

# Legieren von Nanopartikeln im begrenzten Raum: Synthese eines aktiven und stabilen PtNi-Brennstoffzellenkatalysators\*\*

Claudio Baldizzone, Stefano Mezzavilla, Hudson W. P. Carvalho, Josef Christian Meier, Anna K. Schuppert, Marc Heggen, Carolina Galeano, Jan-Dierk Grunwaldt, Ferdi Schüth\* und Karl J. J. Mayrhofer\*

**Abstract:** Die Effizienz von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen hängt stark von der Funktionalität der Elektrokatalysatoren ab, d.h. deren Aktivität und Stabilität. Wir beschreiben hier die Entwicklung eines Katalysators, der die typische Aktivität nanoskaliger Pt-Legierungen in der kathodischen Sauerstoffreduktion mit der exzellenten Stabilität eines nanostrukturierten Trägermaterials vereint. Aufgrund seiner hohen spezifischen Aktivität und großen aktiven Oberfläche zeigt der Katalysator eine ungewöhnliche massenbezogene Aktivität von  $10 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ . In beschleunigten Alterungstests behielt der Katalysator seine ursprüngliche Oberfläche und intrinsische Aktivität unter üblichen Betriebsbedingungen bei. Dieses exzelleente Verhalten wird durch die raumbegrenzte Legierung der Nanopartikel in den Poren des Trägermaterials erreicht.

Im Bereich der erneuerbaren Energien gelten Polymerelektrolytmembran(PEM)-Brennstoffzellen als vielversprechende Kandidaten für die effiziente Energieumwandlung von gespeicherter chemischer Energie in elektrische Energie. Allerdings müssen diese Systeme noch einige wichtige

Nachteile überwinden, bevor sie sich als lohnende Technologie durchsetzen können. Eines dieser Probleme ist die langsame Sauerstoffreduktion (ORR, oxygen reduction reaction), die eine hohe Beladung mit Edelmetallen erfordert und damit zu hohen Kosten führt.<sup>[1]</sup> Die Katalysatorentwicklung zielt folglich auf die Erhöhung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA, electrochemically active surface area)<sup>[2]</sup> und die intrinsische ORR-Aktivität, wofür eine der vielversprechensten Vorgehensweisen die Legierung von Pt-Nanopartikeln mit anderen 3d-Übergangsmetallen darstellt.<sup>[3]</sup> Eine hohe katalytische Aktivität ist entscheidend für die Effizienz elektrochemischer Reaktoren, aber mindestens gleichbedeutend ist die Aufrechterhaltung der Aktivität über Betriebszeiten von häufig mehr als 5000 Stunden.<sup>[1a,4]</sup> In letzter Zeit rückte daher die Erforschung des Katalysatorabbaus vermehrt in den Fokus, was zu einem besseren Verständnis der Stabilitätskriterien geführt hat.<sup>[4,5]</sup> Vielversprechende Entwicklungen von Pt-Legierungskatalysatoren für Brennstoffzellen basieren beispielsweise auf nanostrukturierten dünnen Filmen (NSTF, nanostructured thin films), welche momentan zu den am besten funktionierenden Materialien zählen und daher als Benchmark für weitere Entwicklungen entsprechend den Vorgaben des US Department of Energy dienen.<sup>[1a,6]</sup>

Um diese Benchmark zu übertreffen wurden verschiedene Ansätze verfolgt, unter anderem basierend auf Legierungen unterschiedlicher Partikelgrößen, Formen und Zusammensetzungen<sup>[7]</sup> sowie auf verschiedenen Trägermaterialien.<sup>[8]</sup> Ein Vergleich der Aktivität und Stabilität einiger der aktuellsten Pt-Legierungskatalysatoren ist in den Hintergrundinformationen (SI) zusammengestellt.<sup>[6,9]</sup>

Für gewöhnlich werden eine Partikelgröße von 3–5 nm, eine enge Größenverteilung und eine homogene Zusammensetzung als wichtigste Kriterien einer guten Katalysatorleistung angesehen. Allerdings können die herkömmlichen Synthesen von Legierungspartikeln – durch gleichzeitiges Abscheiden der Komponenten und anschließende Hochtemperaturbehandlung oder durch solvothermale Synthese von Legierungsnanopartikeln mit anschließender Abscheidung auf dem Trägermaterial – zur unkontrollierten Agglomeration und Partikelwachstum oder, im zweiten Fall, zu ungenügender Anhaftung der Nanopartikel an das Trägermaterial führen.

Hier berichten wir über die Synthese einer hochaktiven und stabilen Klasse von Katalysatoren durch „raumbegrenztes“ Legieren am Beispiel von Pt-Ni-Nanopartikeln, die in eine mesoporöse 3D-Struktur aus graphitischen Hohlkugeln (HGS, hollow graphitic spheres) eingebettet werden. Die

[\*] C. Baldizzone,<sup>[+]</sup> Dr. J. C. Meier, Dr. A. K. Schuppert, Dr. K. J. J. Mayrhofer

Department of Interface Chemistry and Surface Engineering  
Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH  
Max-Planck-Straße 1, 40237 Düsseldorf (Deutschland)

E-Mail: mayrhofer@mpie.de

S. Mezzavilla,<sup>[+]</sup> Dr. C. Galeano, Prof. Dr. F. Schüth  
Department of Heterogeneous Catalysis  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

Dr. H. W. P. Carvalho, Prof. Dr. J.-D. Grunwaldt  
Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry and Institute of Catalysis Research and Technology  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Kaiserstraße 12 76131 Karlsruhe (Deutschland)

Dr. M. Heggen  
Ernst Ruska Center for Microscopy and Spectroscopy with Electrons  
Forschungszentrum Jülich GmbH, 52425 Jülich (Deutschland)

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

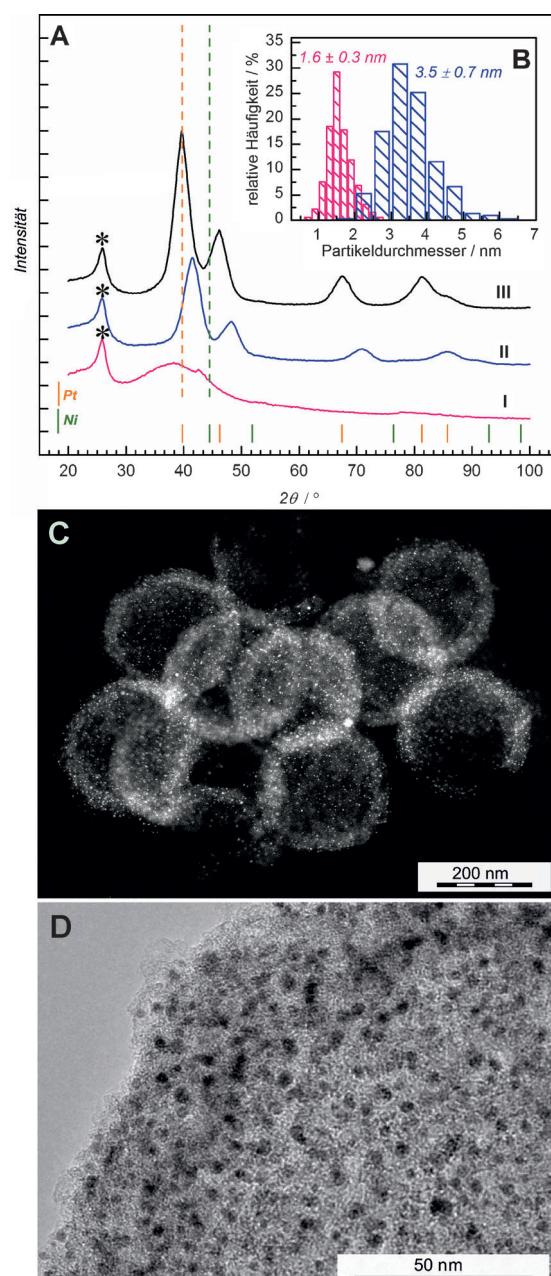
[\*\*] Wir danken der DFG für finanzielle Unterstützung durch den DFG/AiF-Cluster „Innovative Materialien und Verfahren für MT-PEM-Brennstoffzellen“, Dr. C. Weidenthaler für die Hilfe mit den XRD-Messungen, Dipl.-Ing. A. Mingers für die Hilfe mit den ICP-MS-Messungen und der ANKA-Synchrotronstrahlungsquelle für Strahlzeit an der XAS-Beamline. C.B. dankt dem IMPRS-SurMat-Doktorandenprogramm für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201406812> zu finden.

gleiche Struktur war zuvor bereits zur Einbindung von Pt-Nanopartikeln genutzt worden, und es wurde festgestellt, dass sie einen entscheidenden Beitrag für die optimale räumliche Verteilung der Nanopartikel während der Synthese liefert und außerdem elektrochemische Alterungsprozesse wie Agglomeration und Ablösung während der ORR unterdrückt. Dies konnte sowohl in Messungen mit der rotierenden Scheibenelektrode (RDE, rotating disc electrode) wie auch in Brennstoffzellstudien nachgewiesen werden.<sup>[10]</sup> Wir zeigen hier, dass der räumlich eingrenzende Effekt der Poren, der durch die mesoporöse Struktur des HGS-Trägermaterials bedingt wird, wirksam genutzt werden kann, um Pt und Ni bei hohen Temperaturen oberhalb von 800°C zu legieren, ohne dabei wertvolle aktive Oberfläche zu verlieren. Aufgrund der ungewöhnlich hohen massenbezogenen ORR-Aktivität in Verbindung mit der hohen Stabilität, die das Trägermaterial bietet, eröffnet diese Klasse von Katalysatoren eine attraktive Perspektive, um die Langzeitleistung von Brennstoffzellen zu verbessern.

Die HGS-Synthese wurde bereits in einer früheren Arbeit beschrieben.<sup>[10a]</sup> Im Wesentlichen wurden die Pt- und Ni-Vorstufen durch ultraschallgestützte Nassimprägnierung gemeinsam in die Poren des Trägers eingebracht und mit einer H<sub>2</sub>/Ar-Gasmischung reduziert. In dieser Studie verweisen die Eigenschaften der Metallnanopartikel auf gleichmäßig auf dem Kohlenstoffträger verteilte Metallcluster ( $1.6 \pm 0.3$  nm) (siehe Abbildung S2 in den SI), wie durch die breiten Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm (XRD) bestätigt wird (Abbildung 1A). Die folgende Temperaturbehandlung fördert eine gewisse Sinterung der Cluster durch Migration und Agglomeration von benachbarten Clustern innerhalb des Porensystems der HGS. Trotz der extremen Bedingungen während der Temperaturbehandlung (850°C, 7 h) behalten die Partikel jedoch eine ungewöhnlich kleine Größe von  $3.5 \pm 0.7$  nm bei. Die mesoporöse Struktur schränkt die Metallpartikel physisch ein, was mit mehreren Vorteilen einhergeht: 1) Die Mesoporenstruktur ermöglicht die Bildung eines Legierungskatalysators unter hohen Temperaturen; 2) sie legt die finale Größe der Nanopartikel fest und verhindert ein ausgeprägtes Zusammenwachsen, wie es von anderen mesoporösen Trägermaterialien in der Katalyse bekannt ist;<sup>[11]</sup> und 3) sie gewährleistet eine exzellente räumliche Verteilung der PtNi-Nanopartikel.

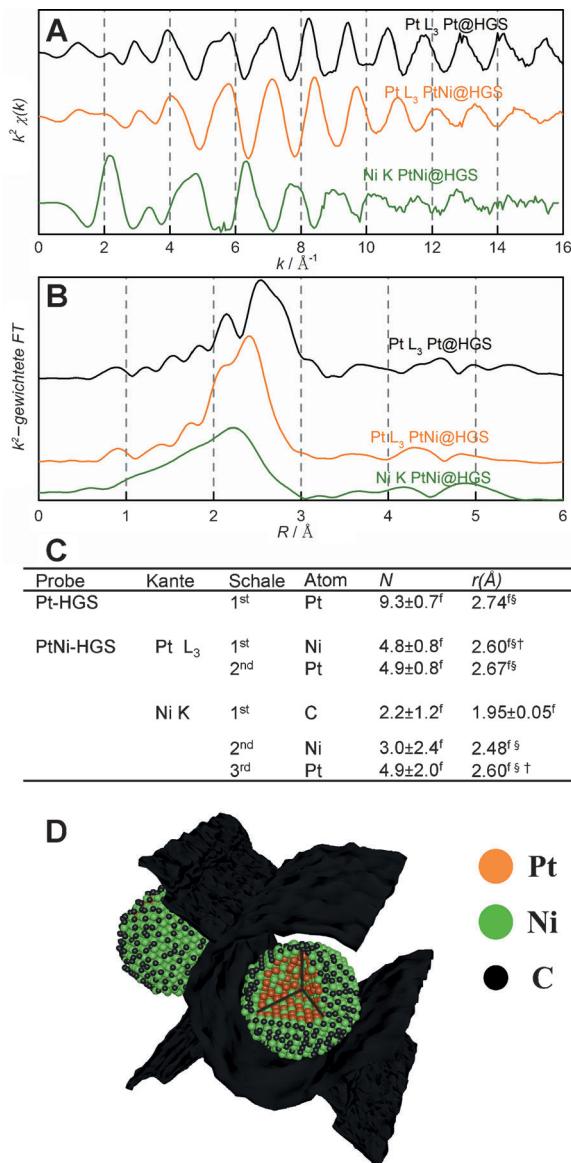
Das XRD-Muster, das nach der Legierungsbehandlung aufgenommen wurde (Abbildung 1A), zeigt eine moderate Abnahme der Peakbreite, was mit dem kontrollierten Wachstum der Nanopartikel in TEM-Analysen übereinstimmt (Abbildung 1C, D und Abbildung S2B). Die Reflexe können einer ungeordneten flächenzentrierten (fcc) PtNi-(1:1)-Struktur zugeordnet werden, wobei die (111)-, (200)-, (220)-, (311)- und (222)-Reflexe im Vergleich zu reinem Pt aufgrund der Einfügung der Ni-Atome in das Pt-Gitter verschoben sind. Das aus der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS, X-ray absorption fine structure) der Pt-L<sub>3</sub>-Kante und Ni-K-Kante (Abbildung 2A–C) abgeleitete Strukturmodell bestätigt die Anwesenheit von 2–3 nm großen ungeordneten Legierungsnanopartikeln, da die Koordinationszahlen (Tabelle in Abbildung 2 und Tabelle S1) deutlich



**Abbildung 1.** Katalysatorcharakterisierung. A) XRD-Spektrum einer PtNi@HGS-Probe nach der Reduktion (I) und nach der Temperaturbehandlung (II). Zum Vergleich wird auch das Spektrum für Pt@HGS gezeigt (III). Der Stern markiert graphitischen Kohlenstoff. B) Partikelgrößenverteilung des PtNi-Katalysators nach der Reduktion (violett) und nach der Temperaturbehandlung (blau). C) STEM-Dunkelfeldaufnahme und D) TEM-Aufnahme einer PtNi@HGS-Probe.

kleiner sind als der Wert von 12, der typischerweise für fcc-Bulkmetalle erwartet wird.

Des Weiteren zeigt die Feinstruktur, dass Pt und Ni jeweils vom anderen Metall umgeben sind. Es findet sich eine deutliche Veränderung der Bindungslängen aufgrund der Legierungsbildung: Der Pt-Pt-Abstand sinkt von 2.74 Å in Pt@HGS auf 2.67 Å in PtNi@HGS, und man findet eine Pt-Ni-Rückstreuung bei 2.60 Å. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an der Pt-L<sub>3</sub>-Kante, wo die lokale Umgebung nur



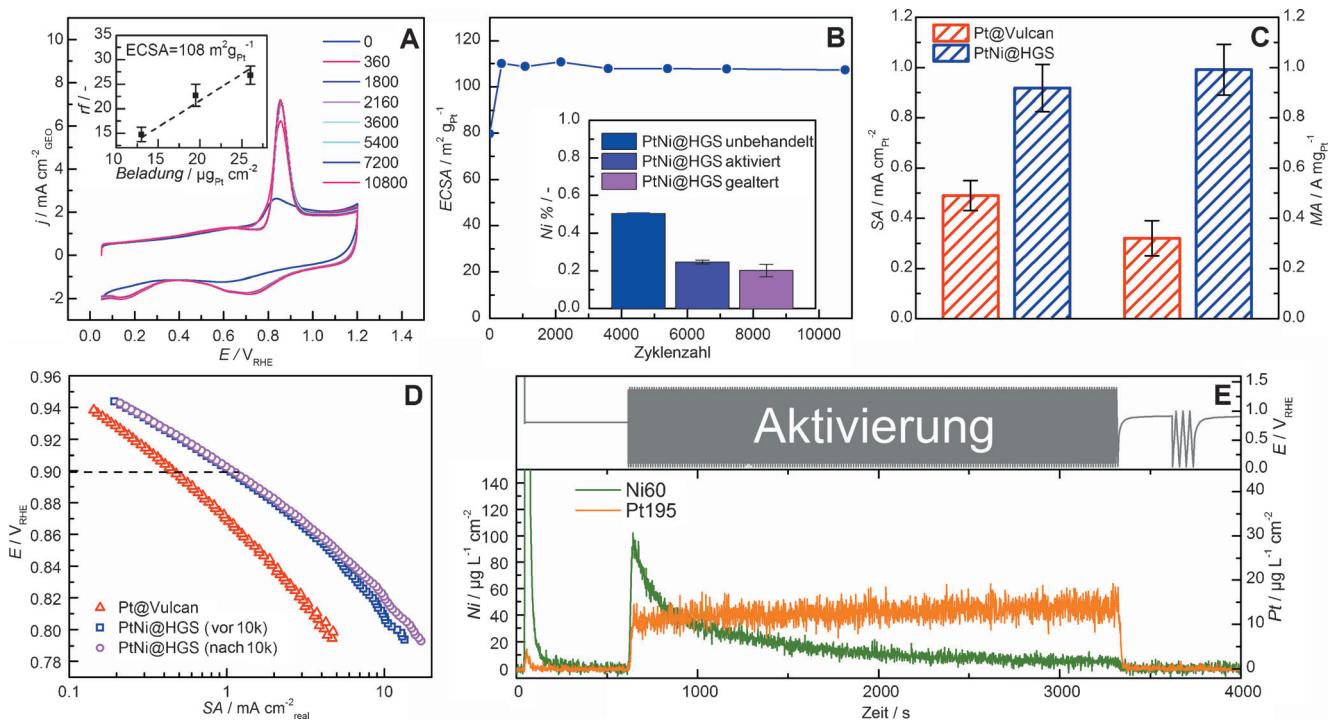
**Abbildung 2.** EXAFS-Modell. A)  $k^2$ -gewichtete EXAFS-Spektren (Pt-L<sub>3</sub>-Kante und Ni-K-Kante) für Pt@HGS und PtNi@HGS. B) Zugehörige  $k^2$ -gewichtete Fourier-Transformation. C) Tabelle mit wichtigen Parametern, abgeleitet aus den EXAFS-Daten. N = Koordinationszahl, r = Atomabstände. f: Der Fehler im Angleich liegt unter 1%, f: angeglichene Werte, g: festgehaltene Werte, t: shared Parameter. D) 3D-Strukturmodell von PtNi@HGS nach der Temperaturbehandlung.

aus Pt- und Ni-Atomen besteht, verdeutlicht die EXAFS-Analyse der Ni-K-Kante eine erste Koordinationshülle von Kohlenstoffatomen bei  $1.95 \pm 0.05 \text{ \AA}$ . Die Analyse der lokalen Ordnung zeigt außerdem eine vergleichsweise hohe Unordnung von Ni-Ni- und Ni-C-Abständen (Tabelle S1). Der Ni-C-Anteil kann der Bildung einer Ni-reichen Oberflächenschicht zugeordnet werden, die während der Synthese unter der hohen Temperaturbehandlung zu Ni-Carbiden umgewandelt wird. Basierend auf den XRD-, TEM- und EXAFS-Ergebnissen vermuten wir, dass nach der Legierungsbehandlung die Metallnanopartikel eine Pt-Ni/Ni-C-

Struktur aufweisen, mit einer ungeordneten PtNi-Legierung als Kern und einer Ni-C-Oberfläche als äußerste Schicht.

Die elektrochemische Aktivität der PtNi@HGS-Katalysatoren ist in Abbildung 3 zusammengefasst. Typische einer Pt-Oberfläche entsprechende Zyklovoltammogramme können nach einer anfänglichen Reinigungsprozedur aufgenommen werden, bei der die NiC-Schicht entfernt wird.<sup>[12]</sup> Obwohl sich die Nanopartikel zu einem großen Teil innerhalb der porösen Matrix befinden, sind sie für den Elektrolyten und die Reaktanten wie z. B. Sauerstoff zugänglich und zeigen eine große ECSA von  $108 \pm 10 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$ . Wie durch den Legierungseffekt erwartet, ist die spezifische Aktivität der PtNi@HGS-Proben in etwa zweimal höher als die eines Standard-Pt/Vulcan-Katalysators mit vergleichbarer Partikelgrößenverteilung. Aufgrund der für eine Legierung ungewöhnlich kleinen Partikelgröße und daher hohen Oberfläche, ist die massenbezogene Aktivität nach der anfänglichen Aktivierung um den Faktor 3 verstärkt ( $1.0 \pm 0.04 \text{ A mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ ). Dies platziert den PtNi@HGS-Katalysator unter die aktivsten verfügbaren Pt-Legierungskatalysatoren.<sup>[1a,3c]</sup> Obwohl zu diesem Zeitpunkt nur fundamentale RDE-Daten präsentiert werden, ist zu bemerken, dass die kinetischen Daten, die mit diesem Ansatz erzielt werden, üblicherweise mit Brennstoffzellmessungen quantitativ übereinstimmen.<sup>[13]</sup> Die vorher erzielten Ergebnisse mit Pt@HGS lassen außerdem vermuten, dass spezifische Stofftransportwiderstände, die durch die Begrenzung der aktiven Partikel im Trägermaterial hervorgerufen werden könnten, bei hohen Stromdichten nicht auftreten.<sup>[10a]</sup> Somit können die PtNi@HGS-Katalysatoren, nach Optimierung der Elektrodenstruktur und der Membran-Elektroden-Anordnung (MEA), als exzellente Kandidaten für die Anwendung in realen Brennstoffzellen angesehen werden.

Da Stabilitätsprobleme, insbesondere durch Entlegierung, ein kritischer Aspekt für Pt-Legierungskatalysatoren sind, wurde die Katalysatoraktivität während eines beschleunigten Alterungstests innerhalb des Betriebsfensters eines ORR-Katalysators verfolgt. Entsprechend CO-Oxidationstests und der unter Argon aufgenommenen Zyklovoltammogramme ist die anfängliche Oberfläche recht gering, was hauptsächlich der Anwesenheit der Ni-C-reichen Oberflächenschicht nach der Synthese zugeschrieben werden kann. Nach der Aktivierung, wenn die komplette aktive Pt-Oberfläche zur Verfügung steht, führt weitere Zyklierung im Potentialbereich zwischen 0.4 und 1.0 V<sub>RHE</sub> mit 1 V s<sup>-1</sup> zu keiner eindeutigen Veränderung der Zyklovoltammogramme, was bedeutet, dass die ECSA während des verbleibenden Alterungstests konstant bleibt (Abbildung 3B). Nach 10440 Zyklen entspricht die finale ECSA 98 % des ursprünglichen Wertes, sodass der Katalysator unter diesen Bedingungen als stabil angesehen werden kann. Dies wird außerdem durch die vollständig erhalten gebliebene ORR-Aktivität, die nach der Serie von 10000 Zyklen gemessen wurde, bestätigt (Abbildung 3D). Es scheint daher, dass nicht nur die Agglomeration oder Ablösung der Nanopartikel durch die Struktur des Trägermaterials unterdrückt wird, sondern auch dass der gesamte Nickelanteil hoch bleibt. Um unsere ersten Ergebnisse weiter zu belegen, wurde die Veränderung des Ni-Gehalts direkt während der Aktivierungsprozedur mittels Online-



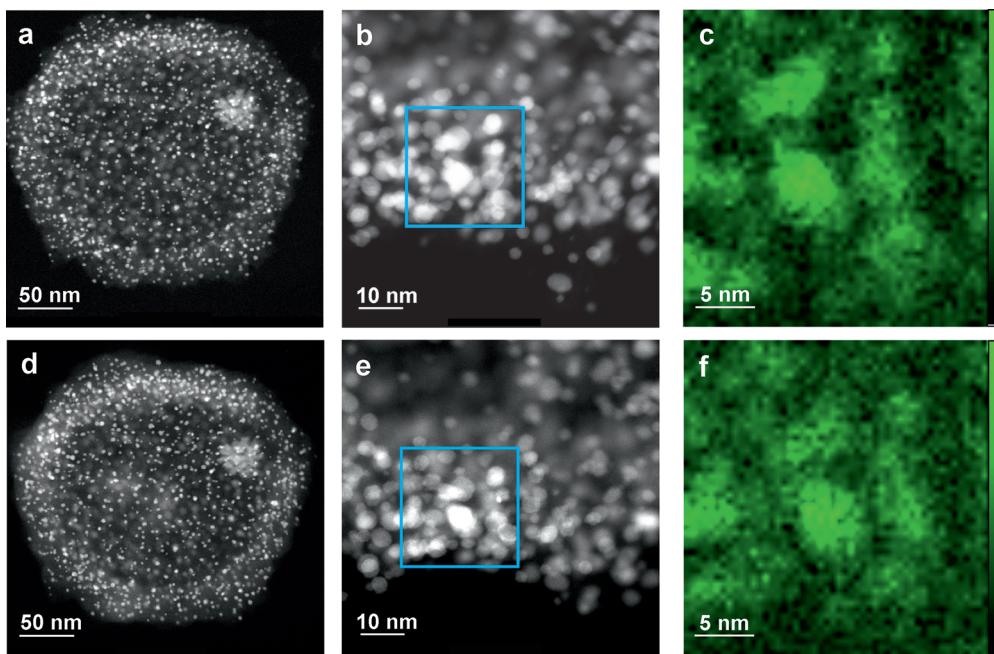
**Abbildung 3.** Untersuchung der elektrochemischen Aktivität und Stabilität der PtNi@HGS. (A) Entwicklung der CO-Oxidations-Voltammogramme während des Degradationsprotokolls und ECSA Bestimmung aus der Steigung des Rauheitsfaktors ( $r_f$ ) versus die Katalysatorbeladung (Einschub); (B) Entwicklung der ECSA mit der Zeit und Ni-Anteil für den unbehandelten, aktivierten und degradierten Katalysator (Einschub); (C) Vergleich der spezifischen Aktivität (linker Achse) und der Massenaktivität (rechte Achse) zu einem Standard Pt/Vulcan bei  $0.9 \text{ V}_{\text{RHE}}$ ; (D) Vergleich der spezifischen Aktivität der PtNi@HGS zu einem Standard Pt/Vulcan vor und nach der Degradationsprozedur; (E) online Ni und Pt Auflösungsprofil während der Aktivierungsprozedur, bestehend aus 200 Zyklen zwischen 0.05 und  $1.4 \text{ V}_{\text{RHE}}$  mit  $0.2 \text{ Vs}^{-1}$ , und 3 Zyklen zwischen 0.05 und  $1.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$  mit  $0.05 \text{ Vs}^{-1}$ .

ICP-MS-Messungen<sup>[14]</sup> (Abbildung 3E) sowie durch RDE-Analyse des Katalysatorfilms nach der Zyklierung (Abbildung 3B, Einschub) verfolgt.

Wie in Abbildung 3E gezeigt, werden beim ersten Kontakt mit dem Elektrolyten geringe Mengen an Nickel freigesetzt; höchstwahrscheinlich handelt es sich um nicht-legierte Ni-Atome oder Cluster. Im weiteren Verlauf findet während der Aktivierungszyklen zu positiven Potentialen ein deutlicheres Auslaugen statt. Nach Abschluss des Aktivierungsprotokolls führt weitere Zyklierung zwischen 0.05 und  $1.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$  zu keiner weiteren Ni-Freisetzung. Daher ist zu vermuten, dass der gesamte freiliegende Nickelanteil während der Aktivierung entfernt wurde. Zusätzlich haben wir die RDE-Filme nach der Aktivierung quantitativ untersucht und fanden, dass sich der Ni-Anteil auf  $25 \pm 1\%$  verringert hat (Abbildung 3B, Einschub), im Einklang mit anderen Literaturstudien.<sup>[15]</sup> Wichtig ist, dass der Ni-Anteil auch nach den folgenden 10000 Alterungszyklen vergleichsweise stabil zu bleiben scheint, was mit der vorherigen Messung der konstanten spezifischen Aktivitäten übereinstimmt. Um das Ausbleiben der Katalysatoralterung direkt auf der Nanoskala zu beobachten, wurden STEM und hochauflösende EELS-Messungen an gleichen Stellen des Katalysators durchgeführt.<sup>[4]</sup> Die HGS-Morphologie sowie die Größe und Größenverteilung der PtNi-Partikel bleiben während 5000 Potentialzyklen zwischen 0.4 und  $1.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$  tatsächlich unverändert.

Weiterhin sinkt das Ni-Signal qualitativ nur leicht im Verlauf des Alterungsprotokolls (Abbildung 4). Diese Ergebnisse bestätigen die makroskopischen, elektrochemischen Daten und belegen die Stabilität des Katalysators innerhalb des angewendeten Potentialfensters. Berücksichtigt man, dass die verwendeten Potentiale weit oberhalb des Gleichgewichtspotentials von Ni liegen, können sowohl die Ergebnisse der ICP-MS- als auch der HR-EELS-Messungen durch die Anwesenheit einer Pt-reichen obersten Schicht erklärt werden, welche die Auflösung des unedleren Nickels aus der während der ersten Entlegierung gebildeten Kern-Schale-Struktur verhindert.

Zusammengefasst haben wir einen nanoskaligen Pt-Leierungskatalysator aus 3–4 nm großen PtNi-Partikeln durch „raumbegrenzte“ Legierung in der mesoporösen Struktur eines kohlenstoffhaltigen Trägermaterials synthetisiert. Der PtNi@HGS-Katalysator weist eine dreifach höhere massenbezogene Aktivität als konventionelle Katalysatoren auf, was einer dreifachen Verringerung der erforderlichen Pt-Menge, verbunden mit sinkenden Kosten entsprechen würde. Der Ni-Anteil des aktivierte Katalysators nach beschleunigter Alterung beinahe unverändert, und aufgrund der Begrenzung durch die Poren lösen sich die Partikel nicht ab und agglomerieren nicht. Die erhöhte Aktivität bleibt auch nach einem Alterungsprotokoll innerhalb des Betriebsbereich eines ORR-Katalysators vollständig erhalten, was den Katalysator



**Abbildung 4.** Beobachtung der Effekte des Alterungsprotokolls von PtNi@HGS auf der Nanoskala mit einem Rastertransmissionselektronenmikroskop (STEM). Die Bilder in der oberen Reihe zeigen repräsentative Aufnahmen A) einer einzelnen graphitischen Hohlkugel und B) des Ausschnitts einer Kugelschale sowie C) eine EELSE-Karte des Ni-Signals in der gekennzeichneten Region (blaues Quadrat in B) vor der Alterung. Die Aufnahmen in der unteren Reihe (D–F) zeigen die gleichen Proben nach 5000 Potentialzyklen in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  zwischen 0.4 und 1.0 V<sub>RHE</sub> bei Raumtemperatur.

zu einem vielversprechenden Kandidaten für PEM-Brennstoffzellen macht.

### Experimentelles

Das Trägermaterial (HGS) wurde unter Verwendung von mesopösen Kern-Schale-Silicakugeln als Templat, Divinylbenzol als Kohlenstoffvorstufe und  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  als Graphitisierungskatalysator synthetisiert.<sup>[10a]</sup> Die katalytischen Aktivitäten wurden aus Zyklovoltammogrammen, gemessen in  $\text{O}_2$ -gesättigtem Elektrolyt bei 1600 rpm und 0.9 V<sub>RHE</sub>, abgeleitet. Die Stabilitätstests beinhalteten ein Aktivierungsprotokoll von 360 Zyklen zwischen 0.4 und 1.4 V<sub>RHE</sub> mit 1 V s<sup>-1</sup>. Weitere Details finden sich in den Hintergrundinformationen.

Eingegangen am 2. Juli 2014,  
veränderte Fassung am 18. August 2014  
Online veröffentlicht am 29. Oktober 2014

**Stichwörter:** Brennstoffzellen · Elektrokatalyse · Katalysatorstabilität · Nanopartikelkatalysatoren · Sauerstoffreduktion

- [1] a) M. K. Debe, *Nature* **2012**, *486*, 43–51; b) H. A. Gasteiger, N. M. Marković, *Science* **2009**, *324*, 48–49.
- [2] M. Nesselberger, S. Ashton, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17428–17433.
- [3] a) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Marković, *Science* **2007**, *315*, 493–497; b) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*

- 1999, *146*, 3750–3756;
- c) A. Rabis, P. Rodriguez, T. J. Schmidt, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 864–890; d) 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; e) L. Wei, R. Paramaconi, B. Lars, F. Annette, Y. Jipei, H. Anne-Kristin, G. Dorin, Z. Zhikun, K. Stefan, G. Nikolai, K. Rüdiger, J. S. Thomas, E. Alexander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9849–9852; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10033–10037.
- [4] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 832–843.
- [5] 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.
- [6] a) A. Bonakdarpour, K. Stevens, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, A. K. Schmoeckel, M. K. Debe, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 688–694; b) D. van der Vliet, C. Wang, M. Debe, R. Atanasoski, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8695–8699.

- [7] a) C. Cui, L. Gan, H.-H. Li, S.-H. Yu, M. Heggen, P. Strasser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5885–5889; b) C. Wang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 891–898.
- [8] S. Shrestha, Y. Liu, W. E. Mustain, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2011**, *53*, 256–336.
- [9] a) C. Wang, M. Chi, D. Li, D. Strmcnik, D. van der Vliet, G. Wang, V. Komanicky, K.-C. Chang, A. P. Paulikas, D. Tripkovic, J. Pearson, K. L. More, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14396–14403; b) C. Wang, D. van der Vliet, K. L. More, N. J. Zaluzec, S. Peng, S. Sun, H. Daimon, G. Wang, J. Greeley, J. Pearson, A. P. Paulikas, G. Karapetrov, D. Strmcnik, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 919–926; c) K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8602–8607; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8784–8789; d) D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 81–87; e) F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1805–1813; f) F. Hasché, M. Oezaslan, P. Strasser, *ECS Trans.* **2011**, *41*, 1079–1088; g) S. Guo, D. Li, H. Zhu, S. Zhang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3465–3468; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3549–3552.
- [10] a) 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; b) WO2013117725, 2013; c) WO2013117192, 2013.
- [11] a) A.-H. Lu, J.-J. Nitz, M. Comotti, C. Weidenthaler, K. Schlichte, C. W. Lehmann, O. Terasaki, F. Schüth, *J. Am. Chem.*

- Soc. **2010**, *132*, 14152–14162; b) G. Prieto, J. Zečević, H. Friedrich, K. P. de Jong, P. E. de Jongh, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 34–39.
- [12] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3181–3188.
- [13] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9–35.
- 
- [14] M. J. Duarte, J. Klemm, S. O. Klemm, K. J. J. Mayrhofer, M. Stratmann, S. Borodin, A. H. Romero, M. Madinehei, D. Crespo, J. Serrano, S. S. A. Gerstl, P. P. Choi, D. Raabe, F. U. Renner, *Science* **2013**, *341*, 372–376.
- [15] 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.