

# Elektrochemie der Wasserstoffentwicklungsreaktion: Optimierung durch Korrelation von Experiment und Theorie

Yao Zheng, Yan Jiao, Mietek Jaroniec und Shi Zhang Qiao\*

Dichtefunktionalrechnungen · Elektrokatalyse ·  
Reaktionskinetik · Wasserstoffentwicklungsreaktion

**D**ie elektrokatalytische Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) ist Gegenstand intensiver Studien. Sie ist der zentrale Schritt bei der Wasserspaltung und dient außerdem als Modellreaktion zur Erforschung der Mechanismen anderer elektrochemischer Mehrelektronenprozesse. Eine große Zahl von Elektrokatalysatoren für die HER wurde entwickelt, und jüngste Fortschritte lieferten tiefe Einblicke in die Elektrochemie der Reaktion. In diesem Kurzaufsatz nehmen wir eine kritische Bewertung der theoretischen und experimentellen Studien an HER-Elektrokatalysatoren vor, mit besonderem Schwerpunkt auf der Elektronenstruktur, der Oberflächenchemie und dem molekularen Design der Materialien. Wir zeigen, wie man durch wechselseitige Korrelation von theoretischen Studien und elektrochemischen Messungen zu einem besseren Verständnis der HER-Elektrokatalyse auf atomarer Ebene gelangt. Grundlegende Konzepte der computerbasierten Quantenchemie und ihrer Beziehung zur experimentellen Elektrochemie werden vorgestellt und an einigen repräsentativen Beispielen erläutert.

## 1. Einleitung

Der weltweite Energiebedarf wächst seit einigen Jahrzehnten rasant. Damit einhergehend wurden zahlreiche Technologien für die saubere Erzeugung erneuerbarer Energien entwickelt, die eine Abkehr vom Erdöl versprechen. Beispiele sind Wasserelektrolyse- und Brennstoffzellen.<sup>[1]</sup> Eine Schlüsselrolle als Energieträger kommt dem Wasserstoff zu, der in zweien dieser Technologien eine bedeutende Rolle spielt: 1) in der elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER; hydrogen evolution reaction), der kathodisch ablaufenden Reaktion bei der Wasserelektrolyse,

und 2) in der Wasserstoffoxida-tionsreaktion (HOR; hydrogen oxidation reaction), der anodischen Reaktion in Brennstoffzellen. Obwohl die Reaktionskinetik der HER an der Oberfläche fester Elektroden schon vor langem detailliert erforscht wurde,<sup>[2]</sup> vermochten jüngere Entwicklungen in der rechnergestützten Quantenchemie und der experimentellen Nanotechno-

logie neue grundlegende wie auch anwendungsbezogene Einblicke in die Elektrochemie der HER zu liefern.<sup>[3]</sup>

Der populärste HER-Elektrokatalysator ist Platin (Pt), das durch eine extrem hohe Austauschstromdichte ( $j_0$ ) und eine kleine Tafel-Steigung gekennzeichnet ist.<sup>[4]</sup> Nachteilig beim Platin sind die hohen Kosten und unzureichenden Rohstoffreserven. Um eine nachhaltige Wasserstoffproduktion zu gewährleisten, sollten daher kosteneffektive Alternativen zu Platin entwickelt werden, die ähnlich hohe elektrokatalytische Aktivitäten bei guter Stabilität bieten. Eine große Zahl von Kandidaten wurde gezielt entworfen, darunter Übergangsmetallverbindungen von Fe, Co, Ni und Mo, die sich als effiziente HER-Elektrokatalysatoren unter sauren oder basischen Bedingungen erwiesen haben.<sup>[5]</sup> Die präzise Identifizierung der aktiven Zentren der HER in diesen Elektrokatalysatoren sowie bemerkenswerte Fortschritte in der Nanotechnologie führten zur Entwicklung von zahlreichen nanostrukturierten Elektrokatalysatoren mit exponierten aktiven Zentren und exzellentem Leistungsvermögen.<sup>[6]</sup> Besonders interessant ist, dass auch einige nichtmetallische,

[\*] Dr. Y. Zheng,<sup>[†]</sup> Dr. Y. Jiao,<sup>[†]</sup> Prof. S. Z. Qiao  
School of Chemical Engineering, University of Adelaide  
Adelaide, SA 5005 (Australien)  
E-Mail: s.qiao@adelaide.edu.au  
Prof. M. Jaroniec  
Department of Chemistry and Biochemistry, Kent State University  
Kent, OH 44240 (USA)

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

kohlenstoffbasierte Materialien mit einzigartigen elektronischen Eigenschaften als Alternative zu Pt-Katalysatoren in Frage kommen.<sup>[7]</sup> Kohlenstoffnanostrukturen sind in vielseitigen Formen (Fullerene, Kohlenstoffnanoröhren, Graphen) und Zusammensetzungen (Dotierung mit Heteroatomen) verfügbar, wodurch sich der Kandidatenkreis hoch effizienter HER-Katalysatoren enorm erweitert.

Neben der Entwicklung experimenteller Strategien trugen auch quantenchemische Studien, vor allem der (Elektro)chemie und der elektronischen Strukturen von Elektroden und Elektrodenoberflächen entscheidend dazu bei, unser Verständnis der HER-Elektrokatalyse zu verbessern. Außerordentliche Fortschritte in der Dichtefunktionaltheorie (DFT) schufen enorme Möglichkeiten für die gezielte, computergestützte Entwicklung von Katalysatoren. Bestimmte theoretische Konzepte (freie Adsorptionsenergie, mikrokinetische Modelle, Vulkan-Kurven und d-Band-Zentren) wurden für die (halb)quantitative Berechnung der Leistungsfähigkeit von HER-Elektrokatalysatoren genutzt. Bedeutsam ist, dass der Ursprung der elektrokatalytischen Reaktivität fester Elektroden durch die DFT-basierte Analyse spezifischer Aktivitätsdeskriptoren aufgeklärt werden konnte und dies den Weg zu einem molekularen Design effizienter Kandidaten für die HER und ähnliche elektrokatalytische Prozesse geebnet hat.<sup>[3b]</sup>

Die kombinierte Verwendung von rechnergestützten und experimentellen Methoden bietet gegenwärtig enorme Möglichkeiten für die gezielte Optimierung von HER-Elektrokatalysatoren auf atomarer/molekularer Ebene. Zum Beispiel stehen leistungsfähige spektroskopische Methoden zur Verfügung, um die chemischen und elektronischen Eigenschaften von festen Oberflächen mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen abzugleichen.<sup>[8]</sup> Die gewonnenen Erkenntnisse fließen in die gezielte Synthese von nanoskali-

gen Katalysatoren mit fein abgestimmten Oberflächeneigenschaften ein, für die inzwischen ausgeklügelte Verfahren existieren.<sup>[9]</sup> In diesem Kurzaufsatz fassen wir die jüngsten Fortschritte in der Elektrochemie der HER zusammen. Wir möchten vor allem zeigen, wie die Computerchemie dem molekularen Design von hoch aktiven Elektrokatalysatoren eine Richtung geben kann und wie elektrochemische Experimente genutzt werden, um die theoretischen Vorhersagen zu verifizieren.

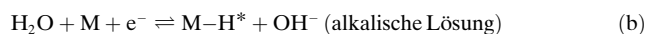
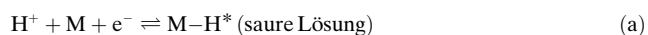
## 2. Elektrokatalytische Aktivität: theoretische Deskriptoren und Trends

### 2.1. Grundlagen der HER

#### 2.1.1. Reaktionsmechanismus

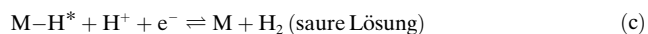
Die HER ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ) ist ein mehrstufiger elektrochemischer Prozess, der an der Oberfläche einer Elektrode stattfindet und gasförmigen Wasserstoff liefert. Allgemein akzeptierte Reaktionsmechanismen in sauren und alkalischen Lösungen sind:<sup>[10]</sup>

1) elektrokemische Wasserstoffadsorption (Volmer-Reaktion):



gefolgt von einer

2) elektrokemischen Desorption (Heyrovsky-Reaktion):



Yao Zheng promovierte 2014 an der University of Queensland, Australien. Zurzeit ist er Postdoktorand an der University of Adelaide bei Professor Shi Zhang Qiao. Seine Forschungen gelten der Entwicklung von kosteneffektiven, edelmetallfreien Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion, die Wasserstoffentwicklung und die  $\text{CO}_2$ -Reduktion.



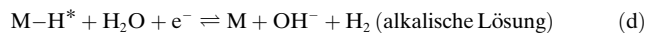
Mietek Jaroniec promovierte 1976 an der M. Curie-Skłodowska University (Polen), wo er anschließend weitere Jahre forschte, bevor er 1991 eine Chemieprofessur an der Kent State University (Ohio) antrat. Seine Forschungen gelten der Grenzflächenchemie, insbesondere der Adsorption an Gas/fest- und Flüssig/fest-Grenzflächen, nanoporösen Materialien, anorganischen Oxiden, Kohlenstoffen und nanostrukturierten Katalysatoren/Photokatalysatoren für energiebezogene Anwendungen.



Yan Jiao promovierte 2012 an der University of Queensland und ist zurzeit Postdoktorandin an der University of Adelaide bei Professor Shi Zhang Qiao. Sie erforscht die strukturellen Ursachen der elektrokatalytischen Aktivität von Kohlenstoffmaterialien und befasst sich außerdem mit der Entwicklung von kohlenstoffbasierten Katalysatoren für energierelevante Reaktionen.

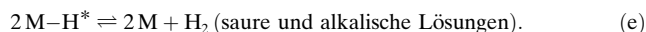


Shi Zhang Qiao promovierte 2000 in chemischer Verfahrenstechnik an der Hong Kong University of Science and Technology. Zurzeit ist er Chair Professor an der School of Chemical Engineering der University of Adelaide, Australien. Seine Forschungen gelten Nanomaterialien und nanoporösen Materialien für den Wirkstoff- und Gentransport und für neue Energietechnologien. Er wurde mit dem ARC Discovery Outstanding Researcher Award (2013) und dem Emerging Researcher Award (2013, ENFL Division der ACS) ausgezeichnet.



oder einer

3) chemischen Desorption (Tafel-Reaktion):



Hierin bezeichnet  $\text{H}^*$  ein Wasserstoffatom das an einem aktiven Zentrum der Elektrodenoberfläche (M) chemisch adsorbiert ist.

Diese Reaktionswege hängen stark von den (elektro)chemischen und elektronischen Eigenschaften der Elektrodenoberfläche ab.<sup>[3c,4,9]</sup> Ob es sich bei den Reaktionen (1), (2) oder (3) um geschwindigkeitsbestimmende Schritte handelt, kann leicht aus der Tafel-Steigung der HER-Polarisationskurve abgelesen werden; der Formalismus wird bei Conway und Tilak gut erläutert.<sup>[4]</sup>

Wie aus den Reaktionen (1) und (2)/(3) zu erkennen ist, sind die chemische Adsorption und Desorption von H-Atomen an einer Elektrodenoberfläche konkurrierende Prozesse. Nach dem Prinzip von Sabatier<sup>[11]</sup> sollte ein guter HER-Katalysator eine ausreichend starke Bindung zum adsorbierten  $\text{H}^*$  bilden, um den Protonen- und Elektronentransferprozess zu erleichtern, die Bindung sollte andererseits aber schwach genug sein, um leicht gespalten zu werden und das gasförmige  $\text{H}_2$ -Produkt freizusetzen. Allerdings ist es schwierig, quantitative Beziehungen zwischen den Energetiken des  $\text{H}^*$ -Intermediats und der elektrochemischen Reaktionsgeschwindigkeit der HER aufzustellen, da keine direkt gemessenen Werte für die Bindungsenergie von  $\text{H}^*$  an die Oberfläche zur Verfügung stehen.<sup>[8]</sup> Aus physikochemischer Sicht kann die Änderung der freien Energie der  $\text{H}^*$ -Adsorption an eine Katalysatoroberfläche ( $\Delta G_{\text{H}^*}$ ) herangezogen werden, um die  $\text{H}^*$ -Adsorption und die  $\text{H}_2$ -Desorption mithilfe des Freie-Energie-Diagramms der HER zu bewerten.<sup>[12]</sup> Nach dem Prinzip von Sabatier sollte  $\Delta G_{\text{H}^*}$  möglichst null sein, da in diesem Fall die Gesamtreaktion (ausgedrückt als HER-Austauschstromdichte,  $j_0$ ) am schnellsten ist. Hier ist bedeutsam, dass für eine Vielzahl von Elektrodenoberflächen eine enge Korrelation zwischen dem experimentellen  $j_0$  und dem quantenchemisch abgeleiteten  $\Delta G_{\text{H}^*}$  in Form einer Vulkan-Kurve vorgeschlagen wurde.<sup>[2b,12]</sup> Damit sollte es prinzipiell möglich sein, eine Beziehung zwischen dem elektrochemischen Charakter einer festen Oberfläche und der HER-Kinetik aufzustellen. In den folgenden Abschnitten wollen wir einige Einblicke in die Beziehung zwischen  $j_0$  und  $\Delta G_{\text{H}^*}$  geben und die Auswirkungen dieser Erkenntnisse für das Design von HER-Elektrokatalysatoren diskutieren.

### 2.1.2. Austauschstromdichte und mikrokinetische Modelle

Der Term  $j_0$  ist der entscheidende Deskriptor für die Aktivität des Elektrokatalysators und die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion.  $j_0$  ist definiert als die in eine Richtung fließende Stromdichte beim Gleichgewichtspotential,  $U^0$ , der Reaktion (für die HER ist  $U^0 = 0$  V relativ zur Standardwasserstoffelektrode (SHE)). Die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion in der Umgebung von  $U^0$

können durch die Gleichungen (1) und (2) ausgedrückt werden:<sup>[13]</sup>

$$j_{\text{forward}} = -j_0 \exp(-\alpha_c F \eta / RT) \quad (1)$$

$$j_{\text{backward}} = j_0 \exp(\alpha_a F \eta / RT) \quad (2)$$

$\alpha_c$  und  $\alpha_a$  sind die kathodischen und anodischen Ladungstransferkoeffizienten (sie nehmen Werte von 0 bis 1 an),  $F$  ist die Faraday-Konstante. Bei einem bestimmten Überpotential,  $\eta$ , kann die Gesamtstromdichte der Elektrode,  $j$ , durch die Butler-Volmer-Gleichung ausgedrückt werden:

$$j = j_{\text{forward}} + j_{\text{backward}} \quad (3)$$

Gemäß dem mikrokinetischen Modell lässt sich  $j_0$  als eine indirekte Funktion von  $\Delta G_{\text{H}^*}$  berechnen:<sup>[12]</sup>

$$j_0 = F k^0 C_{\text{total}} [(1-\theta)^{1-\alpha} \theta^\alpha] \quad (4)$$

$k^0$  ist die Geschwindigkeitskonstante unter Standardbedingungen; für eine Pt-Oberfläche wurde ein Wert von  $k^0 = 200 \text{ s}^{-1}$  pro aktivem Zentrum experimentell bestimmt.<sup>[12]</sup>  $C_{\text{total}}$  ist die Gesamtzahl an HER-aktiven Zentren auf der Elektrodenoberfläche. Die Bedeckung der Oberfläche mit dem  $\text{H}^*$ -Intermediat,  $\theta$ , hängt nach dem Langmuir-Adsorptionsmodell mit der Adsorptionswärme von  $\text{H}^*$  zusammen:

$$\theta = (1 + K) / K \quad (5)$$

$K$  ist die Gleichgewichtskonstante, definiert als der Wert des Reaktionsquotienten im thermodynamischen Gleichgewicht, und kann als Funktion von  $\Delta G_{\text{H}^*}$  ausgedrückt werden:<sup>[12]</sup>

$$K = \exp(-\Delta G_{\text{H}^*} / k_B T) \quad (6)$$

$k_B$  ist die Boltzmann-Konstante. Setzt man die Gleichungen (4) und (6) miteinander in Beziehung, erhält man eine Vulkan-Kurve, die den makroskopischen  $j_0$ -Parameter als eine Funktion der mikroskopischen Größe  $\Delta G_{\text{H}^*}$  wiedergibt. Die Gültigkeit dieser Beziehung wurde für viele verschiedene Arten von Oberflächen (einkristalline Metalle, Legierungen, Metallverbindungen, kohlenstoffbasierte Materialien) verifiziert, und die berechneten Aktivitätstrends stimmen gut mit den experimentellen Daten überein (siehe Abschnitt 3.3 für Details).

## 2.2. Dichtefunktionaltheorie (DFT) in der Elektrokatalyse

### 2.2.1. Berechnung der Änderung der freien Energie

Wie im vorigen Abschnitt erläutert, ist  $\Delta G_{\text{H}^*}$  einer der Schlüsseldeskriptoren für die theoretische Beschreibung der HER an festen Elektroden.  $\Delta G_{\text{H}^*}$  kann mithilfe quantenchemischer Verfahren berechnet werden. Hierzu modelliert man die möglichen Intermediate, die in der Abfolge von Adsorption, Reduktion und Desorption von Wasserstoff auftreten können, und berechnet ihre Stabilitäten auf der Elektrodenoberfläche:<sup>[12]</sup>

$$\Delta G_{H^*} = \Delta E_{H^*} + \Delta E_{ZPE} - T\Delta S \quad (7)$$

$\Delta E_{H^*}$  kann bezogen auf ungebundenes  $H_2$  als Referenzzustand berechnet werden:

$$\Delta E_{H^*} = E_{(\text{surface}+H^*)} - E_{(\text{surface})} - 1/2 E_{H_2} \quad (8)$$

Die Änderung der Nullpunktenergie ( $\Delta E_{ZPE}$ ) für adsorbiertes  $H^*$  und isoliertes  $H_2$  kann aus Schwingungsfrequenzrechnungen erhalten werden ( $\nu_i$  sind die berechneten Schwingungsfrequenzen):<sup>[14]</sup>

$$\Delta E_{ZPE} = 1/2 \sum h\nu_i \quad (9)$$

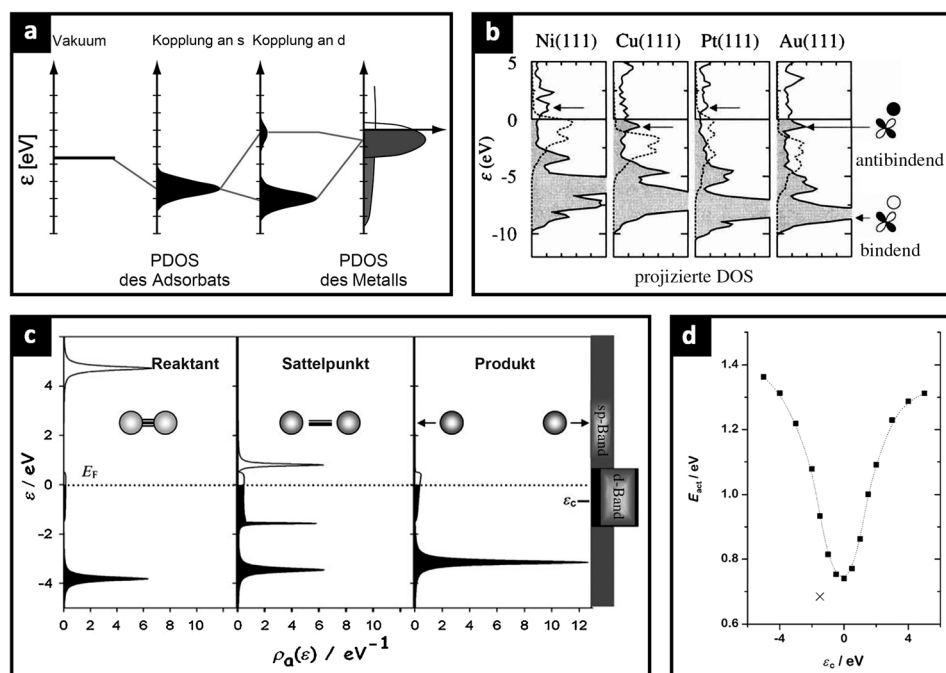
Die Entropieänderung ( $\Delta S$ ) in Gleichung (7) kann erhalten werden durch:

$$S = S_{\text{trans}} + S_{\text{vib}} + S_{\text{rot}} + S_{\text{el}} \quad (10)$$

wobei  $S_{\text{trans}}$ ,  $S_{\text{vib}}$ ,  $S_{\text{rot}}$  und  $S_{\text{el}}$  die translatorischen, vibronischen, rotatorischen und elektronischen Entropieterme sind, die aus Frequenzrechnungen abgeleitet werden können.<sup>[14]</sup> Es soll erwähnt sein, dass dieses recht einfache Modell sehr genaue  $\Delta G_{H^*}$ -Werte liefert, die gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen.<sup>[3b]</sup>

## 2.2.2. Das d-Band-Modell der HER

Wie in Lit. [12] ausgeführt wird, bezieht sich die Berechnung von  $\Delta G_{H^*}$  hauptsächlich auf die elektronische Struktur einer festen Oberfläche. DFT-Rechnungen können Aufschluss darüber geben, wie die inhärente elektronische Struktur, insbesondere die Energieniveaus des metallischen d-Orbitals, die Stärke der  $H^*$ -Adsorption auf der Oberfläche beeinflusst. Es wurden Theorien zur Beschreibung des d-Band-Zentrums ( $\epsilon_d$ , normalerweise definiert als die zentrale Position der d-Orbitale) entwickelt, die entweder den  $H^*$ -Zustand selbst<sup>[15]</sup> oder die Umordnung der Energieniveaus während der Bindungsspaltung beim HER-Prozess betrachten.<sup>[16]</sup> Bei der Adsorption des Wasserstoffs an die Oberfläche eines Übergangsmetalls ( $H^*$ -Zustand) tragen hauptsächlich die d-Elektronen des Metalls zur Bildung der Metall-H-Bindung bei (Abbildung 1 a).<sup>[15]</sup> Zusätzlich führt die Hybridisierung des  $H^*$ -Orbitals mit dem d-Orbital des Metalls zu einem energetisch tiefen, vollständig gefüllten bindenden Orbital ( $\sigma$ ) und einem energetisch hohen, teilgefüllten antibindenden Orbital ( $\sigma^*$ ). Die Besetzung des antibindenden Orbitals bestimmt die Stärke der Metall-H-Bindung (je niedriger die Besetzung von  $\sigma^*$ , umso höher die Bindungsstärke). Rein qualitativ besitzen Ni(111) und Pt(111) ungefüllte  $\sigma^*$ -Zustände mit starker Wasserstoffadsorption ( $\Delta G_{H^*} < 0$ ), während bei Au(111) und Cu(111) die Energien der  $\sigma^*$ -Zustände unter der Fermi-Energie liegen und eine relativ schwache Wasserstoffadsorption resultiert ( $\Delta G_{H^*} > 0$ ) (Abbildung 1 b).<sup>[17]</sup> Man kann somit die Fähigkeit einer Metall-



**Abbildung 1.** a) Hybridisierung und Umordnung der Energieniveaus bei der Bildung einer chemischen Bindung zwischen einem Adsorbat und einer Übergangsmetalloberfläche. Abdruck nach Lit. [15]. Copyright 2005, Springer. b) Die projizierte Zustandsdichte (PDOS) für atomaren Wasserstoff nach Chemisorption an die (111)-Oberfläche von Ni, Cu, Pt und Au. Gestrichelte Linien zeigen die DOS der sauberen Metalloberflächen. Abdruck nach Lit. [17]. Copyright 1995, NPG. c) DOS des  $H_2$ -Moleküls, des Sattelpunkts und nach dem Bindungsbruch. d) Aktivierungsenergie für die Bindungsspaltung des  $H_2$ -Moleküls als Funktion der Lage des d-Band-Zentrums,  $\epsilon_d$ . Abdruck von (c) und (d) nach Lit. [16a]. Copyright 2006, Wiley-VCH.



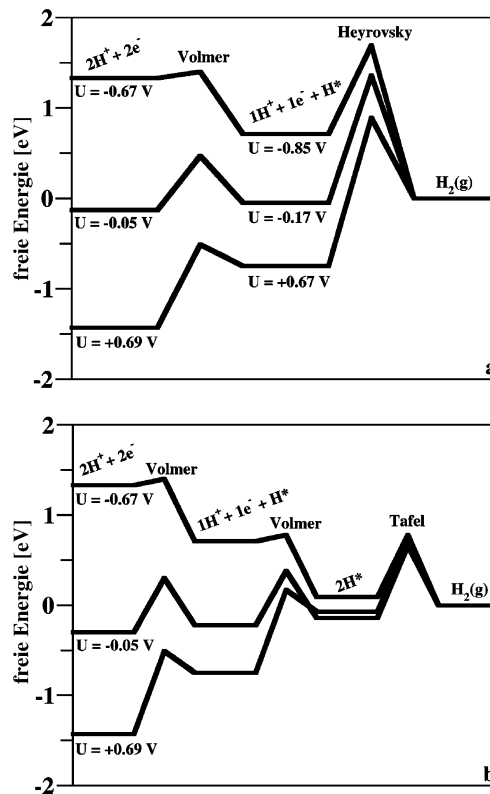
oberfläche zur Adsorption von Wasserstoff qualitativ beschreiben und vorhersagen, indem man die lokalen Zustände ihres d-Bandes berechnet. Je näher das d-Band-Zentrum am Fermi-Niveau des Metalls liegt (d. h. je höher es liegt), umso höher ist das resultierende  $\sigma^*$ -Niveau (d. h. umso niedriger ist die Besetzung der  $\sigma^*$ -Orbitale), entsprechend einer stärkeren  $H^*$ -Adsorption.<sup>[17]</sup> In einem weitergehenden Ansatz untersuchten Santos et al. den Einfluss der d-Band-Position auf den Elektronentransferprozess und die Barriere für den Bindungsbruch in der HER (Abbildung 1c).<sup>[16a]</sup> Es wurde vorgeschlagen, dass die Lage und Besetzung der d-Orbitale wichtig für den Bindungsbruch und den Sattelpunkt sind, aber weniger wichtig für die  $H^*$ -Adsorption an die Oberfläche. Basierend auf dieser Annahme wurde berechnet, dass die Aktivierungsbarriere für den Bindungsbruch umso niedriger wird, je näher  $\varepsilon_d$  am Fermi-Niveau liegt (Abbildung 1d).<sup>[16a]</sup> Diese Folgerung wurde aus der Hückel-Theorie abgeleitet und könnte, wie in Lit. [16b] vorgeschlagen, auf reale Systeme erweitert werden.

Es sollte angemerkt werden, dass sich die oben erwähnten d-Band-Theorien auf Übergangsmetalloberflächen beziehen. Bei diesen Oberflächen spielen die d-Orbitale eine wichtige Rolle bei katalytischen Prozessen, was eine Folge ihrer Lage relativ nahe am Fermi-Niveau ist. In jüngerer Zeit sind metallfreie Elektrokatalysatoren für verschiedene Energieanwendungen in den Fokus gerückt, z. B. kohlenstoffbasierte Materialien.<sup>[18]</sup> Die Energetik der  $H^*$ -Adsorption auf verschiedenen Graphenoberflächen und deren Orbitalniveaus wurde mithilfe von DFT-Rechnungen an Clustermodellen ermittelt.<sup>[7b]</sup> Es wurde gezeigt, dass mit steigendem Energieniveau des Valenzbandes die  $H^*$ -Adsorption stärker wird, was interessanterweise der umgekehrte Trend ist wie bei Metalloberflächen. Hierzu muss man wissen, dass im Graphen-H-System das Fermi-Niveau des Graphenclusters nicht das  $\sigma^*$ -Orbital kreuzt (wie es bei Metallen der Fall ist), sondern stattdessen das  $\sigma$ -Orbital. Verschieben sich die Valenzorbitale nach unten, verschiebt sich auch das  $\sigma$ -Orbital nach unten, was zu einer stärkeren Füllung, gleichbedeutend einer stärkeren  $H^*$ -Adsorption führt. Der unterschiedliche Trend zwischen Metallen und Graphen kann also den unterschiedlichen Energieniveaus der H-Bindung auf unterschiedlichen Oberflächen zugeschrieben werden. Im Fall der Graphenoberfläche verteilt sich die projizierte Zustandsdichte (PDOS) des Wasserstoffs hauptsächlich in der Umgebung des Fermi-Niveaus,<sup>[19]</sup> während sie bei d-Metallen wie Pt tiefer im Energieband vergraben ist.<sup>[20]</sup>

### 2.3. Das Freie-Energie-Diagramm der HER

Um mögliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte zu identifizieren, die bei der Berechnung des  $\Delta G_{H^*}$ -Deskriptors außer Acht gelassen wurden, hat man für beide HER-Mechanismen (Volmer-Heyrovsky und Volmer-Tafel) die Freie-Energie-Diagramme auf unterschiedlichen Arten von Oberflächen, einschließlich Edelmetallen,<sup>[21]</sup> Übergangsmetallen<sup>[22]</sup> und nichtmetallischen Materialien,<sup>[7a]</sup> ermittelt. Die Berechnung des expliziten Freie-Energie-Diagramms könnte recht kompliziert sein: Als Grundlage dient die Berechnung

von  $\Delta G_{H^*}$ , darüber hinaus gibt es aber mehrere zusätzliche Faktoren, die berücksichtigt werden müssen, z. B. Solvationseffekte und der Einfluss der elektrischen Doppelschicht.<sup>[23]</sup> Die Reaktionsbarrieren können neben den freien Energien der beteiligten Spezies (Reaktanten, Intermediate und Endprodukt) auch die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit beeinflussen (Abbildung 2). Die Reaktionsbarrieren für die



**Abbildung 2.** Freie-Energie-Diagramm der HER für a) den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus und b) den Volmer-Tafel-Mechanismus auf Pt(111) bei unterschiedlichen Überpotentialen. Abdruck nach Lit. [21a]. Copyright 2010, ACS.

Tafel-Stufe bei  $U^0$  und  $\eta$  können einfach erhalten werden, wenn man den Faktor  $-ne \times \eta$  für jeden Schritt einbezieht ( $n$  bezeichnet die Elektronenzahl der Elektrodenoberfläche,  $\eta$  ist das Überpotential der Elektrode).<sup>[21a]</sup> Für die Volmer- und Heyrovsky-Stufen sind die Elektronenzahlen der Anfangs- und Endzustände allerdings nicht ausbalanciert, deshalb sind klassische DFT-Rechnungen nicht in der Lage, die Werte der Reaktionsbarrieren zu ermitteln. Um dieses Problem zu lösen, entwickelten Nørskov et al. ein zweistufiges Extrapolationsschema, mit dem die Barrierenwerte bei unterschiedlichen  $\eta$  ermittelt werden können. Hierzu werden 1) unterschiedliche Protonenzahlen in die erste Wasserschicht eingeführt, um so die Oberfläche bei verschiedenen  $\eta$  zu modellieren, und 2) die Barrierenwerte für eine Serie von ausgewählten Elementarzellen berechnet und die Ergebnisse auf eine unendlich große Elementarzelle extrapoliert, in der die durch Protonentransfer induzierte Potentialänderung der Oberfläche gleich null ist.<sup>[21]</sup>

### 3. Vorhersage und Interpretation von HER-Aktivitäten durch Kombination von Theorie und Experiment

#### 3.1. Identifizierung von aktiven Zentren

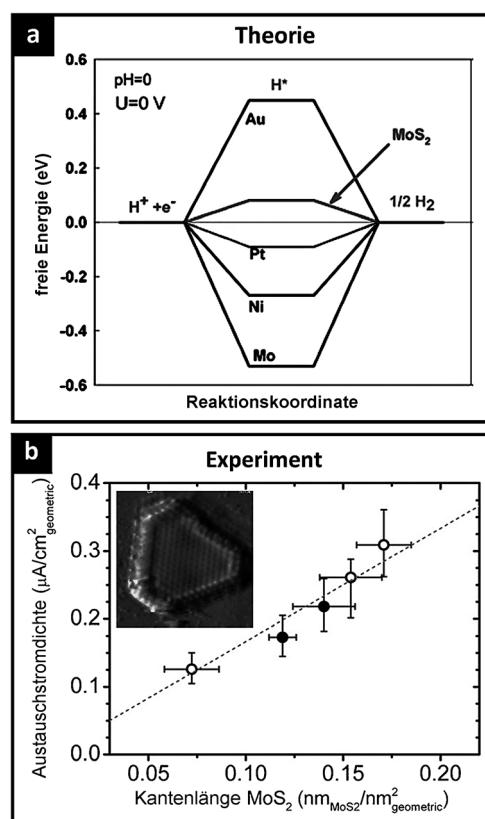
Die Beobachtung der auf der Oberfläche eines Katalysators gebildeten Reaktionszwischenstufen stellt einen möglichen Ansatz zur Ermittlung der katalytisch aktiven Zentren dar. Allerdings ist es aufgrund der extrem kurzen Lebensdauern dieser adsorbierten Spezies schwierig, sie in situ an spezifischen Plätzen zu beobachten.<sup>[24]</sup> Die meisten experimentellen Einblicke in die Reaktionsmechanismen wurden aus Geschwindigkeitsmessungen erhalten; leider liefern solche Messungen jedoch meist keine schlüssigen Beweise für einen gegebenen Mechanismus, da die gemessene Geschwindigkeit einer Reaktion von mehreren Elementarschritten und Reaktionsbarrieren abhängt (siehe Diskussion in Abschnitt 2.3).<sup>[21]</sup> Erfreulicherweise bietet die Kombination von theoretischer Modellierung mit modernen spektroskopischen Techniken und elektrochemischen Messungen eine gute Methode, um die Zwischenstufen und aktiven Zentren auf einer Elektrodenoberfläche zu identifizieren.<sup>[8]</sup>

##### 3.1.1. Pt-Einkristalle

Studien der HER/HOR an Pt-Einkristalloberflächen reichen bis in die frühen 1970er Jahre zurück, und die Wasserstoffadsorption wurde als eines der ersten Adsorptionssysteme mit modernen Ultrahochvakuumtechniken erforscht.<sup>[8]</sup> Detaillierte HER-Kinetiken an einem Pt-Einkristall in sauren und alkalischen Lösungen wurden von Marković et al.<sup>[25a,b]</sup> und Conway et al. untersucht.<sup>[25c,d]</sup> In diesen Studien wurden verschiedene Schlüsselfaktoren identifiziert, welche die HER-Stromdichten beeinflussen, z. B. die Rolle des bei Unterpotential oder Überpotential abgeschiedenen Wasserstoffs ( $H_{UPD}$  bzw.  $H_{OPD}$ ) und die Wasserstoffbedeckung ( $\theta_H$ ) der aktiven Zentren. Nachfolgende Berechnungen bestätigten, dass die HER an Pt-Oberflächen tatsächlich eine struktursensitive Reaktion ist und die Aktivität deutlich mit der Wasserstoffbedeckung auf unterschiedlichen Kristallflächen ( $hkl$ ) zusammenhängt.<sup>[21a,25e]</sup> Es gibt mehrere exzellente Aufsätze, die einen Überblick über die Besonderheiten der HER-Kinetik an Platin-Einkristalloberflächen geben.<sup>[3c,4,8]</sup>

##### 3.1.2. Die Bedeutung der $MoS_2$ -Kanten

$MoS_2$  ist seit den 1970er Jahren als ein potenzieller Elektrokatalysator für die HER bekannt.<sup>[26]</sup> Allerdings führten erst im Laufe des letzten Jahrzehnts systematische computergestützte und experimentelle Studien zur Identifizierung der für die HER aktiven Zentren. Diese Arbeiten haben das Interesse an  $MoS_2$  als Ersatzmaterial für Platin befeuert. DFT-Rechnungen des Freie-Energie-Diagramms zeigen, dass nur die S-Mo-S-Kanten einer  $MoS_2$ -Schicht für die  $H^*$ -Adsorption aktiv sind, während die gesamte Basalebene elektrokatalytisch inert ist; insbesondere sind die [1010]-Mo-Kanten dafür verantwortlich, dass der  $\Delta G_{H^*}$ -Wert dem Wert der Pt-Oberfläche nahekann und die Werte anderer Über-

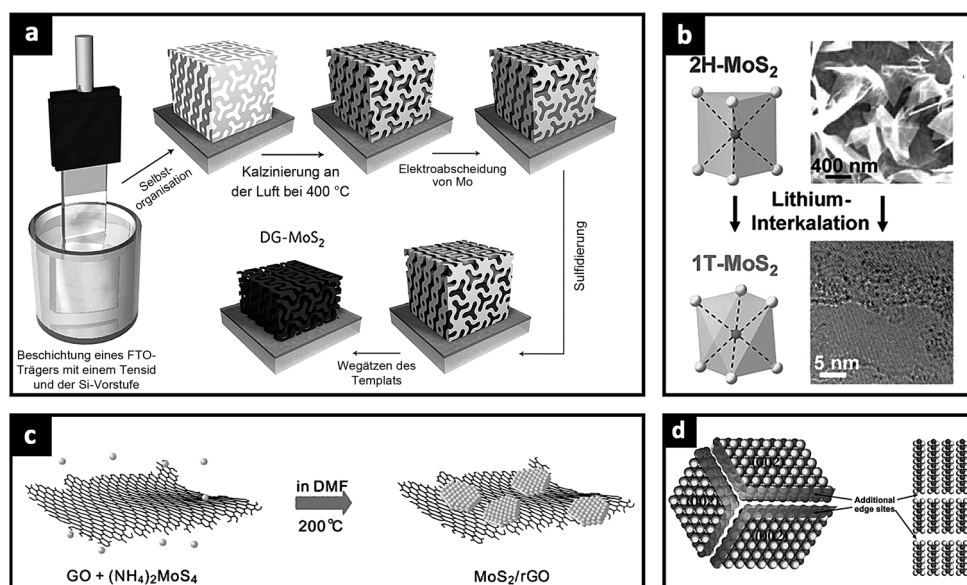


**Abbildung 3.** a) Berechnetes Freie-Energie-Diagramm der HER auf  $MoS_2$  und verschiedenen Metallen. Abdruck nach Lit. [27]. Copyright 2005, ACS. b) Zusammenhang zwischen  $j_0$  und der Kantenlänge der  $MoS_2$ -Nanoplättchen (ermittelt durch STM; siehe Einschub). Abdruck nach Lit. [28]. Copyright 2007, AAAS.

gangsmetalle übertrifft (Abbildungen 3a).<sup>[27]</sup> Die Verifizierung dieser theoretischen Befunde durch elektrochemische Messungen und Rastertunnelmikroskopie (STM) ergab, dass die  $j_0$ -Werte, die an  $MoS_2$ -Nanoplättchen auf einem Au(111)-Träger gemessen wurden, proportional zur Länge der Kanten (ermittelt durch STM) sind, aber nicht mit der exponierten Gesamtfläche der  $MoS_2$ -Nanoplättchen korrelieren (Abbildung 3b).<sup>[28]</sup> Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist bemerkenswert gut.

##### 3.1.3. Methoden zur Erzeugung exponierter $MoS_2$ -Kanten

Der Befund, dass die HER-Aktivität von  $MoS_2$  durch die Kantenplätze des Materials bestimmt ist, führte zu Bemühungen,  $MoS_2$ -Nanomaterialien mit einem erhöhten Anteil an exponierten aktiven Kanten zu entwickeln. Die physikalischen und Oberflächeneigenschaften von unbehandeltem  $MoS_2$  konnten auch durch Änderungen der Morphologie modifiziert werden, wie es an anderer Stelle beschrieben ist.<sup>[6c]</sup> Die erste und populärste Strategie ist die Herstellung von Materialien mit vergrößerter spezifischer Oberfläche wie Mesoporenstrukturen (Abbildung 4a),<sup>[29]</sup> Nanodrähte,<sup>[30]</sup> nanoporöse Objekte,<sup>[31]</sup> Nanoschichten<sup>[32]</sup> und Nanopartikel.<sup>[33]</sup> Die elektronischen Eigenschaften des unbehandelten  $MoS_2$  werden durch diesen Ansatz nicht verändert, aber es erhöht sich



**Abbildung 4.** a) Syntheseprozedur und Nanostrukturmodell von mesoporösem  $\text{MoS}_2$  mit Doppelgyroidmorphologie (DG- $\text{MoS}_2$ ). Abdruck nach Lit. [29]. Copyright 2012, NPG. b) Molekulares Modell für den exfoliationsinduzierten Phasenübergang von 2H- zu 1T- $\text{MoS}_2$  sowie SEM- und TEM-Bilder des Materials. Abdruck nach Lit. [34]. Copyright 2013, ACS. c) Solvothermalsynthese von  $\text{MoS}_2$  auf reduziertem Graphenoxid (rGO). Abdruck nach Lit. [36a]. Copyright 2011, ACS. d) Atomare Rekonstruktion von defektreichem  $\text{MoS}_2$  mit zusätzlichen aktiven Kanten (Pfeile). Abdruck nach Lit. [40]. Copyright 2013, Wiley-VCH.

der Anteil der elektrokatalytisch aktiven Zentren pro Flächeneinheit der Elektrode und damit auch die effektive Stromdichte. Chemische Exfoliation von  $\text{MoS}_2$  oder  $\text{WS}_2$  zu Nanoschichten ist ebenfalls ein wirkungsvoller Weg, um eine hohe Dichte an exponierten aktiven Kanten zu erzeugen. Außerdem ließ sich auf diese Weise die elektronische Struktur des Materials von einer halbleitenden 2H-Phase (trigonal prismatisch) in eine metallische 1T-Phase (oktaedrisch) umwandeln (Abbildung 4b).<sup>[34]</sup> Die experimentell beobachtete hohe Aktivität von 1T- $\text{MoS}_2$ -Nanoschichten wird hauptsächlich auf die schnellen Elektrodenkinetiken und den mit nur geringen Verlusten ablaufenden Elektronentransport zurückgeführt, nicht jedoch auf einen Anstieg der Zahl an aktiven Plätzen.<sup>[34]</sup> Im Fall der exfoliierten  $\text{WS}_2$ -Nanoschichten ging die Umwandlung von der 2H- in die 1T-Phase mit einer starken Strukturverzerrung einher, mit einem hohen Anteil an zickzackförmigen Verformungen im Gitter.<sup>[35]</sup> DFT-Rechnungen zeigten, dass diese Zugspannungen den  $\Delta G_{\text{H}^+}$ -Wert signifikant beeinflussen können, indem sie die Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus erhöhen. Dies ist im Einklang mit dem elektrochemischen Befund, dass das gemessene  $j_0$  von der Konzentration der 1T-Phase und der mechanischen Spannung in den exfoliierten  $\text{WS}_2$ -Nanoschichten abhängt.<sup>[35]</sup>

Der Elektronentransport an der Katalysatoroberfläche beeinflusst die Gesamtaktivität des Katalysators und spiegelt sich oft in hohen Tafel-Steigungen wider.<sup>[6a]</sup> Es wurde vorgeschlagen, dass ein halbleitendes  $\text{MoS}_2$ -Material auf einem leitfähigen Träger (Graphen,<sup>[36]</sup> Kohlenstoffnanoröhren<sup>[37]</sup> oder beides)<sup>[38]</sup> die katalytische Aktivität des Wirtmaterials erhöhen könnte. Hierbei ist wichtig, dass zusätzlich zur Steigerung der Elektronentransfereigenschaften des Nanokohlenstoffträgers die Kopplung/Wechselwirkung des  $\text{MoS}_2$  mit

dem Träger zu einem selektiven Wachstum von hoch dispersen  $\text{MoS}_2$ -Nanopartikeln mit exponierten aktiven Zentren führen kann. Zum Beispiel zeigte  $\text{MoS}_2$  auf einem chemisch reduzierten Graphenoxid (rGO; Abbildung 4c) eine signifikant höhere HER-Aktivität als die freitragende Probe unter den gleichen Bedingungen.<sup>[36a]</sup> Berechnungen der freien Energie der Wasserstoffadsorption zeigten, dass Mo-Kanten, die eine starke Adhäsion an den Träger (z. B. Graphen) zeigen, die Wasserstoffbindung schwächen können und  $\Delta G_{\text{H}^+}$  an den aktiven Kanten des  $\text{MoS}_2$  optimieren.<sup>[39]</sup> Dieses Ergebnis offenbarte die Funktion des Kohlenstoffträgers in der HER auf atomarer Ebene und lieferte ferner eine rigorose theoretische Begründung für die hohe Leistungsfähigkeit von  $\text{MoS}_2$ /Kohlenstoff-Hybriden.

Die Bildung von selbsterzeugten aktiven Kanten im  $\text{MoS}_2$ -Gitter wurde ebenfalls als Ansatz zur Steigerung der HER-Aktivität in Betracht gezogen. Erreicht wurde dies durch die Synthese von defektreichen ultradünnen  $\text{MoS}_2$ -Nanoschichten, die entlang der Basalebenen leicht aufbrechen und nanoskalige Domänen mit zusätzlichen aktiven Kanten bilden (Abbildung 4d).<sup>[40]</sup> Die verbleibende Periodizität (Sechsfachsymmetrie) behält teilweise die Elektronenkonjugation der S-Mo-S-Schichten bei, was zu einer guten internen Leitfähigkeit führt. Infolge des synergistischen Effekts der neu erzeugten aktiven Kantenplätze und der Nanoschichtmorphologie ist die HER-Aktivität an defektreichem  $\text{MoS}_2$  drastisch höher als an defektfreien Nanoschichten.<sup>[40]</sup> Mit Blick auf die verringerte Leitfähigkeit zwischen den Domänen aufgrund der zahlreichen Defektstellen führten Xie et al. Sauerstoffzentren in das  $\text{MoS}_2$ -Gitter ein, um eine kontrollierbare Unordnung herzustellen.<sup>[41]</sup> Theoretische Analysen zeigten, dass die ungeordnete Struktur zahlreiche ungesättigte Schwefelatome als aktive Zentren für die Was-

serstoffadsorption bietet und der Sauerstoff-Einbau die Bandlücke des  $\text{MoS}_2$  verkleinert, um dessen intrinsische Leitfähigkeit zu erhöhen.<sup>[41]</sup> Aufgrund dieser Effekte zeigten die Sauerstoff- $\text{MoS}_2$ -Nanoschichten eine bessere Aktivität als reine  $\text{MoS}_2$ -Proben.

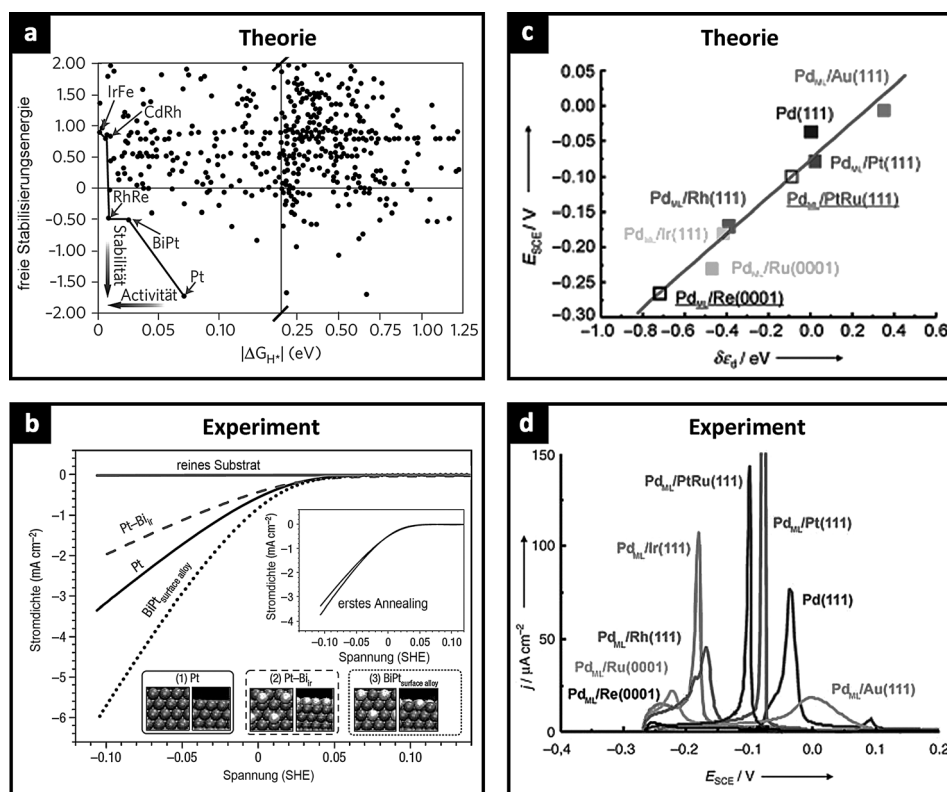
### 3.2. Korrelation zwischen elektronischer Struktur und Oberflächeneigenschaften

Wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert, gibt es eine enge Korrelation zwischen der elektronischen Struktur des Katalysators (z.B. dem d-Band-Zentrum oder der Valenzorbitalposition) und den (elektro)chemischen Oberflächeneigenschaften. Im Prinzip können die Bindungsenergie von Reaktanten an der Katalysatoroberfläche und damit der gesamte katalytische Prozess optimiert werden, indem man die elektronische Struktur der Elektrode gezielt abstimmt.<sup>[42]</sup> Die Dichtefunktionaltheorie hat sich als ein leistungsfähiges Werkzeug zur Beschreibung der elektronischen Struktur von Katalysatoren bewährt, und Modifizierungen des d-Band-Zentrums eines gegebenen Metalls können auf der Basis von Messungen der Oberflächenrumpfniveaushiftungen oder mittels Valenzbandphotoelektronenspektroskopie erfolgen.<sup>[43]</sup> Wir stellen drei typische Strategien für das Design von hoch effizienten HER-Elektrokatalysatoren vor, die auf eine Kombination von Theorie und Experimenten zurückgreifen, um

eine gezielte Einstellung elektronischer Strukturen vorzunehmen.

#### 3.2.1. Bimetallische Systeme

Die Abscheidung einer zweiten Metallsorte auf einem gegebenen Metall ist eine wirkungsvolle Methode zur Modifizierung der elektronischen/chemischen Eigenschaften des Oberflächenmaterials. Die Erzeugung einer bimetallichen Oberfläche führt zu zwei Effekten: 1) Bildung von Heteroatombindungen, woraus ein Ligandeneffekt resultiert, und 2) Änderungen der mittleren Metall-Metall-Bindungslängen, woraus ein geometrischer Spannungseffekt resultiert.<sup>[44]</sup> Individuelle Beiträge der Liganden- und Spannungseffekte zur Verschiebung des d-Band-Zentrums des Metalls wurden berechnet, und man fand eine Korrelation mit den optimierten  $\Delta G_{\text{H}^+}$ .<sup>[45]</sup> Zum Beispiel kann das d-Band einer Pt-Oberfläche durch Wechselwirkung mit 3d-Metallen unterhalb der Oberfläche verbreitert und abgesenkt werden, was zu niedrigeren dissoziativen Adsorptionsenergien von Wasserstoff auf diesen Oberflächen führt.<sup>[46]</sup> Die Wahl des zweiten Metalls kann durch einen computergestützten Screeningprozess erfolgen.<sup>[46]</sup> Basierend auf der Stabilität von Bimetallspezies identifizierten Greeley et al. ein interessantes Elementepaar (Bi und Pt) aus über 700 binären Oberflächenlegierungen (Abbildung 5a). Tatsächlich zeigte eine Oberflächenlegierung von Bi auf Pt, die durch Unterpotentialabscheidung und



**Abbildung 5.** a) Aus DFT-Rechnungen ermittelte Stabilität verschiedener Oberflächenlegierungen, aufgetragen als Funktion von  $\Delta G_{\text{H}^+}$ . b) HER-Polarisationskurven verschiedener Pt-basierter Elektrokatalysatoren. Abdruck nach Lit. [46]. Copyright 2009, NPG. c) Auftragung der Wasserstoffdesorptionspotentiale gegen die Verschiebung des d-Band-Zentrums. d) Positive voltammetrische Sweep-Kurven für  $\text{Pd}(111)$  und pseudomorphe  $\text{Pd}$ -Monoschichten ( $\text{Pd}_{\text{ML}}$ ) auf sieben verschiedenen einkristallinen Substraten 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Abdruck nach Lit. [51]. Copyright 2005, Wiley-VCH.



anschließendes Ausglühen synthetisiert wurde, eine höhere HER-Aktivität als reines Pt (Abbildung 5b),<sup>[46]</sup> obwohl reines Bi ein bekannt schlechter Elektrokatalysator für die HER ist. In Folgestudien erweiterten Bjorketun et al. die Auswahl an möglichen Legierungen auf unedle Metalle und identifizierten W-Cu-Legierungsnanopartikel als aussichtsreichen Kandidaten.<sup>[47]</sup> Wichtig ist, dass solche DFT-gestützten Strategien auch für andere elektrokatalytische Prozesse wie die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)<sup>[48]</sup> und die elektrochemische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Produktion<sup>[49]</sup> eingesetzt wurden. Zum Beispiel waren die experimentell gemessenen Aktivitäten von mit 3d-Metallen dekoriertem Pt höher als von reinem Pt.

Systematische Studien an pseudomorphen Pd-Monolagen auf Edelmetallsubstraten zeigten ebenfalls, dass die Stärke der Wasserstoffadsorption auf einer festen Oberfläche signifikant durch deren elektronische Eigenschaften beeinflusst werden kann. Abhängig von den Gitterparametern des Substrats wird die abgeschiedene Pd-Schicht entweder gestaucht oder ausgedehnt. Hammer und Nørskov erbrachten den theoretischen Nachweis, dass eine expandierte Monolage aufgrund von Bandverschmälerung und Energieerhaltung zu einer Erhöhung des d-Band-Zentrums führen kann.<sup>[50]</sup> Um diese Vorhersage zu prüfen, stellten Kibler et al.<sup>[51]</sup> und Greeley et al.<sup>[43a]</sup> unabhängig voneinander pseudomorphe Pd-Monolagen auf einer breiten Auswahl von einkristallinen Edelmetallen mit unterschiedlichen geometrischen Eigenschaften her (hexagonal dicht gepackt oder kubisch flächenzentriert, z.B. Au(111), Re(0001), Ru(0001), Rh(111), Ir(111), Pt/Ru (111) und Pt(111)). Ein Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften dieser bimetalischen Systeme ergab, dass eine enge Korrelation zwischen der effektiven  $\text{H}^*$ -Bindungsstärke auf der Pd-Schicht und der berechneten Verschiebung des d-Band-Zentrums, die durch laterale Spannung oder Ligandeneffekte induziert wird, existiert: Je höher die Energie der d-Zustände, umso stärker die  $\text{H}^*$ -Bindung zur Oberfläche (Abbildungen 5c,d). Diese Befunde sind in sehr gutem Einklang mit der in Abschnitt 2.2.2 diskutierten Theorie der d-Band-Zentren. Maark und Peterson<sup>[52]</sup> zogen den Schluss, dass die geometrische Spannung einen systematischen Beitrag zur Veränderung der Bindungsenergie liefert, während der Ligandeneffekt den Spannungseffekt entweder intensivieren oder schwächen kann. Bei einigen Systemen (z.B. Pd/Ir) ist der Ligandeneffekt stärker ausgeprägt, bei anderen (z.B. Pd/Au) ist der Spannungseffekt signifikanter.

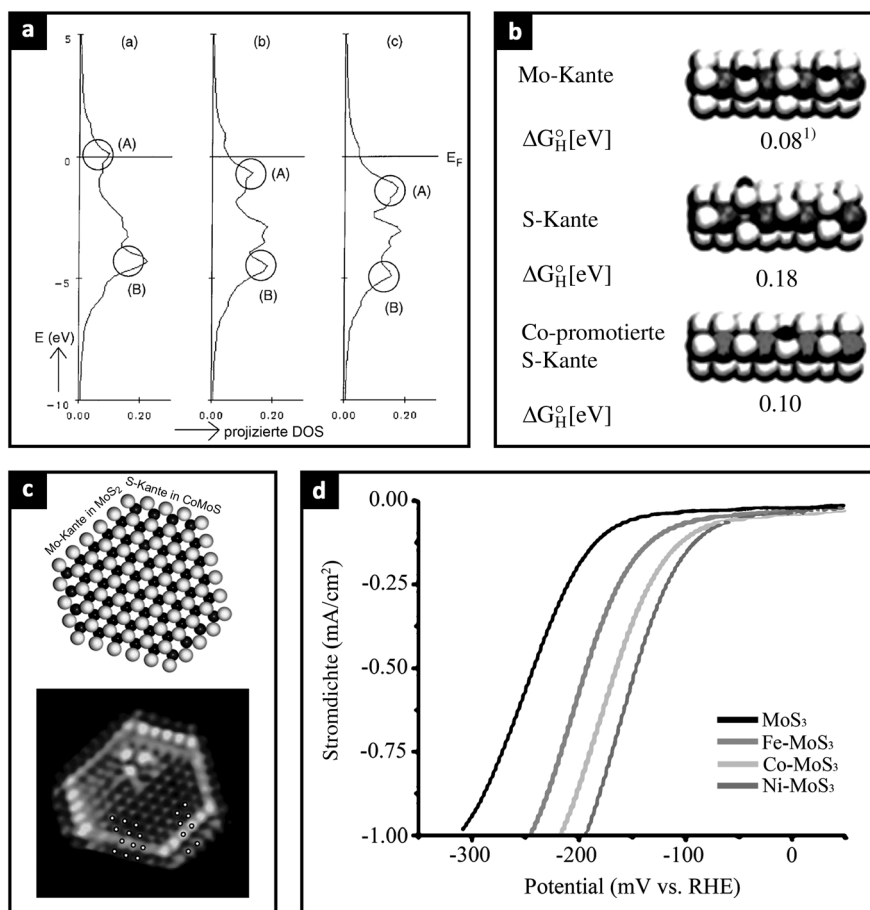
### 3.2.2. Dotierte $\text{MoS}_2$ -Kanten

Eine Modifizierung der elektronischen Struktur kann auch erzielt werden, indem man ein anderes Element in eine Metallverbindung dotiert. Das eindrucksvollste Beispiel ist die Dotierung von  $\text{MoS}_2$  mit Co oder Ni für die katalytische Hydrosulfurierung.<sup>[53]</sup> Untersuchungen des promotierenden Effekts durch Analyse der projizierten Zustandsdichte ergaben, dass Co oder Ni die Bindung des Schwefels an die S-Kanten schwächen können, da sie die Besetzung des antibindenden Zustands erhöhen (Abbildung 6a).<sup>[54]</sup> Als Folge davon werden koordinativ ungesättigte Metallatome erzeugt, die mit Adsorbaten wechselwirken können. Man kann er-

warten, dass die HER an  $\text{MoS}_2$  hauptsächlich an den Mo-Kanten (niedrigere  $\Delta G_{\text{H}^*}$  von 0.08 eV) und weniger an den S-Kanten ( $\Delta G_{\text{H}^*} = 0.18$  eV) stattfindet,<sup>[55]</sup> wie in Abschnitt 3.1 beschrieben wurde. Der Einbau von Co in die S-Kanten kann nun aber den  $\Delta G_{\text{H}^*}$  auf 0.1 eV senken, während der Wert an den Mo-Kanten unbeeinflusst bleibt. Infolgedessen steigt die Zahl der Zentren mit hoher Aktivität für die Wasserstoffadsorption (Abbildung 6b).<sup>[55]</sup> Das STM-Bild der Co-dotierten  $\text{MoS}_2$ -Nanopartikel (Co-Mo-S) zeigt, dass der Einbau des Co die Morphologie des ursprünglich dreieckigen  $\text{MoS}_2$  zu einer abgeschnittenen hexagonalen Ebene mit exponierten Mo- und S-Co-Plätzen ändern kann, entsprechend einer Zunahme an aktiver Kantenlänge (Abbildung 6c).<sup>[56]</sup> Basierend auf diesem Befund erzeugten Merki et al.  $\text{MoS}_3$ -Filme, die durch elektrochemische Abscheidung mit Fe, Co oder Ni dotiert wurden.<sup>[57]</sup> Der promotierende Effekt der Fe-, Co- und Ni-Ionen auf die HER-Aktivität zeigt sich klar bei einem Vergleich der  $j_0$ - und der Ladungstransferwiderstandswerte mit den Werten von reinem  $\text{MoS}_3$ . Wie durch DFT-Rechnungen vorhergesagt, scheinen diese Ionen die intrinsische Aktivität des  $\text{MoS}_3$ -Films zu steigern, indem sie mit ungesättigten S-Atomen wechselwirken (bestätigt durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS). Die elektrochemischen Experimente belegen außerdem, dass die unterschiedlichen promotierenden Wirkungen bei Fe-, Co- und Ni- $\text{MoS}_3$  (Co hatte den stärksten Effekt) nicht vom Mo-Gehalt, sondern von der Art der mit den S-Atomen wechselwirkenden Metallionen abhängen.<sup>[57]</sup>

### 3.2.3. Ursprung der synergistischen Katalyse an kohlenstoffbasierten Elektrokatalysatoren

Niederdimensionale Kohlenstoffmaterialien (z.B. Graphen) zeigen vielversprechende Eigenschaften als metallfreie Katalysatoren, mit großen Zukunftsaussichten für verschiedene Elektrolyseanwendungen.<sup>[58]</sup> Ihr niedriger Preis, ihre vielfältigen Strukturen und ihre einstellbare chemische Zusammensetzung machen Kohlenstoffe zu echten Alternativen zu (Edel)metallen. Die Dotierung von Graphen mit Heteroatomen wie Stickstoff (N), Bor (B), Phosphor (P), Fluor (F) oder Schwefel (S) ist eine wirksame Methode, um die elektronische Struktur und (elektro)chemischen Eigenschaften des Graphens gezielt einzustellen.<sup>[24,59]</sup> Insbesondere könnte die Dotierung mit zwei Elementen, die andere Elektronegativitäten wie Kohlenstoff haben, z.B.  $\text{B/N}$ ,<sup>[60]</sup>  $\text{S/N}$ <sup>[61]</sup> und  $\text{P/N}$ ,<sup>[7b]</sup> zu einzigartigen Elektronendonoreigenschaften des Kohlenstoffs durch den sogenannten synergistischen Koppelungseffekt zwischen zwei Heteroatomen führen. Sowohl experimentellen Tests als auch theoretische Analysen bestätigten, dass ein solcher Effekt die elektrokatalytischen Aktivitäten von Graphenmaterialien in der ORR und HER stark erhöhen könnte.<sup>[7b,60,61]</sup> Für das Beispiel von N,P-dotiertem Graphen (N,P-G)<sup>[7b]</sup> zeigten DFT-Rechnungen, dass die N- und P-Heteroatome das benachbarte C-Atom in der Graphenmatrix gemeinsam aktivieren, indem sie dessen Valenzorbitalniveaus beeinflussen und  $\Delta G_{\text{H}^*}$  absenken (Abbildung 7b). Tatsächlich bewiesen anschließende Experimente, dass der synthetisierte N,P-G-Katalysator ein sehr viel niedrigeres Überpotential und höhere  $j_0$ -Werte in der HER auf-

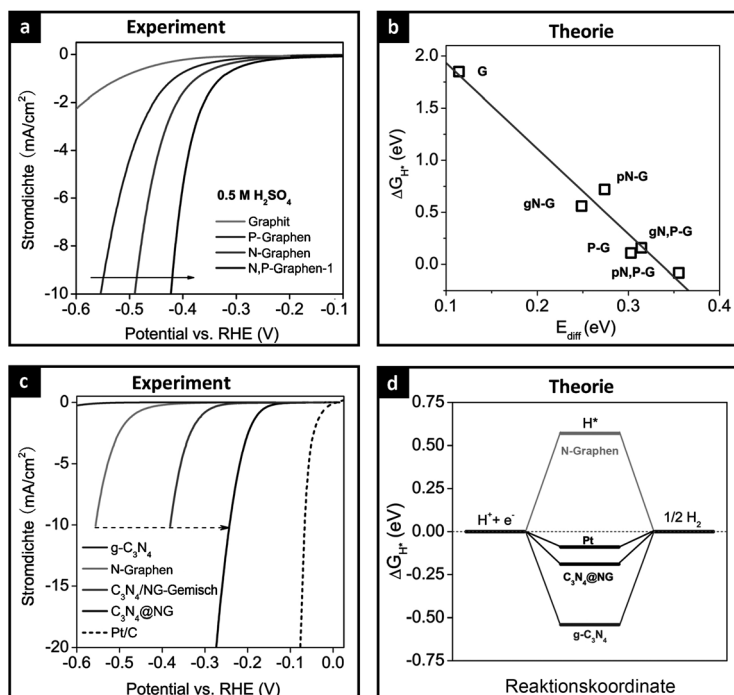


**Abbildung 6.** a) Projizierte DOS für die Wechselwirkung zwischen den 3p-Zuständen von Schwefel und den metallischen d-Zuständen in Fe-Mo-S, Co-Mo-S und Ni-Mo-S (von links nach rechts). (A) und (B) bezeichnen antibindende bzw. bindende Orbitale. Abdruck nach Lit. [54]. Copyright 1999, Elsevier. b)  $\Delta G_H^*$ -Werte der Mo-Kante und der S-Kante in MoS<sub>2</sub> sowie der S-Co-Kante in Co-Mo-S. Abdruck nach Lit. [55]. Copyright 2009, RSC. c) Berechnetes Molekülmodell (oben) und atomar aufgelöstes STM-Bild (unten) eines Co-Mo-S-Nanoclusters. Abdruck nach Ref. [56]. Copyright 2007, Elsevier. d) HER-Polarisationskurven von nichtdotierten und Fe-, Co- und Ni-dotierten MoS<sub>3</sub>-Materialien in neutraler Lösung. Abdruck nach Lit. [57]. Copyright 2012, RSC.

weist als alle untersuchten reinen und einfach dotierten Graphenproben (Abbildung 7a).<sup>[7b]</sup> Darüber hinaus ist ein klarer linearer Zusammenhang zwischen den theoretischen  $\Delta G_H^*$  und den gemessenen  $j_0$  ersichtlich (nicht gezeigt), was die gute Vorhersagequalität des DFT-Modells für nichtmetallische Systeme bestätigt.

Der synergistische Effekt tritt auch bei Systemen aus Nanokohlenstoffträgern (Graphen oder Kohlenstoffnanoröhren) und darauf abgeschiedenen Metalloxiden oder -hydroxiden auf, da es hier zu einer starken Kopplung zwischen beiden Komponenten kommt.<sup>[62]</sup> Systeme aus katalytisch aktiven Nanopartikeln und leitfähigen Nanokohlenstoffen zeigten eine erhöhte elektrokatalytische Aktivität in der ORR,<sup>[63]</sup> der HER<sup>[22,36a]</sup> und der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER).<sup>[64]</sup> Durch die Kombination von theoretischen (z.B. Elektronenstrukturechnungen und Modellierung von  $\Delta G_H^*$ ) und spektroskopischen Methoden (z.B. XANES; X-ray absorption near-edge structure) lassen sich genauere Einblicke in den Ursprung dieses synergistischen Effekts gewinnen. Im Fall von stickstoffdotierten Kohlenstoffnanoröhren mit verkapselten Eisen-Nanopartikeln (Fe@NCNTs)

liefern DFT-Rechnungen eine rigorose theoretische Erklärung, wie das Metall und die dotierten N-Atome zur synergistischen Optimierung von  $\Delta G_H^*$  genutzt werden können, um die effektive HER-Aktivität zu erhöhen.<sup>[22]</sup> In diesem speziellen System ist das Zentrum des C-H-Bandes (die Summe von  $C_{2p}$  und  $H_{1s}$ ) in einem niedrigeren Energieregime lokalisiert als bei reinen CNTs, was auf eine stärkere Bindung des Wasserstoffs an den Kohlenstoff hinweist. Die Elektronenstrukturanalyse ergab, dass diese Stabilisierung von H\*-Spezies auf den Ladungstransfer von Fe-Clustern und N-Atomen zu benachbarten Kohlenstoffatomen zurückzuführen ist, was eindeutig einen synergistischen Effekt von Fe und N auf den Kohlenstoff darstellt.<sup>[22]</sup> Graphitisches Kohlenstoffnitrid (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) ist ein Halbleiter und inertelektrokatalysator;<sup>[65]</sup> koppelt man jedoch g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> chemisch mit stickstoffdotierten Graphenschichten (N-Graphen, NG), so zeigt das Hybrid (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@NG) eine HER-Aktivität, die mit derjenigen üblicher metallischer Materialien vergleichbar ist.<sup>[7a]</sup> Ein quantitativer Indikator dieses Kopplungseffekts ist der gemessene  $j_0$ -Wert des C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@NG-Hybrids, der sowohl höher war als der Wert eines physikalischen Gemischs von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



**Abbildung 7.** a) HER-Polarisationskurven von P- und/oder N-dotierten Graphen-Elektrokatalysatoren und b) berechnete Beziehung zwischen  $\Delta G_{H^*}$  und den elektronischen Strukturen verschiedener Modelle. Abdruck nach Lit. [7b]. Copyright 2014, ACS. c) HER-Polarisationskurven und d) Freie-Energie-Diagramm von nichtmetallischen Elektrokatalysatoren und Pt. Abdruck nach Lit. [7a]. Copyright 2014, NPC.

und N-Graphen als auch der aufsummierten Werte von reinem g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und reinem N-Graphen (Abbildung 7c).<sup>[7a]</sup> Aus theoretischer Sicht unterscheiden sich die Vorzeichen der  $\Delta G_{H^*}$ -Werte der g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- und N-Graphen-Oberflächen, was bedeutet, dass die Wasserstoffadsorption entweder zu stark (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) oder zu schwach (N-Graphen) ist.<sup>[7a]</sup> Die chemische Kopplung von g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und N-Graphen zu einem einheitlichen Hybrid führt zu einer Förderung des Adsorptions-Desorptions-Verhaltens ( $|\Delta G_{H^*}| \rightarrow 0$ ) und einer Beschleunigung der insgesamten HER-Kinetik (Abbildung 7d).<sup>[7a]</sup> Die atomaren Details des HER-Mechanismus auf der Oberfläche von C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@NG geben klaren Aufschluss über den Ursprung der überraschend hohen elektrokatalytischen Aktivität dieses Systems.

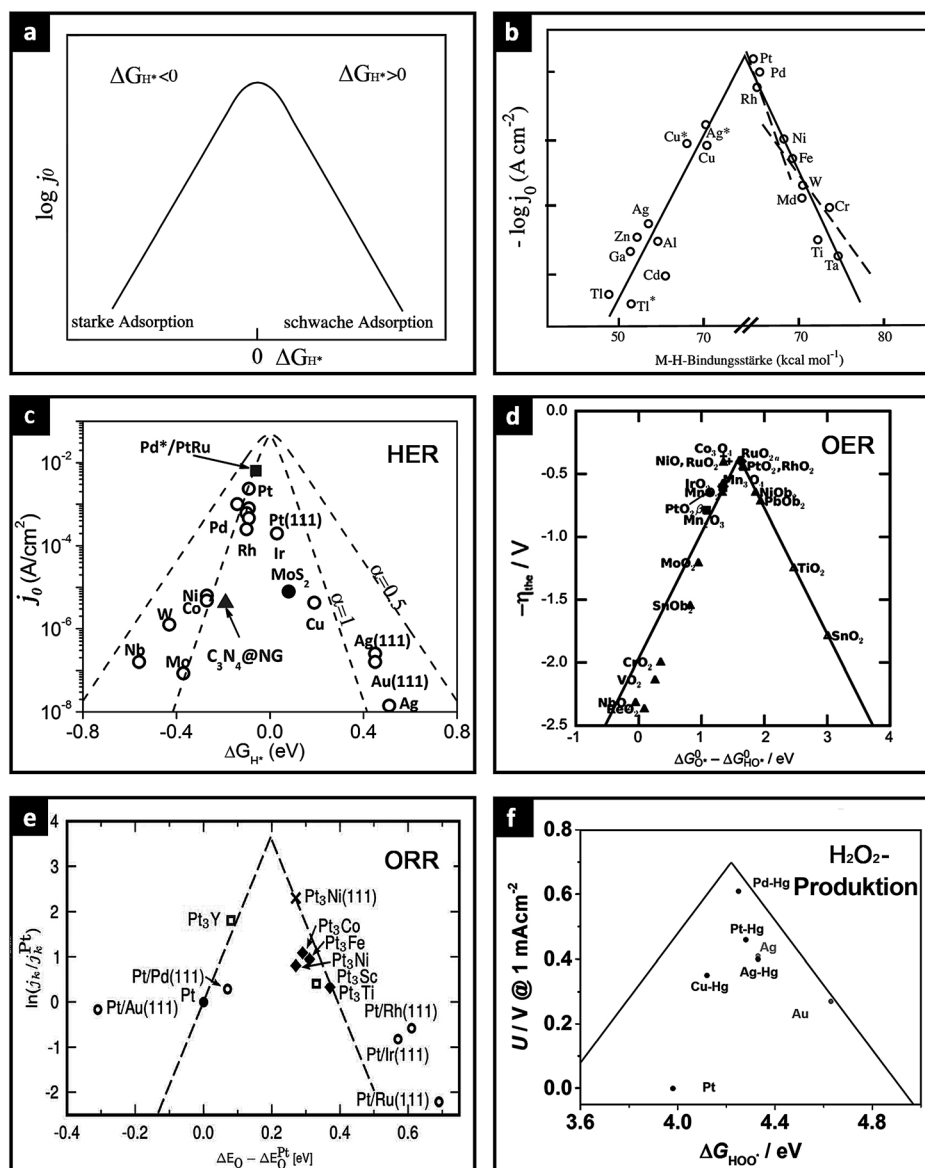
### 3.3. Trends in der Austauschstromdichte

#### 3.3.1. Grundlagen der Vulkankurven

Der Ursprung der Vulkankurven in der heterogenen Katalyse wurde erstmals qualitativ von Sabatier beschrieben. Das Prinzip von Sabatier besagt, dass die chemische Wechselwirkung/Bindung zwischen Reaktanten und Katalysator „genau richtig“ sein muss: Ist die Wechselwirkung zu schwach, hemmt die langsame Bildung der Reaktionszwischenstufe die Reaktion; ist die Wechselwirkung zu stark, wird die Oberfläche des Katalysators blockiert.<sup>[2b,11]</sup> Bezüglich der elektrokatalytischen HER schlug Parsons vor, die Austauschstromdichte  $j_0$  mit dem thermodynamisch abgeleiteten  $\Delta G_{H^*}$  in Form einer Vulkankurve in Beziehung zu setzen (Abbildung 8a).<sup>[66]</sup> Eine Vulkankurve wird beobachtet,

weil  $j_0$  über den Term  $(\theta_H)^\alpha(1-\theta_H)^{1-\alpha}$  als eine Funktion von  $\Delta G_{H^*}$  ausgedrückt werden kann [siehe Gl. (4)];<sup>[4]</sup> hierin bezeichnet  $\alpha$  die relative Steigung der Energiekurven der Anfangs- und Endzustände an ihrem Überschneidungspunkt. Die Spitze der Vulkankurve wird erreicht, wenn  $\theta_H = 1 - \theta_H = 0.5$  ( $\alpha = 1 - \alpha = 0.5$ ) ist, was  $\Delta G_{H^*} = 0$  entspricht. Die beiden linearen Zweige der Vulkankurve sind bezüglich  $\Delta G_{H^*} = 0$  symmetrisch: für  $\Delta G_{H^*} > 0$  (relativ schwache H\*-Adsorption) steigt  $j_0$  exponentiell mit steigendem  $\Delta G_{H^*}$ ; für  $\Delta G_{H^*} < 0$  (relativ starke H\*-Adsorption) sinkt  $j_0$  exponentiell mit sinkendem  $\Delta G_{H^*}$  (Abbildung 8a).<sup>[66]</sup>

In Anlehnung an Parsons' Arbeiten präsentierte Trasatti eine andere Form von Vulkankurve, die eine breite Auswahl von  $j_0$ -Werten polykristalliner Metalloberflächen mit den gemessenen Wasserstoffadsorptionswärmen (welche der Stärke der M-H-Bindung entsprechen) korreliert (Abbildung 8b).<sup>[67a]</sup> Metalle, die Wasserstoff schwach adsorbieren (wie Ag, Zn und Al), und solche, die Wasserstoff stark adsorbieren (wie Mo, Ta und W), zeigen beide niedrige  $j_0$ -Werte. Nur Metalle, die eine mäßige Wasserstoffadsorption aufweisen (wie Pt, Pd und Rh), führen zu hohen  $j_0$ -Werten. Trasatti,<sup>[67a]</sup> Conway und Bockris<sup>[67b]</sup> und Kita<sup>[67c]</sup> wiesen ferner darauf hin, dass es für alle diese Metalloberflächen eine einfache phänomenologische lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus von  $j_0$  und der Arbeitsfunktion ( $\Phi$ ) gibt. Da  $\Phi$  einfach von der Fermi-Energie des Metalls abhängt, sollte es eine inhärente Korrelation zwischen den elektronischen Eigenschaften von Metallen und ihrer effektiven Aktivität geben (wie in Abschnitt 2.2.2 bestimmt). Mit den heutigen Rechenleistungen ist es leicht möglich, genaue elektronische Strukturen von Katalysatoren durch DFT-Rechnungen zu



**Abbildung 8.** a) Beziehung zwischen  $j_0$  und  $\Delta G_{H^*}$  unter Annahme eines Langmuir-Adsorptionsmodells. b) Elektrochemisch gemessene  $j_0$ -Werte an Metalloberflächen als Funktion der Stärke der Metall-Wasserstoff-Bindung, abgeleitet aus der Hydridbildungswärme. Abdruck nach Lit. [2b]; Daten wurden aus Lit. [67a] übernommen. Copyright 2011, Wiley. c) Beziehung zwischen  $j_0$  und  $\Delta G_{H^*}$  für die HER an verschiedenen Metallen, Legierungen und nichtmetallischen Materialien. Die Daten wurden aus Lit. [7a, 12, 28, 43a] zusammengestellt. d) OER-Aktivität von Rutil und Anatase als Funktion der freien Energie der  $HO^*$ -Oxidation ( $\Delta G_{O^*} - \Delta G_{HO^*}$ ). Abdruck nach Lit. [69]. Copyright 2011, Wiley-VCH. e) Kinetische Stromdichten ( $j_k$ ) der ORR für verschiedene Legierungen mit Pt-„Häuten“, aufgetragen als Funktion der Sauerstoffadsorptionsenergie ( $\Delta E_{O_2}$ ). Die Daten sind auf Pt als Referenz bezogen. Abdruck nach Lit. [48c]. Copyright 2009, NPG. f) Erforderliches Potential, um 1 mAcm<sup>-2</sup> kinetische Stromdichte in der  $H_2O_2$ -Bildung an polykristallinen Katalysatoren zu erreichen, aufgetragen als Funktion der berechneten  $HOO^*$ -Bindungsenergie ( $\Delta G_{HOO^*}$ ). Abdruck nach Lit. [49a]. Copyright 2014, ACS.

ermitteln. Wie Nørskov et al. demonstriert haben, spielen DFT-Rechnungen eine immer wichtigere Rolle bei der Berechnung von  $\Delta G_{H^*}$ -Werten zur Konstruktion der Vulkanurven verschiedener Systeme.<sup>[12]</sup> DFT-Rechnungen wurden auf eine breite Auswahl von Oberflächen, einschließlich Metallen,<sup>[12]</sup> Legierungen,<sup>[43a,46]</sup> Metallcarbiden,<sup>[68]</sup> Sulfiden<sup>[39]</sup> und sogar nichtmetallischen Oberflächen<sup>[7a]</sup> angewendet, die durch klassische Wärmeadsorptionsdaten nicht charakterisiert waren. Alle berechneten  $\Delta G_{H^*}$ -Werte ergaben in der Auftragung gegen die gemessenen  $j_0$ -Werte Vulkanurven,

wie in Abbildung 8c gezeigt. Erwartungsgemäß befinden sich die Metalle der Pt-Familie an der Spitze des Vulkans, mit kleinen Absolutwerten von  $\Delta G_{H^*}$  und großen  $j_0$ . Allerdings zeigen auch einige neu entwickelte, kosteneffektive nanostrukturierte Katalysatoren wie  $MoS_2$  und  $C_3N_4@NG$  vergleichbare oder teilweise bessere HER-Aktivitäten als klassische Metalle, wie es experimentelle und theoretische Studien aufgezeigt hatten.



### 3.3.2. Optimierung der Austauschstromdichte

In Anbetracht der Tatsache, dass das theoretische Maximum von  $j_0$  mit der Spitze der Vulkankurve bei  $\Delta G_{H^*} = 0$  zusammenfällt, ist das Erreichen dieses Punkts das letztendliche Ziel bei der Entwicklung von aktiven Katalysatoren. Einzelheiten der HER konnten in jüngsten Arbeiten auf atomarer Ebene aufgeklärt und für den gezielten Entwurf neuer Elektrokatalysatoren mit sorgfältig kontrollierten Architekturen und optimierten elektronischen Eigenschaften genutzt werden. Beispiele sind eine pseudomorphe Pd-Monoschicht auf einem einkristallinen PtRu-Substrat<sup>[43a]</sup> und BiPt-Oberflächenlegierungen,<sup>[46]</sup> die bessere HER-Aktivitäten als reine Pt-Katalysatoren zeigen. Neben der HER können auch verschiedene andere elektrochemische Prozesse mithilfe von analogen Vulkankurven analysiert werden, z. B. die OER (freie Energie der HO\*-Oxidation,  $\Delta G_{O^*} - \Delta G_{HO^*}$ , siehe Abbildung 8d),<sup>[69]</sup> die ORR (Bindungsenergie des O\*-Intermediats,  $E_{O^*}$ , siehe Abbildung 8e),<sup>[24, 48c, 70]</sup> die CO<sub>2</sub>-Reduktion (hier hängt der Deskriptor vom Reaktionsmechanismus ab)<sup>[71]</sup> und die elektrochemische H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Produktion (HOO\*-Adsorptionsenergie,  $\Delta G_{HOO^*}$ , siehe Abbildung 8f).<sup>[49]</sup> Alle genutzten Deskriptoren zeigten gute Korrelationen mit experimentellen Aktivitätsdaten. Wichtiger noch ist, dass diese fundamentalen Deskriptoren ein leistungsfähiges Werkzeug für die Vorhersage elektrokatalytischer Aktivitätstrends bieten und damit den gezielten Entwurf und die Synthese von hochentwickelten Elektrokatalysatoren für zahlreiche energierelevante Prozesse ermöglichen.<sup>[24, 49b]</sup>

## 4. Ausblick und Herausforderungen

Obwohl die kombinierte Verwendung von Computer- und experimentellen Methoden zu großen Fortschritten in der Entwicklung effizienter HER-Elektrokatalysatoren geführt hat, gilt es noch einige Herausforderungen zu bewältigen: 1) Die DFT-Methodik ist noch nicht ausgereift genug, um relativ komplexe Systeme unter realen HER-Bedingungen zu beschreiben. Zum Beispiel basiert im wichtigen Fall der DFT-berechneten Vulkankurven der berechnete  $\Delta G_{H^*}$  auf H<sub>UPD</sub>, während  $j_0$  sich auf schwach adsorbiertes H<sub>OPD</sub> beziehen kann.<sup>[10]</sup> Dies zeigt sich in der Nichtübereinstimmung zwischen der gemessenen M-H-Bindungsstärke und  $\Delta G_{H^*}$  auf Co- und Ni-Oberflächen.<sup>[72]</sup> 2) Die Korrelation zwischen  $j_0$  und  $\Delta G_{H^*}$  ist zwar sehr hilfreich, aber das Modell ist übermäßig vereinfacht und vernachlässigt einige wichtige Effekte, wie etwa die Doppelschicht und Solvatationseffekte.<sup>[72]</sup> Nørskov et al. berechneten den elektrischen Feldeffekt für die OH\*-Adsorption an einer Pt-Oberfläche auf 0.015 eV unter einer Vorspannung von 1 V,<sup>[70]</sup> aber innerhalb des HER-Schemas wurde ein solcher Effekt bisher nicht analysiert. Obwohl die Berechnung von  $\Delta G_{H^*}$  im Vakuum ausreichen könnte, wäre eine vollständige Berücksichtigung aller experimentellen Parameter in einem einzigen Rechengeschema wissenschaftlich interessant. 3) Die DFT-Theorie ist nur für die Modellierung von Einkristalloberflächen präzise. Die vielversprechendsten metallischen Nanopartikel besitzen je-

doch unterschiedliche Sorten von Oberflächen, deren Anteile mit Partikelgröße und -form variieren.<sup>[73]</sup> Klar ist, dass die Deskriptoren der HER-Aktivität, wie z. B.  $\Delta G_{H^*}$ , auf unterschiedlichen Flächen völlig verschieden sind, und gleiches gilt für die H<sub>OPD</sub>/H<sub>UPD</sub>-Bedeckung.<sup>[8, 21]</sup> Die Formulierung von polykristallinen Oberflächenmodellen ist eine wichtige, aber auch schwierige Aufgabe in Anbetracht mangelnder experimenteller Daten und der großen Elementarzellen, für die Berechnungen angestellt werden müssen.

Nichtmetallische kohlenstoffbasierte Elektrokatalysatoren haben vielversprechende Eigenschaften als effiziente HER-Katalysatoren der nächsten Generation. Mittels DFT-Methoden lassen sich solche Materialien gut beschreiben, was den Weg zu einer gezielten Entwicklung von HER-Katalysatoren geebnet hat. Eine Kombination von theoretischen Studien und experimentellen Daten liefert klare und gesicherte Hinweise, dass auch metallfreie Materialien ein großes Potential als hoch effiziente Elektrokatalysatoren besitzen und damit das Spektrum an verfügbaren Materialien für die HER und andere energierelevante Reaktionen signifikant erweitern.

*Wir danken dem Australian Research Council (ARC) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Discovery Project (DP140104062 und DP130104459).*

Eingegangen am 9. Juli 2014

Online veröffentlicht am 10. November 2014

- [1] a) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15729–15735; b) R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K. Kimijima, N. Iwashita, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3904–3951.
- [2] a) M. W. Breiter in *Handbook of Fuel Cells* (Hrsg.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, H. Yokokawa), Wiley, New York, **2010**; b) R. Parsons in *Catalysis in Electrochemistry* (Hrsg.: E. Santos, W. Schmickler), Wiley, New York, **2011**, Kap. 1, S. 1–15.
- [3] a) L. A. Kibler, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 985–991; b) J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46; c) N. M. Marković in *Handbook of Fuel Cells* (Hrsg.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, H. Yokokawa), Wiley, New York, **2010**; d) J. Greeley, N. M. Marković, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9246–9256.
- [4] B. E. Conway, B. V. Tilak, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3571–3594.
- [5] a) M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6446–6473; b) J. R. McKone, S. C. Marinescu, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 865–878.
- [6] a) C. G. Morales-Guio, L. Stern, X. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6555–6569; b) J. Yang, H. S. Shin, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 5979–5985; c) Y. Yan, B. Xia, Z. Xu, X. Wang, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1693–1705.
- [7] a) Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, L. H. Li, Y. Han, Y. Chen, A. Du, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3783; b) Y. Zheng, Y. Jiao, L. H. Li, T. Xing, Y. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5290–5296.
- [8] N. M. Marković, P. N. Ross, Jr., *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 117–229.

- [9] H. Wolfeschmidt, O. Paschos, U. Stimming, *Fuel Cell Science* (Hrsg.: A. Wieckowski, J. Nørskov), Wiley, New York, **2010**, Kap. 1, S. 1–70.
- [10] A. Lasia in *Handbook of Fuel Cells* (Hrsg.: W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm, H. Yokokawa), Wiley, New York, **2010**.
- [11] P. Sabatier, La catalyse en chimie organique, **1920**.
- [12] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J23–J26.
- [13] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **2000**.
- [14] D. S. Sholl, J. A. Steckel, *Density Functional Theory*, Wiley, New York, **2009**, S. 113–130.
- [15] A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, B. Hammer, T. Bligaard, C. H. Christensen, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2005**, *100*, 111–114.
- [16] a) E. Santos, W. Schmickler, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 2282–2285; b) E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino, W. Schmickler, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 235436.
- [17] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–240.
- [18] D. S. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. Wang, J. Paraknowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 169–180.
- [19] Z. Ao, S. Li, *Graphene Simulation* (Hrsg.: J. Gong), InTech, **2011**, S. 53–74.
- [20] a) I. Pasti, S. Mentus, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6225–6233; b) C. Zhang, X. Chen, H. Lin, *J. Phys. Condens. Matter* **2012**, *24*, 035701.
- [21] a) E. Skúlason, V. Tripkovic, M. E. Björketun, S. d. Gudmundsdóttir, G. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, H. Jónsson, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18182–18197; b) J. Rossmeisl, E. Skúlason, M. E. Björketun, V. Tripkovic, J. K. Nørskov, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *466*, 68–71.
- [22] J. Deng, P. Ren, D. Deng, L. Yu, F. Yang, X. Bao, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1919–1923.
- [23] E. Skúlason, G. S. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Greeley, H. Jónsson, J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3241–3250.
- [24] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4394–4403.
- [25] a) N. M. Marković, S. T. Sarraf, H. A. Gasteriger, P. N. Ross, Jr., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 3719–3725; b) N. M. Marković, B. N. Grgur, P. N. Ross, Jr., *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5405–5413; c) J. Barber, S. Morin, B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *446*, 125–138; d) J. Barber, B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 80–89; e) F. Yang, Q. Zhang, Y. Liu, S. Chen, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 19311–19319.
- [26] H. Tributsch, J. C. Bennett, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *81*, 97–111.
- [27] B. Hinnemann, P. G. Moses, J. Bonde, K. P. Jørgensen, J. H. Nielsen, S. Hørch, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5308–5309.
- [28] T. F. Jaramillo, K. P. Jørgensen, J. Bonde, J. H. Nielsen, S. Hørch, I. Chorkendorff, *Science* **2007**, *317*, 100–102.
- [29] J. Kibsgaard, Z. Chen, B. N. Reinecke, T. F. Jaramillo, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 963–969.
- [30] Z. Chen, D. Cummins, B. N. Reinecke, E. Clark, M. K. Sunkara, T. F. Jaramillo, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4168–4175.
- [31] a) Z. Lu, H. Zhang, W. Zhu, X. Yu, Y. Kuang, Z. Chang, X. Lei, X. Sun, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7516–7518; b) X. Ge, L. Chen, L. Zhang, Y. Wen, A. Hirata, M. Chen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3100–3104.
- [32] X. Zheng, J. Xu, K. Yan, H. Wang, Z. Wang, S. Yang, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2344–2353.
- [33] a) H. Vrubel, D. Merki, X. Hu, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6136–6144; b) H. Wang, Z. Lu, D. Kong, J. Sun, T. M. Hymel, Y. Cui, *ACS Nano* **2014**, *8*, 4940–4947.
- [34] M. A. Lukowski, A. S. Daniel, F. Meng, A. Forticaux, L. Li, S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10274–10277.
- [35] D. Voiry, H. Yamaguchi, J. Li, R. Silva, D. C. B. Alves, T. Fujita, M. Chen, T. Asefa, V. B. Shenoy, G. Eda, M. Chhowalla, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 850–855.
- [36] a) Y. Li, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, G. Hong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7296–7299; b) A. J. Smith, Y. H. Chang, K. Raidongia, T. Y. Chen, L. J. Li, J. Huang, *Adv. Energy Mater.* **2014**, DOI: 10.1002/aenm.201400398.
- [37] D. J. Li, U. N. Maiti, J. Lim, D. S. Choi, W. J. Lee, Y. Oh, G. Y. Lee, S. O. Kim, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1228–1233.
- [38] D. H. Youn, S. Han, J. Y. Kim, J. Y. Kim, H. Park, S. H. Choi, J. S. Lee, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5164–5173.
- [39] C. Tsai, F. Abild-Pedersen, J. K. Nørskov, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1381–1387.
- [40] J. Xie, H. Zhang, S. Li, R. Wang, X. Sun, M. Zhou, J. Zhou, X. W. Lou, Y. Xie, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5807–5813.
- [41] J. Xie, J. Zhang, S. Li, F. Grote, X. Zhang, H. Zhang, R. Wang, Y. Lei, B. Pan, Y. Xie, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17881–17888.
- [42] a) B. Hammer, J. K. Nørskov, *Advances in Catalysis*, Vol. 45 (Hrsg.: H. K. Bruce, C. Gates), Academic Press, **2000**, S. 71–129; b) J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, T. Bligaard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 937–943; c) J. K. Nørskov, T. Bligaard, B. Hvolbaek, F. Abild-Pedersen, I. Chorkendorff, C. H. Christensen, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2163–2171.
- [43] a) J. Greeley, J. K. Nørskov, L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, D. M. Kolb, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1032–1035; b) T. Hofmann, T. H. Yu, M. Folse, L. Weinhardt, M. Bär, Y. Zhang, B. V. Merinov, D. J. Myers, W. A. Goddard, C. Heske, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24016–24026; c) B. S. Mun, C. Lee, V. Stamenkovic, N. M. Marković, P. N. Ross, *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 115420; d) A. Baraldi, S. Lizzit, G. Comelli, M. Kiskinova, R. Rosei, K. Honkala, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 046101.
- [44] a) J. Rodriguez, *Surf. Sci. Rep.* **1996**, *24*, 223–287; b) J. G. Chen, C. A. Menning, M. B. Zellner, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 201–254.
- [45] J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 156801.
- [46] J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 909–913.
- [47] M. E. Björketun, A. S. Bondarenko, B. L. Abrams, I. Chorkendorff, J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10536–10541.
- [48] 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) V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Marković, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 241–247; c) 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.
- [49] a) A. Verdager-Casadevall, D. Deiana, M. Karamad, S. Siahrostami, P. Malacrida, T. W. Hansen, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, I. E. L. Stephens, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1603–1608; b) S. Siahrostami, A. Verdager-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrida, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E. A. Paoli, R. Frydendal, T. W. Hansen, I. Chorkendorff, I. E. L. Stephens, J. Rossmeisl, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 1137–1143.
- [50] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1995**, *343*, 211–220.
- [51] L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer, D. M. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2080–2084; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2116–2120.
- [52] T. A. Maark, A. A. Peterson, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4275–4281.
- [53] a) F. Besenbacher, M. Brorson, B. S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, P. G. Moses, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today* **2008**, *130*, 86–96; b) J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2001**, *197*, 1–5.

- [54] L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* **1999**, *187*, 109–122.
- [55] J. Bonde, P. G. Moses, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 219–231.
- [56] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* **2007**, *249*, 220–233.
- [57] D. Merki, H. Vrubel, L. Rovelli, S. Fierro, X. Hu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2515–2525.
- [58] a) Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1113–1132; b) L. Dai, D. W. Chang, J.-B. Baek, W. Lu, *Small* **2012**, *8*, 1130–1166; c) D. Chen, L. Tang, J. Li, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 3157–3180; d) H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 781–794.
- [59] a) Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, Y. Jin, S. Z. Qiao, *Small* **2012**, *8*, 3550–3566; b) J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2839–2855; c) D. W. Wang, D. Su, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 576–591.
- [60] Y. Zheng, Y. Jiao, L. Ge, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3110–3116; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3192–3198.
- [61] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11496–11500; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11664–11668.
- [62] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2013–2036.
- [63] a) Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780–786; b) D. Deng, L. Yu, X. Chen, G. Wang, L. Jin, X. Pan, J. Deng, G. Sun, X. Bao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 371–375; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 389–393.
- [64] M. Gong, Y. Li, H. Wang, Y. Liang, J. Z. Wu, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8452–8455.
- [65] a) Y. Zheng, J. Liu, J. Liang, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6717–6731; b) A. Thomas, A. Fischer, F. Goettmann, M. Antonietti, J.-O. Müller, R. Schlögl, J. M. Carlsson, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4893–4908; c) Y. Zheng, Y. Jiao, J. Chen, J. Liu, J. Liang, A. Du, W. Zhang, Z. Zhu, S. C. Smith, M. Jaroniec, G. Q. Lu, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20116–20119.
- [66] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1053–1063.
- [67] a) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **1972**, *39*, 163–184; b) B. E. Conway, J. O. Bockris, *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 532; c) H. Kita, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 289–290.
- [68] a) R. Michalsky, Y.-J. Zhang, A. A. Peterson, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1274–1278; b) D. V. Esposito, S. T. Hunt, Y. C. Kimmel, J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3025–3033.
- [69] 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.
- [70] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- [71] a) V. Tripkovic, M. Vanin, M. Karamad, M. E. Björketun, K. W. Jacobsen, K. S. Thygesen, J. Rossmeisl, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 9187–9195; b) A. A. Peterson, J. K. Nørskov, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 251–258.
- [72] W. Schmickler, S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, L31–L32.
- [73] S. E. F. Kleijn, S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, P. R. Unwin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3558–3586; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3630–3660.