

# Bimetall-Aerogele: hoch effiziente Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion\*\*

Wei Liu, Paramaconi Rodriguez, Lars Borchardt, Annette Foelske, Jipei Yuan, Anne-Kristin Herrmann, Dorin Geiger, Zhikun Zheng, Stefan Kaskel, Nikolai Gaponik, Rüdiger Kötz, Thomas J. Schmidt\* und Alexander Eychmüller\*

Metall-Nanomaterialien, die große Oberflächen und hohe Porosität aufweisen, sind auf den Gebieten der Katalyse, der Elektrochemie und als Sensormaterialien von großer Bedeutung. Es wurden verschiedenste Strategien entwickelt, um diese porösen Metall-Nanostrukturen herzustellen, beispielsweise Templatsynthesen,<sup>[1,2]</sup> Zersetzungssynthesen,<sup>[3]</sup> Methoden, die auf kathodischer Korrosion<sup>[4]</sup> basieren, sowie auf Aerogelen beruhende Ansätze.<sup>[5–10]</sup> Letztere umfassen eine Gruppe einzigartiger Materialien, die sich durch geringe Dichten, große, offen zugängliche Poren und große innere Oberflächen auszeichnen. Verglichen mit konventionellen Nanopartikeln weisen einige Aerogele zudem verbesserte physikalische und chemische Eigenschaften auf, die aus der Kombination der Eigenschaften der Nanomaterialien und der Strukturierung zu makroskopischen Körpern hervorgehen.<sup>[8,11]</sup> Unter der Vielzahl verschiedenster Synthesen für Metallaerogele entwickelten wir einen Ansatz für Pd-Aerogele durch Reduktion von  $K_2PdCl_4$  in Gegenwart von Cyclodextrin.<sup>[8]</sup> Diese mit Cyclodextrin modifizierten Pd-Aerogele zeigten hervorragende Ergebnisse in der elektrokatalytischen Oxidation von Ethanol. Aus diesem Grund sind nun Untersuchungen zu weiteren Metallaerogelen und deren Anwendungen von großem Interesse.

Eine potentielle Anwendung für Metallaerogele ist die trägerfreie Katalyse in Niedertemperatur-Polymerbrennstoffzellen (PEFCs). Dabei sind sie insbesondere als Kathodenmaterialien für die Sauerstoffreduktion geeignet. Momentan werden die Standzeiten der Brennstoffzellen jedoch durch die eingesetzten Kohlenstoffträger beschränkt, welche während der Start-Stopp-Vorgänge oder bei Leerlauf zu

Korrosion neigen. In den vergangenen Jahren wurde die Forschung an trägerfreien Katalysatoren für PEFCs hauptsächlich von Seiten der Firma 3M vorangetrieben, deren nanostrukturierte Dünnschichtelektroden sowohl hohe Aktivitäten als auch Langzeitstabilitäten zeigten.<sup>[12]</sup>

Obwohl diese Nanostrukturen hohe spezifische katalytische Aktivitäten und Stabilitäten bei gleichzeitig geringen Edelmetallbeladungen zeigten, sind sie durch ihre spezifischen Oberflächen von maximal  $20\text{--}30\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  gewissen Limitierungen unterworfen.<sup>[13]</sup> Aus diesem Grund sind verbesserte trägerfreie Elektrokatalysatoren mit großen Oberflächen notwendig, um die Gesamtaktivität unter Erhaltung der vollen Stabilität weiter zu steigern. Metallaerogel-Katalysatoren stellen eine Möglichkeit dar, diese Ziele zu erreichen.

Bis heute sind Pt-basierte Nanomaterialien immer noch die effektivsten Katalysatoren in der ORR, dennoch muss der Platingehalt mindestens um den Faktor 4 verringert werden, um die Kostenziele für eine automobilen Anwendung von PEFC-Systemen gewährleisten zu können.<sup>[14]</sup> Es gibt verschiedenste Ansätze, um die langsame, gehemmte Kinetik der ORR zu verbessern, beispielsweise die Strukturierung der Pt-basierten Katalysatoren in Form von Nanodrähten, Nanoröhren, Nanokristallen oder porösen Nanoschwämmen.<sup>[15–18]</sup> Weitere Ansätze sind das Einstellen der Nanopartikel auf eine optimale Größe von  $2\text{--}5\text{ nm}$ <sup>[19,20]</sup> oder die Steuerung der Zusammensetzung der Pt-basierten Materialien, beispielsweise als Bimetall- oder Multimetallkatalysatoren.


Es hat sich gezeigt, dass Pt-M-Bimetallkatalysatoren ( $M = \text{Pd, Co, Ni, Fe, Au, Cu}$  usw.) verbesserte ORR-Aktivitäten aufgrund ihrer veränderten Oberflächenzusammensetzung

[\*] Dr. W. Liu, Dr. J. Yuan, A.-K. Herrmann, Dr. N. Gaponik, Prof. A. Eychmüller  
Physikalische Chemie, TU Dresden  
Bergstraße 66b, 01062 Dresden (Deutschland)  
E-Mail: alexander.eychmueller@chemie.tu-dresden.de  
Homepage: <http://www.chm.tu-dresden.de/pc2/>  
Dr. P. Rodriguez, Dr. A. Foelske, Dr. R. Kötz, Prof. T. J. Schmidt  
Labor für Elektrochemie, Paul Scherrer Institut  
5232 Villigen PSI (Schweiz)  
E-Mail: thomasjustus.schmidt@psi.ch  
Homepage: <http://www.psi.ch/lec/>  
Dr. P. Rodriguez  
School of Chemistry, The University of Birmingham  
Birmingham B15 2TT (Großbritannien)  
Dr. L. Borchardt, Prof. S. Kaskel  
Anorganische Chemie, TU Dresden  
Bergstraße 66b, 01062 Dresden (Deutschland)

Dr. D. Geiger<sup>[†]</sup>  
Speziallabor für höchstauflösende Elektronenmikroskopie und Elektronenholographie Triebenberg  
Institut für Strukturphysik, Technische Universität Dresden  
Zum Triebenberg 50, 01328 Dresden (Deutschland)  
Dr. Z. Zheng  
Institut für Polymere, ETH Zürich, HCI G 525  
Wolfgang-Pauli-Strasse 10, 8093 Zürich (Schweiz)

[†] Derzeitige Adresse: Institut für materialwissenschaftliche Elektronenmikroskopie, Universität Ulm (Deutschland)

[\*\*] W.L. und J.Y. bedanken sich für die Unterstützung der Alexander von Humboldt-Gesellschaft. Gefördert wurde diese Arbeit weiterhin von der DFG unter EY 16/10-2.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201303109> zu finden.

zung und elektronischen Eigenschaften aufweisen. Dies verbessert die Bindungsverhältnisse zwischen Pt und den Sauerstoff enthaltenden Spezies.<sup>[14,21–25]</sup>

Einer der faszinierendsten Pt-M-Bimetallkatalysatoren, der in der ORR eingesetzt wurde, ist  $\text{Pt}_3\text{Ni}$  (111).<sup>[24]</sup> Dieser zeigt eine 90-mal höhere spezifische Aktivität als Pt/C. Typischerweise sind Pt-Ni-Katalysatorsysteme auf Kohlenstoffträgern nur um den Faktor 2–5 besser als entsprechende Pt/C-Systeme.<sup>[14,24,26]</sup> Eine weitere Herausforderung liegt in der begrenzten Stabilität der Kathodenkatalysatoren während des Ladezyklus.

Dies ist durch das Auflösen oder das Agglomerieren des Pt sowie durch die Korrosion des Kohlenstoffträgers bedingt. In diesem Zusammenhang weisen verbesserte Platinschwarz-Katalysatoren signifikant höhere Zyklenstabilitäten als Pt-Nanopartikel auf.<sup>[13]</sup> Zwar sind Pt/C-Katalysatoren kommerziell erhältlich, dennoch sind einfache und umweltfreundliche Synthesansätze für verbesserte, nanokristalline Katalysatoren dringend erforderlich, die zudem ein müheloses Aufskalieren zulassen sollten.

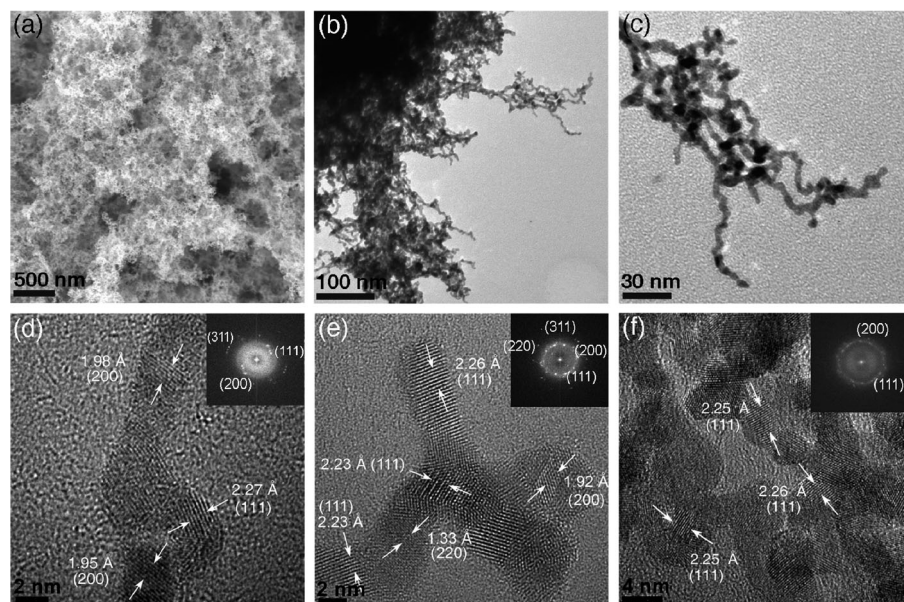
In diesem Kontext wurden Pt-, Pd- und  $\text{Pt}_x\text{Pd}_y$ -Aerogele definierter Zusammensetzung mit großen Oberflächen und Porenvolumina präpariert (siehe die Hintergrundinformationen; Experimententeil und Abbildung S1). In den Rasterelektronenmikroskop(REM)- und Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen (Abbildung 1 a–c) ist zu sehen, dass  $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$  aus einem porösen dreidimensionalen Netzwerk sehr dünner Primärnanodrähte (Durchmesser durchschnittlich 4.2 nm) aufgebaut ist. Diese Primärdrähte sind miteinander verschmolzen und verbunden und bilden eine verästelte Struktur. Hochauflösende TEM (HRTEM) sowie die entsprechenden FFTs der  $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Aerogele (Abbildung 1 d–f) bestätigen, dass das  $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Nanodrahtnetz-

werk hochkristallin ist und in der innenzentriert-kubischen Raumgruppe (fcc) vorliegt. In den kristallinen Domänen sind Netzebenenabstände von 2.26 Å zu erkennen, die den (111)-Netzebenen der metallischen fcc-Phase von  $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$  zugeschrieben werden können und die über das gesamte Aerogel verteilt sind. Entsprechende Analysen der anderen Bimetall- und Monometallaerogele wurden durchgeführt (Abbildungen S2 und S3). Der mittlere Durchmesser der Nanodrähte in den  $\text{Pt}_x\text{Pd}_y$ -Aerogelen korreliert nicht mit den Pt/Pd-Verhältnissen in den jeweiligen Materialien (Abbildung S4).

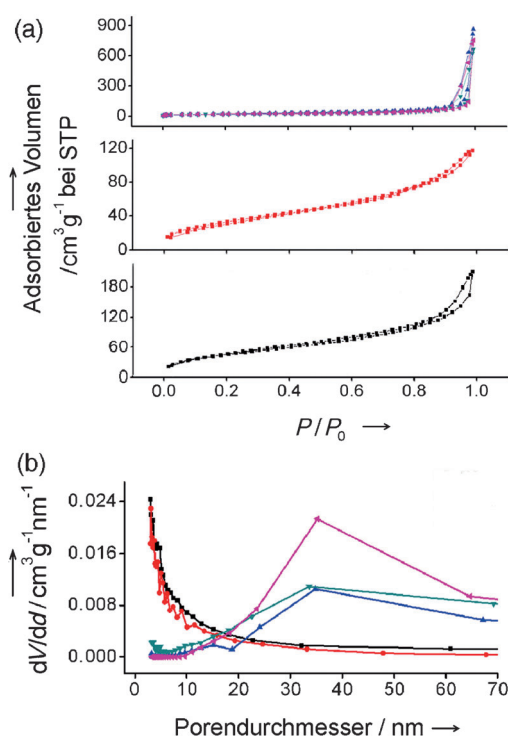
Die Zusammensetzung der  $\text{Pt}_x\text{Pd}_y$ -Aerogele wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht (Abbildung S5 und Tabelle S1). Die Ergebnisse zeigen, dass der Gehalt an Pt und Pd in den  $\text{Pt}_x\text{Pd}_y$ -Aerogelen mit den Verhältnissen der in der Synthese eingesetzten Vorstufen übereinstimmen. XPS wurde außerdem zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung und des d-Band-Zentrums verwendet. Das Übersichtsspektrum der  $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Aerogele (Abbildung S6) zeigt, dass hauptsächlich Pt, Pd, O und geringe Verunreinigungen an C im Aerogel vorhanden sind. Dekonvolution der hochaufgelösten Pt-4f- und Pd-3d-Kernniveauspektren der  $\text{Pt}_x\text{Pd}_y$ -Aerogele zeigt zwei Signalgruppen für beide Elemente (Abbildung S7). Eine Gruppe zeigt Pd 3d<sub>5/2</sub> bei 335.2 eV und Pd 3d<sub>3/2</sub> bei 340.5 eV sowie Pt 4f<sub>7/2</sub> bei 71.0 eV und Pt 4f<sub>5/2</sub> bei 74.3 eV, was in Übereinstimmung mit den Werten für Pd<sup>0</sup> beziehungsweise Pt<sup>0</sup> ist.<sup>[27]</sup> Die andere Gruppe umfasst Pd 3d<sub>5/2</sub> bei 337.1 eV und Pd 3d<sub>3/2</sub> bei 342.4 eV sowie Pt 4f<sub>7/2</sub> bei 72.6 eV und Pt 4f<sub>5/2</sub> bei 75.9 eV, was den Werten für Pd<sup>II</sup> beziehungsweise Pt<sup>II</sup> nahekommt.<sup>[20,27–30]</sup>

Die Ergebnisse der Dekonvolution weisen darauf hin, dass etwa 80 % der Elemente Pt und Pd in den  $\text{Pt}_x\text{Pd}_y$ -Aerogelen als Pt<sup>0</sup> und Pd<sup>0</sup> vorliegen. Die Schulter des Pd-3d<sub>5/2</sub>-Signals bei 331.9 eV ist dem Kernniveauspektrum des Pt 4d<sub>3/2</sub> zuzuordnen.<sup>[27,31]</sup>

Die spezifischen Oberflächen und Porositäten der  $\text{Pt}_x\text{Pd}_y$ -, Pd- und Pt-Aerogele wurden durch N<sub>2</sub>-Physisorption bestimmt (Abbildung 2). Dabei wurden die spezifischen Oberflächen nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) ausgewertet und für die Materialien  $\text{Pt}_{80}\text{Pd}_{20}$ ,  $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ ,  $\text{Pt}_{20}\text{Pd}_{80}$ , Pd und Pt zu 73 m<sup>2</sup>g<sup>−1</sup>, 86 m<sup>2</sup>g<sup>−1</sup>, 75 m<sup>2</sup>g<sup>−1</sup>, 125 m<sup>2</sup>g<sup>−1</sup> bzw. 168 m<sup>2</sup>g<sup>−1</sup> bestimmt. Die Porengrößen wurden nach der Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-Methode bestimmt. Alle untersuchten Aerogele zeigen eine breite Porengrößenverteilung, die von Mikroporen (< 2 nm) bis hin zu Mesoporen (2–50 nm) reicht (Abbildung 2). Das Fehlen eines Plateaus in der Adsorptionsisotherme bei hohen Relativdrücken  $p/p_0$  belegt außerdem, dass Makroporen (> 50 nm) vorhanden sind. Die Meso- und Ma-



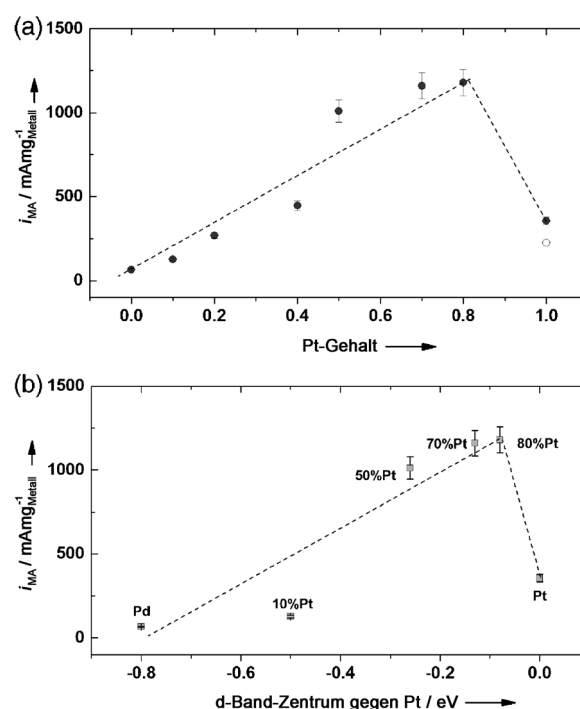
**Abbildung 1.** REM-Aufnahme (a) und TEM-Aufnahmen (b,c) des  $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Aerogels bei verschiedenen Vergrößerungen. HRTEM-Aufnahme eines Nanodrahts mit freier Verzweigung (d), einem vernetzten Ende (e) und einer vernetzten Fläche (f) am Beispiel des  $\text{Pt}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Aerogels. Die Einschubbilder zeigen die zugehörigen schnellen Fourier-Transformationen (FFT).



**Abbildung 2.** N<sub>2</sub>-Physorptionisothermen (a) und Porengößenverteilung (BJH) (b) für die Materialien Pt<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> (grün), Pt<sub>50</sub>Pd<sub>50</sub> (blau), Pt<sub>20</sub>Pd<sub>80</sub> (rosa), Pd (rot) und Pt (schwarz).

kroporen sind zudem in den REM- und TEM-Aufnahmen erkennbar. Interessanterweise gibt es einen Unterschied in den Porengößenverteilungen der Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub> und der Pt- und Pd-Aerogele. Die Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Aerogele haben einerseits mehr Mesoporen, die größer als 20 nm sind (Tabelle S2), andererseits aber weniger Mikroporen als die Pt- und Pd-Aerogele. Des weiteren ist das kumulierte Porenvolumen von Poren, die kleiner als 140 nm sind, für Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Proben größer als jenes für Pt- oder Pd-Aerogele (Tabelle S2). Die hohe Porosität und der hohe Anteil vor allem großer Mesoporen (> 25 nm) in Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Aerogelen minimiert die Knudsen-Diffusion und somit die Diffusionsbeschränkung in der Katalysatorschicht einer PEFC-Kathode.<sup>[14]</sup>

Nachdem sowohl Monometall- als auch Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Bimetallmaterialien hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht worden waren, sollten sie auf ihre katalytische Aktivität in der ORR getestet werden. Dazu ist der Tafel-Plot für die verschiedenen Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Legierungen und für ein Pt/C-Referenzmaterial in Abbildung S8 zu sehen. Die spezifische Aktivität (bezogen auf den Gesamtmetallgehalt) bei 0.9 V ist als Funktion des Pt-Gehalts der Legierungen in Abbildung 3a gezeigt. Es ist ein Volcano-artiges Verhalten zu erkennen, wobei Pt<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>-Aerogele die höchste Aktivität zeigen. Die Absenkung des d-Band-Zentrums in den Legierungen kann gemeinhin als Beschreibung für die Aktivität in der ORR-Reaktion herangezogen werden. Der für das Pt<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>-Material bei 0.1–0.2 eV zu erkennende Trend wurde so bereits auch aus DFT-Rechnungen vorhergesagt.<sup>[32]</sup> Die herausragende Aktivität des Pt<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>-Materials im Volcano-Plot erklärt sich aus einem optimalen Gleichgewicht der freien Energie für die



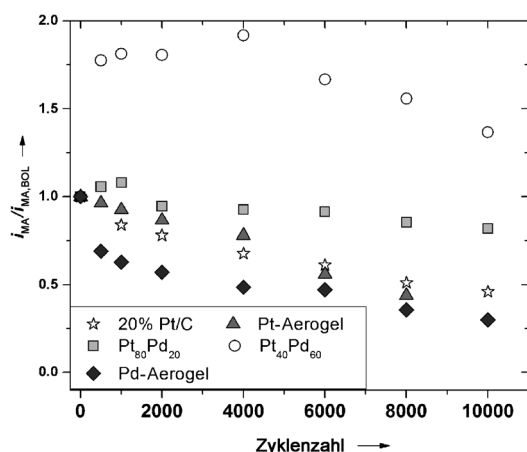
**Abbildung 3.** a) Volcano-Plots der ORR-Aktivität bei 0.9 V der Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-, Pt- und Pd-Aerogelkatalysatoren als Funktion des Platingehaltes. Der leere Kreis entspricht dem Referenzmaterial Pt/C. b) Volcano-Plots der ORR-Aktivität bei 0.9 V der Aerogelkatalysatoren als Funktion der d-Band-Zentrumsverschiebung berechnet aus den Valenzband-XPS-Messungen.

Adsorption von Sauerstoff und der Oberflächenbesetzung mit blockierenden Spezies oder Zwischenprodukten.<sup>[33]</sup>

Der Vergleich der Aktivitäten der Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Aerogele mit denen des Pt/C-Referenzmaterials (20 Gew.-%) zeigt deutlich, dass die Bimetallaerogele hochaktive Katalysatoren in PEFC-Kathoden sind. Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Aerogele mit Platingehalten > 40 % erreichen oder übertreffen sogar die Zielvorgaben des U.S. Department of Energy (0.44 A mg<sub>Pt</sub>⁻¹ bei 0.9 V gegen RHE bei 80 °C).<sup>[14]</sup>

Die Stabilitätstests wurden durch gleichmäßiges Zyklieren im Potentialfenster 0.5 V bis 1 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s<sup>-1</sup> durchgeführt. Das Experiment wurde in O<sub>2</sub>-gesättigter 0.1 M HClO<sub>4</sub>-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt und simuliert somit die typischen Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen. Die Ergebnisse für die Pt-, Pt<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>-, Pt<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>- und Pd-Aerogele sowie für das Pt/C-Referenzmaterial sind in Abbildung 4 gezeigt. Die massegewichtete Aktivität der Pt-, Pd- und Pt/C-Materialien sinkt sukzessive mit der Zeit. Hingegen steigt die Aktivität der Pt<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub>- und Pt<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>-Materialien anfangs sogar an und sinkt erst dann leicht ab. Das kommerziell erhältliche Pt/C (isolierte Pt-Nanopartikel, 54 % Aktivitätsverlust nach 10000 Zyklen) und die Pt-Aerogele (Pt Nanopartikelnetzwerk, 56 % Verlust) zeigen eine vergleichbare Langzeitstabilität. Die Bimetallaerogele Pt<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> (12 % Aktivitätsverlust) und Pt<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub> (36 % Aktivitätssteigerung) zeigen eine weitaus bessere Langzeitstabilität als die reinen Pt und Pd-Aerogele oder auch das Pt/C-Referenzmaterial. Dies zeigt, dass die





**Abbildung 4.** Relative ORR-Aktivität von Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung als Funktion der Zyklenzahl (0.5 V bis 1.0 V). Die Aktivität wurde aus dem kathodischen Scan der ORR-Polarisationskurve bei 10 mV s<sup>-1</sup> und 1600 rpm berechnet (widerstandskorrigiert).

Anwesenheit von Pd in der Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Aerogellegierung das Katalysatorsystem signifikant stabilisiert. Die Aktivitätssteigerung während des Zyklisierens in palladiumreichen Legierungen, beispielsweise Pt<sub>40</sub>Pd<sub>60</sub>, ist vermutlich auf eine Entmischung während des Zyklisierens zurückzuführen. Das Herauslösen des Pd aus der Legierung führt also dazu, dass sich letztere im Verhalten den platinreichen Legierungen annähert. Dies wurde auch bereits für PtCu<sub>3</sub>- und PtNi<sub>3</sub>-Legierungen berichtet.<sup>[34]</sup>

In dieser Arbeit wurde eine umweltschonende Synthese von Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Bimetallaerogelen sowie Pt- und Pd-Monometallaerogelen präsentiert. Erstmals wurde gezeigt, dass Aerogele aus Edelmetalllegierungen (Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>) hochaktive und zugleich stabile Katalysatoren für PEFC-Kathoden darstellen. Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Aerogele sind aus einem dreidimensionalen Netzwerk von Nanodrähten zusammengesetzt und weisen sehr hohe Oberflächen und hohe Porositäten auf. Sie zeigen sehr hohe Aktivitäten in der katalytischen Reduktion von Sauerstoff (ORR), wobei Pt<sub>80</sub>Pd<sub>20</sub> eine sogar fünfmal höhere Aktivität als kommerziell erhältliches Pt/C besitzt.

Bemerkenswerterweise zeigen Pt<sub>x</sub>Pd<sub>y</sub>-Aerogele ebenfalls ausgezeichnete Langzeitstabilitäten. Somit haben Metallaerogele das große Potenzial, als Katalysatorsysteme sowohl Stabilität als auch große spezifische Oberflächen zu verbinden. Aber nicht nur als neue Katalysatoren für PEFC, sondern auch für weitere elektrochemische Systeme sind diese Materialien sehr vielversprechend.

Eingegangen am 13. April 2013,  
veränderte Fassung am 3. Mai 2013  
Online veröffentlicht am 22. Juli 2013

**Stichwörter:** Aerogele · Elektrokatalyse · Palladium · Platin · Sauerstoffreduktion

[1] G. W. Nyce, J. R. Hayes, A. V. Hamza, J. H. Satcher, Jr., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 344–346.

- [2] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature* **2001**, *410*, 450–453.
- [3] B. C. Tappan, M. H. Huynh, M. A. Hiskey, D. E. Chavez, E. P. Luther, J. T. Mang, S. F. Son, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6589–6594.
- [4] A. I. Yanson, P. Rodriguez, N. Garcia-Araez, R. V. Mom, F. D. Tichelaar, M. T. M. Koper, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6470–6474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6346–6350.
- [5] N. Leventis, N. Chandrasekaran, A. G. Sadekar, C. Sotiriou-Leventis, H. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4576–4577.
- [6] N. Leventis, N. Chandrasekaran, A. G. Sadekar, S. Mulik, C. Sotiriou-Leventis, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7456–7471.
- [7] N. C. Bigall, A.-K. Herrmann, M. Vogel, M. Rose, P. Simon, W. Carrillo-Cabrera, D. Dorfs, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9911–9915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9731–9734.
- [8] W. Liu, A.-K. Herrmann, D. Geiger, L. Borchardt, F. Simon, S. Kaskel, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5841–5846; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5743–5747.
- [9] B. C. Tappan, S. A. Steiner III, E. P. Luther, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4648–4669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4544–4565.
- [10] S. Ye, A. K. Vijh, Z.-Y. Wang, L. H. Dao, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1666–1673.
- [11] H. D. Gesser, P. C. Goswami, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 765–788.
- [12] M. K. Debe, *Nature* **2012**, *486*, 43–51.
- [13] M. K. Debe, *ECS Trans.* **2012**, *45*, 47–68.
- [14] A. Rabis, P. Rodriguez, T. J. Schmidt, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 864–890.
- [15] C. Koenigsmann, W.-P. Zhou, R. R. Adzic, E. Sutter, S. S. Wong, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 2806–2811.
- [16] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3644–3647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3588–3591.
- [17] J. X. Wang, C. Ma, Y. Choi, D. Su, Y. Zhu, P. Liu, R. Si, M. B. Vukmirovic, Y. Zhang, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13551–13557.
- [18] H. Atae-Esfahani, Y. Nemoto, L. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3885–3887.
- [19] F. J. Perez-Alonso, D. N. McCarthy, A. Nierhoff, P. Hernandez-Fernandez, C. Strebel, I. E. L. Stephens, J. H. Nielsen, I. Chorkendorff, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4719–4721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4641–4643.
- [20] K. Yamamoto, T. Imaoka, W. J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 397–402.
- [21] C. Wang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 891–898.
- [22] B. Lim, M. Jiang, P. H. C. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, *Science* **2009**, *324*, 1302–1305.
- [23] C. Koenigsmann, A. C. Santulli, K. Gong, M. B. Vukmirovic, W. Zhou, E. Sutter, S. S. Wong, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9783–9795.
- [24] 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.
- [25] J. W. Hong, S. W. Kang, B. S. Choi, D. Kim, S. B. Lee, S. W. Han, *ACS Nano* **2012**, *6*, 2410–2419.
- [26] T. J. Schmidt, *ECS Trans.* **2012**, *45*, 3–14.
- [27] B. Veisz, L. Tóth, D. Teschner, Z. Pál, N. Györfy, U. Wild, R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A* **2005**, *238*, 56–62.
- [28] J.-S. Lim, S.-M. Kim, S.-Y. Lee, E. A. Stach, J. N. Culver, M. T. Harris, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3863–3867.
- [29] Y. Xiong, H. Cai, B. J. Wiley, J. Wang, M. J. Kim, Y. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3665–3675.
- [30] S. Wang, S. P. Jiang, T. J. White, J. Guo, X. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18935–18945.
- [31] B. I. Boyanov, T. I. Morrison, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16318–16326.

- [32] V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2963–2967; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2897–2901.
- [33] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 241–247.
- [34] „Dealloyed Pt alloy electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction“: P. Strasser in *Handbook of Fuel Cells: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics, and Durability* (Hrsg.: W. Vielstich, H. Yokokawa, H. A. Gasteiger), Wiley, New York, **2009**, S. 30.
-