

Die Elektrochemie des Sauerstoffs als Meilenstein für eine nachhaltige Energieumwandlung

Ioannis Katsounaros,* Serhiy Cherevko, Aleksandar R. Zeradjanin und Karl J. J. Mayrhofer*

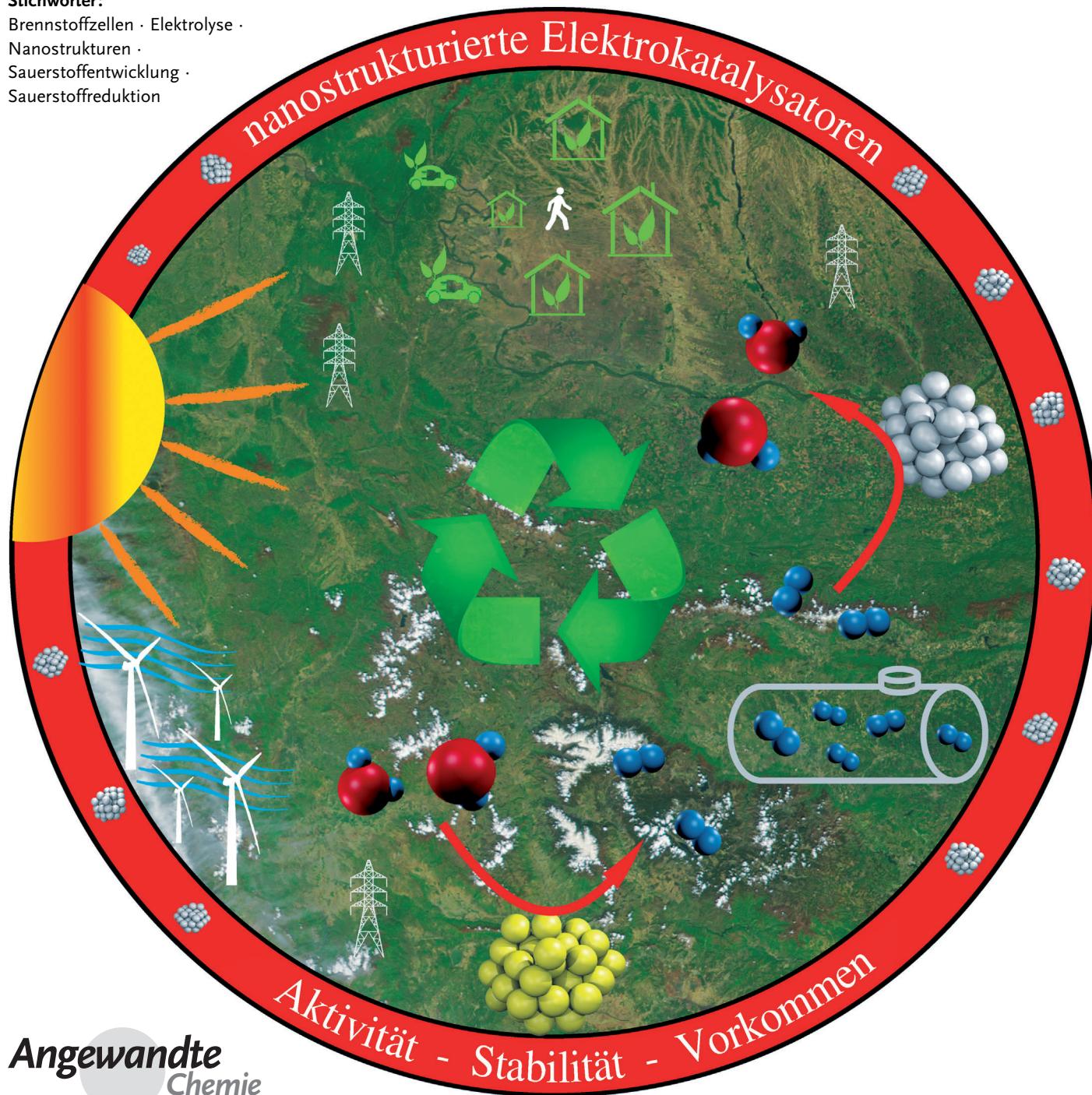
Stichwörter:

Brennstoffzellen · Elektrolyse ·

Nanostrukturen ·

Sauerstoffentwicklung ·

Sauerstoffreduktion



Elektrochemie wird eine entscheidende Rolle bei der Einführung von nachhaltigen Lösungen zur Energieversorgung spielen, besonders im Bereich der Umwandlung und Speicherung von elektrischer in chemische Energie in Elektrolysezellen sowie bei der Rückumwandlung und Verwendung der gespeicherten Energie in galvanischen Zellen. Die gemeinsame Herausforderung für beide Prozesse ist die Entwicklung von – bevorzugt leicht verfügbaren – nanostrukturierten Materialien, die diese elektrochemischen Reaktionen mit einem hohen Umsatz und über einen genügend langen Zeitraum katalysieren können. Für die gezielte Entwicklung von Materialien, die diese Voraussetzungen erfüllen, ist es notwendig, die zugrunde liegenden Prozesse und Mechanismen, die unter realen Bedingungen auftreten, vollständig zu verstehen. Eine vielversprechende Strategie, um dieses Verständnis zu erreichen, besteht in der Untersuchung des Einflusses der Materialeigenschaften auf die Aktivität oder Selektivität der Reaktion und die Stabilität unter Anwendungsbedingungen sowie in der Verwendung von komplementären In-situ-Techniken zur Untersuchung der Katalysatorstruktur und -zusammensetzung.

1. Einleitung

Nachhaltige Lösungen für die drohende Energiekrise in kleinen und großen Dimensionen zu finden, ist eine der wichtigsten Aufgaben auf dem Weg zur Abkehr von konventionellen fossilen brennstoffbasierten Energiequellen.^[1,2] Während der letzten Jahre wurden zunehmend verschiedene Technologien (Photovoltaikzellen, Windkraftwerke usw.) eingeführt.^[3] Allerdings ist die Verfügbarkeit der Energie aus solchen Quellen nur lückenhaft, und da zusätzlich die Verwendung der Elektrizität unabhängig davon fluktuiert, führt dies zu einer großen Diskrepanz zwischen Angebot und Nachfrage. Um eine Komplettlösung bereitzustellen, ist es daher unumgänglich, solche Technologien mit fortschrittlichen Energieumwandlungs- und Energiespeicherungsprozessen zu kombinieren.^[2–4] In diesem Rahmen spielt die Elektrochemie eine entscheidende Rolle, da sie eine Umwandlung zwischen elektrischer und chemischer Energie und umgekehrt erlaubt und damit die Speicherung von Energie in Form von chemischen Bindungen ermöglicht. Dies wird weithin als elektrochemische Energieumwandlung und -speicherung bezeichnet.^[5] Im Falle einer Überproduktion aus erneuerbaren Energiequellen kann die überschüssige elektrische Energie verwendet werden, um nicht spontan ablaufende elektrochemische Reaktionen (Elektrolysezellen) zu betreiben und diese in der geeigneteren Form von chemischer Energie zu speichern. In Zeiten von Energiemangel kann dieses Defizit dann mithilfe der Umwandlung von zuvor gespeicherter chemischer Energie in elektrische Energie durch spontane elektrochemische Reaktionen in galvanischen Zellen ausgeglichen werden.

Während wiederaufladbare Akkumulatoren bereits weit verbreitet sind und kommerziell für die Energieumwandlung in kleinen, portablen Anwendungen (z.B. in Handys, Laptops oder sogar Autos) genutzt werden,^[6] benötigen andere An-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	105
2. Grundlegende Aspekte der betrachteten Reaktionen	106
3. Katalyse der elektrochemischen Sauerstoffreduktion (ORR)	107
4. Katalyse der elektrochemischen Sauerstoffevolution (OER)	113
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	118

sätze auf Basis kontinuierlicher Elektrolyse und galvanischer Reaktoren für großtechnische Anwendungen noch deutlichen Forschungsaufwand, um diesen Status zu erreichen. Beispielsweise scheint die Reduktion von Kohlendioxid als Ausgangsstoff, um entweder direkt Brennstoff zu produzieren (z.B. Methanol) oder um es als Vorprodukt zur Herstellung von Brennstoff (z.B. Synthesegas) zu nutzen, vielversprechend für großtechnische Anwendungen („Methanolökonomie“).^[7] Trotz des Vorteils des Kohlenstoffzyklus der einfachen Speicherung und der Transportierbarkeit eines flüssigen Brennstoffs in der bestehenden Infrastruktur gibt es immer noch einen hohen Bedarf an fundamentaler Forschung für die selektive, reduktive Umwandlung des Kohlendioxids mit hohen Aktivitäten sowie für den umgekehrten Oxidationsprozess.^[8,9] Größeres Interesse wurde bisher der wasserstoffbasierten Umwandlung gewidmet („Wasserstoffökonomie“).^[10] In diesem Fall ist die Ausgangsreaktion die Wasserspaltung, die zu einer Wasserstoffentwicklung an der Kathode [Gl. (1)] und einer Sauerstoffentwicklung an der Anode [Gl. (2)] der Elektrolysezelle führt (beide Reaktionen sind für saure Medien angegeben).



Der erzeugte Wasserstoff kann anschließend, während

[*] Dr. I. Katsounaros, Dr. S. Cherevko, Dr. A. R. Zeradjanin, Dr. K. J. J. Mayrhofer
Abteilung Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH
Max-Planck-Straße 1, 40237 Düsseldorf (Deutschland)
E-Mail: ikatsoun@mpie.de
mayrhofer@mpie.de
Homepage: www.mpie.de/ecat

Zeiten hohen Bedarfs, an der Anode einer H₂/Luft-Brennstoffzelle oxidiert werden [Umkehrreaktion von Gl. (1)], während als Gegenreaktion die Reduktion von Sauerstoff an der Kathode stattfindet [Umkehrreaktion von Gl. (2)]. Es ist heutzutage allgemein bekannt, dass die Wasserstoffreduktion und -oxidation mit hohen Raten auf beispielsweise platinbasierten Katalysatoren abläuft.^[11] Die Herausforderung, speziell in sauren Medien und bei niedrigen Temperaturen, ist hingegen die Entwicklung von Materialien für die Katalyse der elektrochemischen Sauerstoffreaktionen, der Sauerstoffevolution (oxygen evolution reaction, OER, in der Elektrolyse) und der Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction, ORR, in Brennstoffzellen).

Hoch dispergierte, nanostrukturierte Elektrokatalysatoren werden typischerweise verwendet, um das Oberflächen-/Volumen-Verhältnis und damit die elektrochemischen Reaktionsraten zu erhöhen.^[12] Allerdings ist die Anwendung solcher Katalysatoren unter realen Bedingungen für die OER und die ORR eine Herausforderung im Bezug auf Aktivität, Stabilität und Verfügbarkeit der verwendeten Materialien. In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns daher auf die aktuellen Entwicklungen, die sich mit dem Verständnis der Katalyse dieser beiden entscheidenden Reaktionen, der OER und der ORR in wässrigen Medien, von einem elektrochemischen Standpunkt aus befassen und beschreiben die aktuellen und zukünftigen Aufgaben bei der Entwicklung von Materialien, die für großskalige Anwendungen und lange Laufzeiten verwendet werden können. Für den wichtigen Fortschritt im Bereich der molekularen und enzymatischen Katalyse bezüglich Wasserspaltung und -bildung sei der Leser auf andere ausführliche Übersichtsartikel verwiesen.^[13–15]

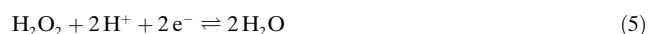
2. Grundlegende Aspekte der betrachteten Reaktionen

2.1. Thermodynamik

Das Gleichgewichtspotential des O₂/H₂O-Redoxpaars wird durch die Nernst-Gleichung gegeben [Gl. (3)], mit a_i = Aktivität der Spezies i in Wasser. Das Standardpotential für das Gleichgewicht gemäß Gleichung (2) ist E^o_{O₂/H₂O} = +1.229 V gegen die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) unter Verwendung der freien Bildungsenergie von Wasser aus Sauerstoff bei Standardbedingungen.^[16] Daher verschiebt sich das Gleichgewichtspotential bei 25 °C für eine Erhöhung des pH-

Werts um eins um 59.2 mV ins Negative gegenüber der SHE und um 14.8 mV für eine zehnfache Verringerung von a_{O₂}, was dem Partialdruck des Sauerstoffs entspricht. Zusätzlich kann bei der ORR und OER Wasserstoffperoxid als Zwischenprodukt auftreten [Gl. (4) und (5)]. Die zugehörigen Gleichgewichtspotentiale sind die Gleichungen (6) und (7) dargestellt, und die Standardpotentiale für Gleichung (4) und (5) sind jeweils E^o_{O₂/H₂O₂} = +0.695 V und E^o_{H₂O₂/H₂O} = +1.763 V gegen SHE.^[17]

$$E_{O_2/H_2O} = E^o_{O_2/H_2O} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{a_{O_2} a_{H^+}^4} \quad (3)$$



$$E_{O_2/H_2O_2} = E^o_{O_2/H_2O_2} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O_2}}{a_{O_2} a_{H^+}^2} \quad (6)$$

$$E_{H_2O_2/H_2O} = E^o_{H_2O_2/H_2O} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}^2}{a_{H_2O_2} a_{H^+}^2} \quad (7)$$

2.2. Reaktionsmechanismus

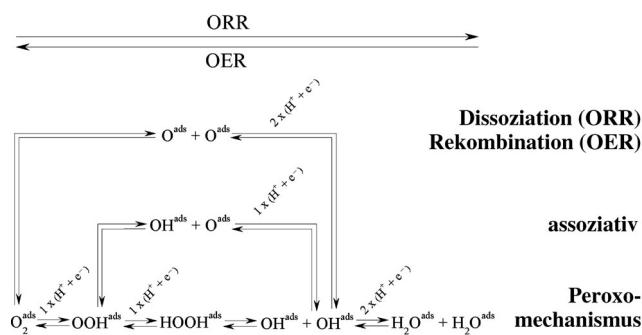
Das Gleichgewicht aus Gleichung (2), wie oben angegeben, ist ein Gesamtausdruck für die komplette OER und ORR. Allerdings umfassen beide Reaktionen mehrere elementare Schritte, im Speziellen vier Elektronentransferschritte, vier Protonentransferschritte (entweder gekoppelt oder entkoppelt von den Elektronentransfers) und einen bindungsbrechenden (ORR) oder bindungsbildenden (OER) Schritt.^[18] Innerhalb dieser Betrachtungen muss weiterhin berücksichtigt werden, dass weitere Prozesse wie Desorption/Adsorption sowie chemische Reaktionen (z. B. Disproportionierung) auftreten können, die einen entscheidenden Einfluss auf die Produktbildung haben können.^[18] Die zuvor beschriebenen Schritte treten immer in Serie unter Bildung von spezifischen Intermediaten auf, und ihre Abfolge definiert den Reaktionsmechanismus auf einer gegebenen Oberfläche. Die Aufklärung des Mechanisms für beide Reaktionen ist entscheidend für die Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts. Die Aufklärung der OER- und ORR-Mechanismen ist allerdings wegen Schwierigkeiten bei der eindeutigen Interpretation von kinetischen Daten, bei der In-situ-Identifizierung von Intermediaten (z. B. durch Spektroskopie) und bei der expliziten Unterstützung eines



Ioannis Katsounaros promovierte 2009 in Elektrokatalyse an der Aristotle University of Thessaloniki unter Anleitung von Dr. G. Kyriacou. Danach forschte er über die Aktivität und Stabilität von ORR-Katalysatoren am Max-Planck-Institut für Eisenforschung. Seit September 2013 ist er Marie-Curie-Stipendiat und arbeitet am Argonne National Laboratory und der UI at Urbana-Champaign weiter an Themen zur Energieumwandlung und -speicherung.



Serhiy Cherevko studierte Physik an der V.N. Karazin Kharkiv National University (Ukraine) und erhielt seinen M.Sc. 2004. Er beendete seine Dissertation bei Prof. C.-H. Chung 2009 an der Sungkyunkwan University (SKKU; Republic of Korea), an der er bis 2011 blieb. Seitdem ist er Postdoktorand am Max-Planck-Institut für Eisenforschung. Seine Forschungsinteressen liegen in Metall-(oxid)-Elektrolyt-Grenzflächen, im Speziellen Edelmetalle, Oxidation und Auflösung.

**Schema 1.** Vorgeschlagene ORR- und OER-Mechanismen.

bevorzugten Mechanismus auf der Basis von Berechnungen der elektronischen Struktur unter Berücksichtigung von solvatisierten Systemen anspruchsvoll.^[19,20]

Die vorgeschlagenen ORR- und OER-Mechanismen können in einem einzelnen Schema zusammengefasst werden (Schema 1):

- Der ORR-Prozess verläuft mithilfe eines dissoziativen Mechanismus, wenn die O-O-Bindung des Sauerstoffs direkt nach der Adsorption gebrochen wird und das sich bildende O^{ads} anschließend schrittweise zu OH^{ads} und H₂O^{ads} reduziert wird; die Umkehr dieses Vorgangs beschreibt den Rekombinationsmechanismus der OER.
- Der assoziative Mechanismus der ORR und OER umfasst die Bildung von OOH^{ads}, das sich in O^{ads} und OH^{ads} aufspaltet (für die ORR) oder sich aus der Rekombination dieser beiden Spezies bildet (für die OER).
- Des Weiteren kann die ORR über den Peroxomechanismus ablaufen, bei dem zwei Elektronentransferschritte sukzessive zur Bildung von OOH^{ads} und HOOH^{ads} führen, wovon sich letzteres in OH^{ads} aufspaltet; die Umkehr dieses Vorgangs beschreibt den Peroxomechanismus der OER.

2.3. Adsorption von sauerstoffhaltigen Spezies auf Oberflächen von Übergangsmetallen

Die Bildung von sauerstoffhaltigen Spezies (z.B. O^{ads}, OH^{ads}, OOH^{ads}), die aus dem wässrigen Elektrolyten oder von der Reaktion selbst stammen, wird als der entscheidende Schritt für die Bestimmung der Katalysatorleistung angesehen.



Aleksandar R. Zeradjanin promovierte 2012 an der Ruhr-Universität Bochum unter Anleitung von Prof. W. Schuhmann. Aktuell ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Gruppe für Elektrokatalyse am Max-Planck-Institut für Eisenforschung. Sein hauptsächliches Forschungsinteresse ist die Energieumwandlung an elektrochemischen Grenzflächen, einschließlich grundlegender und angewandter Aspekte der Elektrokatalyse und der elektroanalytischen Chemie.

hen. Die Oxidierung der Oberfläche kann die ORR unterdrücken oder die OER verstärken und kann an Degradationsprozessen, wie der Auflösung, beteiligt sein.^[21,22] Die Adsorptionsenergien der sauerstoffhaltigen Spezies, die an den Reaktionsmechanismen der ORR und OER auf Übergangsmetallen beteiligt sind, sind proportional zueinander.^[23,24] Dieser spezielle Skalierungszusammenhang entspringt einer generelleren Korrelation zwischen den Adsorptionsenergien jeglicher Adsorbate, die strukturell ähnlich auf eine Oberfläche gebunden werden.^[25,26] Die Existenz eines solchen Zusammenhangs ermöglicht es, bei der Bestimmung von katalytischen Trends nur die Adsorptionsenergie von einer der beteiligten Spezies (z. B. ΔE_O , ΔE_{OH} oder ΔE_{OOH}) zu berücksichtigen. Des Weiteren wurde die Adsorptionsenergie einer Spezies auf einem Übergangsmetall mit der Position des *d*-Bandzentrums (ϵ_d) in Bezug auf das Fermi-Niveau (ϵ_F) korreliert (bekannt als „*d*-band center model“).^[27-29] Entsprechend diesem Modell ist die Metall-Adsorbat-Bindung (z.B. M-O^{ads}) schwächer, wenn der Abstand zwischen Fermi-Niveau und *d*-Bandzentrum ($\epsilon_F - \epsilon_d$) größer ist. Daher kann das *d*-Bandzentrum (anstatt der Adsorptionsenergie einer Spezies auf der Oberfläche) als Beschreibung der Aktivität verwendet werden. Auch wenn einige Berichte infrage stellen, dass das *d*-Bandzentrum allein für die Beschreibung der Adsorptionsenergie verwendet werden kann,^[30-32] ermöglicht dieses Modell dennoch eine vereinfachte Verknüpfung zwischen katalytischer Aktivität und elektronischen Oberflächeneigenschaften.

3. Katalyse der elektrochemischen Sauerstoffreduktion (ORR)

3.1. Aktivität der ORR

3.1.1. Aktivitätstrends der ORR

Die ORR ist entweder durch die Bildung von OOH^{ads} oder die Desorption von OH^{ads} limitiert.^[33] Die bestehende Skalierungsrelation gemäß Abschnitt 2.3 legt einen Kompromiss zwischen einer weder zu starken noch zu schwachen Bindung von OOH^{ads} und OH^{ads} für eine optimale ORR-Aktivität nahe. Dies kann in einem vulkanartigen Zusammenhang in Abhängigkeit der Adsorptionsenergie einer beliebigen sauerstoffhaltigen Spezies, z.B. O^{ads}, dargestellt werden (Abbildung 1).^[33,34] Katalysatoren, die sich auf der linken Seite des in Abbildung 1 dargestellten Vulkans befinden,



Karl J. J. Mayrhofer promovierte 2006 an der TU Wien unter Anleitung von Prof. C. Fabian nach einem Forschungsaufenthalt am Lawrence Berkeley National Lab bei Dr. N. M. Markovic. Danach verbrachte er drei Jahre bei Prof. M. Arenz an der TU München, bevor er Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in der Abteilung für Grenzflächenchemie und Oberflächentechnik wurde. Er untersucht die Festflüssig-Grenzfläche bei elektrochemischen Reaktionen und entwickelt Materialien für die Energieumwandlung.

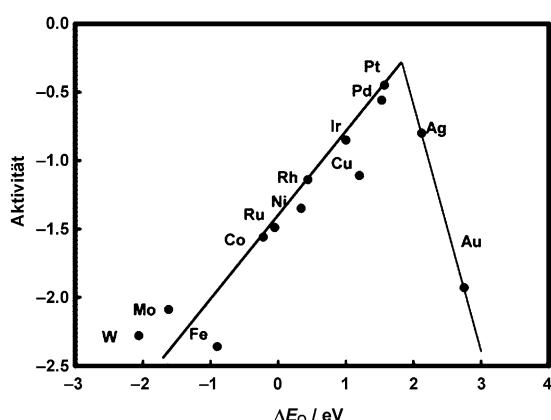


Abbildung 1. Vulkanartiger Zusammenhang der ORR-Aktivität und der Sauerstoffbindungsenergie. Wiedergabe aus Lit. [34] mit Genehmigung der American Chemical Society.

den, binden Sauerstoff zu stark, und die Reaktion wird daher durch die Desorption von OH^{ads} verlangsamt. Im Unterschied dazu ist für Katalysatoren auf der rechten Seite des Vulkans in Abbildung 1 der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die schwache Adsorption des Sauerstoffs als Reaktant. Die Aktivität ist maximal auf der Spitze des Vulkans und entspricht einem Katalysator mit einer mittleren Bindungsenergie der sauerstoffhaltigen Spezies.^[33,34] Dennoch repräsentiert die Spitze des Vulkans aufgrund der Limitierungen durch die Skalierungsrelation nicht einen Katalysator mit einem Überpotential von null.^[35]

Unter allen reinen Metallen ist Platin das aktivste, da es der Spitze des Vulkans am nächsten kommt.^[34] In der weiteren Diskussion von Edelmetallen für die ORR werden wir uns auf Pt-basierte Materialien in sauren Medien fokussieren, da diese die aktivsten und meistuntersuchten Systeme sind.

3.1.2. Strukturempfindlichkeit der ORR – Größen-/Formeffekte

Obwohl die Aktivierungsenergie für die ORR sowohl im sauren als auch im alkalischen Medium auf allen Einkristallflächen $\text{Pt}(hkl)$ etwa 40 kJ mol^{-1} beträgt,^[36] wurden verschiedene Aktivitäten der ORR gemessen. Genauer gesagt nimmt die Aktivität der ORR bei $+0.9 \text{ V}$ gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) in $0.1\text{M} \text{ HClO}_4$ in der Reihenfolge $110 \text{ (}4.2 \text{ mA cm}^{-2}\text{)} > 111 \text{ (}1.5 \text{ mA cm}^{-2}\text{)} > 100 \text{ (}0.34 \text{ mA cm}^{-2}\text{)}$ ab.^[37] Des Weiteren wurden abweichende Trends in H_2SO_4 ($110 > 100 > 111$) und KOH ($111 > 110 > 100$) festgestellt.^[37–39] Die Strukturempfindlichkeit der ORR wurde der strukturempfindlichen Adsorption der Elektrolytspezies auf $\text{Pt}(hkl)$ zugeschrieben,^[38,39] die als „Beobachter“ die ORR-Aktivität beeinflussen, ohne selbst an der Reaktion teilzunehmen. Diese Strukturempfindlichkeit wurde verwendet, um den Partikelgrößeneffekt der ORR zu beschreiben, nämlich die Abnahme der Aktivität mit abnehmender Partikelgröße. Hierbei wurde das Verhältnis von Terrassen-, Kanten-, Eckplätzen usw. berücksichtigt, das von der Geometrie der Partikel abhängt.^[40–43] Entsprechend solcher geometrischen Betrachtungen ändert sich die Verteilung der Oberflächenplätze signifikant für Partikel zwischen 1 und 5 nm, was zu einer starken Adsorption von sauerstoffhaltigen

Spezies wegen einer erhöhten Zahl von niedrig koordinierten Plätzen führt. Es wird erwartet, dass dies einen starken Partikelgrößeneffekt in dieser Größenordnung hervorruft.^[44–46] Abgesehen von einigen idealen Ausnahmen, wo die Partikelgröße durch ein Lage-für-Lage-Wachstum oder durch Massenselektion der Pt-Partikel kontrolliert wurde,^[47,48] stimmen die experimentell abgeleiteten Trends für eine Abnahme der Aktivität mit einer Verringerung der Partikelgröße jedoch nicht mit den Vorhersagen dieser Modelle überein. Besonders für kleine Partikel (1–5 nm) mit großer Oberfläche wurde nur ein kleiner oder gar kein Effekt in Abhängigkeit von der Partikelgröße gefunden, und die Aktivität erhöht sich deutlich für größere Partikelgrößen, bis der Wert von massivem Pt erreicht wird (Abbildung 2).^[49–58] Des

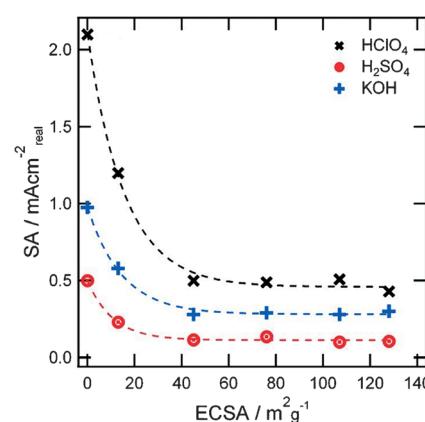


Abbildung 2. Oberflächennormierte Aktivität der ORR gegen die elektrochemische Oberfläche (ECSA) in drei Elektrolyten. Wiedergabe aus Lit. [56] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Weiteren sind die abnehmenden Trends der Aktivität unabhängig vom Elektrolyten (HClO_4 , H_2SO_4 , KOH) (Abbildung 2),^[56] was nicht durch die unterschiedlichen Trends der $\text{Pt}(hkl)$ -Oberflächen in verschiedenen Elektrolyten erklärt werden kann. Daher scheint es, dass Modelle, die Nanopartikel mit idealen Geometrien und ausgedehnten Einkristalloberflächen annehmen, nicht ausreichen, um den Partikelgrößeneffekt für komplexere reale nanopartikuläre Katalysatoren zu beschreiben. Dies ist wahrscheinlich auf Effekte zurückzuführen, die mit der nichtidealen Form von realen Katalysatoren, dem Massentransport von Sauerstoff in Mikroporen, dem Katalysatorträger oder dem Abstand zwischen den Partikeln zusammenhängen.^[59]

Verschiedene Methoden jedoch ermöglichen eine formkontrollierte Synthese von Nanostrukturen, um Materialien mit einer bevorzugten Orientierung der Oberflächenplätze, wie Nanowürfel, Nanostäbe oder Nanodrähte, herzustellen.^[60–66] Die formabhängige Verteilung der kristallografischen Ebenen induziert Unterschiede in der Aktivität der ORR auf Pt sowie auch auf anderen Metallen.^[67–70] Durch die systematische Darstellung der ORR-Raten auf verschiedenen, bevorzugt ausgerichteten Nanopartikeln mithilfe von Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electrochemical Microscopy, SECM) konnte gezeigt werden, dass die ORR-Aktivität in $0.1\text{M} \text{ HClO}_4$ entlang der Serie hexagonalen > te-

traedrische/oktaedrische \approx sphärische $>$ kubische Nanopartikel abnimmt, wohingegen sich die Reihenfolge in 0.5 M H₂SO₄ zu hexagonale $>$ kubische $>$ sphärische $>$ tetraedrische/oktaedrische Nanopartikel ändert.^[68]

3.1.3. Pt-Legierungen mit Übergangsmetallen

Um die Aktivität von Pt zu optimieren und näher an die Spitze des Vulkans (Abbildung 1) zu kommen, müsste die Adsorptionsenergie von Sauerstoff um etwa 0.2 V abgesenkt werden.^[71] Dies kann erreicht werden, indem man Pt mit bestimmten Übergangsmetallen wie Cu, Co oder Ni legiert. Diese Legierungsmetalle führen zu 1) einem „Ligandenefekt“, der durch die Bindungswechselwirkungen zwischen den aktiven Pt-Atomen auf der Oberfläche und dem Legierungsmetall in der zweiten oder dritten Lage entsteht, und 2) einem „Spannungseffekt“, der auf die komprimierte Anordnung der Pt-Atome auf der Oberfläche zurückzuführen ist, die durch eine Störung verursacht wird, die durch die kleineren Atomabstände der darunter liegenden Metallatome induziert wird.^[72] Während es nicht einfach ist, zwischen den relativen Einflüssen der beiden Effekte zu unterscheiden, da sie gewöhnlich parallel auftreten, ist es eindeutig, dass beide in einer Modifikation der elektronischen Struktur der Oberfläche des Pt und damit in unterschiedlichen Chemisorptionseigenschaften resultieren.^[72] In Bezug auf das *d*-band center model führt das gezielte Legieren zu einer negativen Verschiebung des *d*-Bandzentrums in Bezug auf das Fermi-Niveau und damit zu einer Abschwächung der Pt-O-Bindung.^[29, 71, 73]

Die resultierende, erhöhte Aktivität der ORR wurde für massive Pt-Legierungen, aber auch für spezifische Bimetalloberflächen gezeigt, die durch verschiedene Synthesewege hergestellt wurden. Erwähnenswert sind insbesondere:

- 1) der Ansatz einer „Pt-Monolage“,^[74–77] bei dem eine Pt-Monolage auf einem Pt-freien Metallsubstrat (z.B. Palladium) durch den galvanischen Austausch einer zusätzlichen Metallschicht (z.B. Kupfer), die durch Unterpotentialabscheidung aufgetragen wurde, aufgebracht wird;
- 2) der „Platinschale“-Ansatz,^[73, 78, 79] bei dem die Segregation einer reinen atomaren Platinschicht auf eine legierte metallreiche zweite Schicht durch thermische Erwärmung herbeigeführt wird;
- 3) der aktuellere „Nahoberflächenlegierungsansatz“,^[80–82] bei dem eine Metalllage (z.B. Kupfer), die durch Unterpotentialabscheidung auf Pt erzeugt wird, während eines Temperschritts mit den direkt darunter liegenden Platinatomen ausgetauscht wird.

Unabhängig von der Herstellungsmethode wurde für verschiedene Legierungen experimentell vulkanartiges Verhalten zwischen der Sauerstoff-Adsorptionsenergie (oder dem *d*-Bandzentrum) und der ORR-Aktivität festgestellt.^[73, 75, 80]

Während der letzten Jahre gab es umfangreiche Versuche zur Herstellung von angewandten, bimetalлических, nanostrukturierten Elektrokatalysatoren mit einer erhöhten Aktivität der ORR.^[83–89] Nanopartikel auf der Basis von Legierungen von Pt mit anderen Übergangsmetallen, in etwa mit einer Stöchiometrie von Pt₃M (M: Cu, Co, Ni ...), sind übli-

cherweise aktiver als reine Platinpartikel, und die Aktivität folgt den gleichen Trends wie denen, die auf Modelloberflächen festgestellt wurden.^[50, 89–95] Allerdings ist die Aktivitätsverhöhung auf Nanopartikeln gewöhnlich geringer als auf ausgedehnten Oberflächen, weshalb es wichtig ist, die Größe, Form und anfängliche Legierungszusammensetzung der Nanopartikel bei der Synthese zu kontrollieren, da all diese Faktoren einen entscheidenden Einfluss auf das Katalysatorverhalten haben.^[96–100] Daher muss die Morphologie von reinem Platin und Platinlegierungsnanopartikeln in etwa gleich sein, wenn der Einfluss des zweiten Materials auf die Aktivität der ORR quantifiziert wird.^[101] Eine bemerkenswert hohe ORR-Aktivität wurde für so genannte Kern-Schale-Nanopartikel gefunden, die üblicherweise aus Nanopartikeln mit urprünglich hohem Legierungsmetallanteil, PtM₃, gewonnen werden (Abbildung 3). Wenn das Legierungsmaterial aus den oberen Schichten durch elektrochemisches Entlegieren entfernt wird, entstehen Partikel, die aus einer Pt-angereicherten Schale aus wenigen Lagen und einem PtM₃-Kern bestehen.^[96, 102–108] In Abhängigkeit von der Größe der Partikel kann der innere Teil dabei nicht nur aus einem einzelnen Kern, sondern auch aus mehreren, unregelmäßig geformten Kernen bestehen, die für besonders große Partikel sogar eine Porosität aufweisen können.^[109, 110] Wegen des ex-

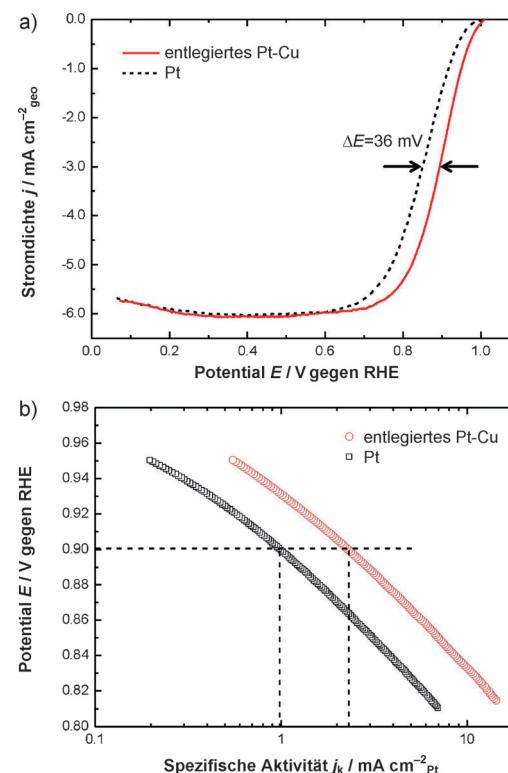


Abbildung 3. a) Hydrodynamische Voltammogramme (1600 rpm) der ORR auf entlegierten PtCu₃- und reinen, durch Sputtern aufgetragenen Pt-Dünnschichten, gemessen in O₂-gesättigter 0.1 M HClO₄-Lösung bei Raumtemperatur (Vorschubgeschwindigkeit: 20 mVs⁻¹). Die Pfeile markieren die Werte der Halbzeitpotentiale. b) Tafel-Darstellung der entlegierten PtCu₃- und reinen Pt-Schichten, welche die Aktivitätserhöhung bei +0.9 V_{RHE} zeigen. Wiedergabe aus Lit. [108] mit Genehmigung der American Chemical Society.

tensiven Auswaschens der legierenden Komponente aus den oberen Lagen in der elektrochemischen Umgebung wurde der Spannungseffekt herangezogen, um die hohe Aktivität dieser Bimetallkatalysatoren zu erklären. Es soll hier aber erwähnt werden, dass immer noch die Frage offen ist, zu welchem Ausmaß die Gegenwart von Legierungsmetallatomen mehrere Lagen unterhalb der obersten Platinatome einen Einfluss auf die erhöhte ORR-Aktivität hat.^[111]

3.2. Stabilität der platinhaltigen ORR-Katalysatoren

Da die Aussicht auf eine weitere deutliche Verbesserung der ORR-Aktivität wahrscheinlich begrenzt ist, ist die langfristige Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen zurzeit die größte Herausforderung.^[112] Um mit konventionellen Verbrennungsmotoren konkurrieren zu können, sollte eine Brennstoffzelle mindestens 90% ihrer Leistung nach 5000 Betriebsstunden aufweisen (entspricht 250000 Kilometern, darunter Tausende von Ein- und Abschaltvorgängen).^[113] Die Lebensdauer der Brennstoffzellen wird durch mehrere Faktoren begrenzt, die miteinander verknüpft sind und synergistisch wirken können. Der Einfluss dieser Faktoren auf die Gesamtlebensdauer der Brennstoffzellen wurde in einer früheren Zusammenfassung diskutiert.^[114] In diesem Aufsatz werden wir uns auf die Stabilität des nanostrukturierten Katalysators konzentrieren, der starke Degradation während des Betriebs durchlaufen kann (vor allem während den Ein- und Abschaltvorgängen der Brennstoffzelle), was zu einer Abnahme der aktiven Oberfläche und einer Erhöhung der ORR-Überspannung führt. Die in Abschnitt 3.2 beschriebenen Mechanismen, die für die Degradation von Kohlenstoff-fixierten Pt-Katalysatoren verantwortlich sind, können während des Betriebs parallel auftreten. Dies konnte mithilfe von identical location transmission electron microscopy (IL-TEM) veranschaulicht werden (Abbildung 4).^[115] Diese Überlappung von Mechanismen unterstreicht die grundsätzlichen Schwierigkeiten, den makroskopisch beobachteten Verlust der aktiven Fläche zu verstehen und zu verhindern.^[116]

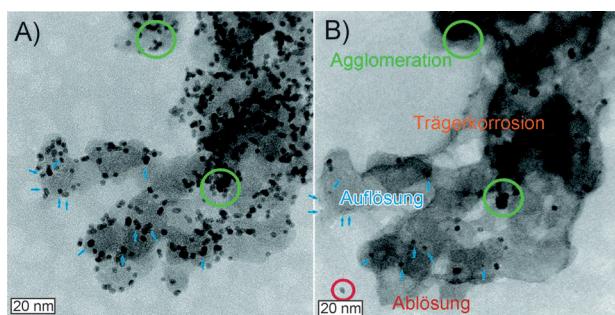


Abbildung 4. Vergleich der gleichen Katalysatorstelle A) vor und B) nach elektrochemischer Behandlung (3600 Zyklen zwischen +0.4 und +1.4 V_{RHE}, 1 Vs⁻¹). Vier Degradationsmechanismen treten parallel auf den kommerziellen Pt/C-Katalysatoren auf: Auflösung (blau), Trägerkorrosion (orange), Agglomeration (grün), Ablösung (rot). Wiedergabe aus Lit. [115] mit Genehmigung der American Chemical Society.

3.2.1. Platinauflösung

Die Auflösung von Platin ist ein grundlegender Prozess, der auf nanopartikulären oder ausgedehnten Platinoberflächen auftreten kann. Kleinere Partikel sind wegen ihrer höheren Oberflächenenergie (Gibbs-Thomson-Effekt) anfälliger für die Auflösung.^[117,118] Einzelne Platinpartikel, die sich auflösen, verlieren dabei an Größe (Abbildung 4).^[115,119] Innerhalb einer Brennstoffzelle kann die Platinauflösung in Nanopartikelkatalysatoren folgende Resultate haben: 1) Abtransport des Platins mit dem Wasser,^[120] 2) erneute Ablagerung von Platin auf größeren Partikeln, d.h. Ostwald-Reifung,^[121,122] und 3) Reduktion von gelöstem Platin durch eingedrungenen Wasserstoff und Wiederaufällung innerhalb der Membran.^[123,124] Es ist allgemein bekannt, dass die Pt-Auflösung während Potentialzyklen stärker ausgeprägt ist als unter stationären Bedingungen,^[21,125–127] wenngleich kein Konsens in diesen Studien darüber besteht, ob sich Platin während der positiven oder negativen Potentialdurchfahrten auflöst.^[125,127–132] In einer aktuellen Studie war es möglich, eindeutig zwischen einem anodischen und einem kathodischen Auflösungsprozess zu unterscheiden, wobei letzterer bei weitem ausgeprägter ist, vor allem durch die Erhöhung der oberen Potentialgrenze.^[21] Dies bestätigt bisherige Annahmen, dass die Platinauflösung mit einer Änderung des Oxidationszustands (z.B. von oxidierten zu reduzierten Pt-Spezies oder umgekehrt) verbunden ist.^[132–134] Zwar bleibt der genaue Mechanismus der Pt-Auflösung unklar, allerdings ist bei hohen Potentialen die Ursache vermutlich eine gewisse Wechselbeziehung zwischen Pt-Auflösung und Pt-O-Plattausch, die zu schwach gebundenen Platin spezies führt. Solche Spezies sind anfälliger für die Auflösung.^[132,135–137]

Weitere Untersuchungen müssen durchgeführt werden, um ein umfassendes Verständnis der Auflösung von weiteren Edelmetallen^[22,138] und deren Legierungen^[139] sowie der gebräuchlichen Katalysatoren zu erlangen. Dies kann die Weiterentwicklung von theoretischen Modellen vorantreiben und die Vorhersage und Vermeidung der Auflösung von Nanopartikelkatalysatoren in angewandten Systemen unter verschiedenen Betriebsbedingungen ermöglichen.^[133,134,140–142]

3.2.2. Ostwald-Reifung

Nach der Auflösung von Platin in kleinen Partikeln kann die Wiederablagerung der gelösten Platin spezies an größeren Partikeln wegen der Verringerung der Oberflächenenergie erfolgen. Bei der Ostwald-Reifung schrumpfen kleine Partikel, während große Partikel sogar noch größer werden können. Daher wird insgesamt ein Anstieg der mittleren Partikelgröße erwartet. Man kann zwischen zwei Arten von Ostwald-Reifung unterscheiden: 1) einem dreidimensionalen (3D-)Prozess, wenn gelöste Spezies vor der Reduktion und Abscheidung durch den Elektrolyten transportiert werden,^[122] und 2) einem zweidimensionalen (2D-)Prozess, bei dem gelöstes Platin vor der Abscheidung auf dem Kohlenstoffträger transportiert wird.^[121] Die direkte Beobachtung der Ostwald-Reifung in dicken katalytischen Filmen und unter harschen Potentialzyklen wurde kürzlich gezeigt.^[143]

3.2.3. Korrosion des Trägers

Die Oxidation von Kohlenstoff zu CO₂, die thermodynamisch über 0.207 V_{RHE} möglich ist,^[144] ist kinetisch unter + 1.2 V_{RHE} abhängig von der Temperatur begrenzt.^[145] Ausgehend von früheren Gasphasenoxidationsstudien^[146] wurde vorgeschlagen, dass Kohlenstoffkorrosion auf großen Oberflächen durch die Korrosion von ungeordneten Kohlenstoffbereichen im Kern der Kohlenstoffpartikel initiiert wird.^[147,148] Eine solche Degradation, die bei erhöhten Temperaturen auftritt und zu hohlen oder geschrumpfte Strukturen führt, wurde kürzlich bei elektrochemischen Untersuchungen beobachtet.^[149] Kohlenstoffkorrosion bei Raumtemperatur führt zu einer Schrumpfung der Trägerstruktur und sogar zu einer vollständigen Entfernung des ganzen Bruchteils des Trägers unter harschen Potentialbedingungen (siehe auch Abbildung 4).^[115,150]

Kohlenstoffkorrosion hat wichtige Konsequenzen, da sie sekundäre Degradationsmechanismen wie Agglomeration und Partikelablösung beschleunigen kann,^[115] während der damit verbundene Verlust der Porosität den Stofftransport der Reaktanten einschränken und damit die Leistung des elektrochemischen Reaktors verringern kann.^[151]

Eine Vielzahl von weiteren Kohlenstoffträgern wurde entwickelt, um diese Probleme zu überwinden,^[152] wie mehrwandige Kohlenstoffnanoröhrchen,^[153,154] Graphen,^[155] geordnete mesoporöse oder nanoporöse Kohlenstoffe,^[156,157] hohle graphitische Kugeln (HGS),^[158] aktivierte Kohlenstoff-Nanofasern^[159] und Kohlenstoff-Aerogele.^[160] In einigen Fällen war die Haltbarkeit des Katalysators überlegen gegenüber herkömmlichen Nanostrukturen, aber ein tiefergehendes Verständnis der Auswirkungen der Trägermorphologie auf das Verzögern einzelner Degradationsmechanismen fehlt noch immer. Eine alternative Strategie, um die Stabilitätsprobleme der auf Kohlenstoff basierenden Materialien anzugehen, besteht in der Verwendung von Übergangsmetalloxiden als Trägermaterial. Typischerweise werden so genannte Magnéli-Phasen (Ti_nO_{2n-1}, im Durchschnitt Ti₄O₇) sowie WO₃, NbO₂, TaO₂ und TiO₂ eingesetzt. Sie zeigen sowohl eine bemerkenswerte Stabilität unter Betriebsbedingungen als auch niedrige Kosten, kommerzielle Verfügbarkeit, einfache Steuerung der Größe und Struktur, gute Dispersion des Katalysators usw.^[161-163] Solche Oxide weisen typischerweise geringe elektrische Leitfähigkeiten auf, die durch die Produktion von Sauerstoff-Fehlstellen oder Einführen eines geeigneten Dotierungsmittels erhöht werden müssen. Darüber hinaus ist die Verwendung von nicht trägerfixierten Platin nanostrukturen ebenfalls untersucht worden, um den Beitrag der Trägerkorrosion auf die allgemeine Degradation auszuschließen.^[62-64,70] Ein weiterer, prominenter Ansatz wurde von 3M entwickelt: so genannte nanostrukturierte Dünnschichtkatalysatoren (NSTF), die aus einer orientierten Anordnung von kristallinen organischen Pigment-Whiskern bestehen und auf die anschließend Platin durch Sputtern aufgetragen wird.^[164,165] Diese Katalysatoren sind nicht nur aktiver als Kohlenstoff-fixierte Katalysatoren, sie zeigen fast gleiche spezifische Aktivität wie die von ausgedehnten Oberflächen. Sie sind aber auch deutlich robuster gegenüber primären Degradationsmechanismen.

3.2.4. Agglomeration

Die Agglomeration von Platinpartikeln führt zu Kornwachstum und verringert damit die Nutzung von Platin in Bezug auf seine Masse. Agglomeration tritt auf, wenn kleinere Partikel miteinander in Kontakt treten und anschließend in einer Umformung, die durch die Verringerung der Oberflächenenergie angetrieben wird, größere Partikel bilden (Abbildung 4).^[149] Die Partikel können bereits nach der Synthese miteinander in Kontakt stehen; in diesem Fall können sie unmittelbar abhängig vom Potential verschmelzen. Ansonsten muss der Kontakt vor der Verschmelzung durch folgende Möglichkeiten zustande gekommen sein:^[115,116,166] 1) Benachbarte Partikel nähern sich gegenseitig wegen der Schrumpfung des Trägers nach der Kohlenstoffkorrosion (siehe Abschnitt 3.2.3); 2) Partikel wandern über den Träger und kommen in Kontakt mit anderen benachbarten Partikeln, die ebenfalls eine gewisse Mobilität zeigen. Die Wahrscheinlichkeit der Agglomeration ist umgekehrt proportional zum Partikelabstand.^[167] Daher steigt die Wahrscheinlichkeit in Gebieten mit hoher Partikeldichte^[115,168] und zusätzlich mit höherem Platingehalt.^[169]

3.2.5. Partikelablösung

Der vollständige Verlust der Platinpartikel, die sich ohne Änderung der Teilchengröße vom Träger lösen und zu einer Abnahme der Gesamtzahl der Partikel führen, ist ein zusätzlicher Mechanismus, der durch Elektronenmikroskopie sichtbar gemacht wurde (Abbildung 4).^[115,149,170-172] Partikelablösung wird durch die Schwächung der Partikel-Träger-Wechselwirkung hervorgerufen^[173] und kann somit durch die Trägerkorrosion ausgelöst werden.^[149] Aus diesem Grund sind Distanz und Agglomeration in der Regel parallel zu beobachten, weil sich beide an die Kohlenstoffkorrosion anschließen können.^[115,149,168,172]

3.2.6. Abreicherung von Legierungselementen

Die weniger edlen Metallatome erfahren, auch in bereits abgereicherten Legierungen, in der Regel selektive Auflösung beim Betrieb der Brennstoffzelle, was zu einem allmählichen Verlust der verstärkenden Wirkung des Legierungsmetalls in der ORR-Aktivität führt (Abbildung 5).^[166,174,175] Abhängig von der anfänglichen Zusammensetzung und Größe können die verbleibenden Partikel poröse Strukturen oder dicke Pt-angereicherte Schalen bilden. Darüber hinaus können die gelösten, weniger edlen Metalle zusätzliche Probleme im Hinblick auf die Gesamtleistung der Brennstoffzelle verursachen. Der Austausch von Protonen im Ionomer durch Metallkationen kann^[50,120,176] zu 1) einer geringeren Leitfähigkeit der Membran und des Katalysatorschichtionomers, 2) einer niedrigeren Sauerstoffdiffusion im Ionomer und 3) einer Zersetzung der Membran wegen der Bildung von Peroxoradikalen führen. Darüber hinaus können die gelösten Metallionen durch die Membran wandern und sich auf der Anode der Brennstoffzelle abscheiden.^[110]

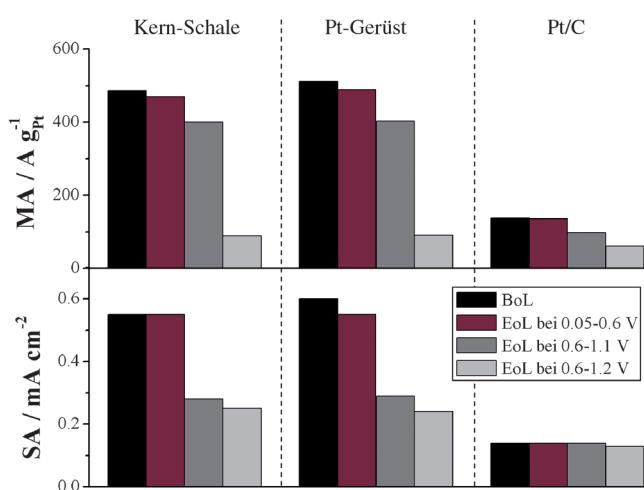


Abbildung 5. Spezifische- und Massenaktivität von $\text{Pt}_3\text{Cu}/\text{C}$ -Kern-Schale, $\text{Pt}_3\text{Cu}/\text{C}$ -Gerüst und Pt/C -Katalysator bei Beginn (BoL) und am Ende (EoL), nämlich vor und nach 10000 Degradationszyklen in 0.5 M H_2SO_4 im dargestellten Potentialfenster. Die Aktivitäten wurden bei 0.9 V_{RHE} im gleichen Elektrolyten gemessen. Die Abbildung wurde mithilfe der in Tabelle 1 dargestellten Daten aus Lit. [183] erstellt.

Im sauren Milieu ist die Auflösung der unedlen Metalloberflächenatome (z.B. Cu, Co usw.) bei Potentialen, denen die ORR-Katalysatoren ausgesetzt sind, thermodynamisch begünstigt; aber auch das Legierungsmaterial im Kern unterhalb einer Pt-Schale ist anfällig für eine Auflösung. Drei Mechanismen, die möglicherweise parallel auftreten, können als mögliche Erklärungen für diese Beobachtungen berücksichtigt werden:

- 1) Die Diffusion von Platinoberflächenatomen könnte nicht zur Bildung einer einheitlichen Pt-Schutzschicht reichen, sodass einige Legierungsmetallatome dem Elektrolyten ausgesetzt sind;^[177]
- 2) die Abscheidung von Legierungsmetallatomen auf der Oberfläche^[178,179] und
- 3) die Auflösung der Legierungsmetallatome können der Auflösung der Platinatome in der Schutzschale folgen.^[21]

In jedem Fall kann die Auflösung der weniger edlen Metalle weitergehen, bis möglicherweise nur noch Platinatome in der Nanostruktur übrigbleiben. Unter den verschiedenen Platinlegierungen, die untersucht wurden, scheinen die erweiterten Pt_3Y - und Pt_5Gd -Oberflächen die stabilsten zu sein.^[180-182] Allerdings ist die Herstellung der entsprechenden Nanopartikel nicht einfach, weil die Standardpotentiale für die Y^{3+}/Y - und der Gd^{3+}/Gd -Redoxpaare sehr negativ sind.

3.3. Vorkommen von ORR-Katalysatoren

Wenn das gesamte jährlich produzierte Platin (ca. 200 tJ⁻¹)^[184] für Wasserstoff/Luft-Brennstoffzellen mit modernen Beladungen verwendet werden würde, wäre es nur für etwa 4.5 Millionen Autos pro Jahr ausreichend. Wegen der begrenzten Verfügbarkeit von Platin und der damit verbundenen hohen Kosten wurden massive Versuche zur Synthese

von ORR-Katalysatoren basierend auf ergiebigeren (und günstigeren) unedlen Materialien unternommen.^[185] Die größte Herausforderung in diesem Fall ist es, Katalysatoren zu entwerfen, die mindestens die Aktivität von Platin erreichen, aber zur gleichen Zeit im Langzeitbetrieb unter sauren Bedingungen stabil bleiben. In alkalischen Medien weisen unedle Materialien in der Regel eine geringere Überspannung für die ORR und bessere Stabilität als saure Elektrolyte auf.^[186] Ein inspirierende Arbeit in *Nature*^[187] motivierte umfangreiche Forschungsarbeiten zur Synthese von pyrolysierten Übergangsmetallkomplexen, die makrocyclische Verbindungen enthalten, z.B. Metallphthalocyanine oder Metallporphyrine.^[188-191] Mehr als zwei Jahrzehnte später wurde gezeigt, dass die komplexen Makrocyclen durch andere, günstigere stickstoffhaltige Polymere, die Übergangsmetalle binden können, ersetzt werden können.^[192] Dies zeigt die essenzielle Rolle des durch Stickstoffatome koordinierten Übergangsmetallions (MeN_xC_y) für die beobachtete katalytische Aktivität. Einige Autoren haben vorgeschlagen, dass das Metallion nach der Wärmebehandlung nicht im aktiven Zentrum verbleibt, sondern nur die Bildung der aktiven Zentren katalysiert, die daraufhin nur aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehen. Dies führt nach chemischer Abreicherung zu den so genannten „metallfreien Katalysatoren“.^[193-196] Allerdings gibt es noch keine zweifelsfreie Belege, dass die chemische Abreicherung das Metall vollständig aus dem wärmebehandelten Katalysator entfernen kann. Stattdessen hat sich gezeigt, dass die ORR auf Fe/N/C in Gegenwart von eisenkomplexierendem Cyanid gehemmt wird, was auf das Vorhandensein eines metallbasierten aktiven Zentrums für die ORR schließen lässt.^[197]

Ausgehend von der Vorstellung, dass eine hohe Dichte an aktiven MeN_4 -Zentren pro Volumen erforderlich ist, um aktive unedle Metallkatalysatoren zu schaffen, sind in den letzten Jahren intensive Versuche unternommen worden, neue Synthesewege zu entwickeln.^[198-207] Darüber hinaus wurden Arbeiten durchgeführt, um den Mechanismus der ORR auf unedlen Metallkatalysatoren sowie die Natur der aktiven Zentren aufzuklären.^[197,208-212] Diese Arbeiten führten zu signifikanten Verbesserungen und Durchbrüchen bei der Aktivität von unedlen Katalysatoren der ORR, die fast annähernd die Aktivitäten auf Platin erreichen.^[200,201] exzellente Zusammenfassungen sind hierzu kürzlich erschienen.^[213,214] In einem der prominentesten Beispiele wurden bemerkenswert hohe Aktivitäten durch die Synthese von Katalysatoren mit Stickstoff-koordiniertem Eisen in einem mikroporösen Kohlenstoffsubstrat erhalten (Abbildung 6).^[200] Die Autoren führten die beobachtete hohe katalytische Aktivität auf die Bildung einer hohen Dichte von FeN_4 -Zentren innerhalb der Mikroporen des Kohlenstoffträgers zurück. Um sich der Leistung der kommerziellen Pt/C -Katalysatoren (0.4 mg Pt cm⁻²) anzunähern, wurden Beladungen in der Größenordnung von wenigen mg cm⁻² benötigt, was zu einer hohen Katalysatorschichtdicke führte. Dies hat zur Folge, dass in einer H_2/O_2 - und – noch gravierender – in einer H_2/Luft -Brennstoffzelle Stofftransportlimitierungen auf der Kathode auftreten können, was zu einem Leistungsabfall bei hohen Stromdichten führt (Abbildung 6). Ungeachtet der großen Fortschritte bezüglich der Aktivität bleibt die größte

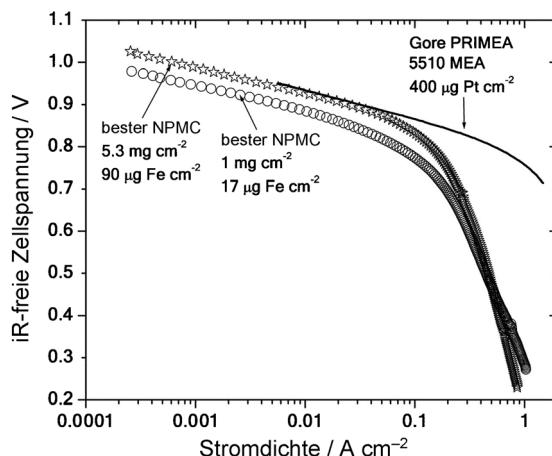


Abbildung 6. Strom-Spannungs-Kurven in einer $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Brennstoffzelle unter Verwendung von Membraneletrodeinheiten (MEAs) mit zwei Beladungen des besten unedlen Fe/N/C-Katalysators (NPMC) auf der Kathode, der von Lefèvre et al. synthetisiert wurde. Im Vergleich ist eine kommerzielle Gore PRIMEA 5510 MEA (W. L. Gore & Associates) mit einer Beladung von $0.4 \text{ mg}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$ auf der Kathode gezeigt. Wiedergabe aus Lit. [200] mit Genehmigung von AAAS.

Herausforderung die Stabilität der unedlen Materialien bei Betriebstemperaturen. Dieser Punkt muss in Zukunft verstärkt angegangen werden, um den Einsatz einer solchen Materialklasse für Anwendungen zu ermöglichen. Die unzureichende Stabilität der unedlen Materialien ist auf die Oxidation der Übergangsmetall-basierten aktiven Zentren und des Kohlenstoffträgers durch das intermediär gebildete H_2O_2 zurückzuführen. Außerdem wird die Kathode hohen Potentialen ausgesetzt. Eine ausgezeichnete Beschreibung dieser Probleme findet sich im Zusammenhang mit unedlen Materialien in einer aktuellen Übersichtsarbeit.^[213]

4. Katalyse der elektrochemischen Sauerstoffevolution (OER)

4.1. Aktivität der OER

4.1.1. Aktivitätstrends der OER

Im Unterschied zur ORR findet die Sauerstoffentwicklung immer auf oxidierten Oberflächen statt^[215–217] und wird entweder durch die starke Adsorption von OOH^{ads} oder die schwache Adsorption von O^{ads} begrenzt.^[218] Auf Basis der Skalierungsrelation aus Abschnitt 2.3 wurde der Unterschied in der freien Bindungsenergie zwischen O^* und OH^* als universeller katalytische Deskriptor für die OER eingeführt, um die vulkanartige Auftragung aus Abbildung 7a zu konstruieren.^[24] Nach dem Sabatier-Prinzip wird vorgeschlagen, dass eine optimale, moderate Bindungsenergie der OER-Zwischenprodukte die höchste katalytische Aktivität gewährleistet.^[219] Die erhaltenen theoretischen Aktivitätstrends sind in der Regel im Einklang mit früheren experimentellen Untersuchungen, die zeigten, dass die Aktivität in Richtung der OER auf Rutil-, Spinell- oder Perowskit-Oxiden einer vulkanartigen Abhängigkeit der Enthalpieänderung von niedriger zu höheren Oxidübergängen oder ähnlichen Akti-

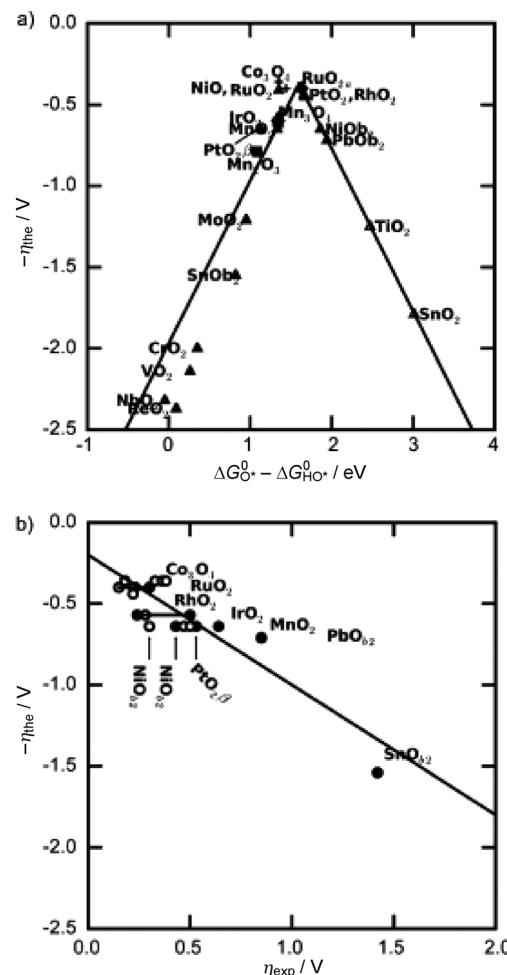


Abbildung 7. a) Theoretische Überspannung der OER auf verschiedenen Oxiden gegen die Differenz der freien Bindungsenergie zwischen O^* und OH^* . b) Theoretische Überspannung gegen die experimentellen Überspannungen in saurem (gefüllte Kreise) und alkalischem Medium (leere Kreise). Wiedergabe aus Lit. [24] mit Genehmigung von Wiley.

vitätsdeskriptoren folgt.^[24,220–222] Eine gute Korrelation zwischen der theoretischen und der experimentellen Überspannung zur OER wurde beobachtet (Abbildung 7b).^[24] Experimentell zeigte der Rutiltyp RuO_2 die höchste Aktivität für die OER (Abbildung 8).^[20,223,224] Gegenüber einem theoretisch optimalen Katalysator ist die Adsorption von Sauerstoff auf RuO_2 etwas zu schwach.^[218]

Trotz der allgemeinen Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gibt es noch einige Diskrepanzen; z.B. sollte Co_3O_4 nach Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen eine etwas geringere Überspannung als RuO_2 aufweisen (Abbildung 7a).^[24] Diese Abweichungen können durch die angenommenen Vereinfachungen eines einzigen Aktivitätsdeskriptors zustande kommen und/oder aus der Tatsache, dass die Modelloberflächen, die für die rechnerischen Vorhersagen verwendet werden, nicht alle Eigenschaften der polikristallinen Oberflächen vollständig erfassen. Dies schließt Oberflächendefekte und eine Änderung des Oberflächenzustands während der Reaktion mit ein.

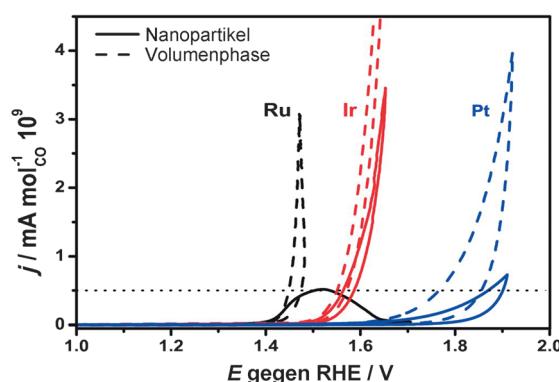


Abbildung 8. Hydrodynamische Voltammogramme (1600 U min^{-1}), aufgenommen in der Volumenphase und in nanopartikulärem Ru, Ir und Pt mit 6 mVs^{-1} in N_2 -gesättigtem 0.1 M HClO_4 bei Raumtemperatur. Die Kurven stellen den ersten aufgenommenen Zyklus dar. Der Strom wurde entsprechend der Oberfläche, die mittels CO-Oxidation bestimmt wurde, normiert. Wiedergabe aus Lit. [224] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Da alkalische Elektrolysatoren bei Stromdichten arbeiten, die ca. 2–3-mal niedriger als in sauren Elektrolysatoren sind,^[225,226] werden wir uns, wie für die ORR, in den nächsten Unterabschnitten hauptsächlich auf nanostrukturierte Elektrokatalysatoren für die OER in saurer Umgebung konzentrieren.

4.1.2. Strukturempfindlichkeit der OER

Um die Beziehung zwischen Struktur und Aktivität bei der OER zu verstehen, ist es wie bei der ORR wünschenswert, zwischen elektronischen und geometrischen Effekten mithilfe der Analyse von gut charakterisierten Modelloberflächen von Einkristallen zu unterscheiden.^[227] Die Interpretation von Einkristalldaten für den Fall der OER ist schwierig, weil die Oberflächen in der Regel eine Rekonstruktion durch Oxidbildung und Sauerstoffentwicklung durchlaufen. Daher können die Beobachtungen nicht direkt die nominale Modellstruktur widerspiegeln. Dennoch konnte eine Strukturempfindlichkeit beobachtet werden, z.B. für den Fall von Goldeinkristallen bei niedrigen Stromdichten nahe Einsetzen der OER, wobei die Aktivität in der Reihenfolge Au(110) > Au(111) > Au(100) zunimmt.^[217] Interessanterweise zeigte ein Vergleich von verschiedenen RuO_2 -Oberflächen, dass die Tafel-Neigung aller Einkristalloberflächen höher als bei polykristallinen RuO_2 ist.^[223,227] Dies könnte bedeuten, dass die Aktivität des polykristallinen RuO_2 in Richtung OER nicht einfach eine durchschnittliche Eigenschaft einzelner Einkristallkomponenten ist.

Um große Oberflächen und begrenzte Gehalte an Edelmetall-basierten Oxiden zu erhalten, ist die Verwendung von aktiven Nanostrukturen auch für die OER notwendig. Im Allgemeinen sind die Trends für die Aktivität nanopartikulärer Katalysatoren die gleichen wie die für Volumenmaterialien (Abbildung 8) und wie von der Theorie vorhergesagt.^[224,228] Eines der faszinierendsten Phänomene bei der Beschreibung der OER ist der Einfluss der Partikelgröße auf die katalytische Leistung, aber im Unterschied zur ORR gibt

es nur wenige Studien, die sich mit dem Einfluss der Partikelgröße auf die OER in einer systematischen Art und Weise auseinandersetzen. Die Tafel-Neigung ist bei kleinen Partikeln unabhängig von der Partikelgröße und nimmt oberhalb einer kritischen Größe rapide zu.^[229] Darüber hinaus nimmt die Aktivität für die OER mit steigender Größe von RuO_2 -Partikeln in einem Bereich von 15 bis 45 nm ab (Abbildung 9).^[230,231] Dieser Trend wurde auch für kleinere Partikel

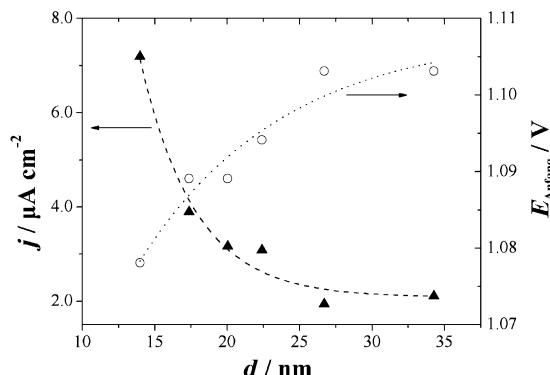


Abbildung 9. Aktivität (linke y-Achse) und Anfangspotential (rechte y-Achse) der OER gegen den Durchmesser der in 0.1 M HClO_4 gemessenen RuO_2 -Partikel. Die Aktivität wurde in diesem Elektrolyten bei $+1.20 \text{ V}$ gegen SCE nach Normierung auf die reale Oberfläche bestimmt. Das Anfangspotential ist gegen die gleiche Referenz gemessen. Diese Kurven sollen der Veranschaulichung dienen. Die Abbildung wurde mithilfe der Daten aus Abbildung 5 von Lit. [231] erstellt.

bestätigt.^[232] Diese Abhängigkeit der Aktivität von der Partikelgröße bedeutet, dass Kristallkanten, die weit verbreitet bei kleineren Partikeln sind, eine wichtige Rolle bei der Katalyse der OER auf RuO_2 spielen, indem sie bevorzugte Reaktionsorte für die OER darstellen.^[233] Auch die OER-Aktivität nimmt mit zunehmender Partikelgröße von IrO_2 -Partikeln ab.^[234] Co-dotiertes RuO_2 zeigt ein entgegengesetztes Verhalten,^[230] was bedeutet, dass die Kristallkanten in diesem Fall keine wichtige Rolle im Hinblick auf die Kinetik der OER spielen. Dies kann unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten beider Materialien zugeschrieben werden; es wurde vorgeschlagen, dass die OER durch Ladungstransfer auf RuO_2 gesteuert wird, während bei Co-dotiertem RuO_2 die Rekombination des Sauerstoffs an der Elektrodenoberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[230] Es sei darauf hingewiesen, dass der Träger Auswirkungen auf die katalytische Aktivität von Nanopartikeln hat, was auf eine bessere Nutzung der aktiven Zentren und/oder Wechselwirkungen zwischen dem Katalysator und dem Träger zurückzuführen ist.^[163,235,236] Darüber hinaus sind die räumliche Verteilung der aktiven Zentren und die Vermeidung von Oberflächensegregation von großer Bedeutung für die Leistungsfähigkeit gasentwickelnder Elektroden.^[237–239] Eine direkte Überwachung der lokalen Aktivität für die OER an der Fest-flüssig-Grenzfläche wird notwendig, um diese nanostrukturellen Effekte eindeutig zu zeigen.^[240,241]

4.1.3. Bedeutung des Hohlraumanteils in nanostrukturierten Katalysatoren für die OER

Ein entscheidendes Merkmal, das die gasnutzende ORR von der gasentwickelnden OER auf katalytischen Schichten mit großer Oberfläche unterscheidet, ist, dass die OER mit einer Erhöhung des Überdrucks entlang der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche verläuft.^[242] Dies bedeutet, dass mit steigender Überspannung zusätzlich Reaktionszentren in der „inneren“ Oberfläche aktiv werden, die Reaktion sich also auf die inneren katalytischen Schichten ausweitet.^[243] Im Unterschied dazu sind bei der ORR nur die Atome der äußeren Oberfläche aktiv, wenn die Reduktion bei zunehmender Überspannung diffusionslimitiert wird. In diesem Sinne ist es von größerer Bedeutung für die OER, außer der Partikelgröße auch den Hohlraumanteil und die Porosität der katalytischen Schicht während der Synthese zu beachten. Ein vielversprechender Ansatz zum Aufbau von Katalysatoren in der heterogenen Katalyse ist die Herstellung eines Systems mit trimodaler Porosität.^[244] Speziell die Makro- (Porengröße > 50 nm) und die Mesoporosität spielen eine wesentliche Rolle, da der mikroporöse Anteil (Porengröße < 20 nm) der gesamten Oberfläche während elektrochemischer Reaktionen relativ unzugänglich für die Reaktanten ist. Der Massentransport von Spezies innerhalb der Mikroporen ist um einige Größenordnungen kleiner als im Volumen der Lösung.^[245,246]

Ein weiterer essenzieller Teil des hierarchischen Aufbaus von katalytischen Schichten für die OER, um effizientes Ablösen von Gasblaschen zu ermöglichen, ist die Strukturierung, da die Verfügbarkeit von aktiven Zentren – und damit die Effizienz der Gasentwicklung – stark von der Oberflächenmorphologie abhängt. Wird die Rate der OER ausreichend hoch, kann die Sauerstoffkonzentration an der Fest-flüssig-Grenzfläche die Sättigungskonzentration, die nach dem Henry-Gesetz erwartet werden würde, überschreiten, sodass nicht alle O₂-Moleküle in Lösung gehen können.^[247,248] Es bilden sich Bläschen, die sich wie eine Senke für weitere gelöste Gase verhalten.^[249] Die Gasphase an der Fest-flüssig-Grenze kann allerdings Teile der elektroaktiven Oberfläche blockieren, was zu einer Inhibierung der Makrokinetik der Elektrode führt (Erhöhung des Überpotentials).^[250] Eine Minimierung des Ablöseradius der Gasblaschen kann zu einer deutlichen Erhöhung der Ablösfrequenz von Gasblaschen führen. Eine Strategie zur Optimierung der Leistungsfähigkeit ist daher die Einführung von Poren, Rissen und/oder Kanälen in die Struktur der Elektrode, in denen die Gasblaschen in ihrer Ausdehnung begrenzt sind.^[251] Effiziente Katalysatormorphologien können die Ablösung von kleinen Bläschen mit hoher Frequenz unterstützen; dies wurde durch SECM bestätigt.^[252] Es wurde bereits gezeigt, dass die Beschleunigung der Gasentwicklung eine sehr vielversprechende Strategie zur Verringerung der Überspannung ist. Dies ist besonders auch bei ähnlichen Prozessen wie der Chlorentwicklung interessant.^[251,253,254]

4.1.4. Übergangsmetallmischoxide

Genau wie Pt im Falle der ORR mit Übergangsmetallen legiert wird, werden oft verschiedene Mischoxide anstatt reinem RuO₂ oder IrO₂ als Katalysatoren für die OER genutzt.^[255] Das Ziel dabei ist, 1) die intrinsische OER zu verbessern,^[241] 2) den katalytischen Anteil zu stabilisieren^[256] und 3) den Gehalt an Edelmetallen zu verringern.^[257] Eine erhöhte Aktivität gegenüber der von RuO₂ kann z.B. mit dem Mischoxid TiO₂/RuO₂ erreicht werden.^[241] Diese Verbesserung wird dem erhöhten Ladungstransfer von RuO_x zu TiO₂ zugeschrieben, was sich mit den grundlegenden Erwartungen deckt, dass der Ladungstransfer auf Oberflächen, die Mischungen aus mehreren Übergangsmetallen enthalten, zu dem Element verläuft, das den größeren Anteil an unbesetzten Zuständen im Valenzband hat.^[258] Eine weitere vielversprechende Beschichtung mit bemerkenswerter Aktivität und Stabilität ist Ta₂O₅IrO₂,^[259] bei der die katalytisch aktive Komponente IrO₂ in tetragonaler Rutil-Struktur vorliegt und in eine Ta₂O₅-Matrix eingebaut ist. In solchen Strukturen kann die Menge an aktivem und teurem Ir verringert werden, indem Pd, Nb usw. hinzugefügt wird, wobei die ursprüngliche Aktivität erhalten bleibt.^[260–262] Außerdem kann die Aktivität erhöht werden, indem Ir mit Ru vermischt wird.^[256,263] Die Eigenschaften all dieser Oxidschichten hängen stark von der Herstellungsmethode ab.^[264] Um Mischoxidkatalysatoren für die OER zu erhalten, wird üblicherweise ein Ansatz verwendet, der auf der thermischen Zersetzung von Mischungen aus Vorstufensalzlösungen basiert.^[265] Ein anderer üblicher Syntheseweg ist das Sol-Gel-Verfahren.^[266] Egal, welche Herstellungsmethode bei der Synthese verfolgt wird, die eingesetzte Vorstufe hat einen entscheidenden Einfluss auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften und die Leistungsfähigkeit der katalytischen Schicht.^[267] Während der Synthese von Mischoxiden hängen die effektive Umwandlung der Vorstufensalze sowie die Kristallisation und die Bildung der aktiven Rutil-Phase stark von der Wärmebehandlung ab. Die richtige Wahl der Synthesetemperatur ist zusätzlich wichtig, um auf der Oberfläche die Zersetzung des metastabilen Mischkristalls in einzelne Oxide zu vermeiden und die Bildung einer isolierenden Schicht zwischen dem Träger und der katalytischen Schicht zu verhindern.^[253] Um Mischoxide in Form von Mischkristallen herzustellen, ist es natürlich wichtig, dass die Parameter der Kristallgitter nach den Regeln von Hume-Rothery übereinstimmen.^[268] Weiterhin können, falls der Anteil der edlen Komponente verringert werden soll, Grenzen durch Perkolation auftreten. Speziell bei sehr geringen Anteilen steigt die Wahrscheinlichkeit, zufällig verteilte Cluster vorzufinden. In diesem Fall können die Cluster, obwohl katalytisch aktiv, vom Träger elektrisch getrennt sein und daher nicht zur Reaktion beitragen.^[269]

4.2. Stabilität der OER-Katalysatoren

Grundlegende Fortschritte wurden in den letzten Jahrzehnten bei der Synthese und der Charakterisierung von verschiedenen Katalysatoren für die OER erzielt; dabei lag der Schwerpunkt, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, meist auf

der Verbesserung der langsamen Reaktionskinetik.^[224, 228, 270–275] Im Unterschied dazu wurden die Stabilitätsfragen, die eine essenzielle Rolle für die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren spielen, weniger intensiv untersucht.^[276–282] Der OER-Katalysator kann bei technisch geforderten OER-Bedingungen massiver Degradation unterliegen (Abbildung 10). In saurer Umgebung sind Oxide vom Rutil-Typ typischerweise am vielversprechendsten für eine Langzeitstabilität, während in alkalischer Umgebung zusätzlich Perowskit und Spinell-Oxide für die OER unter technischen Bedingungen angedacht wurden.^[221, 223]

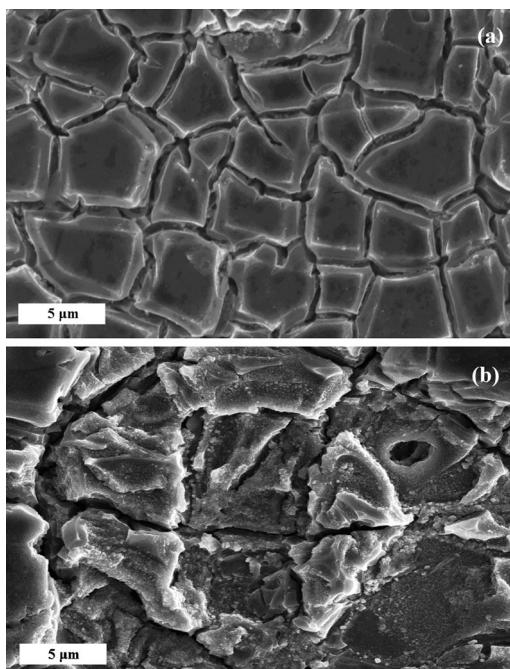


Abbildung 10. Rasterelektronenmikroskopbilder von einer Sauerstoff entwickelnden RuO_2 -Anode, die Ti als Träger nutzt, a) vor und b) nach einstündiger Elektrolyse in 1 M H_2SO_4 bei einer Stromdichte von 10 kA m^{-2} .

Ein grundlegendes Problem der (Elektro)katalyse ist es, geeignete Stabilitätsdeskriptoren zu finden, die helfen würden, die Beziehung zwischen Struktur und Stabilität zu verstehen und die Langzeitleistungsfähigkeit des Katalysators vorherzusagen.^[283] Die von Bockris und Otagawa^[221] geprägte Vorstellung, dass aktiver Katalysatoren für die OER gleichzeitig weniger widerstandsfähig gegen Korrosion sind, ist zu stark vereinfacht, auch wenn es natürlich sehr schwer sein wird, die Stabilität der aktiven Zentren vom tatsächlichen Umsatz pro aktives Zentrum zu trennen. In Anbetracht der Schwierigkeiten, geeignete Deskriptoren für ein breites Spektrum an Materialklassen zu finden, können verschiedene kombinatorische Ansätze verfolgt werden, um die Stabilität von Materialsammlungen zu untersuchen.^[284–287]

Die Standardkatalysatoren für die OER basieren auf den so genannten „Dimensional Stable Anodes“ (DSAs),^[288] die aus einer OER-aktiven Schicht, die auf einem Basismetall abgeschieden wird, bestehen.^[289, 290] DSAs werden üblicherweise durch gleichzeitige Ausfällung von Übergangsmetall-

oxiden mit Titanoxiden oder anderen Übergangsmetallen hergestellt. Im Gegensatz zu den schwachen Van-der-Waals-Kräften zwischen Nanopartikeln und Kohlenstoffsubstrat zeigen die kristallinen, nanostrukturierten, katalytischen Schichten mit hierarchischer Porosität aufgrund von chemischen Bindungen eine starke Bindung zum Ti-Träger.^[237] Aus diesem Grund haben sie nicht nur bemerkenswerte chemische und elektrochemische, sondern auch beträchtliche mechanische Stabilität. Detaillierte Informationen über DSAs sind in einem exzellenten Übersichtsartikel zu finden.^[291] Trotz ihrer bemerkenswerten Stabilität sind DSAs während extremer OER-Bedingungen durch bestimmte Degradationsmechanismen beeinträchtigt.^[276, 291]

Alternativ wurden häufig Kohlenstoff-fixierte Nanostrukturen für die Elektrokatalyse der OER genutzt.^[284, 285, 292, 293] Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, kann Kohlenstoff bei ausreichend positiven Potentialen (über +1.2 V_{RHE}) bereits bei Raumtemperatur korrodieren, weshalb Kohlenstoff als Trägermaterial für die OER eher ungeeignet ist. Sogar die stabileren graphitischen Materialien müssen ersetzt werden, auch wenn die OER, z.B. bei der sauren Chloorentwicklung, nur eine Nebenreaktion ist.^[291] Zusätzlich wurde zur Verbesserung der Stabilität versucht, Katalysatoren ohne Trägermaterial direkt auf die Membran aufzusprühen.^[282, 294]

4.2.1. Degradation des Trägermaterials

Während der OER kann der Elektrolyt die poröse Be- schichtung bis zum Ti-Träger durchdringen, und die Oxida- tion von Wasser kann an der Grenzfläche zwischen metalli- schem Träger und katalytischer Schicht zum Wachsen von TiO_x führen. Nach der Keimbildung des Oxids an bevorzugten Plätzen wächst das Oxid lateral weiter und führt zu einer Verkleinerung der leitenden Fläche an der Träger-Katalysa- tor-Grenzfläche. Um die Stromdichte unter galvanostatischen Bedingungen zu erhalten, steigt entweder 1) die Spannung des Elektrolyseurs, was den Energieverbrauch erhöht, 2) oder die lokale Stromdichte in Bereichen, die noch nicht vom TiO_x bedeckt sind, sodass das TiO_x -Wachstum in diesen Bereichen beschleunigt wird, bis die gesamte Trägeroberfläche mit dem isolierenden TiO_x bedeckt ist. Experimentelle Belege für das Auftreten einer passivierenden Oxidschicht wurden mithilfe verschiedener Methoden geliefert,^[237, 295] wobei detaillierte Erklärungen für den Wachstumsmechanismus an anderer Stelle gefunden werden können.^[296–298] Beispielsweise kann das Einbringen einer leitenden und schützenden Schicht zwischen Ti-Träger und katalytischer Schicht eine solche Passivierung verhindern.^[299]

Im Fall von verunreinigten Elektrolyten kann die De- gradation jedoch auch von der Auflösung unedler Metalle dominiert werden.^[276] Wenn der Elektrolyt die poröse kata- lytische Schicht bis zum Ti-Träger durchdringt, reichen schon einige wenige ppm an Fluoridionen aus, um das Ti anzugrei- fen. Fluoridionen können, unabhängig von der Polarisation mithilfe chemischer Reaktionen, lösliche Komplexe mit Ti bilden. Dies erfolgt, wenn Titan teilweise passiviert wird. Das Entfernen von Fluoridionen vom Elektrolyten bleibt pro- blematisch, wenngleich einige Ansätze, die z.B. auf der Nut-

zung von Ca^{2+} oder Al^{3+} als Komplexbildner basieren, vorgeschlagen wurden.^[276] Außer der Degradation von Ti ist auch die von anderen unedlen Metallen wie Ta und Sn interessant, wobei Ta wesentlich stabiler gegenüber Korrosion, aber anfälliger für Oxidation bei erhöhter Temperatur ist.^[300]

4.2.2. Auflösung der katalytischen Schicht

Der effiziente Elektronentransfer während der OER auf verschiedenen Oxiden basiert auf Redoxübergängen mit Standardpotentialen im Bereich von denen der Reaktion.^[301,302] Der Einsatz der OER auf RuO_2 stimmt z. B. mit dem Übergang des Oxiids von einer niedrigeren (z. B. RuO_2) auf eine höhere (RuO_4) Oxidationsstufe überein ($E^0 = +1.387 \text{ V}_{\text{NHE}}$ für $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{4+}$). Nach diesem Übergang wird das Oxid im höheren Oxidationszustand als Zwischenprodukt der OER durch die Aufnahme von Elektronen aus Sauerstoffhaltigen Spezies des deprotonierten Wassers ($\text{O}^*, \text{OH}^* \dots$) wieder zum Ausgangszustand reduziert. Während die Aktivität von RuO_2 vom Potential der RuO_4 -Bildung abhängt, wird die Stabilität von der Löslichkeit des RuO_4 mitbestimmt.^[276,303,304] Ebenso wurde die Auflösung während der OER auf IrO_2 beobachtet, bei der lösliche IrO^{4+} -Spezies bei Potentialen über $+2.0 \text{ V}_{\text{SHE}}$ gebildet werden.^[270] Dieses Potential ist jedoch wesentlich höher als das bei üblichen Stromdichten erreichte, sodass die Auflösung eher gering ist. Die Auflösung von Ir wurde bei Potentialen im Bereich von $+1.6 \text{ V}_{\text{RHE}}$ postuliert, wenngleich signifikante Auflösung typischerweise erst bei höheren Potentialen auftritt.^[305,306] Der Unterschied zwischen den Auflösungsraten von IrO_2 und RuO_2 wird auch in Abbildung 8 gezeigt; hier verliert das Ru in Form von Nanopartikeln seine Aktivität. Dieser Beobachtung liegt vermutlich die komplette Auflösung der Ru-Nanopartikel schon nach einem Durchlauf zugrunde.^[224] Zwar wurde nur die Thermodynamik berücksichtigt, jedoch zeigt der oben beschriebene Ansatz, dass speziell Redoxübergänge Hinweise auf das Zusammenspiel zwischen Aktivität und Stabilität geben können. Allerdings werden in Zukunft weitere experimentelle Bemühungen nötig sein, da die Kinetik und der Mechanismus der Edelmetalloxidauflösung im Allgemeinen noch nicht ausreichend verstanden sind.

4.2.3. Gasphase – induzierte Degradation

Die Bildung von Gasblaschen während der OER führt zu verschiedenen Ursprüngen für den Verlust der Leistungsfähigkeit:

- 1) Die partielle Abschirmung der Elektrode durch die Gasblaschen führt zu einer lokalen Erhöhung der Stromdichte in den Bereichen, die noch vom Elektrolyten erreicht werden können, wobei diese lokalen Stromdichten deutlich höher sein können als die regulären.^[250] Diese inhomogenen Bedingungen haben enorme Auswirkungen auf die Stabilität der Elektrode, die im homogenen Betrieb nicht auftreten würden.^[307] Daher ist die Art der Porosität wichtig für die gesamte Langzeitleistungsfähigkeit – sie beeinflusst, wie in Abschnitt 4.1.3 beschrieben, die Zugänglichkeit von Bereichen auf der nanostrukturierten Oberfläche.

- 2) In extremen Fällen tritt ein mechanisches Zerbrechen der katalytischen Beschichtung aufgrund von hohem Druck durch Gasbildung innerhalb der Poren des katalytischen Materials auf.^[276]

4.3. Vorkommen der OER-Katalysatormaterialien

Trotz der geringen OER-Überspannung und der angemessenen Stabilität von RuO_2 oder IrO_2 unter Betriebsbedingungen ist ihr Nutzen als Elektrokatalyatoren im großen Maßstab wegen der geringen Vorkommen in der Erdkruste und der dadurch hohen Kosten eher gering.^[184] Die begrenzte Verfügbarkeit dieser Materialien ist der größte Antrieb für die Entwicklung von OER-Katalysatoren auf Basis von häufiger auftretenden und unedleren Elementen. Allerdings ist die Stabilität von unedlen Materialien unter OER-Bedingungen sehr kritisch im sauren Milieu,^[221] weshalb ihre Leistungsfähigkeit im neutralen und alkalischen Milieu vielversprechender ist. Außerdem zeigen Materialien, die auf weniger seltenen (PbO_2) oder häufig auftretenden (Fe_3O_4) Elementen basieren, hohe Überspannungen für die OER.^[220] Das Gleiche gilt für TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 und CeO_2 , die aber dennoch als Matrix für die katalytisch aktive Komponente genutzt werden können. Stattdessen scheinen MnO_2 und das weniger häufige Co_3O_4 ein bemerkenswertes Potential zu haben, die Aktivität von RuO_2 oder IrO_2 zu erreichen.^[308]

Mehrere Versuche wurden unternommen, verschiedene Formen von Co_3O_4 mit unterschiedlichen bevorzugten Kristallebenen zu synthetisieren und somit die Aktivität und die Stabilität zu steigern.^[309] Ein sehr interessanter Ansatz, um einen nanostrukturierten OER-Katalysator auf Basis von Co herzustellen, ist der so genannte *in situ* gebildete Katalysator (Abbildung 11), der in neutralen Lösungen und bei Umgebungsbedingungen arbeitet.^[310,311] Die katalytische Schicht wird durch die Nutzung einer Pufferlösung, die Co^{2+} Ionen als Vorstufen enthält, abgeschieden,^[312] wobei die Art der Elektrolytanionen (z. B. Borat, Phosphat) entscheidend für die Nanostrukturierung auf verschiedenen Substraten mit komplexen Geometrien und hoher Oberfläche ist.^[313–315] Im Prinzip ist die Aktivität dieser Katalysatoren in sauren und alkalischen Milieus gleich, wenn das Potential gegen die pH-korrigierte RHE-Skala aufgetragen wird, allerdings muss die geringe Leitfähigkeit von neutralen Umgebungen mithilfe von Lösungen mit ausreichend hoher Ionenstärke ausgeglichen werden. Trotzdem kann das reizvolle Selbstheilungsphänomen der *in situ* gebildeten Katalysatoren, bei denen die Elektrolytanionen (z. B. Phosphate) eine entscheidende Rolle bei der Regeneration der Co-basierten (auch ausgedehnt auf eine Ni-Basis) Katalysatoren spielen,^[316,317] dazu beitragen, das Aufbrechen der Katalysatoroberfläche zu verhindern und somit den Langzeitbetrieb zu sichern.

MnO_x (formal MnO_2) ist vielversprechend, wenn die vielfältige Redoxchemie von Mn und das wesentlich häufigere Vorkommen in der Erdkruste gegenüber dem von Co in Betracht gezogen werden.^[318] Anhand von DFT-rechnungs-gestützten^[318] experimentellen Arbeiten wurde nanostrukturiertes $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ als exzellenter Katalysator für die OER

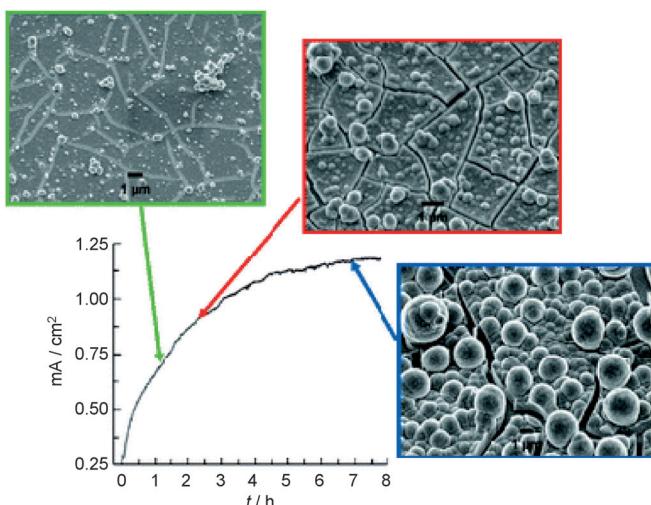


Abbildung 11. In situ gebildete, auf Co basierende Katalysatoren: Stromdichteprofil für Volumenelektrolyse bei $+1.29 \text{ V}_{\text{NHE}}$ in 0.1 M Phosphatpuffer (pH 7.0), der 0.5 mM Co^{2+} enthält. SEM-Bilder der Elektrodenoberfläche zu angegebenen Zeitpunkten während der Elektrodeposition der katalytischen Schicht. Wiedergabe aus Lit. [311] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

vorgeschlagen. Dieser Katalysator unterliegt Phasenumwandlungen an der Oberfläche als Funktion vom angelegten Potential. Diese Tatsache lässt vermuten, dass ein Kernaspekt für das Verständnis des Mn-Oxid-Katalysator Verhaltens die Oberflächenrekonstruktion an der elektrochemischen Grenzfläche während der OER ist. Auch wenn das Interesse an der Entwicklung von unedlen MnO_x -basierten Elektroden steigt,^[319,320] ist noch viel systematische Arbeit vonnöten.

Abschließend konnte eine zehnfache Erhöhung der Aktivität der OER gegenüber der bei Verwendung von IrO_2 mithilfe eines Perowskites aus $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ im alkalischen Milieu erreicht werden.^[222] Diese hohe Aktivität wurde durch einen konzeptionellen Ansatz, der die systematische Untersuchung der OER-Aktivität von verschiedenen Übergangsmetallociden mit Molekülorbitalmodellierung verbindet, vorhergesagt und durch rotierende Scheibenelektroden und galvanostatische Messungen bestätigt. Strukturveränderungen von ecken- zu kantenverknüpften Oktaedern, die während der Wasserelektrolyse auf $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ und einigen anderen Perowskiten auftreten, werden für die beeindruckende Aktivität während der OER verantwortlich gemacht.^[321] Es wird erwartet, dass die Langzeitleistungsfähigkeit solcher Materialien von entscheidender Bedeutung ist.^[322,323]

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Der Einsatz von elektrochemischer Energieumwandlung und -speicherung im großen Rahmen ist zurzeit durch enorme Hürden bei der Entwicklung von effektiven Katalysatoren für die OER und die ORR, welche die Kosten für Anlagen direkt beeinflussen, begrenzt. Die größten Probleme sind:

- 1) die Aktivität der Elektroden, da beide Sauerstoffreaktionen selbst an den aktivsten Katalysatoren hohe Über-

spannungen aufweisen; dies führt zu einem hohen Energieverbrauch für die Wasserspaltung und einer geringeren Energiegewinnung durch Rekombination von H_2 und O_2 ;

- 2) die Stabilität der Elektroden, da OER- und ORR-Katalysatoren harschen Bedingungen ausgesetzt sind, die schädlich für die allgemeine Langzeitstabilität der elektrochemischen Zelle sind;

- 3) das Vorkommen der genutzten Materialien, da die aktivsten Katalysatoren für OER und ORR auf Edelmetallen basieren und im Allgemeinen selten und teuer sind.

Während heutzutage speziell maßgeschneiderte Materialien einige dieser Anforderungen erfüllen, ist es immer noch äußerst schwierig, nanostrukturierte Materialien für die OER und die ORR herzustellen, die alle drei Kriterien unter realen Bedingungen erfüllen.

Um dieses Feld weiter voranzubringen, wird es deshalb essenziell, sein die komplexen fundamentalen Zusammenhänge zwischen Materialeigenschaften, der betrachteten Reaktion, dem aufkommenden Degradationsprozess, den Betriebsbedingungen und der realen Struktur und Zusammensetzung der Elektrode zu identifizieren und zu verstehen. Es ist naheliegend, dass ein solches multidimensionales Problem nur mit einem multidisziplinären Ansatz angegangen werden kann, der zumindest folgende Gebiete kombiniert (Schema 2):

- 1) Materialwissenschaften, für die kontrollierte Synthese und Charakterisierung von Materialien, welche die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren bestimmen;
- 2) fundamentale Elektrochemie, für eine klare experimentelle und theoretische Beschreibung der zugehörigen Prozesse;
- 3) Chemieingenieurswesen, um die komplexen Effekte der Katalyse in strukturierten Elektroden und die Leistungsfähigkeit von Anwendungen im großen Maßstab zu untersuchen.

Von entscheidender Bedeutung wird die weitere Entwicklung von In-situ-Methoden z. B. für die Untersuchung der Katalysatorstruktur, der Zusammensetzung und der elektrochemischen Eigenschaften in allen Bereichen sein. Bahnbrechende Entwicklungen in einem der oberen Felder können natürlich einen enormen Beitrag leisten, aber dennoch kann



Schema 2. Ein kombinierter Ansatz basierend auf Materialwissenschaften, fundamentaler Elektrochemie und Chemieingenieurswesen wird benötigt, um die Probleme der Aktivität, der Stabilität und des Vorkommens der nanostrukturierten OER- und ORR-Elektrokatalysatoren abzudecken.

nur die gemeinsame Entwicklung ganzheitliche Lösungen hervorbringen. Deswegen muss eine vielversprechende Strategie zur Entwicklung der elektrochemischen Umwandlung, Speicherung und Nutzung von Energie sowie der eventuellen Einbindung nachhaltiger Technologien auf einer systematischen und gemeinsamen Untersuchung der Leistungsfähigkeit von OER- und ORR-Katalysatoren mit verringertem Gehalt an leicht verfügbaren edlen Materialen basieren.

Wir bedanken uns beim BMBF für die Unterstützung dieser Arbeit (Kz: 033RC1101A) und bei A. Topalov für die Erstellung des Frontispizes.

Eingegangen am 28. Juli 2013

Online veröffentlicht am 11. Dezember 2013

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52–67; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66.
- [2] N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729–15735.
- [3] M. Z. Jacobson, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 148–173.
- [4] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1890–1898.
- [5] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3577–3613.
- [6] P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972–2989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946.
- [7] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2692–2696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639.
- [8] Y. Hori in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Hrsg.: C. Vayenas), Springer, New York, **2008**, S. 89–189.
- [9] S. Wasmus, A. Küver, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 14–31.
- [10] J. O'Mara Bockris, *Science* **1972**, *176*, 1323–1323.
- [11] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 117–229.
- [12] F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2228–2248; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2190–2209.
- [13] J. A. Cracknell, K. A. Vincent, F. A. Armstrong, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2439–2461.
- [14] S. C. Barton, J. Gallaway, P. Atanassov, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4867–4886.
- [15] V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7376–7405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266.
- [16] G. N. Lewis, M. Randall, *J. Am. Chem. Soc.* **1914**, *36*, 1969–1993.
- [17] I. Katsounaros, W. B. Schneider, J. C. Meier, U. Benedikt, P. U. Biedermann, A. A. Auer, K. J. J. Mayrhofer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7384–7391.
- [18] I. Katsounaros, W. B. Schneider, J. C. Meier, U. Benedikt, P. U. Biedermann, A. Cuesta, A. A. Auer, K. J. J. Mayrhofer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 8058–8068.
- [19] M. Shao, P. Liu, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7408–7409.
- [20] T. Jacob, W. A. Goddard, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 992–1005.
- [21] A. A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J. C. Meier, S. O. Klemm, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12782–12785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12613–12615.
- [22] S. Cherevko, A. A. Topalov, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *Electrochim. Commun.* **2013**, *28*, 44–46.
- [23] J. Rossmeisl, A. Logadottir, J. K. Nørskov, *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 178–184.
- [24] I. C. Man, H.-Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159–1165.
- [25] F. Calle-Vallejo, J. I. Martínez, J. M. García-Lastra, J. Rossmeisl, M. T. M. Koper, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 116103.
- [26] E. M. Fernández, P. G. Moses, A. Toftlund, H. A. Hansen, J. I. Martínez, F. Abild-Pedersen, J. Kleis, B. Hinnemann, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4761–4764; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4683–4686.
- [27] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–240.
- [28] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, J. K. Nørskov, *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*, Elsevier, Amsterdam, **2011**.
- [29] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 71–129.
- [30] C. Lu, I. C. Lee, R. I. Masel, A. Wieckowski, C. Rice, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3084–3091.
- [31] B. Huang, L. Zhuang, L. Xiao, J. Lu, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 606–611.
- [32] E. Santos, P. Hindelang, P. Quaino, E. N. Schulz, G. Soldano, W. Schmidkler, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2274–2279.
- [33] J. Rossmeisl, G. S. Karlberg, T. Jaramillo, J. K. Nørskov, *Faday Discuss.* **2009**, *140*, 337–346.
- [34] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- [35] M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *660*, 254–260.
- [36] B. N. Grgur, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 1465–1471.
- [37] D. Strmcnik, Active Sites for PEM Fuel Cell Reactions in Model and Real Systems, Dissertation, Univerza v Ljubljani, **2007**.
- [38] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3411–3415.
- [39] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6715–6721.
- [40] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, *15*, 189–230.
- [41] W. Romanowski, *Surf. Sci.* **1969**, *18*, 373–388.
- [42] J. M. Montejano-Carrizales, F. Aguilera-Granja, J. L. Morán-López, *Nanostruct. Mater.* **1997**, *8*, 269–287.
- [43] M. T. M. Koper, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2054–2073.
- [44] K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 845–848.
- [45] S. Mukerjee, J. McBreen, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *448*, 163–171.
- [46] G. A. Tritsaris, J. Greeley, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 909–913.
- [47] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3714–3719.
- [48] 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.
- [49] Y. Takasu, N. Ohashi, X.-G. Zhang, Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 2595–2600.
- [50] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9–35.
- [51] K. J. J. Mayrhofer, B. B. Blizanac, M. Arenz, V. R. Stamenkovic, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 14433–14440.
- [52] H. Yano, J. Inukai, H. Uchida, M. Watanabe, P. K. Babu, T. Kobayashi, J. H. Chung, E. Oldfield, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 4932–4939.
- [53] A. Sarapuu, A. Kasikov, T. Laaksonen, K. Kontturi, K. Tammeveski, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5873–5880.
- [54] H. Ye, J. A. Crooks, R. M. Crooks, *Langmuir* **2007**, *23*, 11901–11906.

- [55] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3181–3188.
- [56] M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17428–17433.
- [57] W. Sheng, S. Chen, E. Vescovo, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, B96–B103.
- [58] K. Ke, K. Hiroshima, Y. Kamitaka, T. Hatanaka, Y. Morimoto, *Electrochim. Acta* **2012**, *72*, 120–128.
- [59] M. Nesselberger, M. Roefzaad, R. F. Hamou, P. U. Biedermann, F. F. Schweinberger, S. Kunz, K. Schloegl, G. K. H. Wiberg, S. Ashton, U. Heiz, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 919–924.
- [60] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924–1925.
- [61] A. Chen, P. Holt-Hindle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3767–3804.
- [62] Z. Chen, M. Waje, W. Li, Y. Yan, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4138–4141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4060–4063.
- [63] H. Zhou, W. Zhou, R. R. Adzic, S. S. Wong, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5460–5466.
- [64] W. J. Khudhayer, A. U. Shaikh, T. Karabacak, *Adv. Sci. Lett.* **2011**, *4*, 3551–3559.
- [65] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia, *Nano Today* **2009**, *4*, 81–95.
- [66] M. Subramannia, V. K. Pillai, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5858–5870.
- [67] V. Komanicky, H. Iddir, K.-C. Chang, A. Menzel, G. Karapetrov, D. Hennessy, P. Zapol, H. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5732–5733.
- [68] C. M. Sánchez-Sánchez, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, V. Montiel, E. Herrero, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5622–5624.
- [69] C. M. Sánchez-Sánchez, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. M. Feliu, E. Herrero, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8252–8257.
- [70] E. Antolini, J. Perez, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 4435–4457.
- [71] 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.
- [72] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barreau, J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 156801.
- [73] 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.
- [74] S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adžić, *Surf. Sci.* **2001**, *474*, L173–L179.
- [75] J. L. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2170–2173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2132–2135.
- [76] 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.
- [77] M. B. Vukmirovic, J. Zhang, K. Sasaki, A. U. Nilekar, F. Uribe, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2257–2263.
- [78] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8813–8819.
- [79] 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.
- [80] I. E. Stephens, A. S. Bondarenko, F. J. Perez-Alonso, F. Calle-Vallejo, L. Bech, T. P. Johansson, A. K. Jepsen, R. Frydendal, B. P. Knudsen, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5485–5491.
- [81] A. S. Bondarenko, I. E. L. Stephens, L. Bech, I. Chorkendorff, *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 517–523.
- [82] A. S. Bandarenka, A. S. Varela, M. Karamad, F. Calle-Vallejo, L. Bech, F. J. Perez-Alonso, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12015–12018; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11845–11848.
- [83] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- [84] S. Guo, E. Wang, *Nano Today* **2011**, *6*, 240–264.
- [85] M. Chen, J. P. Liu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8394–8395.
- [86] M. Min, J. Cho, K. Cho, H. Kim, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4211–4217.
- [87] Y. Qian, W. Wen, P. A. Adcock, Z. Jiang, N. Hakim, M. S. Saha, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1146–1157.
- [88] M. K. Carpenter, T. E. Moylan, R. S. Kukreja, M. H. Atwan, M. M. Tessema, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8535–8542.
- [89] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 4577–4589.
- [90] S. Mukerjee, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *357*, 201–224.
- [91] S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1409–1422.
- [92] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3787–3798.
- [93] U. A. Paulus, A. Wokaun, G. G. Scherer, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, V. Radmilovic, N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4181–4191.
- [94] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *Nat. Mater.* **2012**, *12*, 81–87.
- [95] J. Wu, J. Zhang, Z. Peng, S. Yang, F. T. Wagner, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4984–4985.
- [96] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2770–2778.
- [97] C. Wang, D. van der Vliet, K.-C. Chang, H. You, D. Strmcnik, J. A. Schlueter, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19365–19368.
- [98] 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.
- [99] C. Wang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 891–898.
- [100] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8686–8705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8526–8544.
- [101] B. C. Beard, P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3368–3374.
- [102] P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, 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.
- [103] P. Strasser, *Rev. Chem. Eng.* **2009**, *25*, 255–295.
- [104] R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9146–9149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8988–8991.
- [105] S. Koh, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12624–12625.
- [106] K. C. Neyerlin, R. Srivastava, C. Yu, P. Strasser, *J. Power Sources* **2009**, *186*, 261–267.
- [107] D. Wang, Y. Yu, H. L. Xin, R. Hovden, P. Ercius, J. A. Mundy, H. Chen, J. H. Richard, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5230–5238.
- [108] R. Yang, J. Leisch, P. Strasser, M. F. Toney, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4712–4720.
- [109] M. Oezaslan, M. Heggen, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 514–524.
- [110] Z. Yu, J. Zhang, Z. Liu, J. M. Ziegelbauer, H. Xin, I. Dutta, D. A. Muller, F. T. Wagner, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 19877–19885.
- [111] F. T. Wagner, B. Lakshmanan, M. F. Mathias, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2204–2219.

- [112] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Fuel Cells* **2008**, 8, 3–22.
- [113] The U. S. Department of Energy, „Fuel cell technologies office multi-year research, development and demonstration plan – Technical Plan: Fuel Cells,“ can be found under http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf, **2011**.
- [114] 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.
- [115] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *ACS Catal.* **2012**, 2, 832–843.
- [116] J. C. Meier, I. Katsounaros, C. Galeano, H. J. Bongard, A. A. Topalov, A. Kostka, A. Karschin, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 9319–9330.
- [117] Y. Shao-Horn, W. C. Sheng, S. Chen, P. J. Ferreira, E. F. Holby, D. Morgan, *Top. Catal.* **2007**, 46, 285–305.
- [118] L. Tang, B. Han, K. Persson, C. Friesen, T. He, K. Sieradzki, G. Ceder, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 596–600.
- [119] F. J. Perez-Alonso, C. F. Elkjaer, S. S. Shim, B. L. Abrams, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *J. Power Sources* **2011**, 196, 6085–6091.
- [120] S. Mukerjee, S. Srinivasan, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications* (Hrsg.: W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger), Wiley, Chichester, **2003**, S. 503.
- [121] J. A. S. Bett, K. Kinoshita, P. Stonehart, *J. Catal.* **1976**, 41, 124–133.
- [122] P. N. Ross in *Catalyst Deactivation* (Hrsg.: E. E. Petersen, A. T. Bell), Marcel Dekker, New York, **1987**, S. 165.
- [123] J. Aragane, H. Urushibata, T. Murahashi, *J. Appl. Electrochem.* **1996**, 26, 147–152.
- [124] P. J. Ferreira, G. J. la O', Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharria, S. Kocha, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A2256–A2271.
- [125] K. Kinoshita, J. T. Lundquist, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 48, 157–166.
- [126] K.-I. Ota, S. Nishigori, N. Kamiya, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 257, 205–215.
- [127] X. Wang, R. Kumar, D. J. Myers, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2006**, 9, A225–A227.
- [128] D. C. Johnson, D. T. Napp, S. Bruckenstein, *Electrochim. Acta* **1970**, 15, 1493–1509.
- [129] A. P. Yadav, A. Nishikata, T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, C253–C258.
- [130] M. Umeda, Y. Kuwahara, A. Nakazawa, M. Inoue, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 15707–15713.
- [131] D. A. J. Rand, R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **1972**, 35, 209–218.
- [132] G. Inzelt, B. Berkes, Á. Kriston, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 4742–4749.
- [133] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1523–A1527.
- [134] R. M. Darling, J. P. Meyers, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A242–A247.
- [135] G. Jerkiewicz, G. Vatankhah, J. Lessard, M. P. Soriaga, Y.-S. Park, *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 1451–1459.
- [136] Z. Nagy, H. You, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 3037–3055.
- [137] M. Wakisaka, S. Asizawa, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 4184–4190.
- [138] S. O. Klemm, A. Karschin, A. K. Schuppert, A. A. Topalov, A. M. Mingers, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, 677, 50–55.
- [139] J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic, *Science* **2007**, 315, 220–222.
- [140] S. G. Rinaldo, J. Stumper, M. Eikerling, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 5773–5785.
- [141] E. F. Holby, D. Morgan, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, B578–B591.
- [142] E. F. Holby, W. Sheng, Y. Shao-Horn, D. Morgan, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 865–871.
- [143] N. Hodnik, M. Zorko, B. Jozinović, M. Bele, G. Dražić, S. Hočevar, M. Gabersček, *Electrochem. Commun.* **2013**, 30, 75–78.
- [144] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon, Brussels, **1966**.
- [145] K. Kinoshita, *Carbon – Electrochemical and Physicochemical Properties*, Wiley, New York, **1988**.
- [146] F. A. Heckman, D. F. Harling, *Rubber Chem. Technol.* **1966**, 39, 1–13.
- [147] K. Kinoshita, J. Bett, *Carbon* **1973**, 11, 237–247.
- [148] G. A. Gruber, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 1719–1720.
- [149] K. Schlögl, K. J. J. Mayrhofer, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 662, 355–360.
- [150] Z. Y. Liu, J. L. Zhang, P. T. Yu, J. X. Zhang, R. Makharria, K. L. More, E. A. Stach, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, B906–B913.
- [151] H. Schulenburg, B. Schwanitz, N. Linse, G. G. Scherer, A. Wokaun, J. Krbanjevic, R. Grothausmann, I. Manke, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 14236–14243.
- [152] S. Shrestha, Y. Liu, W. E. Mustain, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2011**, 53, 256–336.
- [153] J. Kim, S. W. Lee, C. Carlton, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1332–1336.
- [154] F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 15251–15258.
- [155] B. Seger, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 7990–7995.
- [156] D. Banham, F. Feng, K. Pei, S. Ye, V. Birss, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 2812–2820.
- [157] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **2001**, 412, 169–172.
- [158] C. Galeano, J. C. Meier, V. Peinecke, H. Bongard, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Lu, K. J. J. Mayrhofer, F. Schüth, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20457–20465.
- [159] F. Alcaide, G. Álvarez, O. Miguel, M. J. Lázaro, R. Moliner, A. López-Cudero, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, *Electrochim. Commun.* **2009**, 11, 1081–1084.
- [160] J. Marie, S. Berthon-Fabry, P. Achard, M. Chatenet, A. Pradourat, E. Chainet, *J. Non-Cryst. Solids* **2004**, 350, 88–96.
- [161] S. Andersson, B. Collén, U. Kyulenstierna, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **1957**, 11, 1641–1652.
- [162] J. M. Jaksic, D. Labou, G. D. Papakonstantinou, A. Siokou, M. M. Jaksic, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 18298–18312.
- [163] S. G. Neophytides, K. Murase, S. Zafeiratos, G. Papakonstantinou, F. E. Paloukis, N. V. Krstajic, M. M. Jaksic, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3030–3042.
- [164] M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, *J. Power Sources* **2006**, 161, 1002–1011.
- [165] M. K. Debe, R. T. Atanasoski, A. J. Steinbach, *ECS Trans.* **2011**, 937–954.
- [166] Y. Yu, H. L. Xin, R. Hovden, D. Wang, E. D. Rus, J. A. Mundy, D. A. Muller, H. D. Abrúñia, *Nano Lett.* **2012**, 12, 4417–4423.
- [167] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, J. Witte, H. J. Bongard, A. A. Topalov, C. Baldizzone, S. Mezzavilla, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [168] K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 234–238.
- [169] E. Ruckenstein, B. Pulvermacher, *J. Catal.* **1973**, 29, 224–245.
- [170] K. J. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochim. Commun.* **2008**, 10, 1144–1147.

- [171] K. J. J. Mayrhofer, S. J. Ashton, J. C. Meier, G. K. H. Wiberg, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 734–739.
- [172] K. Schlögl, M. Hanzlik, M. Arenz, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, B677–B682.
- [173] W. B. Schneider, U. Benedikt, A. A. Auer, *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2984–2989.
- [174] K. Jayasayee, J. A. R. V. Veen, T. G. Manivasagam, S. Celebi, E. J. M. Hensen, F. A. de Brujin, *Appl. Catal. B* **2012**, *111*, 515–526.
- [175] C. E. Carlton, S. Chen, P. J. Ferreira, L. F. Allard, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 161–166.
- [176] T. Okada, Y. Ayato, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 3315–3322.
- [177] J. Erlebacher, M. J. Aziz, A. Karma, N. Dimitrov, K. Sieradzki, *Nature* **2001**, *410*, 450–453.
- [178] P. B. Balbuena, R. Callejas-Tovar, P. Hirunsit, J. M. Martínez de La Hoz, Y. Ma, G. E. Ramírez-Caballero, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 322–335.
- [179] K. J. J. Mayrhofer, K. Hartl, V. Juhart, M. Arenz, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16348–16349.
- [180] J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 552–556.
- [181] I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, L. Bech, I. Chorkendorff, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 341–349.
- [182] M. Escudero-Escribano, A. Verdaguera-Casadevall, P. Malacrida, U. Grønbjerg, B. P. Knudsen, A. K. Jepsen, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, I. Chorkendorff, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16476–16479.
- [183] A. Marcu, G. Toth, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Power Sources* **2012**, *208*, 288–295.
- [184] P. C. K. Vesborg, T. F. Jaramillo, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 7933–7947.
- [185] A. Morozan, B. Jousselme, S. Palacin, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1238–1254.
- [186] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18015–18026.
- [187] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212–1213.
- [188] R. Jasinski, *J. Electrochem. Soc.* **1965**, *112*, 526–528.
- [189] H. Alt, H. Binder, G. Sandstede, *J. Catal.* **1973**, *28*, 8–19.
- [190] A. Bettelheim, R. J. H. Chan, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *99*, 391–397.
- [191] J. Zagal, M. Páez, A. A. Tanaka, J. R. dos Santos, Jr., C. A. Linkous, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *339*, 13–30.
- [192] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 19–27.
- [193] K. Wiesener, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1073–1078.
- [194] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **2009**, *323*, 760–764.
- [195] V. Nallathambi, J.-W. Lee, S. P. Kumaraguru, G. Wu, B. N. Popov, *J. Power Sources* **2008**, *183*, 34–42.
- [196] P. H. Matter, U. S. Ozkan, *Catal. Lett.* **2006**, *109*, 115–123.
- [197] M. S. Thorum, J. M. Hankett, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 295–298.
- [198] H. Wang, R. Côté, G. Faubert, D. Guay, J. P. Dodelet, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2042–2049.
- [199] R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* **2006**, *443*, 63–66.
- [200] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Science* **2009**, *324*, 71–74.
- [201] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* **2011**, *332*, 443–447.
- [202] Y. Tang, B. L. Allen, D. R. Kauffman, A. Star, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13200–13201.
- [203] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2619–2623; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2565–2569.
- [204] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 416.
- [205] H. R. Byon, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3421–3428.
- [206] A. Serov, M. H. Robson, B. Halevi, K. Artyushkova, P. Atanassov, *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 53–56.
- [207] S. Ma, G. A. Goenaga, A. V. Call, D.-J. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2063–2067.
- [208] T. S. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5049–5059.
- [209] T. S. Olson, S. Pylypenko, J. E. Fulghum, P. Atanassov, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B54–B63.
- [210] J. Herranz, F. Jaouen, M. Lefèvre, U. I. Kramm, E. Proietti, J.-P. Dodelet, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Abs-Wurmbach, P. Bertrand, T. M. Arruda, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16087–16097.
- [211] Z. Shi, H. Liu, K. Lee, E. Dy, J. Chlistunoff, M. Blair, P. Zelenay, J. Zhang, Z.-S. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16672–16680.
- [212] U. I. Kramm, J. Herranz, N. Larouche, T. M. Arruda, M. Lefèvre, F. Jaouen, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Abs-Wurmbach, S. Mukerjee, J.-P. Dodelet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11673–11688.
- [213] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefèvre, R. Chenitz, J.-P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 114–130.
- [214] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3167–3192.
- [215] M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *237*, 251–260.
- [216] S. Fierro, T. Nagel, H. Baltruschat, C. Comninellis, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1969–1974.
- [217] O. Diaz-Morales, F. Calle-Vallejo, C. de Munck, M. T. M. Koper, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2334–2343.
- [218] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, J. K. Nørskov, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 83–89.
- [219] H. Dau, C. Limberg, T. Reier, M. Risch, S. Roggan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 724–761.
- [220] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1503–1512.
- [221] J. O'Mara Bockris, T. Otagawa, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 290–302.
- [222] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science* **2011**, *334*, 1383–1385.
- [223] Y. Matsumoto, E. Sato, *Mater. Chem. Phys.* **1986**, *14*, 397–426.
- [224] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765–1772.
- [225] K. Zeng, D. Zhang, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2010**, *36*, 307–326.
- [226] A. Ursua, L. M. Gandia, P. Sanchis, *Proc. IEEE* **2012**, *100*, 410–426.
- [227] P. Castelli, S. Trasatti, F. H. Pollak, W. E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *210*, 189–194.
- [228] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 399–404.
- [229] E. Guerrini, S. Trasatti, *Russ. J. Electrochem.* **2006**, *42*, 1017–1025.
- [230] J. Jirkovský, M. Makarova, P. Krtík, *Electrochim. Commun.* **2006**, *8*, 1417–1422.
- [231] K. Macounová, J. Jirkovský, M. V. Makarova, J. Franc, P. Krtík, *J. Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 959–965.
- [232] J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, V. Antonucci, A. S. Aricò, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, G. Osorio-Monreal, S. M. Durón-Torres, L. G. Arriaga, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 6607–6619.
- [233] J. Jirkovský, H. Hoffmannová, M. Klementová, P. Krtík, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, E111–E118.
- [234] E. Rasten, G. Hagen, R. Tunold, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 3945–3952.
- [235] R. E. Fuentes, S. Rau, T. Smolinka, J. W. Weidner, *ECS Trans.* **2010**, *28*, 23–35.

- [236] R. E. Fuentes, J. Farell, J. W. Weidner, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2011**, *14*, E5–E7.
- [237] R. Chen, V. Trieu, A. R. Zeradjanin, H. Natter, D. Teschner, J. Kintrup, A. Bulan, W. Schuhmann, R. Hempelmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 7392–7399.
- [238] A. R. Zeradjanin, T. Schilling, S. Seisel, M. Bron, W. Schuhmann, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7645–7650.
- [239] H. Over, *Electrochim. Acta* **2013**, *93*, 314–333.
- [240] A. Minguzzi, M. A. Alpuche-Aviles, J. R. López, S. Rondinini, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4055–4064.
- [241] L.-Å. Näslund, C. M. Sánchez-Sánchez, Á. S. Ingason, J. Bäckström, E. Herrero, J. Rosen, S. Holmin, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6126–6135.
- [242] H. Wendt, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1749–1756.
- [243] S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 263–267.
- [244] K. P. de Jong, J. Zečević, H. Friedrich, P. E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, R. Kenmogne, A. Finiels, V. Hulea, F. Fajula, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10272–10276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10074–10078.
- [245] D. R. Rolison, *Science* **2003**, *299*, 1698–1701.
- [246] J. Koresh, A. Soffer, *J. Electrochim. Soc.* **1977**, *124*, 1379–1385.
- [247] H. Vogt, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 167–173.
- [248] H. Vogt, *J. Appl. Electrochim.* **1993**, *23*, 1323–1325.
- [249] N. P. Brandon, G. H. Kelsall, *J. Appl. Electrochim.* **1985**, *15*, 475–484.
- [250] H. Vogt, *Electrochim. Acta* **2012**, *78*, 183–187.
- [251] A. R. Zeradjanin, F. La Mantia, J. Masa, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta* **2012**, *82*, 408–414.
- [252] A. R. Zeradjanin, E. Ventosa, A. S. Bondarenko, W. Schuhmann, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1905–1911.
- [253] R. Chen, V. Trieu, B. Schley, H. Natter, J. Kintrup, A. Bulan, R. Weber, R. Hempelmann, *Z. Phys. Chem.* **2013**, *227*, 651–666.
- [254] V. Trieu, B. Schley, H. Natter, J. Kintrup, A. Bulan, R. Hempelmann, *Electrochim. Acta* **2012**, *78*, 188–194.
- [255] R. S. Yeo, J. Orehotsky, W. Visscher, S. Srinivasan, *J. Electrochim. Soc.* **1981**, *128*, 1900–1904.
- [256] R. Kötz, S. Stucki, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1311–1316.
- [257] J. Pérez-Ramírez, C. Mondelli, T. Schmidt, O. F.-K. Schlüter, A. Wolf, L. Mleczko, T. Dreier, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 4786–4799.
- [258] J. A. Rodriguez, D. W. Goodman, *Science* **1992**, *257*, 897–903.
- [259] Y. E. Roginskaya, O. V. Morozova, E. N. Loubnin, A. V. Popov, Y. I. Ulitina, V. V. Zhurov, S. A. Ivanov, S. Trasatti, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 1707–1715.
- [260] E. N. Balko, P. H. Nguyen, *J. Appl. Electrochim.* **1991**, *21*, 678–682.
- [261] K. Kadakia, M. K. Datta, O. I. Velikokhatnyi, P. Jampani, S. K. Park, P. Saha, J. A. Poston, A. Manivannan, P. N. Kumta, *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 3001–3013.
- [262] M. K. Datta, K. Kadakia, O. I. Velikokhatnyi, P. H. Jampani, S. J. Chung, J. A. Poston, A. Manivannan, P. N. Kumta, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 4026–4037.
- [263] N. Mamaca, E. Mayousse, S. Arrii-Clacens, T. W. Napporn, K. Servat, N. Guillet, K. B. Kokoh, *Appl. Catal. B* **2012**, *111–112*, 376–380.
- [264] C. Angelinetta, S. Trasatti, L. D. Atanasoska, Z. S. Minevski, R. T. Atanasoski, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *22*, 231–247.
- [265] M. Rubel, R. Haasch, P. Mrozek, A. Wieckowski, C. De Pauli, S. Trasatti, *Vacuum* **1994**, *45*, 423–427.
- [266] F. I. Mattos-Costa, P. de Lima-Neto, S. A. S. Machado, L. A. Avaca, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1515–1523.
- [267] S. Ardizzone, M. Falciola, S. Trasatti, *J. Electrochim. Soc.* **1989**, *136*, 1545–1550.
- [268] R. D. Shannon, *Solid State Commun.* **1968**, *6*, 139–143.
- [269] Y. E. Roginskaya, I. D. Belova, B. S. Galyamov, F. K. Chibirova, R. R. Shiprina, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *22*, 203–229.
- [270] S. Gottesfeld, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, *86*, 89–104.
- [271] J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2004**, *29*, 791–797.
- [272] D. K. Bediako, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3662–3674.
- [273] Q. Liu, J. Jin, J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 5002–5008.
- [274] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K.-C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. Greeley, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 550–557.
- [275] R. L. Doyle, M. E. G. Lyons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5224–5237.
- [276] G. N. Martelli, R. Ornelas, G. Faita, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1551–1558.
- [277] S. Fierro, A. Kapalka, C. Comninellis, *Electrochim. Commun.* **2010**, *12*, 172–174.
- [278] L. Ouattara, S. Fierro, O. Frey, M. Koudelka, C. Comninellis, *J. Appl. Electrochim.* **2009**, *39*, 1361–1367.
- [279] R. T. Atanasoski, L. L. Atanasoska, D. A. Cullen, G. M. Haugen, K. L. More, G. D. Vernstrom, *Electrocatalysis* **2012**, *3*, 284–297.
- [280] R. T. Atanasoski, L. L. Atanasoska, D. A. Cullen, *Electrocatalysis in Fuel Cells* (Hrsg.: M. Shao), Springer, London, **2013**, S. 637–663.
- [281] J. C. Cruz, V. Baglio, S. Siracusano, R. Ornelas, L. Ortiz-Frade, L. G. Arriaga, V. Antonucci, A. S. Aricò, *J. Nanopart. Res.* **2011**, *13*, 1639–1646.
- [282] S. Song, H. Zhang, X. Ma, Z. Shao, R. T. Baker, B. Yi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 4955–4961.
- [283] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46.
- [284] K. C. Neyerlin, G. Bugosh, R. Forgie, Z. Liu, P. Strasser, *J. Electrochim. Soc.* **2009**, *156*, B363–B369.
- [285] R. Forgie, G. Bugosh, K. C. Neyerlin, Z. Liu, P. Strasser, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, B36–B39.
- [286] G. Chen, D. A. Delafuente, S. Sarangapani, T. E. Mallouk, *Catal. Today* **2001**, *67*, 341–355.
- [287] D. Seley, K. Ayers, B. A. Parkinson, *ACS Comb. Sci.* **2013**, *15*, 82–89.
- [288] H. B. Beer, *J. Electrochim. Soc.* **1980**, *127*, 303C–307C.
- [289] C. Comninellis, G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochim.* **1991**, *21*, 335–345.
- [290] C. Comninellis, G. P. Vercesi, *J. Appl. Electrochim.* **1991**, *21*, 136–142.
- [291] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2377–2385.
- [292] J. Wu, Y. Xue, X. Yan, W. Yan, Q. Cheng, Y. Xie, *Nano Res.* **2012**, *5*, 521–530.
- [293] Y. Gorlin, T. F. Jarillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13612–13614.
- [294] G. Li, H. Yu, X. Wang, S. Sun, Y. Li, Z. Shao, B. Yi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2858–2866.
- [295] S. M. Hoseinieh, F. Ashrafizadeh, M. H. Maddahi, *J. Electrochim. Soc.* **2010**, *157*, E50–E56.
- [296] N. Cabrera, N. F. Mott, *Rep. Prog. Phys.* **1949**, *12*, 163–184.
- [297] K. J. Vetter, F. Gorn, *Electrochim. Acta* **1973**, *18*, 321–326.
- [298] R. Kirchheim, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 1619–1629.
- [299] M. Morita, C. Iwakura, H. Tamura, *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 331–335.
- [300] F. Cardarelli, P. Taxil, A. Savall, C. Comninellis, G. Manoli, O. Leclerc, *J. Appl. Electrochim.* **1998**, *28*, 245–250.
- [301] A. C. C. Tseung, S. Jasem, *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 31–34.
- [302] P. Rasiyah, *J. Electrochim. Soc.* **1984**, *131*, 803–808.
- [303] R. Kötz, S. Stucki, D. Scherson, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *172*, 211–219.
- [304] A. R. Zeradjanin, N. Menzel, P. Strasser, W. Schuhmann, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1897–1904.

- [305] D. N. Buckley, L. D. Burke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1975**, *71*, 1447–1459.
- [306] D. N. Buckley, L. D. Burke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1976**, *72*, 2431–2440.
- [307] B. V. Tilak, V. I. Birss, J. Wang, C.-P. Chen, S. K. Rangarajan, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, D112–D120.
- [308] S. Ardizzone, S. Trasatti, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, *64*, 173–251.
- [309] J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller, J. A. Switzer, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3567–3573.
- [310] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072–1075.
- [311] M. W. Kanan, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 109–114.
- [312] M. W. Kanan, J. Yano, Y. Surendranath, M. Dincă, V. K. Yachandra, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13692–13701.
- [313] C. L. Farrow, D. K. Bediako, Y. Surendranath, D. G. Nocera, S. J. L. Billinge, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6403–6406.
- [314] E. R. Young, R. Costi, S. Paydavosi, D. G. Nocera, V. Bulović, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2058–2061.
- [315] Y. Surendranath, M. Dincă, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2615–2620.
- [316] D. A. Lutterman, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3838–3839.
- [317] M. Dincă, Y. Surendranath, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 10337–10341.
- [318] H.-Y. Su, Y. Gorlin, I. C. Man, F. Calle-Vallejo, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14010–14022.
- [319] F. Jiao, H. Frei, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1018–1027.
- [320] K. L. Pickrahn, S. W. Park, Y. Gorlin, H.-B.-R. Lee, T. F. Jaramillo, S. F. Bent, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1269–1277.
- [321] M. Risch, A. Grimaud, K. J. May, K. A. Stoerzinger, T. J. Chen, A. N. Mansour, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8628–8635.
- [322] K. J. May, C. E. Carlton, K. A. Stoerzinger, M. Risch, J. Sun-tivich, Y.-L. Lee, A. Grimaud, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 3264–3270.
- [323] A. Grimaud, K. J. May, C. E. Carlton, Y.-L. Lee, M. Risch, W. T. Hong, J. Zhou, Y. Shao-Horn, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2439.