

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 Templa-synthesen,^[1,2] Zersetzungssynthesen,^[3] Methoden, die auf kathodischer Korrosion^[4] basieren, sowie auf Aerogelen beruhende Ansätze.^[5–10] 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.^[8,11] Unter der Vielzahl verschiedenster Synthesen für Metallaerogele entwickelten wir einen Ansatz für Pd-Aerogele durch Reduktion von K_2PdCl_4 in Gegenwart von Cyclodextrin.^[8] 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.^[12]

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.^[13] 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 automobile Anwendung von PEFC-Systemen gewährleisten zu können.^[14] Es gibt verschiedene 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.^[15–18] Weitere Ansätze sind das Einstellen der Nanopartikel auf eine optimale Größe von $2\text{--}5\text{ nm}$ ^[19,20] oder die Steuerung der Zusammensetzung der Pt-basierten Materialien, beispielsweise als Bimetall- oder Multimetallkatalysatoren.

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

[*] 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^[†]
Speziallabor für höchstauf lösende 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.^[14,21–25]

Einer der faszinierendsten Pt-M-Bimetallkatalysatoren, der in der ORR eingesetzt wurde, ist Pt₃Ni (111).^[24] 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.^[14,24,26] 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.^[13] Zwar sind Pt/C-Katalysatoren kommerziell erhältlich, dennoch sind einfache und umweltfreundliche Syntheseansätze für verbesserte, nanokristalline Katalysatoren dringend erforderlich, die zudem ein müheloses Aufskalieren zulassen sollten.

In diesem Kontext wurden Pt-, Pd- und Pt_xPd_y-Aerogele definierter Zusammensetzung mit großen Oberflächen und Porenvolumina präpariert (siehe die Hintergrundinformationen; Experimentalteil und Abbildung S1). In den Raster-elektronenmikroskop(REM)- und Transmissionselektronenmikroskop(TEM)-Aufnahmen (Abbildung 1a–c) ist zu sehen, dass Pt₅₀Pd₅₀ 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 Pt₅₀Pd₅₀-Aerogele (Abbildung 1d–f) bestätigen, dass das Pt₅₀Pd₅₀-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 Pt₅₀Pd₅₀ 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 Pt_xPd_y-Aerogelen korreliert nicht mit den Pt/Pd-Verhältnissen in den jeweiligen Materialien (Abbildung S4).

Die Zusammensetzung der Pt_xPd_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 Pt_xPd_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 Pt₅₀Pd₅₀-Aerogele (Abbildung S6) zeigt, dass hauptsächlich Pt, Pd, O und geringe Verunreinigungen an C im Aerogel vorhanden sind. Dekonvolution der hochauflösten Pt-4f- und Pd-3d-Kernniveauspekturen der Pt_xPd_y-Aerogele zeigt zwei Signalgruppen für beide Elemente (Abbildung S7). Eine Gruppe zeigt Pd3d_{5/2} bei 335.2 eV und Pd3d_{3/2} bei 340.5 eV sowie Pt4f_{7/2} bei 71.0 eV und Pt4f_{5/2} bei 74.3 eV, was in Übereinstimmung mit den Werten für Pd⁰ beziehungsweise Pt⁰ ist.^[27] Die andere Gruppe umfasst Pd3d_{5/2} bei 337.1 eV und Pd3d_{3/2} bei 342.4 eV sowie Pt 4f_{7/2} bei 72.6 eV und Pt 4f_{5/2} bei 75.9 eV, was den Werten für Pd^{II} beziehungsweise Pt^{II} nahekommt.^[20,27–30]

Die Ergebnisse der Dekonvolution weisen darauf hin, dass etwa 80 % der Elemente Pt und Pd in den Pt_xPd_y-Aerogelen als Pt⁰ und Pd⁰ vorliegen. Die Schulter des

Pd-3d_{5/2}-Signals bei 331.9 eV ist dem Kernniveauspektrum des Pt4d_{3/2} zuzuordnen.^[27,31]

Die spezifischen Oberflächen und Porositäten der Pt_xPd_y, Pd- und Pt-Aerogele wurden durch N₂-Physisorption bestimmt (Abbildung 2). Dabei wurden die spezifischen Oberflächen nach Brunauer-Emmett-Teller (BET) ausgewertet und für die Materialien Pt₈₀Pd₂₀, Pt₅₀Pd₅₀, Pt₂₀Pd₈₀, Pd und Pt zu 73 m²g⁻¹, 86 m²g⁻¹, 75 m²g⁻¹, 125 m²g⁻¹ bzw. 168 m²g⁻¹ 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/p₀ belegt außerdem, dass Makroporen (> 50 nm) vorhanden sind. Die Meso- und Ma-

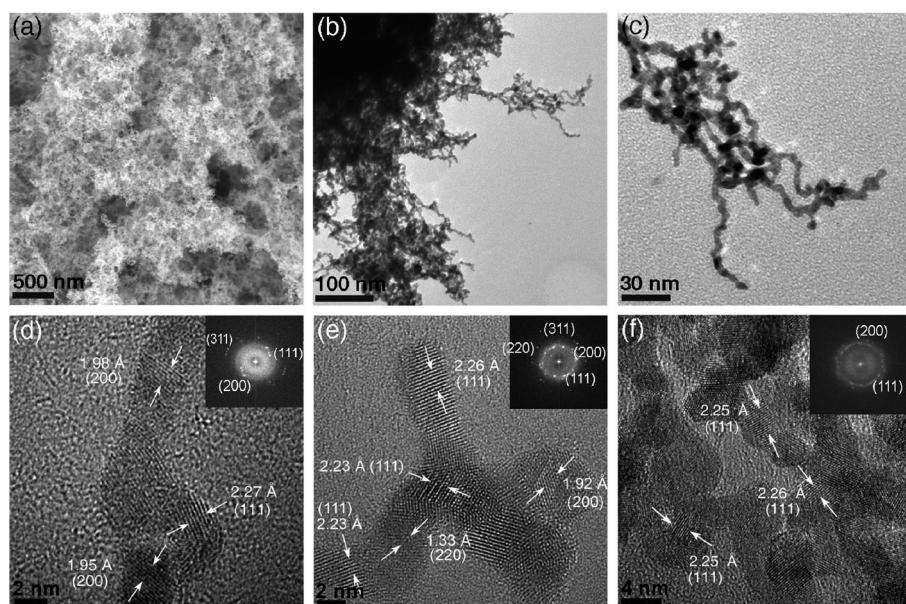


Abbildung 1. REM-Aufnahme (a) und TEM-Aufnahmen (b,c) des Pt₅₀Pd₅₀-Aerogels bei verschiedenen Vergrößerungen. HRTEM-Aufnahme eines Nanodrahts mit freier Verzweigung (d), einem vernetzten Ende (e) und einer vernetzten Fläche (f) am Beispiel des Pt₅₀Pd₅₀-Aerogels. Die Einschubbilder zeigen die zugehörigen schnellen Fourier-Transformationen (FFT).

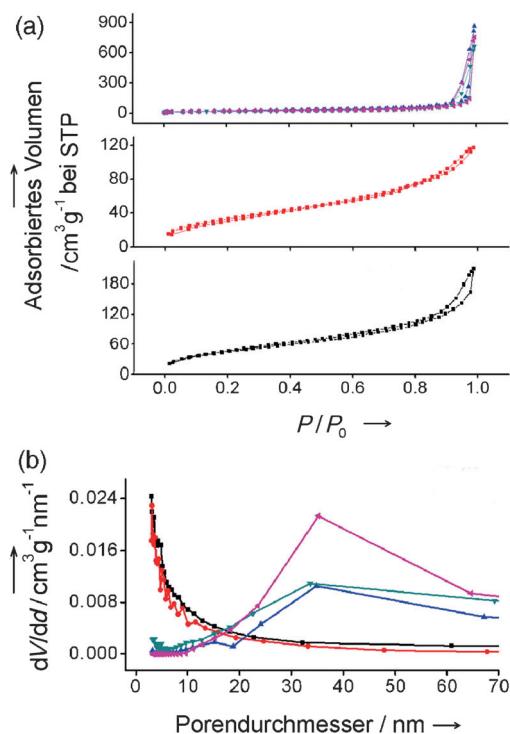


Abbildung 2. N₂-Physisorptionsisothermen (a) und Porengrößenverteilung (BJH) (b) für die Materialien Pt₈₀Pd₂₀ (grün), Pt₅₀Pd₅₀ (blau), Pt₂₀Pd₈₀ (rosa), Pd (rot) und Pt (schwarz).

kroporen sind zudem in den REM- und TEM-Aufnahmen erkennbar. Interessanterweise gibt es einen Unterschied in den Porengrößenverteilungen der Pt_xPd_y und der Pt- und Pd-Aerogele. Die Pt_xPd_y-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 20 nm sind, für Pt_xPd_y-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_xPd_y-Aerogelen minimiert die Knudsen-Diffusion und somit die Diffusionsbeschränkung in der Katalysatorschicht einer PEFC-Kathode.^[14]

Nachdem sowohl Monometall- als auch Pt_xPd_y-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_xPd_y-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 Pt₈₀Pd₂₀-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 Pt₈₀Pd₂₀-Material bei 0.1–0.2 eV zu erkennende Trend wurde so bereits auch aus DFT-Rechnungen vorhergesagt.^[32] Die herausragende Aktivität des Pt₈₀Pd₂₀-Materials im Volcano-Plot erklärt sich aus einem optimalen Gleichgewicht der freien Energie für die

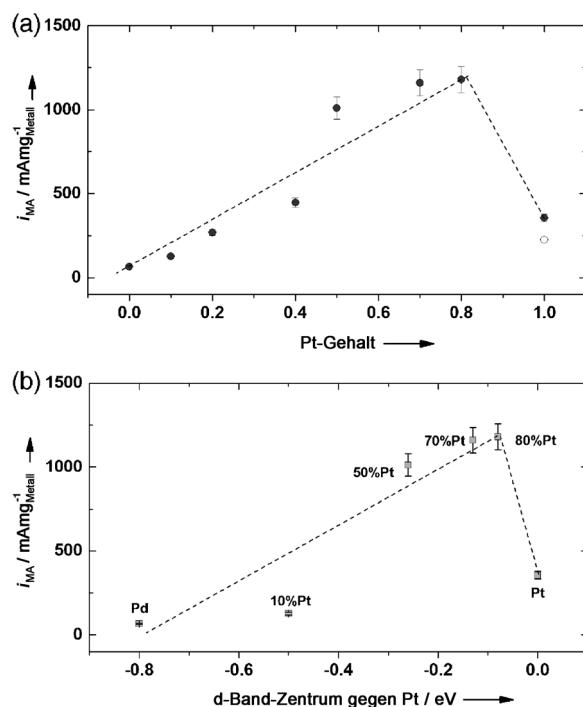


Abbildung 3. a) Volcano-Plots der ORR-Aktivität bei 0.9 V der Pt_xPd_y-, Pt- und Pd-Aerogelkatalysatoren als Funktion des Platingehaltes. Der leere Kreis entspricht dem Referenzmaterial Pt/C. b) Volcano-Plots der ORR-Aktivität bei 0.9 V der Aerogelkatalysatoren als Funktion der d-Band-Zentrumsgeschwärzung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

Adsorption von Sauerstoff und der Oberflächenbesetzung mit blockierenden Spezies oder Zwischenprodukten.^[33]

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

Die Stabilitätstests wurden durch gleichmäßiges Zyklieren im Potentialfenster 0.5 V bis 1 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s⁻¹ durchgeführt. Das Experiment wurde in O₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung bei Raumtemperatur durchgeführt und simuliert somit die typischen Betriebsbedingungen von Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen. Die Ergebnisse für die Pt-, Pt₈₀Pd₂₀-, Pt₄₀Pd₆₀- 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 Pt₈₀Pd₂₀- und Pt₄₀Pd₆₀-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 Bimettaerogele Pt₈₀Pd₂₀ (12 % Aktivitätsverlust) und Pt₄₀Pd₆₀ (36 % Aktivitätssteigerung) zeigen eine weitaus bessere Langzeitstabilität als die reinen Pt und Pd-Aerogele oder auch das Pt/C-Referenzmaterial. Dies zeigt, dass die

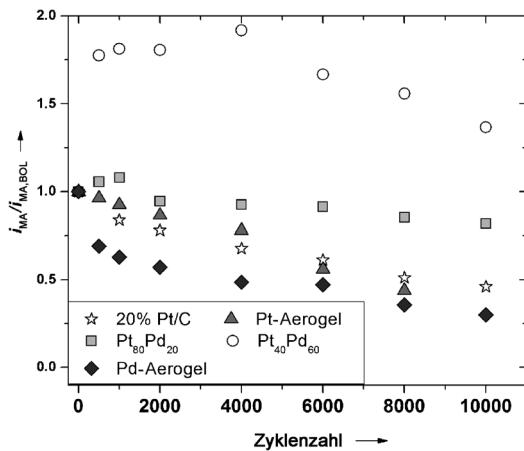


Abbildung 4. Relative ORR-Aktivität von Pt_xPd_y -Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung als Funktion der Zyklenzahl (0.5 V bis 1.0 V). Die Aktivität wurde aus dem kathodischen Scan der ORR-Polarisationskurve bei 10 mVs^{-1} und 1600 rpm berechnet (widerstandskorrigiert).

Anwesenheit von Pd in der Pt_xPd_y -Aerogellegierung das Katalysatorsystem signifikant stabilisiert. Die Aktivitätssteigerung während des Zyklierens in palladiumreichen Legierungen, beispielsweise $\text{Pt}_{40}\text{Pd}_{60}$, ist vermutlich auf eine Entmischung während des Zyklierens 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_3 - und PtNi_3 -Legierungen berichtet.^[34]

In dieser Arbeit wurde eine umweltschonende Synthese von Pt_xPd_y -Bimettaerogelen sowie Pt- und Pd-Monomettaerogelen präsentiert. Erstmals wurde gezeigt, dass Aerogele aus Edelmetalllegierungen (Pt_xPd_y) hochaktive und zugleich stabile Katalysatoren für PEFC-Kathoden darstellen. Pt_xPd_y -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 $\text{Pt}_{80}\text{Pd}_{20}$ eine sogar fünfmal höhere Aktivität als kommerziell erhältliches Pt/C besitzt.

Bemerkenswerterweise zeigen Pt_xPd_y -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. Sleradzki, *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. Ataei-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. Strelbel, 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. Paál, N. Győrffy, 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.