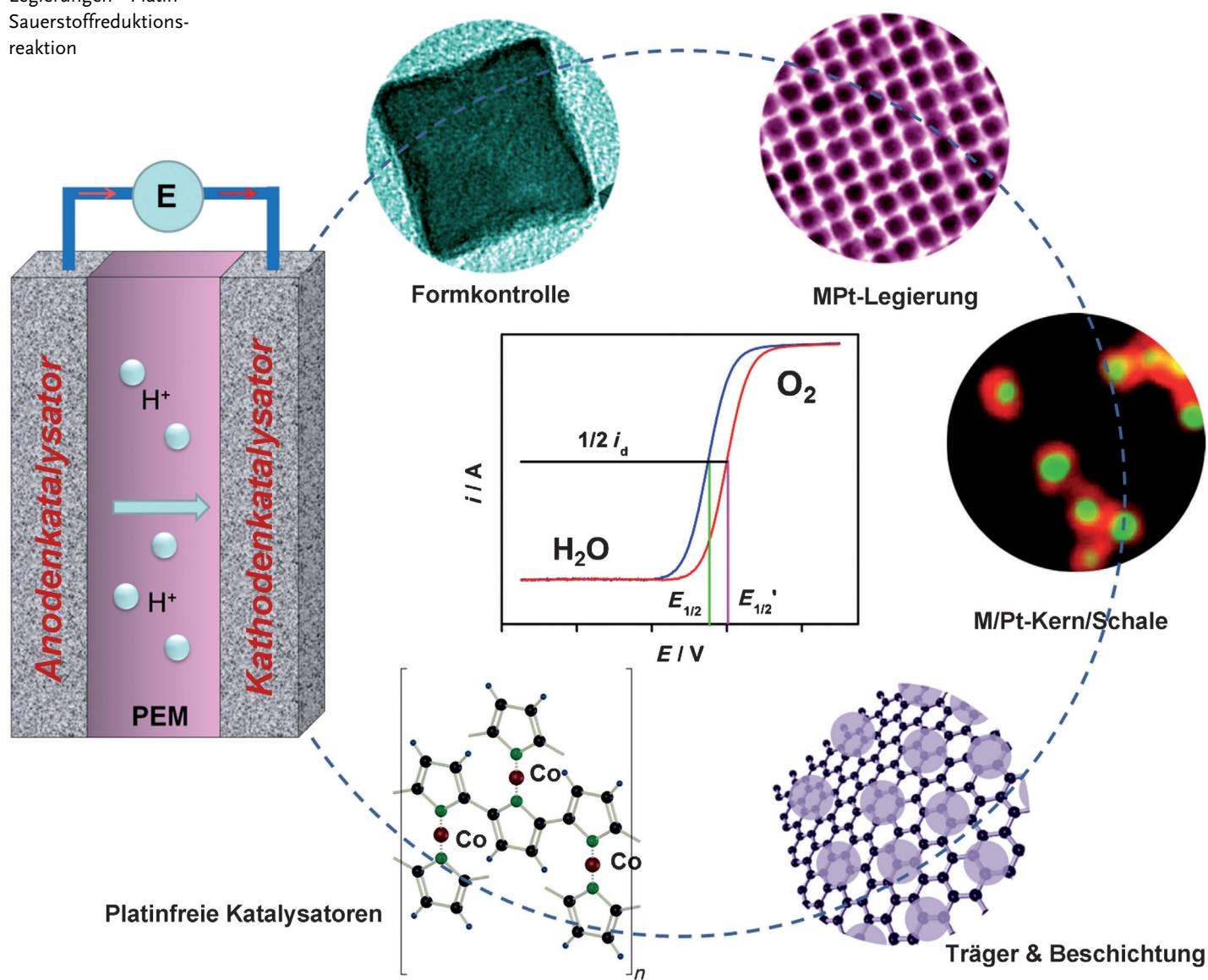


Optimierte Nanopartikel-Katalyse für die Sauerstoffreduktionsreaktion

Shaojun Guo, Sen Zhang und Shouheng Sun*

Stichwörter:

Brennstoffzellen ·
Kern-Schale-Nanopartikel ·
Legierungen · Platin ·
Sauerstoffreduktionsreaktion



Fortschritte in der chemischen Synthese führen zu einer immer besseren Kontrolle der Größe, Form, Zusammensetzung, Struktur und Katalyseeigenschaften von Nanopartikeln (NPs). Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über Platin- und andere Nanopartikel für den Einsatz als Nanokatalysatoren in der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) unter den Reaktionsbedingungen einer Brennstoffzelle. Zunächst werden die formkontrollierte Synthese von Pt-NPs und der Einfluss der Partikelform auf die katalytischen Eigenschaften in der ORR diskutiert. Anschließend werden NP-Legierungen und Kern-Schale-NPs mit optimierten elektronischen und geometrischen Effekten sowie Pt-NPs auf Graphenträgern oder mit einer Hülle aus einer ionischen Flüssigkeit betrachtet. Schließlich werden einige andere Metall-NPs diskutiert, die eine neue Generation von Katalysatoren für die ORR darstellen. Die vorgestellten Synthesewege ermöglichen eine zielgerichtete Steuerung der Eigenschaften der NPs und bilden eine gute Ausgangsbasis für die Entwicklung hochwirksamer Katalysatoren für Brennstoffzellen, Metall-Luft-Batterien und andere wichtige chemische Reaktionen.

1. Einführung

Da die Vorkommen fossiler Brennstoffe endlich sind, zieht die Erforschung von erneuerbaren und nachhaltigen Energiequellen ein starkes Interesse auf sich.^[1] Ein wichtiges System für zukünftige Energieanwendungen ist die Brennstoffzelle. Von den verschiedenen Bauarten der Brennstoffzelle zeichnet sich die Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (PEMFC) durch eine hohe Energiedichte, niedrige Betriebstemperaturen und geringe Umweltauswirkungen aus. Die PEMFCs ist eine vielversprechende Technik für tragbare elektronische Geräte, Fahrzeuge und stationäre Stromnetze.^[1,2] Abbildung 1 zeigt den typischen Aufbau einer PEMFC. Der Brennstoff (Wasserstoff, H₂) wird an der Anode oxidiert und Sauerstoff (O₂) an der Kathode reduziert, wobei die im

H₂ gespeicherte chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Als Brennstoff einer solchen Brennstoffzelle dient Wasserstoff, Methanol, Ethanol oder Ameisensäure, und das stark elektronegative O₂ nimmt die vom Brennstoff freigesetzten Elektronen auf.^[3] Um die gewünschte Energieausbeute zu erreichen, verwendet man eine Protonenaustauschmembran auf Nafionbasis, einem aus Tetrafluorethylen und Perfluor[2-(2-fluorsulfonylethoxy)propylvinylether bestehenden Copolymer. Diese trennt Anode und Kathode voneinander und erlaubt die Wanderung der Protonen von der Anode zur Kathode, um den reduzierten Sauerstoff zu neutralisieren.^[4] Im Ergebnis der Oxidationsreaktion des Brennstoffs und der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) fließen außerhalb der Zelle Elektronen und ermöglichen den Betrieb elektrischer Geräte, während in der Zelle die Protonenwanderung von der Anode zur Kathode durch die Nafionmembran den Ladungsfluss im Stromkreis vervollständigt.^[5]

Trotz ihres großen Potentials für die effiziente Umwandlung von chemischer in elektrische Energie haben die PEMFCs einige wesentliche Nachteile, die eine Maßstabsvergrößerung für kommerzielle Anwendungen verhindern.^[4] Für die Oxidationsreaktion des Brennstoffs und die ORR wird jeweils ein Katalysator gebraucht, um die elektrochemischen Überpotentiale zu senken und eine hohe Spannungsabgabe zu erreichen. Platin (Pt) ist für beide Reaktionen das Katalysatormaterial der Wahl.^[6,7] Allerdings ist Pt

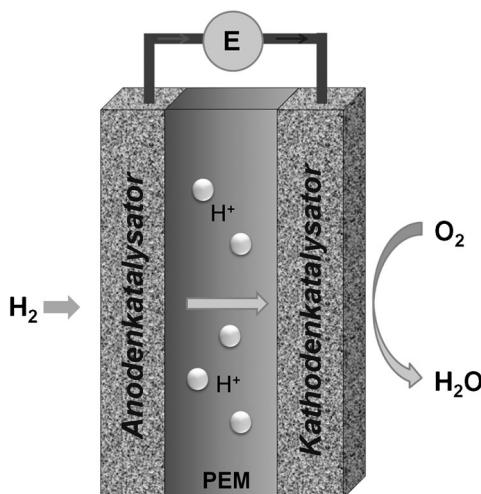


Abbildung 1. Aufbau einer typischen PEMFC mit H₂ als Brennstoff.

Aus dem Inhalt

1. Einführung	8687
2. Elektrochemische Bewertung der ORR	8688
3. Formkontrollierte Synthese von Pt-Nanopartikeln	8689
4. Nanopartikel aus MPt-Legierungen	8690
5. Kern-Schale-NPs auf Pt-Basis	8694
6. Andere Ansätze für aktive NP-Katalysatoren auf Pt-Basis	8697
7. Andere Katalysatoren für die ORR	8699
8. Zusammenfassung und Ausblick	8701

[*] Dr. S. Guo, ^[†] S. Zhang, ^[‡] Prof. S. Sun
Department of Chemistry, Brown University
Providence, RI 02912 (USA)
E-Mail: ssun@brown.edu

[†] Beide Autoren trugen gleichermaßen zu dieser Arbeit bei.

teuer, und mehr als 55 % der Kosten eines Brennstoffzellensstapels entstehen durch den industriellen ORR-Katalysator bestehend aus kleinen Pt-Nanopartikeln (NPs) auf einem Kohlenstoffträger.^[2] Unter den Reaktionsbedingungen der Brennstoffzelle sind die Pt-NPs außerdem anfällig für Auflösung, Koaleszenz und Vergiftung. Diese Faktoren vermindern die aktive Katalysatoroberfläche und katalytische Aktivität und führen zu einer unerwünschten Erhöhung der Überpotentiale für die Reaktionen der Brennstoffzelle, insbesondere für die ORR.^[8–12] Die Lebensdauer moderner Pt-Katalysatoren unter Aufrechterhaltung einer hohen Leistung der Brennstoffzelle liegt heute weit unter dem Zielwert des US Department of Energy (DOE) für das Jahr 2017, der bei 5000 h liegt.^[13] Daraus ergeben sich enorme Herausforderungen, die neue und innovative Lösungsansätze für die Entwicklung hochwirksamer Pt-Katalysatoren für Brennstoffzellen notwendig machen.

Fortschritte in der chemischen Synthese ermöglichen heute die Herstellung von Nanopartikeln auf Pt-Basis mit genau kontrollierter Größe, Form, Zusammensetzung und Struktur. Damit ist eine Grundlage für detaillierte Untersuchungen der ORR und die Optimierung des Katalyseprozesses vorhanden. Das Thema dieses Aufsatzes sind neue Entwicklungen in der rationalen Synthese von NPs aus elementarem Pt oder Pt-Legierungen, Kern/Schale-NPs und einigen anderen Katalysatoren für die ORR. Auch wenn die bisher entwickelten NP-Katalysatoren gängige kommerzielle Pt-Katalysatoren für Brennstoffzellenanwendungen noch nicht ersetzen können, bieten die eingeführten Syntheseverfahren Lösungsansätze für die Katalysatoroptimierung. In der Zukunft könnten sie zu einem Durchbruch bei der Katalysatorenentwicklung führen, und zwar nicht nur für Brennstoffzellen, sondern auch für andere Energieanwendungen (z. B. Metall-Luft-Batterien).

2. Elektrochemische Bewertung der ORR

Die ORR umfasst einen Mehrelektronentransfer und, je nach der für die elektrochemische Studie verwendeten Lösung, die Umwandlung von O_2 in H_2O oder OH^- .^[14] In saurer Lösung kann O_2 in einem 4e-Prozess reduziert und in H_2O umgewandelt werden: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$. O_2 kann auch eine partielle 2e-Reduktion zu Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und dann eine weitere 2e-Reduktion zu H_2O eingenommen: $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$; $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$. In

alkalischer Lösung kann O_2 in einem 4e-Prozess zu Hydroxid (OH^-) reduziert werden: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. Alternativ können zwei 2e-Prozesse unter Bildung von HO_2^- und danach OH^- stattfinden: $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$; $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$.^[15] In den gängigen sauren und alkalischen Lösungen folgt die ORR auf der Oberfläche eines Pt-Katalysators gewöhnlich dem 4e-Pfad. Allerdings ist die wahre Natur des ORR-Prozesses auf der Pt-Oberfläche kompliziert und noch nicht sehr gut verstanden. Unter den üblichen ORR-Bedingungen könnte O_2 in verschiedene Intermediatspezies umgewandelt werden, die experimentell sehr schwer nachweisbar sind, z. B. in oxygierte (O^*), Hydroxyl- (OH^*) und Superhydroxylspezies (OOH^*). Neuere DFT-Rechnungen^[16] zeigen, dass die ORR bei hoher Sauerstoffbedeckung tendenziell einem assoziativen Mechanismus folgt, bei dem zuerst OOH^* entsteht und danach $O-O$ gespalten wird, während die ORR bei geringer Sauerstoffbedeckung einem Dissoziationsmechanismus folgt, bei dem zuerst die $O-O$ -Bindung gespalten wird, bevor sich OH^* bildet.

Zur elektrochemischen Bewertung des ORR-Prozesses wird der NP-Katalysator gewöhnlich in einer Mischung aus Wasser, Isopropylalkohol und Nafion (5 %) im Volumenverhältnis 4:1:0.025 dispergiert und auf einer rotierenden Scheibenelektrode (RDE) aus glasartigem Kohlenstoff (GC) abgeschieden.^[17] Abhängig von der verwendeten Fläche der RDE erfolgt eine kontrollierte Beladung mit Pt im Bereich von 10 bis 50 $\mu\text{g cm}^{-2}$, sodass sich auf der Elektrodenoberfläche eine dünne Schicht aus abgeschiedenen NPs bildet.^[17] Eine höhere Katalysatorbeladung kann zu übermäßig dicken Agglomeraten führen ($> 1 \mu\text{m}$), einhergehend mit hohen Verlusten beim Stofftransport^[17,18] und letztlich einer großen Unsicherheit hinsichtlich der katalytischen Aktivität.^[19,20]

Die elektrochemischen Eigenschaften des Katalysators in einer N_2 - oder Ar-gesättigten sauren Lösung (entweder 0.1 M $HClO_4$ oder 0.5 M H_2SO_4) werden normalerweise mittels Zyklolvoltammetrie untersucht, um die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECASA) des Pt-Katalysators zu bestimmen. In einem kathodischen Scan wird zuerst H^+ zu H_2 reduziert, das auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert wird. Die zugehörige Fläche unterhalb der Strom(I)-Spannungs(V)-Kurve ist der H_2 -Adsorptionsbereich. Das adsorbierte H_2 wird in einem anodischen Scan oxidiert, und H^+ wird zurückgebildet. Die zugehörige Fläche unter der $I-V$ -Kurve ist der H_2 -Desorptionsbereich. Durch Integration der H_2 -Desorptionsfläche zwischen der $I-V$ -Kurve und der Ba-



Shaojun Guo studierte Chemie an der Jilin University (B.Sc. 2005) und promovierte 2011 am Changchun Institute of Applied Chemistry bei Prof. Erkang Wang und Prof. Shaojun Dong. Es folgte ein Postdoktorat bei Prof. Shouheng Sun an der Brown University. Seine Forschungsinteressen gelten Kohlenstoff- und Metall-Nanomaterialien für elektrochemische und analytische Anwendungen.



Sen Zhang studierte Chemie an der University of Science and Technology of China in Hefei (B.Sc. 2008) und promoviert seit 2009 bei Prof. Shouheng Sun an der Brown University. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese von Komposit-Nanomaterialien und ihren magnetischen und katalytischen Anwendungen.

sislinie des Potentialscans erhält man die ECASA.^[21] Für die Berechnung nimmt man eine elektrische Ladung von 210 mC cm^{-2} Pt nach Doppelschichtkorrektur an.^[22] Die Messung von ORR-Aktivitäten in einer O_2 -gesättigten Säure oder alkalischen Lösung erfolgt bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit der RDE (normalerweise 1600 rpm) und mit einem Potentialdurchlauf von 1.05 bis 0 V (gegenüber der reversiblen Wasserstoffelektrode, RHE) bei einer Scandate zwischen 5 und 20 mV s^{-1} , um störende Einflüsse durch kapazitive Ströme zu minimieren. Aus den ORR-Polarisationskurven zweier Katalysatortypen mit gleicher Pt-Beladung bei gleichen Messbedingungen erhält man die Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) der beiden Katalysatoren und kann ihre katalytische Aktivität qualitativ ermitteln (Abbildung 2). Je

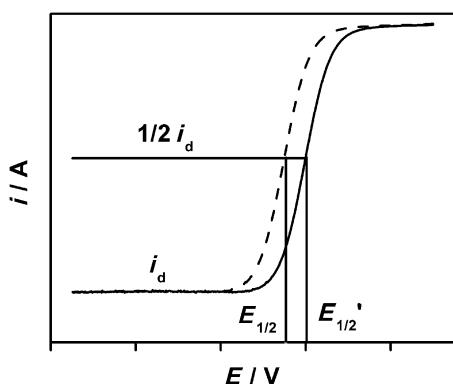
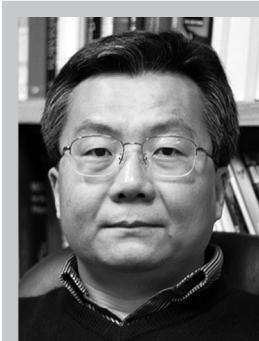


Abbildung 2. Typische ORR-Polarisationskurven zweier unterschiedlicher Katalysatoren und die Parameter für den qualitativen Vergleich ihrer Aktivität.

höher das Potential, desto besser ist die ORR-Aktivität. Für einen quantitativeren Vergleich bestimmt man aus der ORR-Polarisationskurve zuerst den kinetischen Strom bei 0.9 V (gegen RHE) gemäß der Levich-Koutecky-Gleichung:^[17,18]

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d \quad (1)$$

Hierbei ist i der experimentell bestimmte Strom, i_k der freie kinetische Strom des Stofftransports und i_d der Diffusionsgrenzstrom (Abbildung 2). Die spezifische Aktivität eines NP-Katalysators erhält man, indem man i_k mit der Pt-ECASA normalisiert. Aus den gleichen experimentellen Daten kann auch die massebezogene Aktivität des Katalysators ermittelt werden, indem man i_k mit der Pt-Beladung



Shouheng Sun promovierte 1996 an der Brown University im Fach Chemie und war anschließend in der Forschung (1996–2004) am IBM T. J. Watson Research Center. Seit 2005 ist er Professor für Chemistry and Engineering an der Brown University. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese von Nanomaterialien und ihren Anwendungen in der Katalyse, Nanomedizin und Energiespeicherung.

normalisiert. Zur Beurteilung der Effizienz eines neuen Katalysators vergleicht man seine spezifische und massebezogene Aktivität mit der eines „Standard“-Pt-NP-Katalysators bei gleichen Messbedingungen.

Die Haltbarkeit des Katalysators wird bestimmt, indem man die Potentiale zwischen 0.6 und 1.05 V (gegen RHE) in O_2 -gesättigter 0.1 M HClO_4 -Lösung oder 0.5 M H_2SO_4 -Lösung zyklisiert. In der Literatur wird routinemäßig mit mehr als 4000 Zyklen gearbeitet, in deren Verlauf man die Verschiebung der ORR-Polarisationskurve und die Änderung der ECASA des NP-Katalysators beobachtet. Die Haltbarkeit ist umso besser, je kleiner die Verschiebung und die ECASA-Änderung sind. Die Haltbarkeit eines NP-Katalysators in alkalischen Lösungen wird üblicherweise aus dem Abfall des Stroms (i) mit der Zeit (t) abgeschätzt, gemessen bei konstantem Potential (gewöhnlich dem Halbstufenpotential).^[23,24]

3. Formkontrollierte Synthese von Pt-Nanopartikeln

Untersuchungen an einkristallinen Dünnschichten aus kubisch-flächenzentriertem (fcc) Pt haben gezeigt, dass sich die ORR-Aktivitäten der unterschiedlichen Pt-Kristallebenen voneinander unterscheiden. Die Reihenfolge der Aktivität in H_2SO_4 -Lösung ist $(111) < (100)$.^[25,26] Ursache ist die stärkere Adsorption des Sulfat-Ions (SO_4^{2-}) an der (111)-Fläche im Vergleich zu (100), in deren Folge die (111)-Fläche des Pt stärker deaktiviert wird und ihre O_2 -Adsorption und Fähigkeit zur Aktivierung herabgesetzt werden.^[26] Bei der ORR in HClO_4 -Lösung adsorbiert ClO_4^- hingegen nur schwach an die (111)-Fläche, die nunmehr aktiver ist als (100). Die Modellstudien führen zu dem Ergebnis, dass für die ORR in H_2SO_4 ein würfelförmiger Pt-NP-Katalysator aktiver sein sollte, während für die ORR in HClO_4 Kristalle mit Oktaedergestalt (oder Tetraeder oder Ikosaeder) die bessere Wahl sind. Um die ORR-Katalyse in den üblichen Säuremedien zu verbessern, kommt es bei der Synthese von Pt-NPs deshalb auf die Kontrolle der Kristallform an.

Kubisch flächenzentrierte Pt-NPs nehmen typischerweise eine Polyederform mit den niedrigindizierten Flächen {111} und {100} an, da diese Form die niedrigste Gesamtoberfläche und größte thermodynamische Stabilität des Nanopartikels ergibt.^[27] Eine Möglichkeit der Formkontrolle in der Pt-NP-Synthese besteht in der Steuerung der Wachstumsrichtung durch eine unterschiedliche Bindung von Tensidmolekülen an den einzelnen Kristallflächen. Ein anschauliches Beispiel ist die Synthese von Pt-NPs als Tetraeder, Würfel und gestauchte Oktaeder durch Reduktion von K_2PtCl_4 mit H_2 in wässriger Lösung.^[28] Die Form der Pt-NPs wurde mithilfe von Natriumpolyacrylat oder Polyvinylpyrrolidon gesteuert. Bei hoher Polymerkonzentration (0.4 mM) entstehen Tetraeder. Bei niedriger Polymerkonzentration (0.08 mM) wachsen die {111}-Flächen selektiv, und es entstehen gestauchte Oktaeder oder sogar würfelförmige Pt-NPs. Die Form der Pt-NPs lässt sich auch durch die Reaktionstemperatur steuern. Zum Beispiel wurden Pt-NPs durch Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ (acac = Acetylacetonat) in Anwesenheit einer kleinen Menge von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ hergestellt.^[29,30] Die Injektion von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bei 180 °C führte zu schneller

Keimbildung und schnellem Kristallwachstum der Pt-NPs sowie zur Ausbildung von 3 nm großen Pt-NPs in der thermodynamisch bevorzugten Polyedergestalt. Bei Injektion von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bei 160 °C oder 120 °C waren die Keimbildung und das Kristallwachstum verlangsamt, und es bildeten sich größere NPs mit (100)-Flächen. Durch Einstellen der richtigen Temperatur konnten 3 nm große Pt-NPs in Polyederform, 5 nm große Pt-NPs als gestauchte Würfel und 7 nm große Pt-NP-Würfel hergestellt werden (Abbildung 3 A–C).^[29] Untersuchungen zur ORR-Katalyse (CV und ORR-Polarisationskurven) in einer 0.5 M H_2SO_4 -Lösung ergaben, dass die Pt-Nanowürfel eine viel bessere Aktivität aufwiesen als die Polyeder und gestauchten Nanowürfel (Abbildung 3 D, E). Die Pt-Nanowürfel zeigten eine starke H_2 -Adsorption/Desorption an ihren (100)-Flächen bei 0.22 V (gegen Normalwasserstoffelektrode, NHE) (Abbildung 3 D) und erzeugten am Halbstufenpotential die vierfache spezifische Stromdichte der anderen beiden Pt-Nanopartikeltypen (Abbildung 3 E).

Dass hochindizierte Flächen, die viele Atome auf Stufen-, Kanten- und Eckenplätzen enthalten, ebenfalls eine größere elektrokatalytische Aktivität haben können,^[31–33] wurde bei der Untersuchung von 15–40 nm großen konkaven Pt-NPs deutlich.^[32] Die Herstellung dieser NPs erfolgte durch langsame Reduktion eines Pt-Pyrophosphatkomplexes, der dem Reaktionssystem über eine Spritzenpumpe zugeführt wurde. Diese langsame Pt-Reduktion erlaubte das selektive Überwachsen der Pt-Atome auf Ecken und Kanten. Der Kristallwachstumsprozess wurde außerdem noch durch die Verwendung von Br^- zur Blockierung der {100}-Flächen optimiert. Durch Steuerung der KBr-Konzentration wurden auch Kuboktaeder und würfelförmige Pt-NPs erzeugt. Wie die Abbildung 4 A zeigt, weisen die konkaven NPs hauptsächlich {720}- sowie {510}- und {830}-Flächen auf. Abbildung 4 B zeigt einen Vergleich der spezifischen ORR-Aktivitäten dieser Pt-NPs. Die konkaven Pt-NPs haben die mehr als dreifache bzw. die doppelte ORR-Aktivität der Pt-Würfel und Pt-Kuboktaeder, was für einen Vorteil der hochindizierten Flächen für die ORR-Katalyse spricht. Allerdings haben die konkaven Pt-NPs wegen ihrer beträchtlichen Größen eine relativ geringe massebezogene Aktivität. NPs mit hochindizierten Flächen müssen also in noch kleinerer Größe hergestellt werden, damit ihre besseren ORR-Eigenschaften tatsächlich zur Geltung kommen können.

4. Nanopartikel aus MPt-Legierungen

Untersuchungen an kristallinen Dünnschichten haben gezeigt, dass das Legieren von Platin mit einem frühen

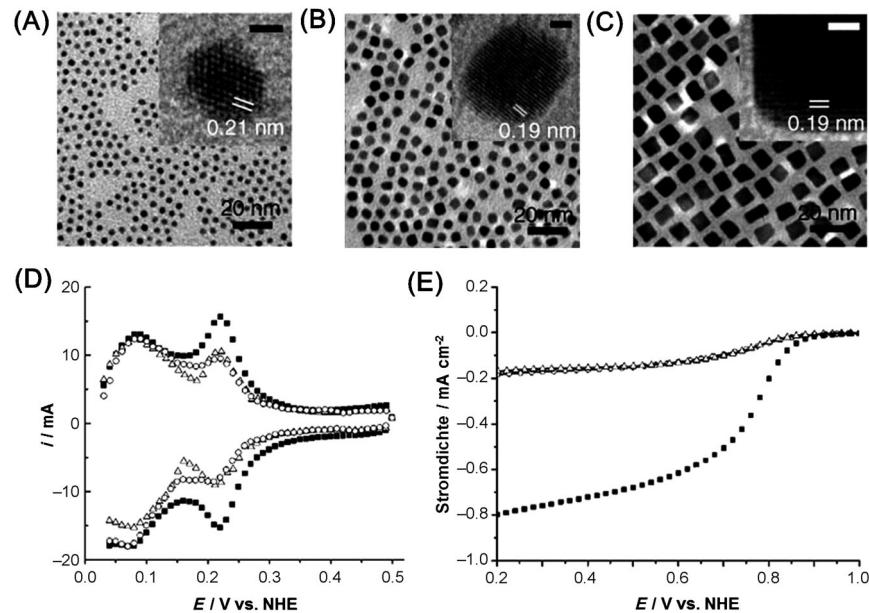


Abbildung 3. Repräsentative Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Bilder von Pt-NPs: A) 3 nm große Polyeder, B) 5 nm große gestauchte Würfel, C) 7 nm große Würfel. Die Einschübe zeigen hochauflösende HRTEM-Bilder der Nanopartikel mit Netzebenendarstellung für A) Pt-(111), B) Pt(100) und C) Pt(100). Die Skalen in den Einschüben entsprechen 1 nm. D) CV-Kurven und E) ORR-Polarisationskurven verschiedener Pt-NPs (○ Polyeder, △ gestauchter Würfel, ■ Würfel). Aus Lit. [29].

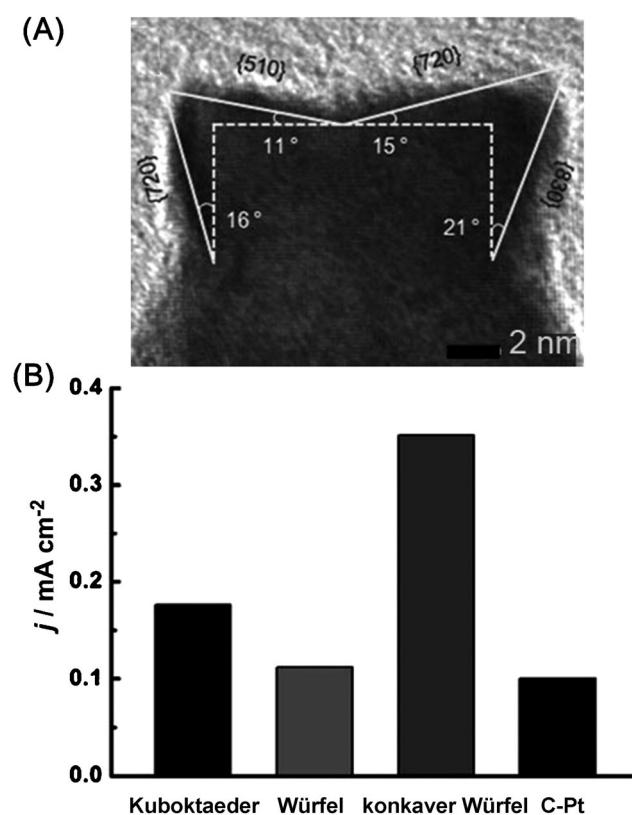


Abbildung 4. A) HRTEM-Bild eines Ausschnitts eines konkaven Pt-Nanowürfels mit eingezeichneten Winkelangaben (11°, 15°, 16°, 21°) und Netzebenen {510}, {720}, {112}, {830}. B) Spezifische Aktivitäten verschiedener NPs bei 0.9 V (gegen RHE). Die Metallbeladung der NP-Katalysatoren auf der GC-Elektrode war jeweils 15.3 mg cm^{-2} . Aus Lit. [32].

Übergangsmetall (M) zu einer Verbesserung der atomaren und elektronischen Strukturen sowie der katalytischen Aktivität führen kann. Nach DFT-Rechnungen wird beim Legieren mit M das Zentrum der d-Bande des Pt-NP herabgesetzt, was eine geringere Adsorption der oxygenierten (blockierenden) Zuschauerspezies (z.B. OH^-) bedingt und dem Sauerstoff mehr aktive Zentren zugänglich macht.^[34,35] Bei MPt-Legierungen wird der Zusammenhang zwischen der spezifischen Aktivität und der Lage des d-Bandenzentrums durch eine Vulkankurve beschrieben. Dabei zeigen Legierung mit M = Fe, Co und Ni deutlich bessere ORR-Aktivitäten als andere MPt-NPs sowie reine Pt-NPs.^[36] Bei der Optimierung der ORR-Katalyse kommt es deshalb auf die Größe und Form der NPs, die Art des Metalls M und die M/Pt-Zusammensetzung an.^[37–42]

4.1. Kontrollierte Synthese von MPt-NPs

Der Schlüssel zum Erfolg bei der Synthese monodisperser MPt-NPs in der Lösungsphase ist die Kontrolle von Keimbildung und Kristallwachstum der beiden Metalle, die sich in ihren Redoxeigenschaften voneinander unterscheiden. Unter normalen Reduktionsbedingungen wird ein Pt-Salz leichter reduziert als das Salz eines frühen Übergangsmetalls, sodass ein Gemisch aus Pt-NPs und M-NPs entsteht. Mit der Synthese von FePt-NPs wurde demonstriert, dass sich dieses Problem durch die Kontrolle der Reaktionsschemie, Tensidbindung und Aufheizen umgehen lässt. Diese FePt-NPs wurden durch thermische Zersetzung von $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ bei hoher Temperatur in der Lösungsphase und die Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ in Anwesenheit von Ölsäure (OA) und Oleylamin (OAm) hergestellt.^[37a] Die geeigneten Keimbildungs- und Kristallwachstumsbedingungen für FePt wurden durch Aufheizen des Reaktionsgemisches auf 200°C und nachfolgendes Wachstum der FePt-NPs bei einer höheren Temperatur erreicht. Unter diesen kontrollierten Synthesebedingungen zersetzte sich $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in CO sowie Fe, und $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ wurde entweder durch 1,2-Alkandiol oder durch das bei der Zersetzung entstandene Fe zu Pt reduziert.^[37b] FePt-NPs wurden auch durch Coreduktion von Fe- und Pt-Salzen hergestellt.^[37c,d] Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden unterschiedliche MPt-NPs mit kontrollierter Größe, Form und Zusammensetzung erzeugt, indem man die Stoffmenge der Metallvorstufe (oder das Molverhältnis Tensid/Metallvorstufe) oder die sequentielle Zugabe der Metallvorstufen oder sogar die Aufheizrampe gezielt veränderte.^[42]

4.2. Größenabhängige ORR-Aktivität von MPt-NPs

Frühere Untersuchungen an reinen Pt-NPs haben gezeigt, dass die ORR-Katalyse von der NP-Größe abhängt, wobei die Aktivität der kleinsten, ca. 3 nm großen Pt-NPs am besten ist.^[43] Die größenabhängigen katalytischen Eigenschaften der legierten MPt-NPs zeigen jedoch einen anderen Trend,^[36] was am Beispiel der CoPt₃-NPs mit Größen zwischen 3 und 9 nm deutlich wird. Diese NPs wurden durch thermische Zersetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und Reduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ mit 1,2-Tetradecandiol in Anwesenheit von 1-Adamantancarbonsäure mit einem großen Überschuss an OAm hergestellt.^[44,45] Die sterischen Eigenschaften der 1-Adamantancarboxylsäure sollten die CoPt₃-NPs wirksamer stabilisieren, und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ wurde bei einer bestimmten Vorwärmtemperatur zugegeben, um die Größe der CoPt₃-NPs zu steuern.^[44] Abbildung 5 A–D

zum Abbildung 5 A–D)

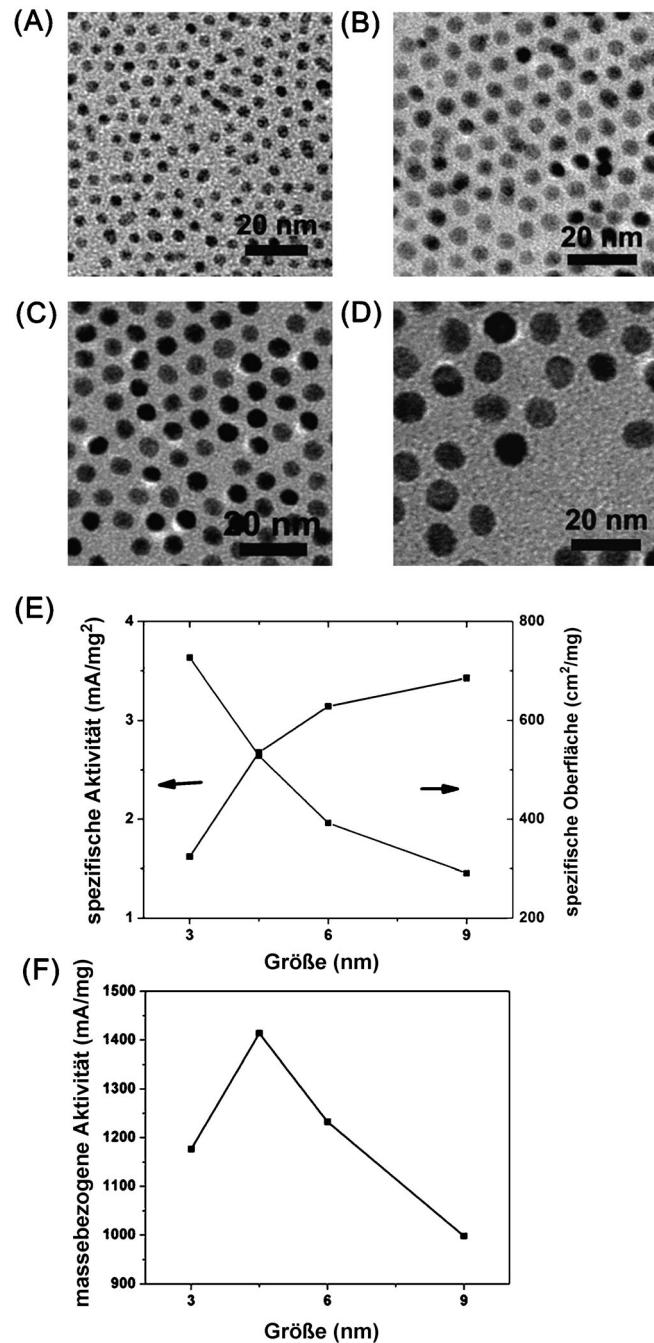


Abbildung 5. A–D) TEM-Bilder der 3, 4,5, 6 und 9 nm großen CoPt₃-NPs im Ursprungszustand. E) Spezifische Aktivität (schwarz) und spezifische Oberfläche (grau) der C-CoPt₃-NPs aufgetragen gegen die NP-Größe. F) Massebezogene Aktivität der C-CoPt₃-NPs aufgetragen gegen die NP-Größe. Aus Lit. [44] mit Genehmigung der American Chemical Society.

zeigt repräsentative TEM-Bilder der CoPt_3 -NPs, die nach Zugabe von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ bei 225, 200, 170 und 145 °C gebildet wurden. Untersuchungen der ORR-Katalyse dieser NPs auf einem Kohlenstoffträger (C- CoPt_3) ergaben, dass die spezifische ORR-Aktivität mit der Größe der NPs zunimmt, während ihre spezifische Oberfläche kleiner wird (Abbildung 5E). Deshalb wird der Zusammenhang zwischen der massebezogenen ORR-Aktivität und der NP-Größe durch eine Vulkankurve beschrieben (Abbildung 5F).

4.3. Abhängigkeit der ORR-Aktivität von der Zusammensetzung der MPt-NPs

Die gezielte Synthese von monodispersen MPt-NPs mit einstellbarem M/Pt-Verhältnis ermöglicht eingehende Untersuchungen des Einflusses von M und der M/Pt-Zusammensetzung auf die ORR. In einer neueren Studie wurden 5 nm große monodisperse FePt_3 -, CoPt_3 - und NiPt_3 -NPs hergestellt und in der ORR-Katalyse getestet.^[46] Abbildung 6A zeigt ein typisches TEM-Bild der monodispersen FePt_3 -NPs. Die MPt-NPs sind wesentlich aktiver als ein Pt-Katalysator, wobei die katalytische Leistung sehr stark von der Art des Metall M abhängt (Abbildung 6B). Von den drei erwähnten MPt-NP-Katalysatoren hat der CoPt_3 -Vertreter die höchste spezifische und massebezogene Aktivität, was mit Beobachtungen an Dünnschichten übereinstimmt.^[36] Der Einfluss der M/Pt-Zusammensetzung auf die ORR-Katalyse wurde für Systeme mit FePt-NPs und NiPt-NPs untersucht. Bei 4 nm großen NPs aus fcc- $\text{Fe}_x\text{Pt}_{100-x}$ ($x = 63, 58, 54, 42, 15$ und 0) hing die ORR-Aktivität vom Fe/Pt-Verhältnis ab, wobei die Zusammensetzung $\text{Fe}_{42}\text{Pt}_{58}$ der aktivste Katalysator war.^[47] Weiterhin wurden monodisperse, 5 nm große $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$ -NPs durch Coreduktion von $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ und Nickelacetat, $\text{Ni}(\text{ac})_2$, erzeugt, wobei x über das Pt/Ni-Molverhältnis der Vorstufenphasen eingestellt wurde.^[48] Die NPs der Zusammensetzungen NiPt und NiPt_2 zeigten die besten ORR-Aktivitäten.

4.4. Abhängigkeit der ORR-Aktivität von der Morphologie der MPt-NPs

Untersuchungen an dünnen Schichten haben kürzlich gezeigt, dass $\text{NiPt}_3(111)$ in der HClO_4 -Lösung die zehnfache ORR-Aktivität von Pt(111) hat, die der Aktivität moderner Pt-Katalysatoren entspricht.^[34] Demgemäß sollten MPt-NPs mit (111)-Flächen für die ORR in HClO_4 vorteilhaft sein. Die Untersuchung einer Serie von NiPt_3 -NPs in Form von Nanooktaedern,^[42a, 49–51] gestauchten Nanooktaedern^[50, 52] und Nanoikosaedern hat das auch bestätigt.^[53] Die monodispersen NiPt_3 -NP-Oktaeder wurden durch die Reduktion von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ mit $[\text{W}(\text{CO})_6]$ erzeugt.^[51] Eine Zugabe von Spurenmengen von $[\text{W}(\text{CO})_6]$ scheint die Keimbildung und das Kristallwachstum der NiPt_3 -NPs in eine spezifische Richtung zu lenken, und das NP-Endprodukt enthielt kein W. Abbildung 7A–D zeigt typische TEM-Bilder (A, C) und HRTEM-Bilder (B, D) der NiPt_3 -Nanooktaeder und NiPt_3 -Nanowürfel. Die Ergebnisse der ORR-Katalyse mit diesen NPs in einer 0.1 M HClO_4 -Lösung sind in Abbil-

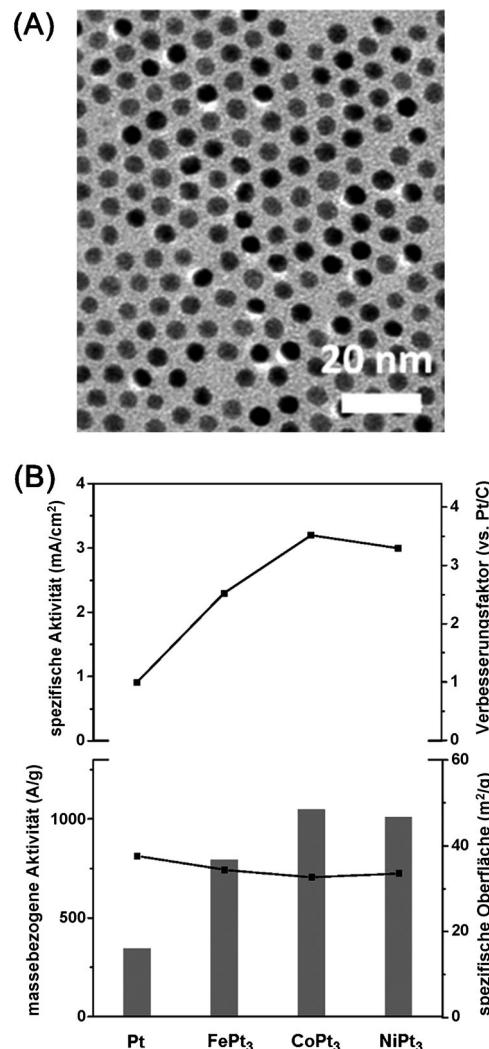


Abbildung 6. A) TEM-Bild der 5 nm großen FePt_3 -NPs in ihrem Ursprungszustand. B) Abhängigkeit der spezifischen Aktivität, massebezogenen Aktivität und spezifischen Oberfläche der MPt₃-NPs vom Metall M. Aus Lit. [46] mit Genehmigung der American Chemical Society.

dung 7E zusammengefasst. Die spezifische Aktivität der NiPt_3 -Nanooktaeder ist 5.1-fach höher als die der NiPt_3 -Nanowürfel und 6.5-fach höher als die der Pt-Nanowürfel. Der Trend war für die gestauchten Nanooktaeder ähnlich, wobei diejenigen mit den meisten (111)-Flächen auch die beste ORR-Aktivität hatten.^[52] Für ein Untersuchung des Effekts der Nanopartikelform auf die NP-Katalyse wurden 13 nm große ikosaederförmige (Ih) NiPt_3 -NPs durch Coreduktion von CO auf $[\text{Pt}(\text{acac})_2]$ und $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ hergestellt (Abbildung 8A).^[53] Die spezifische ORR-Aktivität dieser NPs war etwa 50 % höher als die von oktaderförmigen (Oh) NiPt_3 -NPs (Abbildung 8B). Diese Differenz zwischen zwei NiPt_3 -NPs mit gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Gestalt weist auf die wichtige Rolle der Oberflächeneigenschaften für die Verbesserung der ORR hin. Offenbar sorgen bei diesen NPs sowohl Geometrieffekte (Form) als auch elektronische Effekte (Legierung) für eine Verbesserung der ORR. Die Formabhängigkeit der ORR-Katalyse wurde auch

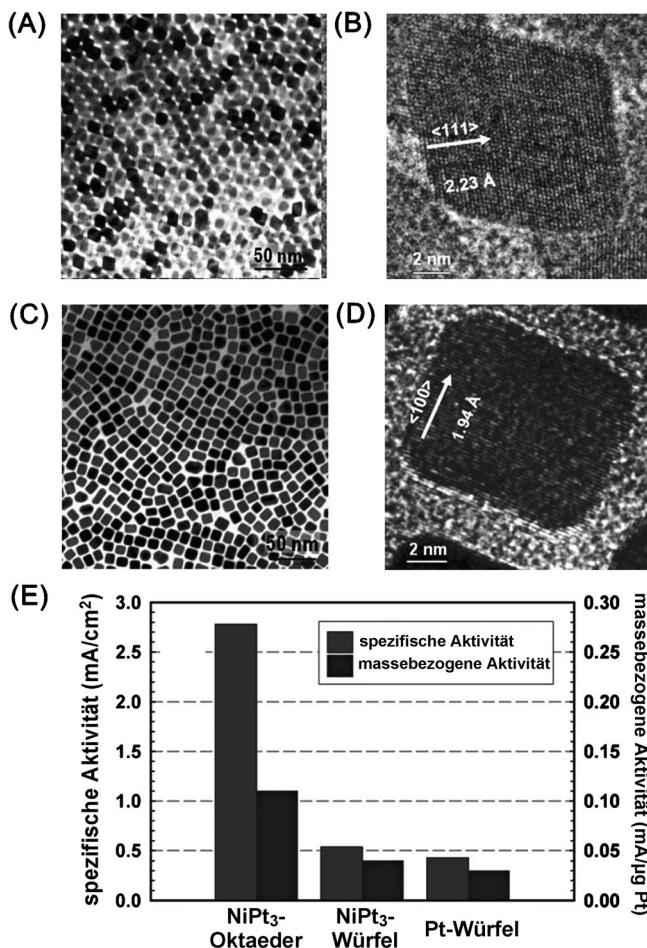


Abbildung 7. A, C) TEM-Bilder und B, D) HRTEM-Bilder von NiPt₃-Nanooktaedern (A, B) und NiPt₃-Nanowürfeln (C, D). E) ORR-Aktivitäten der NiPt₃-Nanooktaeder, NiPt₃-Würfel und Pt-Würfel. Spezifische Aktivität und massebezogene Aktivität wurden bei 0.9 V (gegen RHE) und 295 K gemessen. Aus Lit. [51] mit Genehmigung der American Chemical Society.

mit anderen MPt-NPs untersucht. So wurden einheitliche würfel- und kugelförmige MnPt-NPs durch die Coreduktion von [Pt(acac)₂] und [Mn(acac)₂] hergestellt.^[40d] Die Untersuchung ihrer ORR-Aktivitäten ergab, dass die ORR-Aktivität der Würfel in H₂SO₄ höher war, während die kugelförmigen NPs in einer HClO₄-Lösung aktiver waren. Diese Beobachtungen sind im Einklang mit früheren Untersuchungen an dünnen Schichten sowie an Pt-NPs.

4.5. Strukturabhängige Stabilität der MPt-NPs unter den Bedingungen der ORR

Obwohl die Ergebnisse für NPs aus MPt-Legierungen hochinteressant sind, stehen ihrer Verwendung für die ORR-Katalyse noch ernsthafte Hindernisse im Weg. Die Struktur der Legierungen ist chemisch instabil, und die M-Komponente neigt zur raschen Auflösung. Geschieht dies im oberflächennahen Bereich, so wird ein ausgedünntes Pt-Gerüst mit vielen Eck- und Kantenzentren gebildet,^[54] die

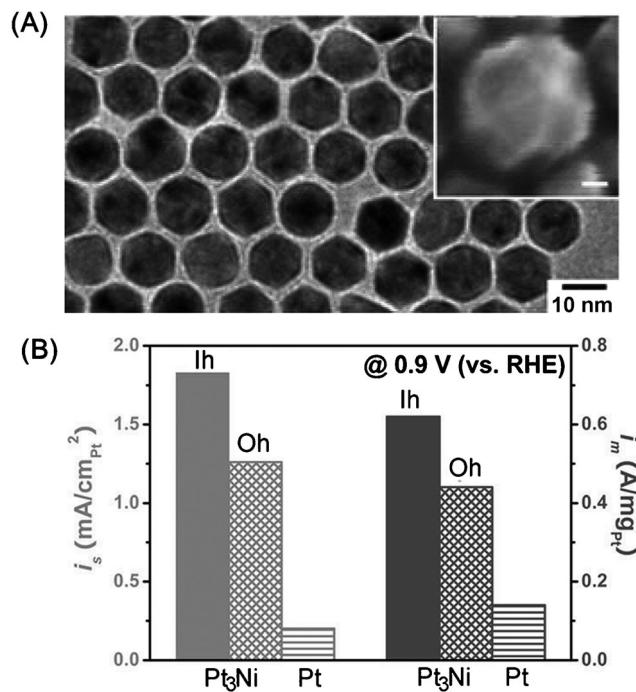


Abbildung 8. A) TEM-Bild und SEM-Bild (Einschub) von NiPt₃-NP-Ikosaedern. B) Massebezogene Aktivität und spezifische Oberflächenaktivität der NiPt₃-NPs in Ikosaeder- und Oktaederform sowie des Pt-Referenzkatalysators, gemessen bei 0.9 V (gegen RHE). Aus Lit. [53] mit Genehmigung der American Chemical Society.

mehr Atome mit ungesättigter Koordination enthalten. Durch wird die Adsorption oxygenierter Zuschauerspezies (z.B. OH⁻) sowie die Blockierung der Adsorption und Aktivierung von O₂ begünstigt.^[55] Durch das leichte Auflösen ihrer M-Komponente unter Bildung eines Pt-Gerüsts sind die MPt-NPs bei den Bedingungen der ORR sogar noch weniger stabil als Pt-NPs.

Neue Untersuchungen der strukturkontrollierten Stabilität von MPt-NPs zeigen, dass die chemische Instabilität der MPt-NPs aus der chemisch ungeordneten fcc-Struktur resultiert, die bei der Synthese in der Lösungsphase entsteht.^[37f] Die Plätze des fcc-Kristallgitters sind statistisch mit M- und Pt-Atomen besetzt, wodurch die Auflösung von M in saurer Lösung begünstigt wird. Eine Strategie zur Stabilisierung solcher MPt-NPs besteht in der Umwandlung der fcc-Struktur in eine chemisch geordnete tetragonal-flächenzentrierte (fct) Struktur, in der die Pt- und M-Atome separaten Schichten in alternierender Stapelfolge bilden. Ein solches Beispiel ist die strukturinduzierte Stabilisierung von FePt-NPs in Säure.^[37f, 56] Die durch eine Reaktion in einer organischen Lösungsphase hergestellten FePt-NPs weisen eine fcc-Struktur auf (Abbildung 9A), welche durch Tempern bei hoher Temperatur (über 550°C) in die fct-Struktur (Abbildung 9B) umgewandelt wird. Die fct-FePt-NPs bleiben in einer H₂SO₄-Lösung 6 h lang ohne einen merklichen Verlust an Fe stabil. Die fcc-FePt-NPs verlieren unter den gleichen Bedingungen hingegen sofort Fe (Abbildung 9C). Deshalb sind fct-FePt-NPs gegenüber fcc-FePt-NPs die wirksameren ORR-Katalysatoren.^[56]

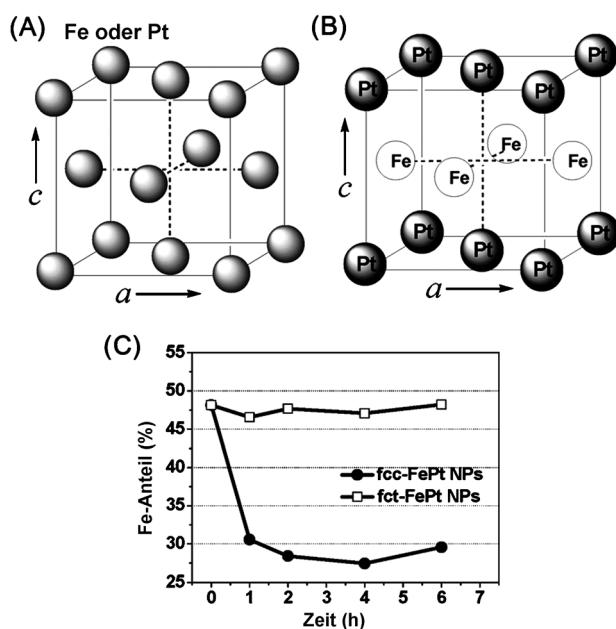


Abbildung 9. Elementarzellen von A) chemisch fehlgeordnetem fcc-FePt und B) chemisch geordnetem fct-FePt. C) Zeitabhängige Änderung der Zusammensetzung der fcc- und fct-FePt-NPs in einer 0.5 M H_2SO_4 -Lösung. Aus Lit. [56] mit Genehmigung der American Chemical Society.

5. Kern-Schale-NPs auf Pt-Basis

Kern-Schale-NPs auf Pt-Basis bilden eine weitere neue Klasse von Elektrokatalysatoren, die für die ORR erforscht wird. Sie haben eine dünnen Schale aus Pt oder einer Pt-Legierung, die auf einem Kern aus einem anderen NP-Material als Pt abgeschieden wird, sodass insgesamt weniger Pt gebraucht wird. Noch wichtiger ist, dass man die Aktivität und Haltbarkeit der Pt-Schale durch strukturinduzierte Spannungen (Geometrie) und elektronische Effekte (Legierung) erhöhen kann, indem man die Kern-Schale-Zusammensetzung, ihre Größe und Form variiert. Es gibt unterschiedliche Herstellungsarten für Kern-Schale-NPs, von denen wir hier drei gebräuchliche Methoden für die Verbesserung der NP-Eigenschaften für die ORR-Katalyse vorstellen.

5.1. Kern-Schale-NPs durch galvanischen Ersatz

Die ersten ORR-Untersuchungen wurden an einer Pt-Monomischicht (Pt_{ML}) durchgeführt, die auf einem einkristallinen Pd-Substrat abgeschieden war. Diese Dünnschichtversion der „Kern-Schale“-Struktur entstand durch galvanischen Ersatz.^[57] Mittels Unterpotentialabscheidung (UPD) wurde die Pd-Dünnschicht mit einer Cu-Monomischicht als Deckschicht versehen. Das Cu wurde anschließend in einer K_2PtCl_4 -Lösung galvanisch durch Pt ersetzt ($\text{Cu} + \text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Pt}$). Diese Methode wurde für NP-Systeme angewendet, z. B. bei der Synthese von NPs aus $\text{Pd}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ und $\text{Pd}_0\text{Au}_1/\text{Pt}_{\text{ML}}$.^[58] Abbildung 10A,B zeigt HAADF-STEM-Bilder sowie das entsprechende EELS-Spektrum eines $\text{Pd}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ -NP.

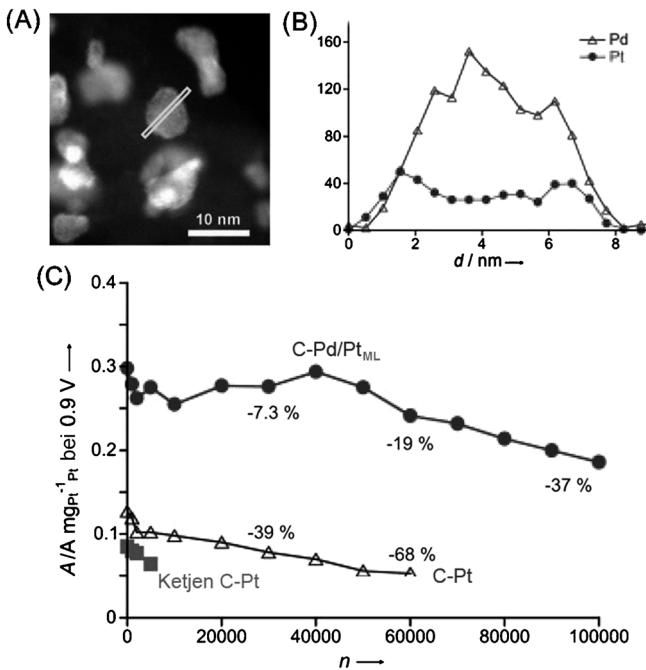


Abbildung 10. A) HAADF-STEM-Bild von $\text{Pd}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ -NPs und B) EELS-Analyse der Elementzusammensetzung entlang der Linie in (A). C) Massebezogene Aktivität verschiedener Katalysatoren für die ORR als Funktion der Anzahl der Potentialzyklen (n) beim Test der Brennstoffzelle. HAADF = high-angle annular dark field, STEM = Rastertransmissionselektronenmikroskopie, EELS = Elektronenenergieverlustspektroskopie. Aus Lit. [58].

Die Untersuchungen der ORR-Katalyse ergaben eine stark verbesserte massebezogene Aktivität und Stabilität (nach 100000 Potentialzyklen zwischen 0.7 und 0.9 V mit einer Verweildauer von 30 s bei 80 °C) der $\text{Pd}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ -NPs gegenüber einem kommerziellen, 3.5 nm großen Pt-Katalysator (Abbildung 10C). Diese Verbesserung wird der Kompression des Pt-Gitters auf der Pd-Oberfläche zugeschrieben, die eine Herabsetzung des d-Bandenzentrums des Pt sowie eine geringere Wechselwirkung des Pt mit dem ORR-Intermediat zur Folge hat. Die Stabilität der $\text{Pd}_0\text{Au}_1/\text{Pt}_{\text{ML}}$ -NPs war infolge einer vom Au verursachten Resistenz gegen die Bildung von Pd-OH- und Pt-OH-Bindungen unter den ORR-Bedingungen sogar wesentlich verbessert.

Die Ergebnisse der $\text{Pd}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ - und $\text{PdAu}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ -NPs zeigen, dass ein frühes Übergangsmetall als Kernmaterial die Leistung des Kern-Schale-NP-Katalysators durch elektronische (unterschiedliche Redoxeigenschaften der Metalle) und Spannungseffekte (Fehlpassung der Metallgitter) weiter verbessern könnte. Pt_{ML} wurde deshalb durch galvanischen Ersatz auf vielen verschiedenen metallischen NPs abgeschieden, z. B. auf NPs aus CoPd ,^[59] NiIr ,^[60] PtPb ,^[61] PdPb ,^[61] FePd ,^[61] NiRe ,^[62] und AuNiFe .^[63] So hat man $\text{AuNi}_{0.5}\text{Fe}$ -NPs als Kernmaterial für die Synthese von $\text{AuNiFe}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ -NPs hergestellt, indem ein $\text{AuNi}_{0.5}\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Komplex bei 500 °C in einer reduzierenden $\text{H}_2 + \text{Ar}$ -Atmosphäre (Volumenverhältnis 15:85) thermisch zersetzt wurde.^[63] Die massebezogene Aktivität und spezifische Aktivität der $\text{AuNi}_{0.5}\text{Fe}/\text{Pt}_{\text{ML}}$ -NPs von $1.38 \text{ A mg}^{-1} \text{ Pt}$ bzw. $1.12 \text{ mA cm}^{-2} \text{ Pt}$ übertrafen die Werte kommerzieller Pt-Katalysatoren um ein Vielfaches.

Stabilitätstests zeigten nach 15000 Potentialzyklen keinen signifikanten Abfall der Aktivität. Pt_{ML} wurde inzwischen sogar auf intermetallischen PtPb-, PdPb- und PdFe-NPs^[61] sowie (Pt_{0.8}M_{0.2})_{ML} auf Pd, Re, Os, Ir, Ru und Rh abgeschieden, um die Katalysatorstabilität und ORR-Katalyse weiter zu verbessern.^[64]

5.2. Keimwachstumsmethode für Kern-Schale-NPs

Die Keimwachstumsmethode ist ein gängiges Verfahren, um monodisperse NPs mit einer Pt-Schale auszustatten.^[65] Zuerst werden die Kern-NPs hergestellt, auf denen danach das Schalenmaterial nukleiert und kontrolliert aufwächst. Die erfolgreiche Synthese von metallischen Kern-Schale-NPs hängt oft von der Güte der kristallographischen Gitterpassung zwischen den Komponenten in Kern und Schale ab. Eine starke Fehlpassung ihrer Kristallgitter kann zu getrennten Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozessen führen, sofern nicht für besondere Reaktionsbedingungen gesorgt wird, wie z.B. bei der Synthese von Metall/Salz-Hybriden als Kern-Schale-NPs.^[66]

Ein schönes Beispiel für die Anwendung der Keimwachstumsmethode für Kern-Schale-NPs mit gleichmäßiger Pt-Schale ist die Synthese von Pd/FePt-NPs.^[67] Die 5 nm großen Pd-NPs wurden durch Reduktion von [Pd(acac)₂] mit einem *tert*-Butylamin-Bor-Komplex in Anwesenheit von OAm als Tensid erzeugt.^[68] Für die Herstellung der FePt-Schale wurden die mit OAm umhüllten Pd-NPs in 1-Octadecen (ODE) mit [Fe(CO)₅] und [Pt(acac)₂] vermischt. Thermische Zersetzung von [Fe(CO)₅] und Reduktion von [Pt(acac)₂] bei 180°C ergab eine dichte und gleichmäßige FePt-Schale. Die Dicke der FePt-Schale von 1 nm, 2 nm und 3 nm wurde über die Veränderung des Verhältnisses Vorstufe/Pd-Keim gesteuert. Die ORR-Aktivität der Pd/FePt-NPs in einer 0.1M HClO₄-Lösung hing von der Dicke der FePt-Schale ab, wobei die dünne 1 nm Schale eine viel höhere spezifische und massebezogene Stromdichte ergab als kommerzielles Pt. Die Kern-Schale-NPs waren unter den ORR-Bedingungen auch stabiler als der Pt-Katalysator. Nach 10000 Potentialzyklen in O₂-gesättigter 0.1M HClO₄ wurde keine wesentliche Ände-

itung der Morphologie und Aktivität festgestellt.

An Au/FePt₃-NPs ist die Verbesserung von ORR-Aktivität und Haltbarkeit noch besser demonstriert worden.^[69] In der entsprechenden Studie wurden 7/1.5 nm große Au/FePt₃-NPs durch das Vermengen 7 nm großer Au-NPs mit [Fe(CO)₅] und [Pt(acac)₂] unter Bedingungen hergestellt, die der Synthese von Pd/FePt-NPs ähnelten. Der 7 nm große Au-Kern und die 1.5 nm dicke, gleichmäßige FePt₃-Schale sind mit HAADF-STEM wurden charakterisiert (Abbildung 11 A). Die massebezogene Aktivität der Au/FePt₃-NPs liegt um mehr als eine Größenordnung über der des Pt-Katalysators (Abbildung 11 B). Hinsichtlich ihrer Haltbarkeit sind die Au/FePt₃-NPs den Pt- und FePt₃-NP-Katalysatoren unter gleichen Bedingungen deutlich überlegen, und Morphologieänderungen waren selbst im Stabilitätstest mit 60000 Potentialzyklen zwischen 0.6 und 1.1 V (gegen RHE) vernachlässigbar gering (Abbildung 11 C,D). Experimentelle und theoretische Studien zeigen, dass die überlegene Stabilität der Au/FePt₃-NPs stark davon abhängt, dass der Kern den Platztauschmechanismus im Pt behindert. Dieser Mechanismus erklärt die Auflösung von Pt bei der ORR-Katalyse mit einer Wanderung von atomarem Sauerstoff von der Oberfläche in tiefere Schichten.^[70,71] Die Existenz des thermodynamisch stabilen Au in der Untergrundschicht erschwert die Bildung eines Untergrundoxids energetisch und verhindert damit das Auflösen des Pt. Später fand man, dass auch die Kernzusammensetzung eine wichtige Rolle für die Verbesserung der ORR spielt.^[72] Kern-NPs aus einer AuCu-

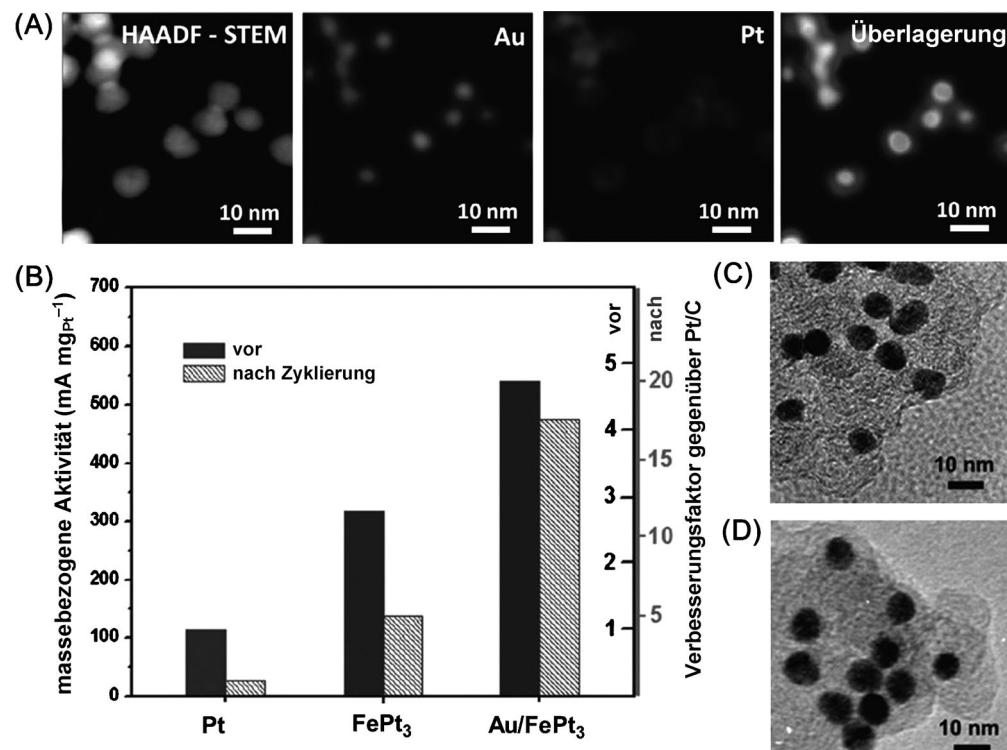


Abbildung 11. A) HAADF-STEM-Bild der Elementverteilung für Au, Pt und ein einzelnes Au/FePt₃-Kern/Schale-NP. B) Massebezogene Aktivitäten verschiedener NPs vor und nach Stabilitätstests. C, D) TEM-Bilder von Au/FePt₃-NP-Katalysatoren vor (C) und nach (D) den Stabilitätstests. Aus Lit. [69] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Legierung wurden aus $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ und Au-NPs in OAm bei 280°C erzeugt, indem $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ reduziert und Cu auf den Au-NPs abgeschieden wurde. Eine hohe Temperatur begünstigte die Diffusion von Cu in das Au. Die so gebildeten AuCu-NPs dienten als Kern für die Synthese von Kern-Schale-NPs AuCu/Pt.^[72] Die AuCu/Pt-NPs besaßen eine ausgezeichnete Stabilität, und sie waren den Kern-Schale-NPs aus Au/Pt hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität bei der ORR überlegen. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Au-Komponente des AuCu-Legierungskerns die Pt-Schale bei der ORR entscheidend stabilisiert und dass der Spannungseffekt, den der AuCu-Kern (kleineres Gitter) in der Pt-Schale induziert, ursächlich für die überlegene katalytische Aktivität der AuCu/Pt-NPs ist.

5.3. Kern-Schale-NPs durch Oberflächenentlegierung von MPt-NPs

Eine neue Herstellungsmethode für Kern-Schale-NPs mit verbesselter ORR-Leistung ist das Entlegieren der Oberfläche von NPs einer MPt-Legierung.^[73–76] Ein Beispiel ist die Herstellung von CuPt/Pt-NPs aus CuPt-NPs.^[73] Durch Imprägnieren und Tempern eines Gemisches aus C-Pt-NPs und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ unter einer H_2/Ar -Atmosphäre (4:96) wurden CuPt-NPs unterschiedlicher Zusammensetzung ($\text{Cu}_{25}\text{Pt}_{75}$, $\text{Cu}_{50}\text{Pt}_{50}$, $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$) erzeugt und danach auf einem Kohlenstoffträger abgeschieden. Die CuPt-NPs wurden in 0.1M HClO_4 elektrochemisch von 0.05 V bis 1.2 V abgerastert, um das aktive Cu aus der äußeren Schale herauszulösen. Nach 200 Potentialzyklen lagen CuPt-NPs mit einer Pt-reichen Schale vor. Die entlegerten CuPt/Pt-NPs waren viel aktiver als der Pt-NP-Katalysator mit Kern-Schale-Struktur, wobei die $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$ -NPs die beste ORR-Aktivität hatten (Abbildung 12A). Die Abbildung 12B zeigt die experimentelle ORR-Aktivität (die Einheit ist $kT\ln(j_{\text{Legierung}}/j_{\text{Pt}})$, $T = 298 \text{ K}$) für zwei Familien entlegter CuPt-NPs als eine Funktion der mechanischen Spannung ($(a_{\text{shell}} - a_{\text{Pt}})/a_{\text{Pt}}$) in der Schale (graue und schwarze Dreiecke repräsentieren entlegerte CuPt-NPs, die durch Tempern bei 800°C bzw. 950°C hergestellt wurden). Mit höherem Cu-Anteil in den ablegierten CuPt-NPs steigt die ORR-Aktivität entsprechend. Dies resultiert daraus, dass a_{shell} (Gitterparameter der Pt-Schale der CuPt/Pt-Kern/Schale-NPs) kleiner ist als a_{Pt} (Gitterparameter des Pt im Volumen). Der komprimierte Pt-Pt-Abstand innerhalb der Pt-Schale verursacht eine Herabsetzung des d-Bandenzentrums des Pt und schwächt die Bindung mit den oxygenierten Adsorbaten. Dieser Spannungseffekt tritt verstärkt in den Cu-reichen $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$ -NPs auf, die von den drei untersuchten entlegerten Arten von Kern-Schale-NPs den aktivsten ORR-Katalysator ergeben.

Die durch das Entlegieren verursachte Veränderung in der Oberflächenstruktur wird am Beispiel der NiPt-NPs deutlich.^[77] Monodisperse NiPt-NPs wurden hergestellt und auf einem Kohlenstoffträger abgeschieden. Eine Wärmebehandlung bei 200°C entfernte das Tensid von der NiPt-Oberfläche. Bei der weiteren Behandlung mit 0.1M HClO_4 wurde Ni aus der Oberfläche der NiPt-NPs herausgelöst, was eine gerüstartige Oberflächenstruktur ergab. Die thermische

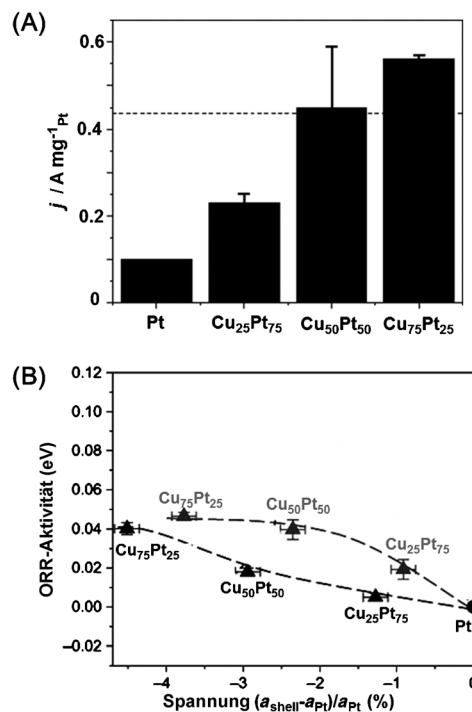


Abbildung 12. A) Massebezogene Aktivitäten von entlegerten CuPt-NPs und Pt-NPs. B) Die ORR-Aktivitäten für zwei Familien entlegter CuPt-NPs, aufgetragen als Funktion der Spannung, $(a_{\text{shell}} - a_{\text{Pt}})/a_{\text{Pt}}$, in der NP-Schale. Aus Lit. [73] mit Genehmigung von Nature Publishing Group.

Behandlung bei 400°C ergab eine Relaxation und Restrukturierung der Oberfläche, und das Pt-Gerüst verwandelte sich in eine Pt-„Haut“. Abbildung 13 A zeigt repräsentative HAADF-STEM-Bilder der NiPt-NPs nach der ursprünglichen Herstellung (links), nach der Säurebehandlung (Mitte) und nach Säurebehandlung/Tempern (rechts). Die Verlauf der Zusammensetzung entlang einer Linie für die drei unterschiedlich behandelte NPs wird in Abbildung 13B gezeigt. Nach der ursprünglichen Herstellung sind Pt und Ni im Katalysator stark vermischt verteilt, und die eingezeichneten, fast identisch verlaufenden Trendlinien weisen darauf hin, dass der Katalysatorpartikel als homogene Legierung vorliegt. Nach der Behandlung ist die Pt-Verteilung wesentlich breiter als die Ni-Verteilung, und die Unterschiede betragen beim säurebehandelten Katalysator rund 0.6 nm und beim säurebehandelten/getemperten Katalysator rund 1 nm. Das zeigt, dass die Oberflächenstruktur mit der Pt-reichen Mehrfachschicht bei der Säurebehandlung ausgebildet wird und dass sie beim Tempern erhalten bleibt (Abbildung 13C). Die Ergebnisse von ORR-Tests für diese drei Katalysatortypen werden in Abbildung 13 D, E dargestellt. Die säurebehandelten/getemperten NiPt-NPs haben eine höhere ORR-Aktivität als die säurebehandelten NiPt-NPs und die Pt-NPs. Im Stabilitätstest nahm ihre spezifische Aktivität nur um 15% ab, während der Verlust beim säurebehandelten Katalysator 57% und beim C-Pt-Katalysator 38% betrug. Daraus kann man schließen, dass die Pt-Mehrschichthaut der säurebehandelten/getemperten NiPt-NPs das Ni im Katalysator tatsächlich umfassend schützt und so für eine anhaltend hohe katalytische Aktivität sorgt. Mit der gleichen Methode

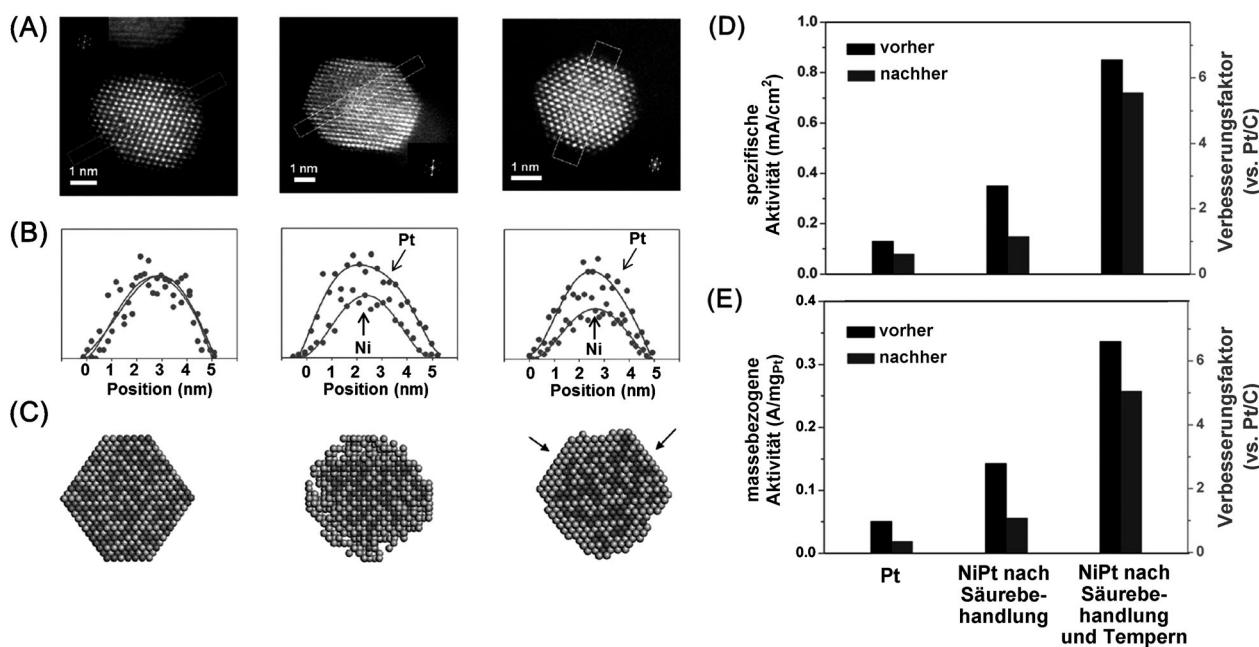


Abbildung 13. A) Repräsentative HAADF-STEM-Bilder von NiPt-NPs (links), säurebehandelten NiPt-NPs (Mitte) sowie säurebehandelten und ge-temperierten NiPt-NPs (rechts). B) Der Verlauf der Zusammensetzung entlang der Linien in (A), ermittelt mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) durch Abrastern der drei NPs mit einem Elektronenstrahl. C) Querschnitte der drei NPs, generiert durch atomistische Partikelsimulation. D,E) Spezifische (D) und massebezogene Aktivität (E) sowie Ergebnisse der Haltbarkeitsstudien der C-Pt- und C-NiPt-Katalysatoren in 0.1 M HClO_4 bei 0.95 V und 60°C. Zusätzlich werden in (D) und (E) Verbesserungsfaktoren gegenüber C-Pt vor und nach dem Zyklieren dargestellt. Aus Lit. [77a] mit Genehmigung der American Chemical Society.

wurden auch MPt-NPs ($M = \text{Fe, Co}$) behandelt. Um CoPt_3 -NPs mit einer Pt-reichen Schale zu erhalten, wurden verschiedene Verfahren angewendet. Zum Beispiel wurde das Ausgangsmaterial in einer CO-Umgebung aufgeheizt, oder in einer CO-gesättigten alkalischen Lösung wurden elektro-chemische Potentialzyklen gefahren.^[78] Als eine weitere Methode erfolgte eine Säurebehandlung zur Auslaugung von Co aus der Oberfläche und anschließendes Tempern mit dem Ziel der Ausbildung einer geschlossenen Pt-Haut.^[79] Kern-Schale-NPs können auch aus NPs einer trimetallischen Legierung $\text{Pt}_3\text{M}_1\text{M}_2$ ($\text{M}_1, \text{M}_2 = \text{Fe, Co, Ni}$) NPs erzeugt werden.^[80,81] Solche NPs hatten durchweg bessere Aktivitäten und Haltbarkeiten als der kommerzielle Pt-NP-Katalysator.

6. Andere Ansätze für aktive NP-Katalysatoren auf Pt-Basis

6.1. Einfluss eines Graphenträgers auf die NP-Katalyse

Um die Aktivität Pt-basierter NP-Katalysatoren zu maximieren, verwendet man als Trägermaterial gewöhnlich kommerzielle Kohlenstoffpartikel mit großer Oberfläche. Jedoch haben solche Kohlenstoffträger nicht die langreich-weitige Ordnung eines graphitischen Gitters, und die Bindung an den NP-Katalysator kann deshalb nur schwach sein, was einen hohen Übergangswiderstand und die unerwünschte Erhöhung des ORR-Überpotentials zu Folge hat. Unter den typischen ORR-Bedingungen tendieren Metall-NP-Katalysatoren auf solchen Kohlenstoffträgern deshalb zur Aggre-

gation/Sinterung und letztlich zu einer schwächeren ORR-Aktivität.^[82] Außerdem korrodiert solch ein Kohlenstoffträger unter den üblichen ORR-Testbedingungen, was das Problem der Aggregation/Sinterung der NPs noch verstärkt und die Haltbarkeit der NP-Katalysatoren weiter vermindert.^[8]

Wegen seiner großen Oberfläche, hohen Leitfähigkeit, großen Stabilität und starken Wechselwirkung mit den NPs wurde Graphen (G) ausgiebig als alternatives Trägermaterial für die Verbesserung der Aktivität und Haltbarkeit von NP-Katalysatoren untersucht.^[83-91] Die ersten G-Pt-NP-Katalysatoren wurden durch chemische Reduktion der Pt-Vorstufe direkt auf der G-Oberfläche erzeugt.^[85,86] Untersuchungen zur ORR-Katalyse zeigten, dass der G-Träger die Aktivität und Stabilität des Pt erhöhte. Die Stabilität der Pt-NPs wurde weiter verbessert, indem das Pt auf dem G an Indiumzinn-oxid(ITO)-NPs befestigt wurde, sodass eine Dreifachverbin-dung Metall-Metallocid-G entstand.^[88a] Experimentelle Studien und DFT-Rechnungen zeigten, dass die Pt-NPs an den G-ITO-Pt-Dreifachverbindungen stabiler waren als G-Pt-NPs. Mit einer ähnlichen Strategie wurden NPs mit dem Aufbau G-CB-Pt (CB = carbon black, Industrieruß) für eine verbesserte ORR-Aktivität und Haltbarkeit hergestellt.^[88b] Haltbarkeitstests zeigten, dass G-CB-Pt-NPs nach 20000 Zyklen des Stabilitätstests nur 5 % ihrer ECASA einbüßten, während der Verlust beim kommerziellen C-Pt-Katalysator unter den gleichen Bedingungen fast 50 % betrug. CB dient vermutlich als ein aktives Zentrum für die Wiederanlagerung oder Renukleierung von kleinen Pt-Clustern, wodurch im Stabilitätstest der Verlust von Pt an den Elektrolyten vermieden wird.

Wegen des großen Potentials von G als Trägermaterial für ORR-Katalysatoren hat man unterschiedliche Synthesestrategien für legierte MPt-NPs auf Graphenträger, G-MPt, erforscht.^[89,90] Ein neues Verfahren der Selbstorganisation in der Lösungsphase wurde entwickelt, das die Abscheidung monodisperser MPt-NPs auf G beinhaltet und eine bessere Feinabstimmung der Wechselwirkung zwischen NP und Graphen für die ORR erlaubt.^[91] Dazu wurden zuerst 7 nm große monodisperse $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ -NPs hergestellt (Abbildung 14A). Anschließend wurde eine Dimethylformamid-(DMF)-Lösung mit G und die gleiche Menge einer Dispersion von FePt-NPs in Hexan unter Ultraschallbehandlung miteinander vermischt. Nach Waschen des Produkts mit Ethanol wurde G-FePt erhalten, wobei die Abscheidung der FePt-NPs auf G ziemlich gleichmäßig war (Abbildung 14B). Das Entfernen des Tensids durch Behandlung mit Essigsäure (AA) bei 70°C verursachte keine Morphologieveränderungen der FePt-NPs auf der G-Oberfläche (Abbildung 14C). ORR-Polarisationskurven für G-FePt, C-FePt und kommerzielles C-Pt sind in Abbildung 14D dargestellt. Die Reihenfolge steigender spezifischer ORR-Aktivitäten im Potentialbereich von 0.512–0.557 V (gegenüber Ag/AgCl) ist G-FePt > C-FePt > C-Pt. Eine Behandlung der G-FePt-NPs bei 100°C erhöhte die ORR-Aktivität weiter auf das zweifache, vier- und sechsfache der AA-behandelten G-FePt-NPs, C-FePt-NPs bzw. der kommerziellen C-Pt-NPs (Abbildung 14E). Auch erwiesen sich die G-FePt-NPs als recht stabil in der ORR, da sich die ORR-Polarisationskurve in 10000 elektrochemischen Potentialdurchläufen zwischen 0.4 und 0.8 V (gegen Ag/AgCl) in O_2 -gesättigter 0.1 M HClO_4 -Lösung nur wenig änderte (Abbildung 14F). Das heißt, dass G tatsächlich

ein vielversprechender Träger ist, mit dem sich Aktivität und Haltbarkeit der NPs für die ORR verbessern lassen.

6.2. Molekül-Engineering der Oberfläche von NP-Katalysatoren

Die ORR-Aktivität eines NP-Katalysators kann mithilfe einer modifizierten Hülle noch weiter verbessert werden. Eine ionische Flüssigkeit (IL) ist ein Salz im flüssigen Aggregatzustand. Solche ILs sind aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit, chemischen/thermischen Stabilität, ihres großen elektrochemischen Fensters und ihrer guten O_2 -Löslichkeit ein interessantes Hüllmaterial.^[92] Mit IL umhüllte NPs vermindern die Überpotentiale einiger elektrochemischer Reaktionen.^[93,94] Auf diesem Weg gelang auch die Verbesserung der ORR-Leistung von MPt, z.B. durch Imprägnieren einer nanoporösen NiPt-Legierung (np-NiPt) mit IL.^[95] Die Herstellung von (np-NiPt) erfolgte durch selektives elektrochemisches Entlegieren von Ni aus dem Volumen der NiPt-Legierung bei 2.1 V (gegen RHE) in einer 0.05 M NiSO_4 -Lösung. Die IL [MTBD][beti] ([7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en][bis(perfluorethylsulfonyl)imid]; Abbildung 15A) wurde auf die getrocknete np-NiPt-Scheibe getropft, sodass die IL von den Kapillarkräften in die Poren hineingezogen wurden. Die Kombination der Elektronenendonor- und Elektronenakzeptoreinheiten in der IL-Struktur macht diese Struktur leitfähiger und affiner für O_2 . Abbildung 15B zeigt die ORR-Polarisationskurven für np-NiPt und np-NiPt + [MTBD][beti] in einer O_2 -gesättigten 0.1 M HClO_4 -Lösung. Das ORR-Halbstufenpotential auf der np-NiPt-Elektrode liegt bei 0.96 V (gegen RHE). Mit [MTBD]-

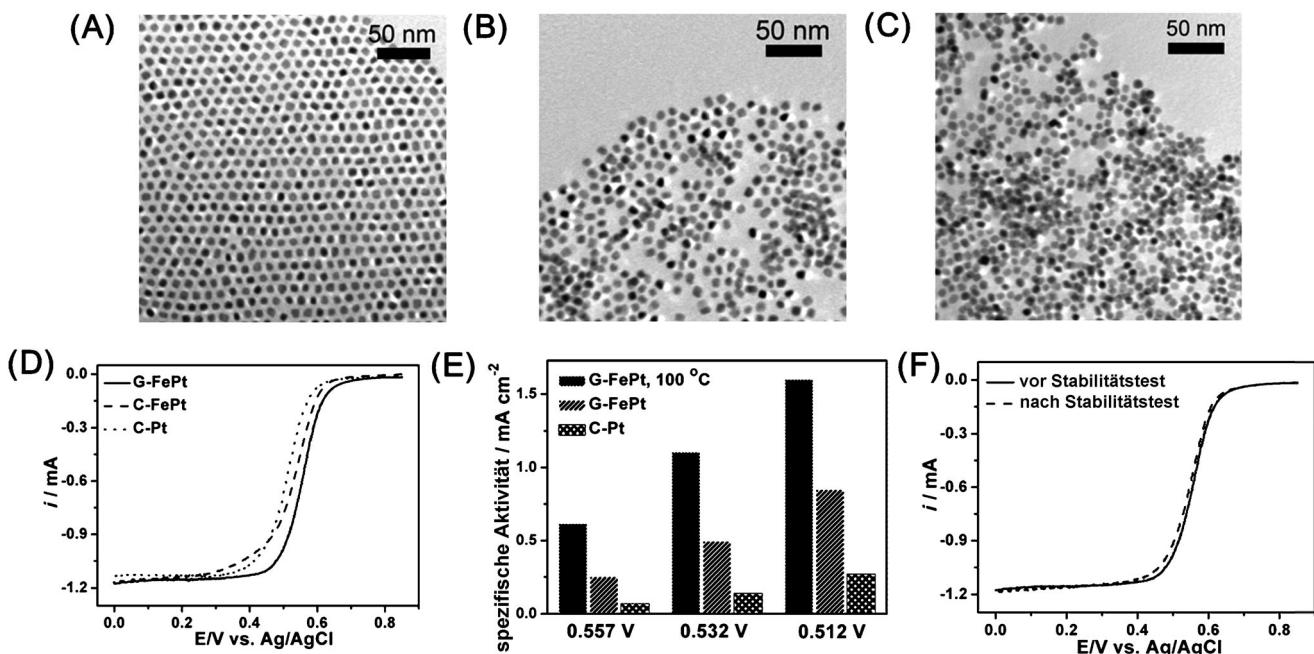


Abbildung 14. TEM-Bilder von A) 7 nm großen $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ -NPs, angeordnet der Oberfläche von amorphem Kohlenstoff, B) G- $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ -NPs nach Anordnung der $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ -NPs auf einer G-Oberfläche, C) G- $\text{Fe}_{22}\text{Pt}_{78}$ -NPs nach Waschen von G- $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ -NPs mit Essigsäure. D) Polarisationskurven für ORR in O_2 -gesättigter 0.1 M HClO_4 -Lösung bei 295 K. E) Spezifische ORR-Aktivitäten der G- $\text{Fe}_{22}\text{Pt}_{78}$ -NPs, der G- $\text{Fe}_{22}\text{Pt}_{78}$ -NPs nach Tempern bei 100°C und des kommerziellen C-Pt-Katalysators. F) ORR-Polarisationskurven der G- $\text{Fe}_{22}\text{Pt}_{78}$ -NPs vor und nach 10000 Potentialdurchläufen zwischen 0.4 und 0.8 V. Aus Lit. [91] mit Genehmigung der American Chemical Society.

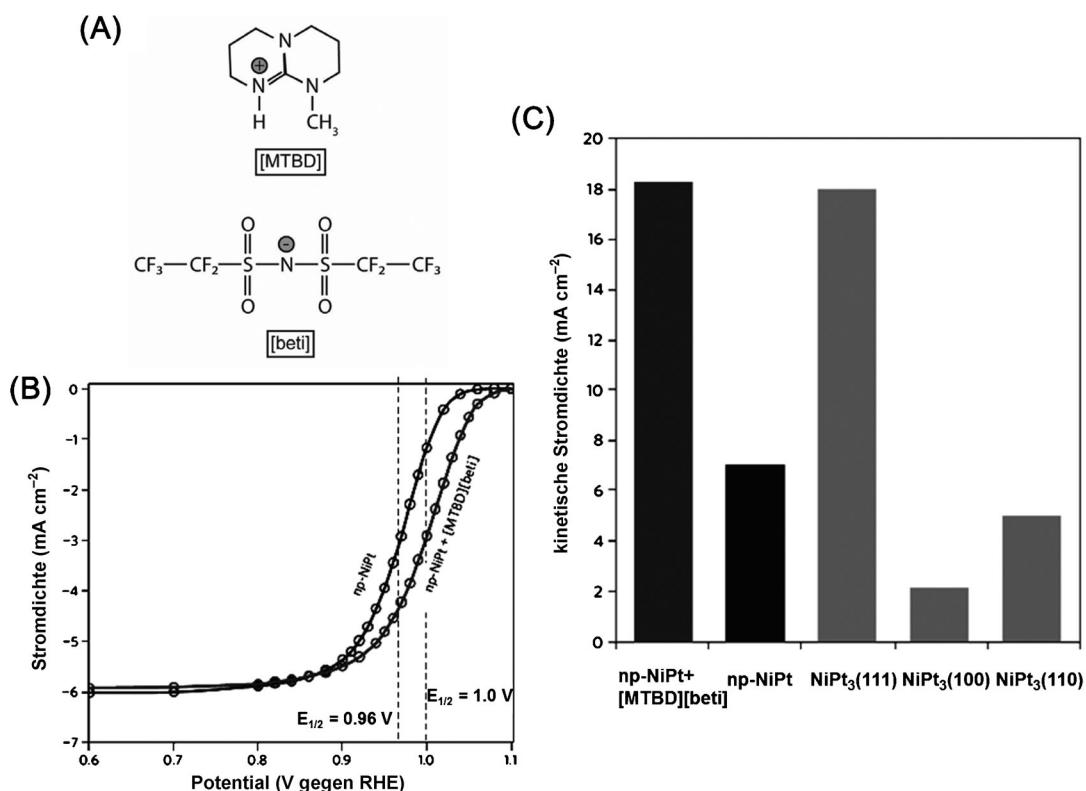


Abbildung 15. A) Molekülstruktur der IL [MTBD][beti]. B) ORR-Polarisationskurven von np-NiPt und np-NiPt + [MTBD][beti] in O₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung bei 25 °C. C) Vergleich der spezifischen Aktivitäten von np-NiPt, np-NiPt + [MTBD][beti] und niedrigindizierten NiPt₃-Kristallflächen bei 0.9 V (gegen RHE) in O₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung. Aus Lit. [95] mit Genehmigung von Nature Publishing Group.

[beti] verschiebt sich dieses Halbstufenpotential um 40 mV in positive Richtung auf 1.0 V unter Beibehaltung der gleichen Diffusionsgrenzstromdichte. In Abbildung 15C werden die spezifischen Aktivitäten von np-NiPt, np-NiPt + [MTBD]-[beti] und einem einkristallinen Katalysator (NiPt₃) mit Pt-Haut miteinander verglichen. Die spezifische Aktivität des Katalysators np-NiPt + [MTBD][beti] steigt bei 0.9 V auf 18.2 mA cm⁻² an, was der besten ORR-Leistung auf der NiPt₃(111)-Fläche entspricht.

7. Andere Katalysatoren für die ORR

7.1. M-N-C-Katalysatoren für die ORR

Katalysatoren für die ORR, die ohne das Edelmetall Pt auskommen, sind sehr begehrte.^[96] Die Pyrolyse eines Stickstoff(N)-haltigen Kohlenwasserstoffkomplexes von Fe oder Co ergab ein Komposit M-N-C (M=Fe oder Co) mit interessanten ORR-Aktivitäten, aber äußerst geringer Stabilität.^[97,98] Ein signifikanter Fortschritt war ein Katalysator mit einem Cobalt-Polypyrrol-Komplex. Zu seiner Synthese wurde Co(NO₃)₂·6H₂O in die Polypyrrol-Matrix eingeschlossen und mit NaBH₄ auf einem Kohlenstoffträger (Vulcan XC 72) reduziert. Abbildung 16 zeigt den Komposit-Katalysator Cobalt-Polypyrrol-Kohlenstoff, wobei Co durch das Polypyrrol über dessen Stickstoff-Bindestelle koordiniert wird.^[99] Dieser Katalysator hat eine hohe ORR-Aktivität und

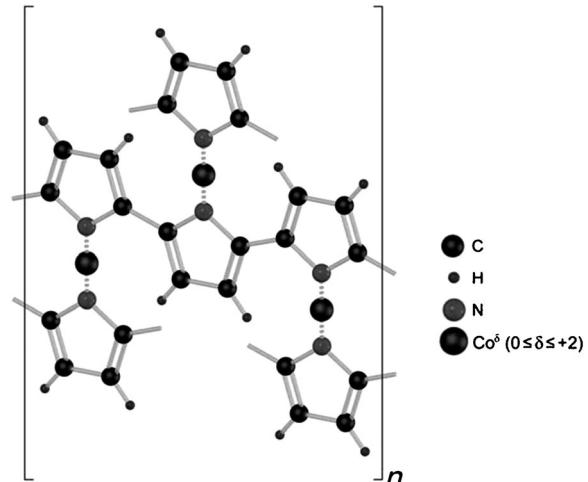


Abbildung 16. Cobalt-Polypyrrol-Katalysator als Beispiel eines platin-freien Metallkatalysators für die ORR. Aus Lit. [99] mit Genehmigung von Nature Publishing Group.

gute Leistungsbeständigkeit. Mit ihm wurde in einer H₂-O₂-Brennstoffzelle eine Leistungsdichte von etwa 0.15 W cm⁻² ohne merklichen Leistungsabfall nach 100 h erreicht. Verglichen mit den Katalysatoren auf Pt-Basis hat dieser Katalysator noch immer ein Überpotential für die ORR von 0.15–0.20 V. Die Kombination verschiedener polymerer Vorstufenmaterialien mit Fe- und Co-Salzen wurde getestet, um die

ORR-Aktivität von Co-N-C- bzw. Fe-N-C-Komposit-Katalysatoren weiter zu verbessern. So wurde Polyanilin mit Ammoniumperoxydisulfat, FeCl_3 und einem Kohlenstoffträger gemischt und bei 900 °C für 1 h in einer Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Der auf diese Weise erzeugte Fe-N-C-Katalysator war bemerkenswert stabil (700 h) und katalysierte die ORR bei Potentialen, die nur etwa 60 mV von denen moderner Pt-Katalysatoren entfernt sind.^[100] Ungeachtet dieser Bestrebungen ist das Verständnis des chemischen Charakters der aktiven ORR-katalytischen Zentren noch unzureichend. Deshalb lässt sich die ORR-Leistung solcher M-N-C-Katalysatoren nur empirisch nach der Art der verwendeten N-haltigen Moleküle und Übergangsmetalle abschätzen, und ihre Feinabstimmung ist schwierig.

7.2. Metallnanopartikel auf Nanokohlenstoffträgern für die verbesserte ORR

Kohlenstoff-Nanomaterialien wie Stickstoff(N)-dotierte Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs),^[101] Graphen,^[102] poröser Kohlenstoff,^[103] Kohlenstoff-Nanokapseln^[104] und CNT-Kompositfasern^[105] sowie Iod-,^[106] Schwefel-,^[107] Phosphor-^[108] und Bor-dotierter Kohlenstoff^[109,110] sind ebenfalls in der ORR aktiv. Ihre Aktivitäten lassen sich durch die Kombination mit Metalloxid-NPs oder Sulfid-NPs weiter steigern.^[111–115] Ein solches Beispiel war die Abscheidung von Co_3O_4 -NPs auf N-dotiertem Graphen (NG) für eine verbesserte ORR in alkalischen Lösungen.^[111] Die Herstellung der in Abbildung 17 A gezeigten NG- Co_3O_4 -NPs erfolgte durch das Aufwachsen der Co_3O_4 -NPs auf GO bei 80 °C mit anschließender partieller Reduktion des GO und Dotieren des G unter Hydrothermalbedingung bei 150 °C mit Stickstoff in einem Gemisch aus Ethanol, Wasser und NH_4OH . CV-Kurven (Abbildung 17 B) und ORR-Polarisationskurven (Abbildung 17 C) für die NG- Co_3O_4 -NPs zeigten eine positiveres ORR-Peakpotential und einen höheren Peakstrom als für die G- Co_3O_4 -NPs, aber das Peakpotential war negativer als das von C-Pt-NPs. Daraus kann man schließen, dass eine N-Dotierung die Kupplung zwischen Co_3O_4 und G und damit die Aktivität der NG- Co_3O_4 in alkalischer Lösung gegenüber G- Co_3O_4 verstärkt. Berechnungen auf der Grundlage der Koutecky-Levich-Diagramme ergaben einen Wert von 3.9 für die Anzahl der übertragenen Elektronen im Potentialbereich von 0.60–0.75 V, was darauf schließen lässt, dass die durch NG- Co_3O_4 kataly-

sierte ORR ein 4e-Prozess ist. Der NG- Co_3O_4 -Katalysator war bei der ORR in einer 0.1 M KOH-Lösung viel stabiler als der C-Pt-Katalysator, und seine ORR-Aktivität war nach mehr 25000 s kontinuierlichem Betrieb fast unverändert (Abbildung 17 D). Ein durch Dotieren von Co_3O_4 mit Mn erzeugter Kompositkatalysator NG-Mn Co_2O_4 hat sich sogar als noch aktiver für die ORR erwiesen.^[112] Sein ORR-Peakpotential von 0.88 V (gegen RHE) war 20 mV positiver als das des G- Co_3O_4 -Katalysators und nur 20 mV negativer als jenes des C-Pt-Katalysators. G- Co_{1-x}S ,^[113] mesoporöser Kohlenstoff-MnO,^[114] G-CuO-NPs^[115] und selbst G-NG-Quantenpunkte^[116] wurden ebenfalls hergestellt und für die ORR-Katalyse in KOH-Lösungen untersucht.

Bei den genannten G-NP-Katalysatorsystemen werden die NPs mithilfe chemischer In-situ-Abscheidungsmethoden direkt auf der G-Oberfläche abgeschieden. Bei solchen Techniken ist eine Kontrolle der NP-Größen, NP-Morphologien und G-NP-Wechselwirkungen schwierig. Diese Probleme umgeht man mit der Selbstorganisationsmethode, die für die Synthese eines G-FePt-NP-Katalysators beschrieben wurde.^[91] Dabei werden monodisperse Co/CoO-Kern/Schale-NPs hergestellt und in einem Selbstorganisationsprozess aus der Lösungsphase auf der G-Oberfläche abgeschieden.^[117] Abbildung 18 A,B zeigt typische TEM-Bilder der 10 nm großen Co/CoO-NPs (8 nm Co-Kern plus 1 nm CoO-Schale) und der Komposit-NPs G-Co/CoO. G-Co/CoO war ein aktiver Elektrokatalysator für die ORR. Abbildung 18 C zeigt ORR-Polarisationskurven für die Katalysatoren G, C-Co/

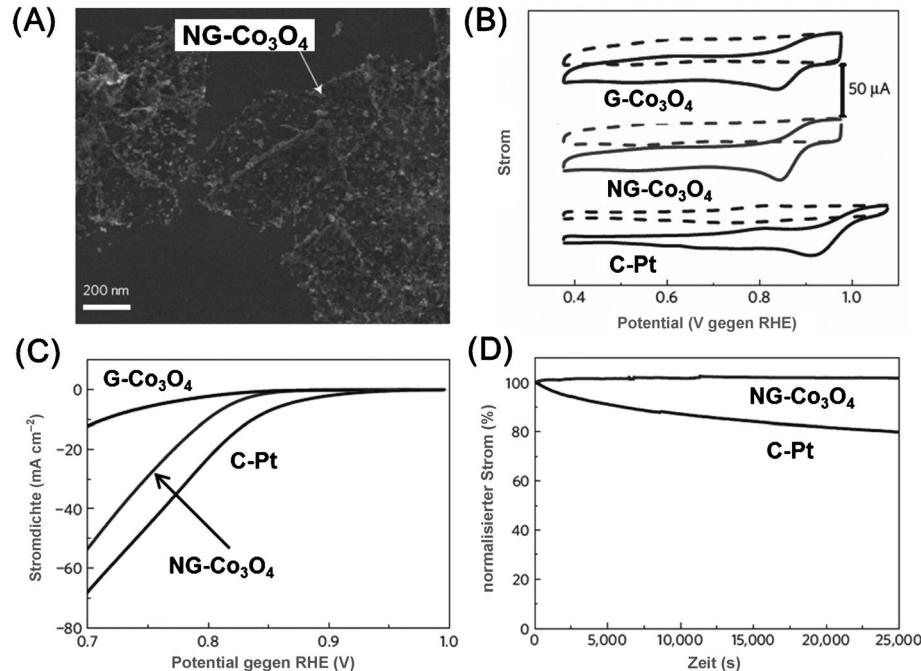


Abbildung 17. A) SEM-Bild des NG- Co_3O_4 -Hybrids. B) CV-Kurven von G- Co_3O_4 , NG- Co_3O_4 und C-Pt auf GC-Elektroden in O_2 -gesättigter (durchgehende Linie) oder Ar-gesättigter 0.1 M KOH-Lösung (gestrichelte Linie). C) ORR-Polarisationskurven für G- Co_3O_4 , NG- Co_3O_4 und C-Pt als Katalysatoren in O_2 -gesättigter 0.1 M KOH-Lösung. D) Chronoamperometrische Antwort (Prozent Stromerhalt gegen die Betriebszeit) des NG- Co_3O_4 -Hybrids und von C-Pt auf Kohlefaserpapier-Elektroden, die in O_2 -gesättigter 0.1 M KOH-Lösung bei 0.70 V gegen RHE gehalten wurden. Aus Lit. [111] mit Genehmigung von Nature Publishing Group.

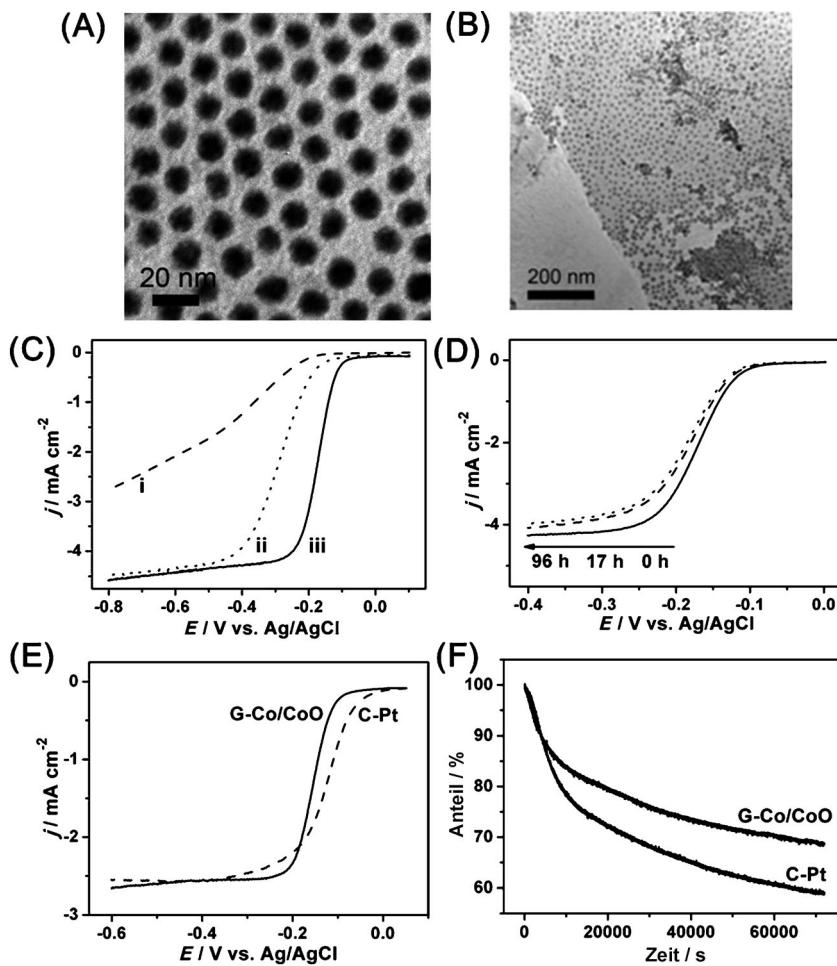


Abbildung 18. TEM-Bilder der A) Co/CoO-NPs und B) G-Co/CoO-NPs. C) ORR-Polarisationskurven von G (i), C-Co/CoO-NPs (ii) und G-Co/CoO-NPs (iii). D) ORR-Polarisationskurven der G-Co/CoO-NPs nach Aufheizen auf 70°C an Luft für 0 h, 17 h und 96 h; die Dicke der CoO-Schale wächst von 1 nm auf 3 nm an. E) ORR-Polarisationskurven der G-Co/CoO-NPs und des kommerziellen C-Pt-Katalysators. F) Chronoamperometrische Antwort der ORR für G-Co/CoO-NPs und den kommerziellen C-Pt-Katalysator bei -0.3 V. Aus Lit. [117].

CoO und G-Co/CoO in einer 0.1M KOH-Lösung. Das Halbstufenpotential (-0.176 V) der G-Co/CoO-NPs für die ORR ist positiver als das der C-Co/CoO-NPs (-0.290 V) und viel positiver als jenes von G. Das zeigt, dass das Trägermaterial G die Co/CoO-Katalyse der ORR signifikant verbessert. Die ORR-Aktivität der G-Co/CoO-NPs hängt auch von den Abmessungen der Co-NPs und CoO-NPs ab, und Kern-Schale-NPs mit größerem Co-Kern und dünnerer CoO-Schale hatten die höchste Aktivität (Abbildung 18D). Die ORR-Aktivität des NP-Katalysators G-Co/CoO (8 nm Co-Kern und 1 nm CoO-Schale) in einer O_2 -gesättigten 0.1M KOH-Lösung war der des kommerziellen C-Pt-Katalysators ähnlich (Abbildung 18E). Die Halbstufenpotentiale in den ORR-Polarisationskurven der G-Co/CoO- und C-Pt-NP-Katalysatoren unterscheiden sich nur um 25 mV. Die G-Co/CoO-NPs haben eine steilere Polarisationskurve und eine höhere Stromdichte in der Nähe der Diffusionsgrenze als die C-Pt-NPs. Bei einem Stabilitätstest über 20 h zeigte G-Co/CoO eine langsamere Abnahme der ORR-Aktivität als C-Pt

(Abbildung 18F), was darauf schließen lässt, dass G-Co/CoO in KOH-Lösung langzeitstabil ist.

7.3. Nichtmetallische Nanokatalysatoren für die ORR

Die G-NP-Katalysatoren haben zwar eine höhere ORR-Aktivität und Stabilität in alkalischer Lösung, in sauren Lösungen ist ihre ORR-Leistung aber ausgesprochen schwach. Eine neue Entwicklung ist daher der Einsatz eines Nichtmetallsystems mit N-dotiertem CNT-G (NT-G) als Nanokatalysator für die ORR in sauren Lösungen.^[118] Die Herstellung eines solchen Komplexes erfolgt durch die Oxidation von mehrwandigen (zwei- bis dreiwandigen) CNTs in $KMnO_4/H_2SO_4$ bei 65°C, bei der die äußeren Wände teilweise abgezogen werden. Anschließend werden die CNTs, die oxidiertes Komposit enthalten, mit GO bei 900°C in NH_3 getempert, wobei das NT-G-Komposit entsteht. Abbildung 19A enthält ein typisches aberrationskorrigiertes TEM-Bild des NT-G-Komposit. Die CNTs sind größtenteils zwei- oder dreiwandig, und die äußere Wand ist beschädigt und abgeschält, sodass G oder eine bandartige Struktur entsteht. Abbildung 19B zeigt ORR-Polarisationskurven in O_2 -gesättigter 0.1M $HClO_4$ -Lösung für den NT-G-Katalysator und den kommerziellen Pt-Katalysator. NT-G ist zwar weniger aktiv als Pt, doch zeigt seine Polarisationskurve ein gut definiertes Plateau, das einem Diffusionsgrenzstrom entspricht. Die Leistung des NT-G-Katalysators in 0.1M KOH war

ebenfalls gut, und seine ORR-Aktivität reichte hier an die des Pt-Katalysators heran (Abbildung 19C). Die Haltbarkeit des CNT-G-Katalysators wurde mit Zyklen zwischen 0.6 und 1.0 V bei 50 mV s^{-1} in O_2 -gesättigter 0.1M $HClO_4$ -Lösung abgeschätzt. Nach 8000 Zyklen betrug die Negativverschiebung von $E_{1/2}$ nur 17 mV (Abbildung 19D), was für eine vünftige Stabilität dieses Katalysators spricht.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Suche nach effizienten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion hat zu unterschiedlichen Arten von Nanopartikeln mit genau kontrollierbarer Größe, Form, Zusammensetzung und Struktur geführt. Solche monodispersen NPs eröffnen erstmals die Möglichkeit für eingehende Untersuchungen der ORR auf Katalysatoroberflächen.

Häufig hängt die ORR-Katalyse monodisperser Pt-NPs von ihrer äußeren Form ab, und in $HClO_4$ sind die NPs als

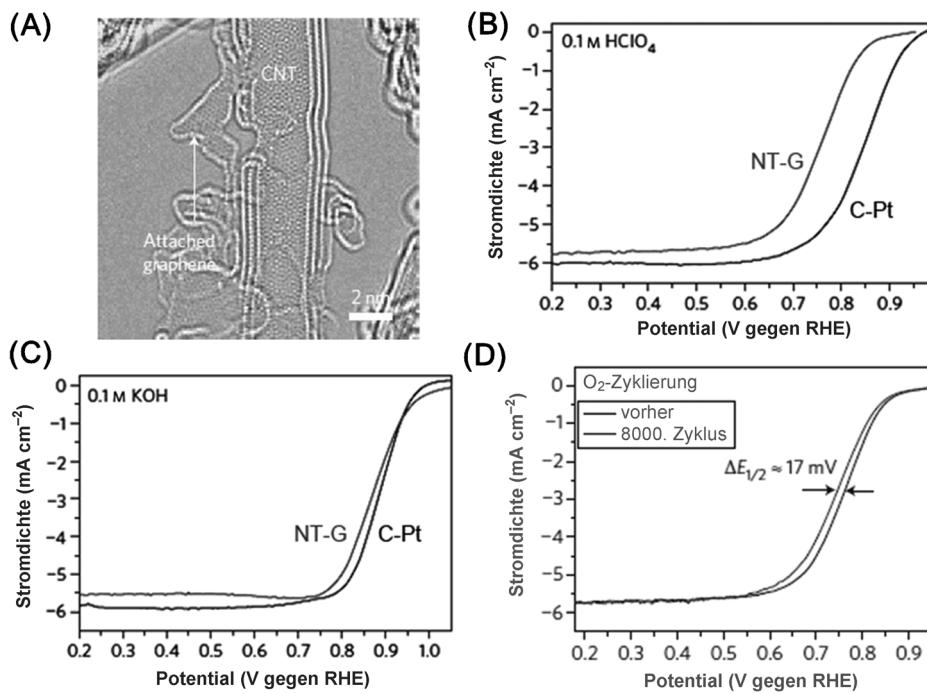


Abbildung 19. A) Aberrationskorrigiertes TEM-Bild des Kompositen NT-G, das beschädigte äußere Wände und abgezogene Graphenstücke zeigt, die an den doppel- oder dreiwandigen CNTs hängen. B, C) ORR-Polarisationskurven von C-Pt und NT-G in O_2 -gesättigter 0.1 M HClO_4 -Lösung (B) und in 0.1 M KOH -Lösung (C). D) ORR-Polarisationskurven des NT-G-Katalysators vor und nach 8000 Potentiotalzyklen zwischen 0.6 und 1.0 V (gegen RHE) in O_2 -gesättigter 0.1 M HClO_4 -Lösung. Aus Lit. [118] mit Genehmigung von Nature Publishing Group.

Oktaeder (oder Tetraeder) aktiver, während würfelförmige NPs in H_2SO_4 aktiver sind. Bei NPs aus MPt-Legierungen hat die Form einen ähnlichen Einfluss, doch spielt hier die Zusammensetzung oft auch noch eine wichtige Rolle. Um die ORR-Aktivität und Haltbarkeit weiter zu verbessern, wurden Kern-Schale-NPs eingeführt, für die Pt (oder MPt) auf einem NP-Kern aus einem anderen Metallmaterial abgeschieden wird. Die Kern-Schale-Struktur ermöglicht über die Kern-NPs und die Schalendicke eine Manipulation von elektronischen (Legierung) und (geometrischen) Spannungseffekten, um die ORR-Effizienz zu maximieren. Tatsächlich haben sich Kern-Schale-NPs mit dünner Schale (ca. 1 nm oder weniger) als die aktivsten und haltbarsten Katalysatoren für die ORR erwiesen. Neue Forschungen zum Einfluss von NP-Trägern und NP-Hüllen auf die Katalyse führten zur Entwicklung eines neuen G-Trägers sowie von Hüllen aus IL-Molekülen. Mit diesen kann die ORR-Katalyse durch kontrollierte G-NP-Wechselwirkungen und erhöhte O_2 -Affinität der NP-Oberfläche weiter verbessert werden. Es hat den Anschein, dass mit IL umhüllte G-Kern-Schale-NPs die widerstandsfähigsten Katalysatoren für die ORR sind.

Von den platinfreien Katalysatoren wurden NG-NPs, NG-Kohlenstoff-Nanomaterialien und Kompositkomplexe M-N-C (M = Fe, Co) ausgiebig für die ORR untersucht. Die neuen Herstellungsmethoden, die die Manipulation der Katalysatorparameter erlauben, sollten aussichtsreiche Lösungen für die künftige Entwicklung von platinfreien Katalysatoren für Brennstoffzellen und andere Energieanwendungen liefern.

Trotz Fortschritte im letzten Jahrzehnt stehen der Entwicklung praktikabler Katalysatoren für die ORR noch einige ernsthafte Hindernisse im Weg. Es existiert noch immer kein allgemeingültiger ORR-Katalysatorstandard als Vergleichsgrundlage für die wichtigsten Parameter neu entwickelter NP-Katalysatoren, um deren NP-Aktivität und Stabilität zu charakterisieren. Insbesondere ist die Haltbarkeit der meisten Katalysatoren auf Pt-Basis immer noch sehr unbefriedigend. NPs aus Pt und MPt-Legierungen eignen sich wegen ihres hohen Pt-Anteils nur für Modelluntersuchungen. Bei Kern-Schale-NPs ist der Pt-Anteil geringer. Ihre ORR-Katalyse ist über elektronische und Spannungseffekte steuerbar, und mit G als Trägermaterial und IL als Hüllensmaterial sind weitere Verbesserungen möglich. Die Synthese von Kern-Schale-NPs ist noch jung, und die Morphologiekontrolle noch nicht so erfolgreich wie für NPs aus Pt und MPt-Legierungen. Die Herstellung von G und IL ist nicht

leicht, und ohne eine Vereinfachung der Herstellungsritte ist ihr Potential für kommerzielle Anwendungen sehr begrenzt.

Platinfreie Katalysatoren haben ebenfalls viel Aufmerksamkeit erfahren. Interessante neue Materialien für ORR-Studien sind NPs aus NG und einem M-Oxid (MO), aus M-N-C und aus CNT-NG. Zurzeit werden NPs des Typs NG-MO meist in alkalischen Lösungen verwendet, während M-N-C und CNT-NG in Säure eingesetzt werden. Es ist aber nicht klar, worauf die Aktivität solcher Katalysatoren beruht, und deshalb können sie noch nicht für die ORR-Katalyse optimiert werden.

Trotz dieser Hindernisse liefern die neuen experimentellen und theoretischen Arbeiten einen Großteil der Informationen, die für das Verständnis von Design und Herstellung solcher Katalysatoren gebraucht werden. Weiterhin scheint klar zu sein, dass Pt die beste Katalysatorkomponente für die ORR ist. Design und Herstellung solcher Katalysatoren sollten deshalb auf eine Minimierung des Pt-Verbrauchs ohne wesentliche Einbuße der katalytischen Effizienz optimiert werden. Eine hochinteressante Aufgabe ist die Entwicklung von platinfreien Katalysatoren, die in ihrer ORR-Effizienz den Pt-Vertretern ebenbürtig sind. Solche platinfreien Katalysatoren könnten in Form eines neuen Typs von Kern-Schale-NPs in Erscheinung treten oder als eine neue Art von Komposit-NPs, von Nanomaterialien auf Kohlenstoff-Basis oder als ein geeignetes komplexes Netzwerk M-N-C. Ungeachtet dessen, welcher Katalysatortyp sich letztlich durchsetzt

wird, wird das rationale Design und die Synthese von Nanokatalysatoren für die ORR und andere chemische Reaktionen in der Zukunft auf den jetzt gelegten chemischen Grundlagen aufbauen.

Die Arbeiten an der Brown University wurden unterstützt durch das U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Fuel Cell Technologies Program, das U.S. Army Research Laboratory sowie das A.S. Army Research Office im Rahmen der Multi University Research Initiative MURI grant number W911NF-11-1-0353 unter dem Titel „Stress-Controlled Catalysis via Engineered Nanostructures“.

Eingegangen am 5. September 2012,
veränderte Fassung am 14. November 2012
Online veröffentlicht am 14. Juni 2013

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- [1] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904–3951.
- [2] Y.-J. Wang, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7625–7651.
- [3] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3167–3192.
- [4] Y. Bing, H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2184–2202.
- [5] D. S. Su, G. Sun, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11774–11777; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11570–11572.
- [6] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Today* **2009**, *4*, 81–95.
- [7] S. Guo, E. Wang, *Nano Today* **2011**, *6*, 240–264.
- [8] Z. Chen, M. Waje, W. Li, Y. Yan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4138–4141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4060–4063.
- [9] C. Koenigsmann, A. C. Santulli, K. Gong, M. B. Vukmirovic, W.-P. Zhou, E. Sutter, S. S. Wong, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9783–9795.
- [10] C. Koenigsmann, E. Sutter, T. A. Chiesa, R. R. Adzic, S. S. Wong, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2013–2020.
- [11] C. Koenigsmann, E. Sutter, R. R. Adzic, S. S. Wong, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15297–15306.
- [12] S. Sun, G. Zhang, D. Geng, Y. Chen, R. Li, M. Cai, X. Sun, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 442–446; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 422–426.
- [13] U.S.D.O. Energy, http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf.
- [14] a) M. R. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 7 (Hrsg.: B. E. Conway, J. O. Bockris, E. B. Yeager, R. E. White), Plenum, New York, **1983**, S. 301; b) D. Yu, E. Nagelli, F. Du, L. Dai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2165–2173; c) J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic, *Science* **2007**, *315*, 220–222.
- [15] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, Y. Jin, S. Z. Qiao, *Small* **2012**, *8*, 3550–3566.
- [16] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- [17] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9–35.
- [18] „Rotating thin-film method for supported catalysts“: T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger in *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Bd. 2 (Hrsg.: W. Vielstich, H. Gasteiger, A. Lamm), Wiley, New York, **2003**, S. 316–333.
- [19] F. Gloaguen, P. Convert, S. Gamburzev, O. A. Velev, S. Srinivasan, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3767–3772.
- [20] J. Perez, E. R. Gonzalez, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1329–1339.
- [21] B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, *Science* **2009**, *324*, 1302–1305.
- [22] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stäb, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 2354–2358.
- [23] S. Wang, D. Yu, L. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5182–5185.
- [24] S. Wang, D. Yu, L. Dai, D. W. Chang, J.-B. Baek, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6202–6209.
- [25] a) M. L. Sattler, P. N. Ross, *Ultramicroscopy* **1986**, *20*, 21–28; b) K. J. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 845–848.
- [26] V. Mazumder, Y. Lee, S. Sun, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1224–1231.
- [27] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2008**, *121*, 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *48*, 60–103.
- [28] a) T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924–1926; b) J. M. Petroski, Z. L. Wang, T. C. Green, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3316–3320.
- [29] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3644–3647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3588–3591.
- [30] C. Wang, H. Daimon, Y. Lee, J. Kim, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6974–6975.
- [31] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732–735.
- [32] T. Yu, D. Y. Kim, H. Zhang, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2825–2829; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2773–2777.
- [33] B. Lim, X. Lu, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 4043–4047.
- [34] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. F. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493–497.
- [35] a) C. Wang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 891–898; b) J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bonnarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556.
- [36] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. F. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 241–247.
- [37] a) S. H. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, *287*, 1989–1992; b) M. Chen, J. Kim, J. P. Liu, H. Y. Fan, S. H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7132–7133; c) S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. E. E. Baglin, M. F. Toney, H. F. Hamann, C. B. Murray, B. D. Terris, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5419–5425; d) C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6121; e) S. H. Sun, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 393–403; f) J. Kim, C. Rong, J. P. Liu, S. Sun, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 906–909; g) C. Xu, Z. Yuan, N. Kohler, J. Kim, M. A. Chung, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15346–15351; h) S. Guo, S. Zhang, X. Sun, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15354–15357; i) S. Zhang, S. Guo, H. Zhu, D. Su, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5060–5063.
- [38] Lit. [27].
- [39] a) E. V. Shevchenko, D. V. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9090–9101; b) J.-I. Park, J. Cheon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5743–5746.
- [40] a) K. Ono, R. Okuda, Y. Ishii, S. Kamimura, M. Oshima, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1941–1942; b) D. C. Lee, A. Ghezelbash, C. A. Stowell, B. A. Korgel, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*,

- 20906–20911; c) D. C. Lee, D. K. Smith, A. T. Heitsch, B. A. Korgel, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **2007**, *103*, 351–402; d) Y. Kang, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7568–7569.
- [41] Y. Liu, D. Li, S. Sun, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12579–12587.
- [42] a) J. Wu, A. Gross, H. Yang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 798–802; b) J. Zhang, J. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18543–18547; c) J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 638–644; d) D. Xu, S. Bliznakov, Z. Liu, J. Fang, N. Dimitrov, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1304–1307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1282–1285; e) D. Xu, Z. Liu, H. Yang, Q. Liu, J. Zhang, J. Fang, S. Zou, K. Sun, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4281–4285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4217–4221; f) H. Yang, J. Zhang, K. Sun, S. Zou, J. Fang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 7000–7003; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6848–6851.
- [43] a) F. J. Perez-Alonso, D. N. McCarthy, A. Nierhoff, P. Hernandez-Fernandez, C. Strel, I. E. L. Stephens, J. H. Nielsen, I. Chorkendorff, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4719–4721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4641–4643; b) I. N. Leontyev, S. V. Belenov, V. E. Guterman, P. Hagh-Ashtiani, A. P. Shaganov, B. Dkhil, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5429–5434.
- [44] C. Wang, D. van der Vliet, K.-C. Chang, H. You, D. Strmenik, J. A. Schlueter, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19365–19368.
- [45] C. Wang, G. Wang, D. van der Vliet, K.-C. Chang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6933–6939.
- [46] C. Wang, M. Chi, D. Li, D. van der Vliet, G. Wang, Q. Lin, J. F. Mitchell, K. L. More, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catal.* **2011**, *1*, 1355–1359.
- [47] W. Chen, J. Kim, S. Sun, S. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3891–3898.
- [48] C. Wang, M. Chi, G. Wang, D. van der Vliet, D. Li, K. More, H.-H. Wang, J. A. Schlueter, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 147–152.
- [49] M. K. Carpenter, T. E. Moylan, R. S. Kukreja, M. H. Atwan, M. M. Tessema, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8535–8542.
- [50] a) Y. Wu, S. Cai, D. Wang, W. He, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8975–8981; b) C. Cui, L. Gan, H.-H. Li, S.-H. Yu, M. Heggen, P. Strasser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5885–5889.
- [51] Lit. [42c].
- [52] J. Wu, J. Zhang, Z. Peng, S. Yang, F. T. Wagner, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4984–4985.
- [53] J. Wu, L. Qi, H. You, A. Gross, J. Li, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11880–11883.
- [54] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8813–8819.
- [55] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Norskov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2963–2967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2897–2901.
- [56] J. Kim, Y. Lee, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4996–4997.
- [57] J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 10955–10964.
- [58] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8784–8789; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8602–8607.
- [59] a) W.-P. Zhou, K. Sasaki, D. Su, Y. Zhu, J. X. Wang, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 8950–8957; b) J. X. Wang, H. Inada, L. Wu, Y. Zhu, Y. Choi, P. Liu, W.-P. Zhou, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17298–17302; c) D. Wang, H. L. Xin, H. Wang, Y. Yu, E. Rus, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2274–2281.
- [60] K. A. Kuttiiyiel, K. Sasaki, Y. Choi, D. Su, P. Liu, R. R. Adzic, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5297–5304.
- [61] T. Ghosh, M. B. Vukmirovic, F. J. DiSalvo, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 906–907.
- [62] H. I. Karan, K. Sasaki, K. Kuttiiyiel, C. A. Farberow, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 817–824.
- [63] K. Gong, D. Su, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14364–14366.
- [64] a) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12480–12481; b) R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, F. Uribe, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 249–262.
- [65] V. Mazumder, M. Chi, K. L. More, S. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9558–9562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9368–9372.
- [66] J. Zhang, Y. Tang, K. Lee, M. Ouyang, *Science* **2010**, *327*, 1634–1638.
- [67] V. Mazumder, M. Chi, K. L. More, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7848–7849.
- [68] V. Mazumder, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4588–4589.
- [69] C. Wang, D. van der Vliet, K. L. More, N. J. Zaluzec, S. Peng, S. Sun, H. Daimon, G. Wang, J. Greeley, J. Pearson, A. P. Paulikas, G. Karapetrov, D. Strmenik, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 919–926.
- [70] V. Komanicky, K. C. Chang, A. Menzel, N. M. Markovic, H. You, X. Wang, D. Myers, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, B446–B451.
- [71] H. You, D. J. Zurawski, Z. Nagy, R. M. Yonco, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4699–4702.
- [72] J. Yang, X. Chen, X. Yang, J. Y. Ying, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8976–8981.
- [73] P. Strasser, S. Koh, T. Anniev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 454–460.
- [74] R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9146–9149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8988–8991.
- [75] S. Koh, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12624–12625.
- [76] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 666–673.
- [77] a) C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmenik, D. van der Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K.-C. Chang, A. P. Paulikas, D. Tripkovic, J. Pearson, K. L. More, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14396–14403; b) L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5423–5430.
- [78] K. J. J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Zrenz, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3581–3583; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3529–3531.
- [79] Lit. [45].
- [80] B. N. Wanjal, B. Fang, J. Luo, Y. Chen, J. Yin, M. H. Engelhard, R. Loukrakpam, C.-J. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12714–12727.
- [81] C. Wang, D. Li, M. Chi, J. Pearson, R. B. Rankin, J. Greeley, Z. Duan, G. Wang, D. van der Vliet, K. L. More, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 1668–1673.
- [82] J. Hou, Y. Shao, M. W. Ellis, R. B. Moore, B. Yi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 15384–15402.
- [83] a) S. Guo, S. Dong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2644–2672; b) S. Guo, S. Dong, E. Wang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 547–555.
- [84] S. Guo, E. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 491–500.
- [85] R. Kou, Y. Shao, D. Wang, M. H. Engelhard, J. H. Kwak, J. Wang, V. V. Viswanathan, C. Wang, Y. Lin, Y. Wang, I. A. Aksay, J. Liu, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 954–957.
- [86] Y. Shao, S. Zhang, C. Wang, Z. Nie, J. Liu, Y. Wang, Y. Lin, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 4600–4605.
- [87] Y. Tan, C. Xu, G. Chen, N. Zheng, Q. Xie, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6923–6927.
- [88] a) R. Kou, Y. Shao, D. Mei, Z. Nie, D. Wang, C. Wang, V. V. Viswanathan, S. Park, I. A. Aksay, Y. Lin, Y. Wang, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2541–2547; b) Y. Li, Y. Li, E. Zhu,

- T. McLouth, C.-Y. Chiu, X. Huang, Y. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12326–12329.
- [89] B. P. Vinayan, R. Nagar, N. Rajalakshmi, S. Ramaprabhu, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3519–3526.
- [90] C. V. Rao, A. Lee, M. Reddy, Y. Ishikawa, P. M. Ajayan, *Carbon* **2011**, *49*, 931–936.
- [91] S. Guo, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2492–2495.
- [92] a) Y. Zhang, Y. Shen, J. Yuan, D. Han, Z. Wang, Q. Zhang, L. Niu, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5999–6002; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5867–5870; b) Y. F. Shen, Y. J. Zhang, Q. X. Zhang, L. Niu, T. Y. You, A. Ivaska, *Chem. Commun.* **2005**, 4193–4195.
- [93] a) S. Guo, S. Dong, E. Wang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1269–1272; b) S. Guo, D. Wen, Y. Zhai, S. Dong, E. Wang, *Biosens. Bioelectron.* **2011**, *26*, 3475–3481.
- [94] a) C. S. Shan, H. F. Yang, J. F. Song, D. X. Han, A. Ivaska, L. Niu, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2378–2382; b) Z. J. Wang, Q. X. Zhang, D. Kuehner, A. Ivaska, L. Niu, *Green Chem.* **2008**, *10*, 907–909; c) Z. Wang, Q. Zhang, D. Kuehner, X. Xu, A. Ivaska, L. Niu, *Carbon* **2008**, *46*, 1687–1692; d) B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, J. Chen, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4845–4848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4751–4754.
- [95] J. Snyder, T. Fujita, M. W. Chen, J. Erlebacher, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 904–907.
- [96] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 114–130.
- [97] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212–1213.
- [98] H. Jahnke, M. Schonborn, G. Zimmermann, *Top. Curr. Chem.* **1976**, *61*, 133–181.
- [99] R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* **2006**, *443*, 63–66.
- [100] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* **2011**, *332*, 443–447.
- [101] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **2009**, *323*, 760–764.
- [102] a) Y. Zhang, K. Fugane, T. Mori, L. Niu, J. Ye, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6575–6580; b) L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321–1326; c) Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4350–4358.
- [103] a) Y. Zheng, Y. Jiao, J. Chen, J. Liu, J. Liang, A. Du, W. Zhang, Z. Zhu, S. C. Smith, M. Jaroniec, G. Q. Lu, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20116–20119; b) Y. Sun, C. Li, G. Shi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12810–12816; c) J. Liang, Y. Zheng, J. Chen, J. Liu, D. Hulicova-Jurcakova, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3958–3962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3892–3896; d) S. Yang, X. Feng, X. Wang, K. Mullen, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5451–5455; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5339–5343.
- [104] S. Shanmugam, T. Osaka, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4463–4465.
- [105] T. Chen, Z. Cai, Z. Yang, L. Li, X. Sun, T. Huang, A. Yu, H. G. Kia, H. Peng, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4620–4625.
- [106] Z. Yao, H. Nie, Z. Yang, X. Zhou, Z. Liu, S. Huang, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1027–1029.
- [107] a) S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 3634–3640; b) Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 205–211.
- [108] Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, J. Yang, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3315–3319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3257–3261.
- [109] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, Z. Hu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7270–7273; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7132–7135.
- [110] a) S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D. W. Chang, J.-B. Baek, L. Dai, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4285–4288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4209–4212; b) S. Wang, E. Iyyamperumal, A. Roy, Y. Xue, D. Yu, L. Dai, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11960–11964; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11756–11760.
- [111] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780–786.
- [112] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3517–3523.
- [113] H. Wang, Y. Liang, Y. Li, H. Dai, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11161–11164; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10969–10972.
- [114] Y. Tan, C. Xu, G. Chen, X. Fang, N. Zheng, Q. Xie, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4584–4591.
- [115] X.-Y. Yan, X.-L. Tong, Y.-F. Zhang, X.-D. Han, Y.-Y. Wang, G.-Q. Jin, Y. Qin, X.-Y. Guo, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1892–1894.
- [116] Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng, Y. Hu, G. Shi, L. Dai, L. Qu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15–18.
- [117] S. Guo, S. Zhang, L. Wu, S. Sun, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11940–11943; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11770–11773.
- [118] Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J.-C. Idrobo, S. J. Pennycook, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 394–400.