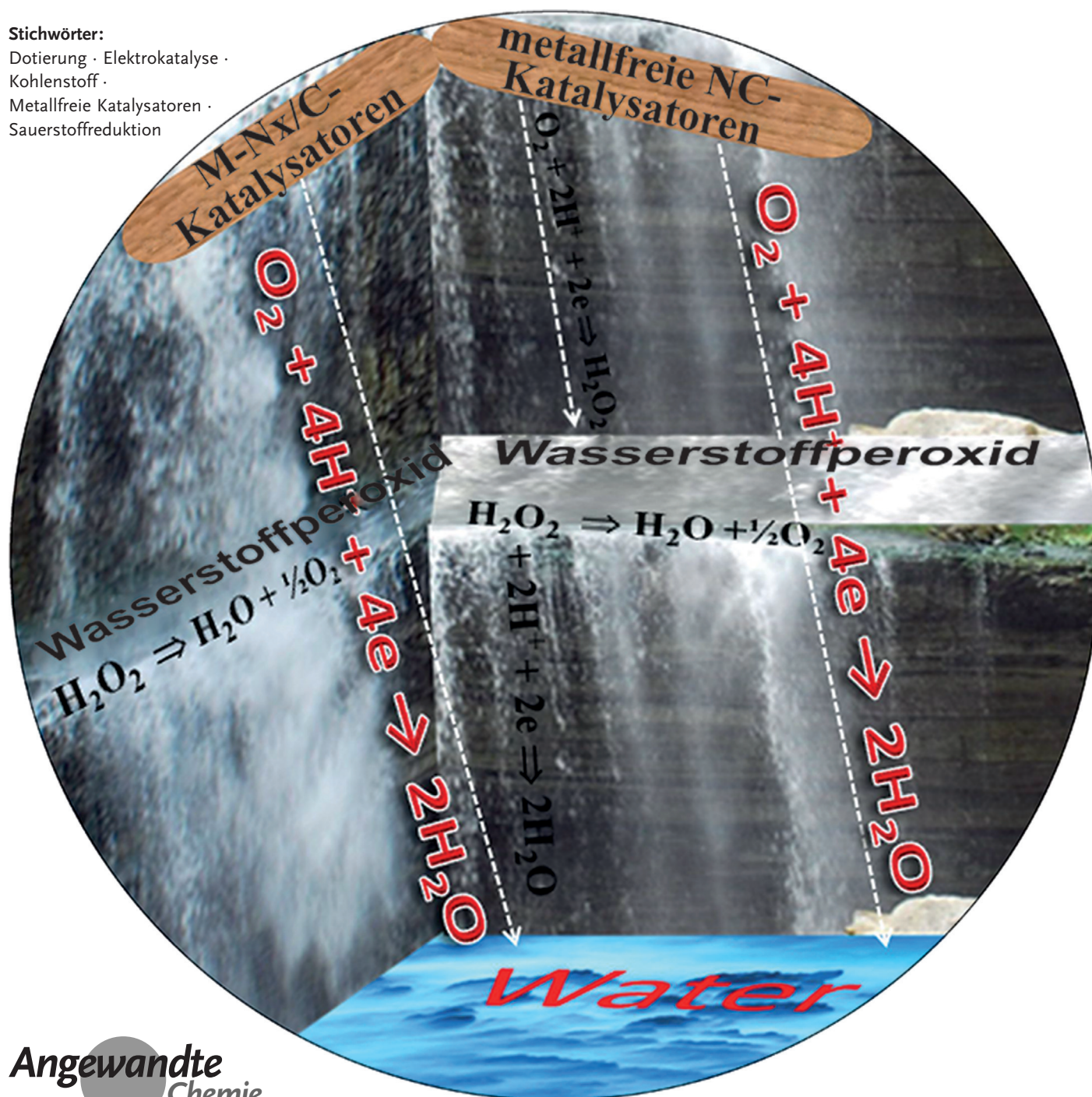


Über die Rolle von Metallen in Elektrokatalysatoren auf Basis von stickstoffdotiertem Kohlenstoff für die Sauerstoffreduktion

Justus Masa, Wei Xia, Martin Muhler* und Wolfgang Schuhmann*

Stichwörter:

Dotierung · Elektrokatalyse · Kohlenstoff · Metallfreie Katalysatoren · Sauerstoffreduktion



Der Begriff des metallfreien Katalysators bezeichnet Kohlenstoffmaterialien, die mit nichtmetallischen Elementen modifiziert sind. Manche Katalysatoren, die als metallfrei gelten, werden jedoch unter Verwendung von metallhaltigen Vorstufen hergestellt. Spuren von Metallen in stickstoffdotiertem Kohlenstoff („nitrogen-doped carbon“, NC) spielen eine umstrittene Rolle bei der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR). Es wird eine Definition für tatsächlich metallfreie Katalysatoren vorgeschlagen, und der Unterschied zwischen stickstoffdotiertem Kohlenstoff und M-N_x/C wird herausgearbeitet. Metallverunreinigungen, die typischerweise unterhalb der Nachweisgrenze von XPS, XRD und EDX liegen, beschleunigen deutlich die ORR. Durch Vergiftungstests, bei denen die Metallionen maskiert werden, wird deutlich, dass Metallreste die elektronische Struktur des NC verändern können oder selbst als aktive Zentren agieren. Die Vorzüge von sowohl M-N_x/C- als auch NC-Systemen werden diskutiert, um die Weiterentwicklung von Nicht-Edelmetall-Katalysatoren für die ORR voranzutreiben.

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	10241
2. Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion	10243
3. Metallfreie Katalysatoren	10246
4. Vergleich von metallfreien und NC-Katalysatoren	10250
5. Stabilität von M-N _x /C- und NC-Katalysatoren	10255
6. Zusammenfassung und Ausblick	10255

1. Einleitung

Kohlenstoffmaterialien, die mit nichtmetallischen Elementen wie Bor, Fluor, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel modifiziert werden, gewinnen zunehmend an Bedeutung für Anwendungen in der Elektrokatalyse,^[1–9] der heterogenen Katalyse^[10] und in den Materialwissenschaften.^[11–14] Wegen ihrer geringen Kosten ist diese Klasse von Materialien eine vielversprechende Alternative zu den üblichen Katalysatoren, beispielsweise als Ersatz für Platin für die Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen, in Metall-Luft-Batterien oder in der Chlor-Alkali-Elektrolyse.^[1,2,6–9,15–24] Stickstoffmodifizierte Kohlenstoffe (NC)^[9,25–27] sind verglichen mit bor-,^[17,28–30] fluor-,^[31] phosphor-,^[16,23,32,33] und schwefelhaltigen^[34,35] Materialien die am besten untersuchten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Der Stickstoff in NC-Katalysatoren ist in das Kohlenstoffgitter eingelagert und befindet sich entweder an den Kanten oder im Inneren der graphitischen Schichten, wo er sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome ersetzt. Abbildung 1 zeigt die verschiedenen NC-Strukturen, die für die Sauerstoffreduktion relevant sind. Es gibt jedoch unterschiedliche Hypothesen bezüglich der Struktur der aktiven Zentren in NC-Katalysatoren.

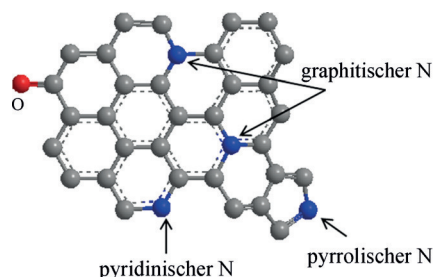


Abbildung 1. Verschiedene Arten von Stickstoff-funktionalisiertem Kohlenstoff. C grau, N blau, O rot.

Einige Autoren halten die graphitischen Spezies für die entscheidenden Zentren,^[32,36,37] während andere pyridinischen Spezies die dominante Rolle zusprechen.^[38,39] Darüber hinaus schlagen manche Arbeiten pyridinische, graphitische sowie pyrrolische Spezies als katalytisch aktive Zentren vor.^[32,37,40–44]

Die enorme Dynamik auf dem Feld der Katalysatorentwicklung für die Sauerstoffreduktion hat zahlreiche Herstellungsmethoden hervorgebracht. Diese Syntheseverfahren für NC-Katalysatoren können je nachdem, ob metallhaltige Vorstufen eingesetzt werden, einfach in zwei Gruppen unterteilt werden. Während Katalysatoren, die ohne metallhaltige Vorstufen hergestellt werden, sicher als metallfrei bezeichnet werden können, besteht eine Kontroverse, ob eine solche Bezeichnung auch zulässig ist für jene Katalysatoren, bei deren Herstellung metallhaltige Ausgangsstoffe verwendet wurden. Diese Debatte entsteht dadurch, dass sich mithilfe von in Gegenwart von Metallen hergestellten NC-Katalysatoren und M-N_x/C-Katalysatoren, bei denen der unmittelbare Metallgehalt entscheidend ist, stark ähneln.^[45–60] Abweichend von der Hypothese, dass Metalle nur bei der Bildung aktiver Zentren behilflich sind, vertreten Befürworter der M-N_x/C-Katalysatoren die Meinung, dass die Metallkationen selbst die katalytische Aktivität bewirken.^[61–64]

Üblicherweise werden Katalysatoren, die mittels metallhaltiger Vorstufen hergestellt wurden, mit Mineralsäuren

[*] Dr. J. Masa, Prof. Dr. W. Schuhmann
Analytical Chemistry – Center for Electrochemical Sciences (CES)
Ruhr-Universität Bochum
NC04/788, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: wolfgang.schuhmann@rub.de
Homepage: <http://www.rub.de/elan>
Dr. W. Xia, Prof. Dr. M. Muhler
Laboratory of Industrial Chemistry, Ruhr-Universität Bochum
NBCF 04/690, 44780 Bochum (Deutschland)
E-Mail: Muhler@techem.rub.de

behandelt, um Metallreste herauszulösen.^[15] Wegen des Mangels an geeigneten Nachweismethoden ist jedoch umstritten, ob Metallspuren zurückbleiben und dann eine aktive Rolle bei der katalytischen Sauerstoffreduktion spielen.^[47,48,65–77] Es wurde bereits gezeigt, dass XPS, EDX und XRD nicht ausreichend empfindlich sind, um das Vorliegen von Metallspuren in NC-Katalysatoren auszuschließen. Mehrere Studien ergaben, dass mittels CVD hergestellte Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) selbst nach ausgedehnter Behandlung zur Entfernung von Metallen noch Metallspuren enthalten.^[78,79] Beispielsweise wurde in einer Arbeit von Pumera^[75] festgestellt, dass nach Behandlung mit Salpetersäure bei 80 °C lediglich 88 Gew.-% der Metallreste ausgewaschen wurden. Ähnlich dazu berichteten Kobayashi et al.,^[64] dass der Eisengehalt bei einem Katalysator, der durch Pyrolyse von Eisenphthalocyanin und einem phenolischen Kunstharz bei 800 °C hergestellt worden war, nach anschließender Behandlung mit Salzsäure nur um 36 % abnahm. Zudem wurde kürzlich gezeigt, dass Eisenpartikel, die in CNTs eingeschlossen sind, die Sauerstoffreduktion beschleunigen, jedoch von den umgebenden graphitischen Schichten vor dem Auswaschen geschützt sind.^[67] Wir konnten beweisen, dass in stickstoffdotierten CNTs (NCNT) nach Waschen mit Salzsäure noch Metallreste vorhanden waren, die dann nach thermischer Oxidation freigesetzt wurden.^[80] Die daraus entstehenden, teils eingebetteten Metalloxide sind hervorragende Katalysatoren für sowohl Sauerstoffreduktion

als auch Sauerstoffentwicklung. Auch einige Katalysatoren, die als metallfrei gelten, enthalten Metallverunreinigungen. Beispielsweise bleibt in Graphenoxid-basierten Materialien Mangan zurück, wenn diese mittels der Hummer-Methode hergestellt werden.^[75,81,82] Der maximale Eisengehalt in CNTs, der elektrochemisch noch keine Rolle spielt, liegt im Bereich von 10 bis 100 ppm.^[83] Die Bezeichnung „metallfrei“ sollte bei Katalysatoren, die mittels metallhaltiger Vorstufen hergestellt wurden, daher ganz vermieden werden, falls keine definitiven Beweise für deren vollständige Entfernung oder deren Nichtbeteiligung in der elektrokatalytischen Reaktion geliefert werden.

Dieser Aufsatz soll unterschiedliche Ansichten über Metallverunreinigungen in NC-Katalysatoren betrachten und die Zulässigkeit des Begriffs eines metallfreien Katalysators erörtern. Wir schlagen 1) eine Definition metallfreier Katalysatoren vor, erarbeiten 2) eine Unterscheidung zwischen M-N_x/C- und NC-Katalysatoren, stellen 3) den aktuellen Stand der Forschung in Bezug auf die Entwicklung von NC- und M-N_x/C-Katalysatoren vor und geben 4) einen Ausblick auf die Entwicklung der einzigartigen Eigenschaften von M-N_x/C- und NC-Katalysatoren, mit dem Ziel, stark verbesserte Nicht-Edelmetall-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion zu erhalten. Tatsächlich metallfreie NC-Katalysatoren können hier jedoch nicht erschöpfend diskutiert werden. Stattdessen konzentrieren wir uns auf den Einfluss der oft übersehenen Metallverunreinigungen.



Justus Masa studierte Technische Chemie an der Makerere Universität in Kampala (Uganda) und erhielt den B.Sc. 2003 und den M.Sc. 2008. Er promovierte im Jahr 2012 an der Ruhr-Universität Bochum in der Arbeitsgruppe von W. Schuhmann. Im Sommer 2013 war er Gastwissenschaftler am Physical and Theoretical Chemistry Laboratory an der Universität Oxford. Zurzeit ist er Postdoktorand am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum. Sein Interesse gilt der Elektrokatalyse, insbesondere der gezielten Entwicklung kostengünstiger Katalysatoren für Brennstoffzellen und Elektrolyseure und der Erforschung von Nanomaterialien für elektrochemische Energiesysteme.



Martin Muhler studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München und promovierte 1989 unter Betreuung von Prof. G. Ertl am Fritz-Haber-Institut (FHI) der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin. Nach zwei Jahren als Postdoktorand am Department for Fundamental Research in Heterogeneous Catalysis der Haldor Topsøe A/S (Dänemark) war er zwischen 1991 und 1996 Gruppenleiter am FHI Berlin. 1996 stellte er seine Habilitation in Technischer Chemie an der TU Berlin fertig; im selben Jahr wurde er als Professor für Technische Chemie an die Ruhr-Universität Bochum berufen. Er wurde 2013 zum Vorsitzenden der Deutschen Gesellschaft für Katalyse gewählt.



Wei Xia studierte an der Tongji University in Shanghai von 1993 bis 1998 Chemie. Nach vierjähriger Berufstätigkeit in Shanghai ging er 2002 nach Deutschland, wo er 2004 seinen Master in Polymerwissenschaften von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg erhielt. Er wechselte dann an die Ruhr-Universität Bochum und promovierte im Jahr 2006 unter der Betreuung von Prof. M. Muhler auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse. Seit 2008 leitet er eine Arbeitsgruppe am Lehrstuhl für Technische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum.

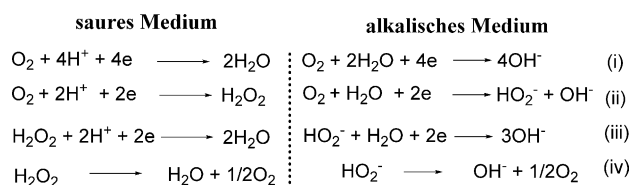


Wolfgang Schuhmann studierte Chemie an der Universität Karlsruhe und schloss mit dem Diplom 1982 ab. Von 1983 bis 1986 promovierte er an der TU München bei F. Korte und habilitierte sich 1993 an der TU München im Umfeld von H.-L. Schmidt. 1996 erhielt er einen Ruf auf eine Professur für Analytische Chemie an der Ruhr-Universität Bochum. Er ist Fellow der Royal Society of Chemistry (FRSC; 2005) und der International Society of Electrochemistry (ISE; 2012). Er erhielt 2000 den Biosensors&Bioelectronics-Preis, 2008 den Julius-von-Haast-Preis und 2012 den Katsumi-Niki-Preis in Bioelektrochemie.

2. Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion

2.1. Die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR)

Die elektrokatalytische Reduktion von Disauerstoff in wässrigen Elektrolyten folgt einem der beiden allgemein bekannten Reaktionspfade, die in den Gleichungen (i) bis (iv) zusammengefasst sind.



In galvanischen Zellen wie Brennstoffzellen wird die freie Energie maximal genutzt, wenn O_2 über den Vier-Elektronen-Reaktionspfad (i) reduziert wird. Die Reduktion über den Zwei-Elektronen-Weg (ii) liefert hingegen nur etwa die Hälfte der verfügbaren Energie. Reaktion (i), bei der die O-O-Bindung gespalten wird, erfolgt bei hochaktiven Elektrokatalysatoren bevorzugt, d. h. wenn die Struktur und Geometrie der aktiven Zentren wie im Fall von Platin die dissoziative Adsorption von O_2 begünstigt.^[84] Die Wechselwirkung von Sauerstoff mit dem aktiven Zentrum kann auf mindestens vier verschiedenen Wegen stattfinden. Beispielsweise wurden „bridge-cis“- und „bridge-trans“-Wechselwirkungen von Collman^[85] und Yeager^[86] beschrieben, während Pauling^[87] und Griffith^[88] „end-on“- und „side-on“-Wechselwirkung beobachteten. „Bridge-cis“- und „bridge-trans“-Wechselwirkungen begünstigen den Bruch der O-O-Bindung, so dass die Reaktion der Gleichung (i) folgt. „End-on“- und „side-on“-Wechselwirkungen hingegen führen zur Bildung von H_2O_2 nach Gleichung (ii). Gebildetes H_2O_2 kann dann nach Gleichung (iii) weiter zu H_2O oder OH^- reduziert werden oder nach Gleichung (iv) disproportionieren. Reaktion (iii) und (iv) können je nach Zusammensetzung und Eigenschaften des Katalysators parallel ablaufen und miteinander konkurrieren. Ein Teil des regenerierten O_2 aus Reaktion (iv) kann erneut bis zu H_2O oder OH^- reduziert werden, während der Rest für die weitere Reduktion verloren geht.^[48]

Das theoretische Gleichgewichtspotential für die Sauerstoffreduktion ist 1.229 V (gegen RHE) bei Standardbedingungen. Diese Reaktion ist in der Praxis jedoch sehr ineffizient und findet erst bei beträchtlichen Überpotentialen statt. Zusätzlich ist die Reaktion langsam, da mehrere Elektronenübertragungsreaktionen mit mehreren Protonenübertragungen gekoppelt sind, sodass eine Vielzahl von Intermediaten und Aktivierungsbarrieren überwunden werden muss.^[90] Dieses Problem kann nur durch den Einsatz von Katalysatoren überwunden werden. Aus diesem Grund werden hier einige der wichtigsten Arten von Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion in wässrigen Elektrolyten diskutiert.

2.2. Typen von Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion

2.2.1. Katalysatoren der Platin-Gruppe

Die effektivsten Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion in wässrigen Elektrolyten stammen aus der Platingruppe, darunter auch Legierungen von Platin mit 3d-Übergangsmetallen.^[89,91] Platin selbst ist bei sauren wie basischen Bedingungen bei weitem das aktivste Element bezüglich der ORR. Wegen der Knappheit und der hohen Kosten von Pt werden jedoch große Anstrengungen unternommen, das Edelmetall mit kostengünstigeren Katalysatoren zu ersetzen oder weniger Platin einzusetzen.^[89,92] Es wurde von mehreren Gruppen gezeigt, dass Legierungen von Platin mit anderen Übergangsmetallen deutlich gesteigerte Aktivitäten aufweisen.^[84,93] Ebenso haben Nanostrukturierung und starke Dispersion auf Trägermaterialien mit großer Oberfläche, typischerweise Kohlenstoff, dazu geführt, dass die erforderliche Platinmenge deutlich gesenkt wird.

Allerdings können selbst die besten Strategien der Katalysatorentwicklung nicht über die natürliche Knappheit und Kosten des Platins hinwegtäuschen. Daher versucht man seit mehreren Jahrzehnten, Nicht-Edelmetall-Katalysatoren zu entwickeln, die ohne Platin auskommen.^[57,58,92,94,95] Im Folgenden stellen wir die vielversprechendsten Vertreter dieser Nicht-Platin-Katalysatoren vor.

2.2.2. Nicht-Platin-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion

Die ersten Vertreter der Nicht-Platin-Katalysatoren für die Reduktion von O_2 waren Komplexe mit makrocyclischen N_4 -Liganden.^[96] Die entscheidenden Nachteile dieser Komplexe sind jedoch ihre niedrige Aktivität sowie die geringe Stabilität in sowohl sauren als auch basischen Elektrolyten. Tatsächlich sind diese Systeme nicht in der Lage, für Brennstoffzellen relevante Ströme für eine angemessene Dauer zu tragen. Durch die Pyrolyse der N_4 -Makrocyclen auf dem Kohlenstoffträger bei hohen Temperaturen (550 bis 1000 °C) erhöhen sich die Stabilität und die Aktivität deutlich, wobei die makrocyclische Struktur der Komplexe teilweise oder vollständig zerstört wird.^[97,98] Pyrolysierte N_4 -Makrocyclen werden deshalb häufig als MNC- oder $M-N_x/C$ -Katalysatoren abgekürzt, wobei M für ein 3d-Übergangsmetall, typischerweise Fe oder Co steht und x ($1 \leq x \leq 4$) die Zahl der koordinierenden Stickstoffatome angibt.^[56,99,100] $M-N_x/C$ -Katalysatoren können interessanterweise ebenso durch Pyrolyse von einfachen Mischungen aus Metallsalzen, Kohlenstoff- und Stickstoffvorstufen hergestellt werden.^[51,57,58,95,101–103] Andere Beispiele für Katalysatoren ohne Platin für die Sauerstoffreduktion sind Metallocarbide und -nitride,^[43,71] Metalloxide^[104,105] und heteroatomdotierte Kohlenstoffmaterialien.^[7,19,20,106] $M-N_x/C$ -Katalysatoren stellen die vielversprechendste Gruppe von Nicht-Platin-Katalysatoren dar. Mit dem Zweck, die Debatte um die Rolle von Metallen in NC-Katalysatoren^[49] verständlich zu machen, werden $M-N_x/C$ -Katalysatoren im folgenden Abschnitt detailliert behandelt.^[49]

2.2.3. M-N_x/C-Katalysatoren

Die Erklärung der kontroversen Diskussion um die Rolle von Metallen bei NC-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion verlangt ein gewisses Maß an Hintergrundwissen bezüglich der M-N_x/C-Katalysatoren und deren Verhältnis zu NC-Katalysatoren. M-N_x/C-Katalysatoren sind die vielversprechendste Klasse von Nicht-Platin-Katalysatoren für die ORR in sauren und alkalischen Elektrolyten.^[57,58,91,92,103,107,108] Üblicherweise werden sie durch Pyrolyse von stickstoffreichen Metallkomplexen auf Kohlenstoffträgern oder aus Mischungen aus Metallsalzen, stickstoffreichen organischen Verbindungen und Kohlenstoff in Gegenwart von Ammoniak oder einem Inertgas synthetisiert.^[89,101,109] Li et al.^[69] beschrieben kürzlich die kontrollierte Oxidation von CNTs, um verborgene Reste von Wachstumskatalysatoren freizulegen und durch anschließende Behandlung mit NH₃-Dampf den M-N_x/C-Katalysator zu erhalten.

Die Gruppe von Bao^[67] berichtete über einen Fe-N_x/C-ähnlichen Katalysator, bei dem das Metall in büschelartigen CNTs eingebettet ist. Grundsätzlich wird das Metall in M-N_x/C-Katalysatoren als ein essenzieller Bestandteil des aktiven Zentrums betrachtet.^[53–56,110,111] Nichtsdestotrotz sind Stickstoff-funktionalisierte Kohlenstoffspezies ebenso Teil der Pyrolyseprodukte.

Abbildung 2 stellt die strukturelle Zusammensetzung von M-N_x/C-Katalysatoren dar, die durch Pyrolyse von Metall-

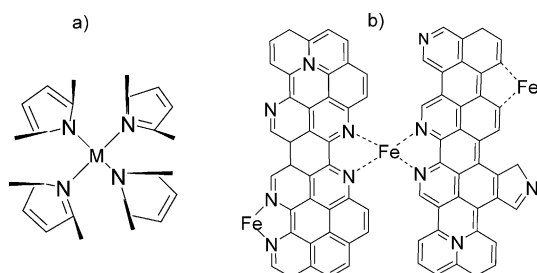


Abbildung 2. Aktive Zentren der Typen a) M-N₄/C und b) Fe-N₂₊₂/C in M-N_x/C-Katalysatoren. Wiedergabe nach Lit. [45, 115] mit Genehmigung der ACS und AAAS.

Stickstoff- und Kohlenstoffvorstufen hergestellt werden. Die derzeitige Hypothese bezüglich der aktiven Zentren in M-N_x/C-Katalysatoren basiert auf Überlegungen, die zuerst für pyrolysierte Metallkomplexe von N₄-Makrocyclen vorgeschlagen wurden.^[54,55,59,99,110,112] Nach van Veen^[110] wird die höchste Aktivität bei pyrolysierten Metallkomplexen von N₄-Makrocyclen auf Kohlenstoffträgern dann erreicht, wenn die Temperatur bei der Pyrolyse nur moderate 500 bis 600 °C beträgt. Es wird angenommen, dass die M-N₄-Gruppen erhalten bleiben und das aktive Zentrum darstellen. Yeagers Gruppe^[86,113] schlug vor, dass die Zersetzung der Metallkomplexe von N₄-Makrocyclen bei 400 bis 500 °C einsetzt und erst über 800 °C eine komplette Dissoziation in Oxide, Metallspezies und Stickstoff-funktionalisierte Spezies auf Kohlenstoff stattfindet. Diese Gruppe ist der Meinung, dass die eigentlichen aktiven Zentren erst dann entstehen, wenn Metallspezies und Oxide in Kontakt mit dem Elektrolyt

kommen, in Lösung gehen und anschließend wieder adsorbieren oder an stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf dem Kohlenstoffmaterial koordiniert werden, um M-N_x/C-Strukturen zu bilden. Dagegen postulierte Wiesener,^[114] dass die Metallionen Fe oder Co in den Komplexen mit N₄-Makrocyclen lediglich die pyrolytische Zersetzung der stickstoffreichen Chelate fördern, wobei mit Stickstoff funktionalisierte Formen des Kohlenstoffs, NC, entstehen, die dann die aktiven Zentren bilden. Nach diesem Modell spielen die Metallionen selbst keine Rolle bei der Sauerstoffreduktion.

2.2.3.1. Sauerstoffreduktion an M-N_x/C-Katalysatoren

Gemäß den Vorgaben des Department of Energy (DOE) für 2017 zeigen M-N_x/C-Katalysatoren die vielversprechendsten Prognosen aller nicht auf Platin basierenden Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen. Die Zielsetzung der DOE für 2017 ist es, eine iR-korrigierte Stromdichte von 300 A cm⁻² bei 0.8 V zu erreichen.^[116] Unter Verwendung von Polyanilin (PANI) als Kohlenstoff-Stickstoff-Templat und Co- und Fe-Salzen haben Zelenay und Mitarbeiter einen M-N_x/C-Katalysator mit herausragender Aktivität entwickelt.^[103] Das untere Diagramm in Abbildung 3 zeigt Daten einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode mit dem Katalysator in variierender Zusammensetzung und nach Hitzebehandlung in Stickstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten wurden in H₂SO₄ (0.5 M) aufgenommen. Lediglich der Pt/C-Katalysator wurde in HClO₄ (0.1 M) charakterisiert, um die Verminderung der Aktivität durch Ad-

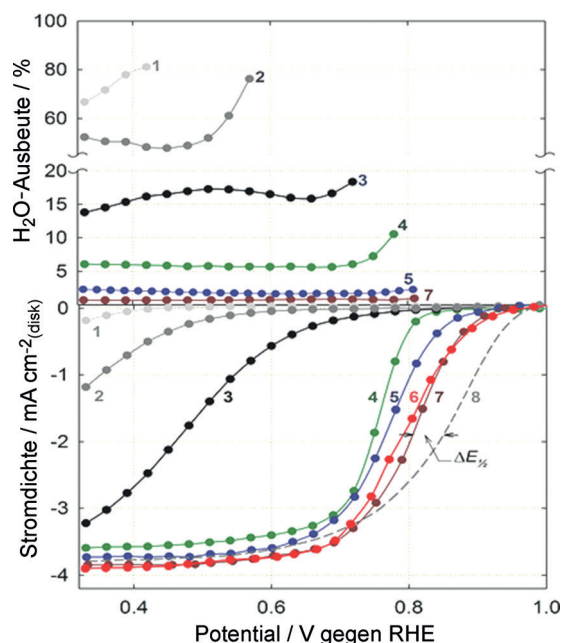


Abbildung 3. Polarisationskurven für die Sauerstoffreduktion (unten) und H₂O₂-Ausbeute (oben) verschiedener Polyanilin-basierter Katalysatoren und Materialien zur Referenz: 1. Ruß (Ketjenblack EC-300); 2. hitzebehandelter Ruß; 3. hitzebehandelter PANI-C; 4. PANI-Co-C; 5. PANI-FeCo-C(1); 6. PANI-FeCo-C(2); 7. PANI-Fe-C; 8. ETEK-Pt/C (20 µg Pt cm⁻²). Elektrolyt: O₂-gesättigte 0.5 M H₂SO₄ oder 0.1 M HClO₄ (für den Pt-Katalysator). Wiedergabe nach Lit. [103] mit Genehmigung der AAAS.

sorption von Bisulfatanionen zu verhindern. Der beste PANI/Fe/C-Katalysator (Kurve 7) lieferte die gleiche Stromdichte wie der Standardkatalysator ETEK-Pt/C bei nur 60 mV Überpotential. Die Katalysatoren, die aus Polyanilin und zusätzlichen Metallsalzen durch Pyrolyse erhalten wurden, waren deutlich aktiver als jene ohne Zusatz von Fe- oder Co-enthaltenden Vorstufen.

Experimente zur Untersuchung der Selektivität ergaben, dass Katalysatoren, die ohne metallhaltige Vorstufen hergestellt wurden, die größte Menge H_2O_2 produzieren. Ruß alleine ohne jegliche Modifikation reduziert Sauerstoff nahezu vollständig zu H_2O_2 . Wird der Ruß jedoch mit Stickstoff modifiziert, so ist der Anteil des gebildeten H_2O_2 deutlich von über 70 % auf unter 20 % verringert. Dagegen produzierten alle metallhaltigen Katalysatoren weniger als 6 % H_2O_2 . Die Eisen enthaltenden Katalysatoren PANI-FeCo-C (Kurve 6) und PANI-Fe-C (Kurve 7) bildeten sogar weniger als 1 % H_2O_2 . Die Katalysatoren, die sowohl Fe als auch Co enthalten (PANI-FeCo-C), zeigten ein hervorragendes Verhalten in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle (Abbildung 4), das an die Ei-

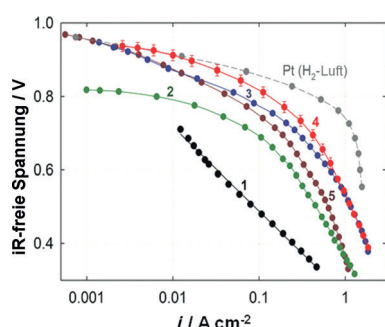


Abbildung 4. Polarisationsspektren verschiedener PANI-basierter Katalysatoren in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle bei einer Beladung von 4 mg cm^{-2} : 1. PANI-C; 2. PANI-Co-C; 3. PANI-FeCo-C(1); 4. PANI-FeCo-C(2) (die Standardabweichung aus drei unabhängigen Messungen ist für alle Datenpunkte angegeben); 5. PANI-Fe-C. Zum Vergleich ist die Leistung einer H_2 -Luft-Brennstoffzelle mit Pt-Kathode ($0,2 \text{ mg Pt cm}^{-2}$) gezeigt (gestrichelte Linie). Alle Tests mit Pt/C-Katalysatoren hatten eine Beladung von $0,25 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ an der Anode. Gasdruck an Anode und Kathode: 2,8 bar. Wiedergabe nach Lit. [103] mit Genehmigung der AAAS.

genschaften von Pt/C heranreichte. Die Brennstoffzelle lief mit stabiler Leistung für mindestens 700 Stunden bei 0,4 V. Eine TEM-Untersuchung zeigte, dass der Katalysator aus Metallpartikeln besteht, die in zwiebelartig geschichteten graphitischer Nanohüllen eingeschlossen sind.

In einem Übersichtsartikel vergleichen Jaouen et al.^[57] die physikochemischen Eigenschaften von M-N_x/C-Katalysatoren, die in verschiedenen führenden Laboren hergestellt wurden, und kommen zu dem Ergebnis, dass deren massenspezifische Aktivität zwischen 10 und 20 A g^{-1} (bei 0,8 V gegen RHE) liegt. Nur ein einziger Katalysator erreichte eine massenspezifische Aktivität von 80 A g^{-1} , oder 19 A cm^{-3} , was einem Siebtel der DOE-Zielsetzung für 2010 von 130 A cm^{-3} entspricht.^[117] Diese Arbeit kommt zu dem Schluss, dass die Aktivität der Katalysatoren von der Größe der mikroporösen Oberfläche und nicht vom Metall- (Fe oder Co) oder Stick-

stoffgehalt begrenzt wird. Es wird angenommen, dass die geringe Dichte an aktiven Zentren dazu führt, dass die Leistung der M-N_x/C-Katalysatoren noch nicht an die Leistung von Platin heranreicht, vor allem bei geringen Überpotentialen, wie in Abbildung 3 ersichtlich ist.

Ein bemerkenswerter Fortschritt zur Überwindung dieses Problems gelang Lefèvre et al.^[107] Mittels einer Kugelmühle füllten sie die Mikroporen eines Rußes mit 1,10-Phenanthrolin oder Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) sowie Eisenacetat und pyrolysierten die Mischung zunächst in Argon- und dann in Ammoniakatmosphäre. Der beste Katalysator lieferte eine Stromdichte von 99 A cm^{-3} , was zu jener Zeit nahezu der Zielvorgabe für 2010 der DOE von 130 A cm^{-3} entsprach.^[117] Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sind in einem Brennstoffzelltest, dessen Ergebnisse in Abbildung 5 gezeigt sind, zusammengefasst. Bemerkenswert ist, dass der Katalysator die gleiche Leistung wie Platin bei

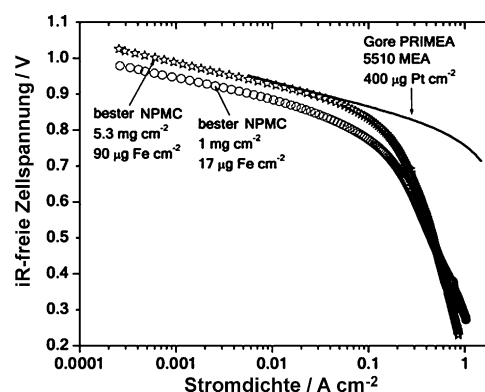


Abbildung 5. Polarisationsspektren in einer H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit kathodischem Fe-N_x/C-Katalysator bei Beladungen von 1 mg cm^{-2} (Kreise) und $5,3 \text{ mg cm}^{-2}$ (Sterne). Ebenfalls gezeigt ist ein gebrauchsfertiger Gore-PRIMEA-Membranelektrodenaufbau (MEA; W. L. Gore & Associates) mit ca. $0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ an Kathode und Anode. Wiedergabe nach Lit. [107] mit Genehmigung der AAAS.

einer Beladung der Kathode von $5,3 \text{ mg cm}^{-2}$ lieferte. Der Eisengehalt dieses Katalysators betrug 1,7 %, was einer Eisenbeladung von 17 µg cm^{-2} bei einer Gesamtbeladung von 1 mg cm^{-2} entspricht. Dadurch, dass jedoch der Massentransport in der relativ dicken Katalysatorschicht stark verlangsamt ist, wird jedoch die Gesamtleistung des Katalysators herabgesetzt. Langzeittests zeigten zudem, dass nach 100 Betriebsstunden bei 0,5 V nur 59 % der ursprünglichen Leistung der Brennstoffzelle erhalten blieben.

Erst kürzlich wurde über einen Katalysator berichtet, der aus einem Gemisch aus Eisenacetat, Phenanthrolin und Zeolith-Imidazolat-Gerüst erzeugt wurde und eine Leistungsdichte von $0,75 \text{ W cm}^{-2}$ sowie eine Stromdichte von 230 A cm^{-3} aufwies.^[118] Der Katalysator kam damit schon in die Nähe der Zielvorgabe der DOE für 2017 von 300 A cm^{-3} . Das Zeolith-Imidazolat-Gerüst dient als mikroporöser Träger, stellt somit eine hohe Dichte aktiver Zentren sicher und beschleunigt den Massentransport während der Sauerstoffreduktion.

2.2.3.2. Der Mechanismus der Sauerstoffreduktion an M-N_x/C-Katalysatoren

Die meisten theoretischen und experimentellen Studien sprechen dafür, dass die Reduktion von Sauerstoff an M-N/C-Katalysatoren nach einem Redoxmechanismus abläuft, wie er auch für die O₂-Reduktion an Eisenporphyrinen vorgeschlagen wurde (Abbildung 6).^[119,120]

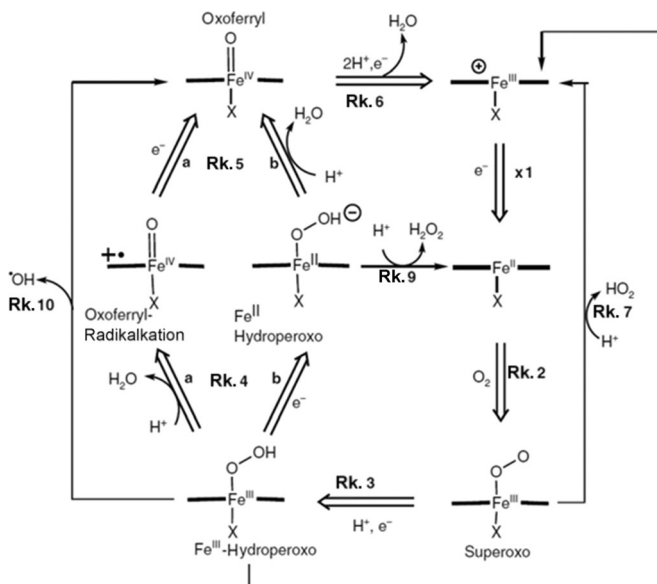


Abbildung 6. Vorgeschlagener Mechanismus für die Fe-Porphyrin-katalysierte elektrochemische Sauerstoffreduktion. Wiedergabe nach Lit. [82] mit Genehmigung der Springer Science + Business Media.

Nach diesem Mechanismus besteht der erste Schritt der Reaktion in der Adsorption von O_2 am aktiven Zentrum, das als Eisen in der Oxidationsstufe II vorliegt. In wässrigen Elektrolytlösungen ist das Fe^{2+} zu $Fe^{II}-OH_2$ hydratisiert, wobei die vier Stickstoffatome wie in Abbildung 2 gezeigt am Metall koordinieren. Ein zusätzlicher Ligand X kann in axialer Position koordinieren. Falls das Eisenzentrum anfänglich als Fe^{3+} vorliegt, muss der Adsorption die Reduktion $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ (Rk. 1) vorausgehen. Nach Anderson und Sidik^[120] kann O_2 wegen der starken Bindung von H_2O an Fe^{3+} , die das aktive Zentrum blockiert, nicht adsorbieren. Erst an Fe^{2+} kommt es zur Verdrängung von H_2O durch O_2 , und das Hydroperoxidaddukt wird gebildet (Rk. 2 und 3). Abhängig von der Adsorptionsenergie von $*OOH$ kann dieses Intermediat dann entweder nach Rk. 8 reagieren und H_2O_2 bilden oder nach Rk. 4 weiterreagieren. Schwach adsorbiertes $*OOH$ desorbiert von der Oberfläche und verbindet sich mit einem Proton zu H_2O_2 (Rk. 8). Bei stärker adsorbiertem $*OOH$ reagiert das Intermediat zusammen mit einem Proton zu H_2O und einem Oxoferrylradikalkation (Rk. 4a), das dann nach Rk. 5b eine Oxoferrylspezies bildet. Nach Rk. 6 wird dann zunächst eine Spezies mit der Oxidationsstufe II gebildet, um letztendlich zur ursprünglichen Fe^{III} -Spezies zurückzukehren. Alternativ kann

das Hydroperoxidintermediat über Rk. 4b H_2O_2 bilden und anschließend wieder nach Rk. 9 zu $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ reagieren, wobei der Katalysezyklus geschlossen wird.

Die Umsetzung des Eisens zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} während der Sauerstoffreduktion in der elektrochemischen Messung wurde mittels In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie verfolgt (Abbildung 7a). Die Gültigkeit des vorgeschlagenen Redoxmechanismus für die Sauerstoffreduktion an M-N_x/C-Katalysatoren wurde so, besonders für den Fall der eisenhaltigen Katalysatoren, bewiesen.^[121]

Das XANES-Spektrum der Eisen-K-Kante zeigt eindeutig den Redoxübergang im Potentialbereich zwischen 0.7 V und 0.9 V gegen RHE. Wie auch das Square-Wave-Voltammogramm in Abbildung 7a zeigt, liegt Eisen bei hohem Potential als Fe^{3+} und bei niedrigerem Potential als Fe^{2+} vor. Der Übergang von Fe^{2+} zu Fe^{3+} wird von der Bildung oxygenierter Adsorbate ($\text{O-Fe}^{3+}\text{-N}_x$) begleitet, was aus der Intensitätszunahme des FT-XAS-Peaks bei 1.5 Å bei Potentialen über 0.7 V abgeleitet wird (Abbildung 7b). Dieser erreicht sein Maximum bei 0.9 V. Diese Beobachtung ist den Autoren zufolge ein eindeutiger Beweis, dass der Redoxübergang des Metallions unmittelbar am Einsetzen der Sauerstoffreduktion beteiligt ist.

3. Metallfreie Katalysatoren

3.1. Definition

Ein metallfreier Katalysator im engeren Sinne ist ein Katalysator, der nicht aus metallischen Elementen

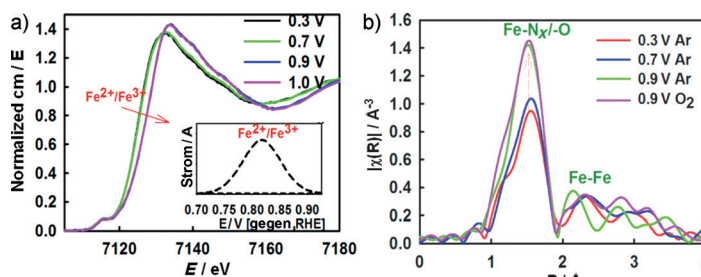


Abbildung 7. a) Potentialabhängiges normalisiertes Fe K-Kanten XANES-Spektrum mit zugehörigem Redoxpeak, der in einem hintergrundkorrigierten Square-Wave-Voltammogramm (Einschub) in sauerstofffreier 0.1 M HClO_4 gezeigt ist. b) Fourier-Transformation der erweiterten Region des XAS-Spektrums, an einem PVAG-Fe-Katalysator in situ und der Fe K-Kante (7112 eV) aufgenommen. Wiedergabe nach Lit. [121] mit Genehmigung der ACS.

besteht, oder dessen Eigenschaften, sollte er solche Elemente enthalten, nicht durch die Anwesenheit von Metallen beeinflusst wird. Für den Fall, dass für die Herstellung des metallfreien Katalysators metallhaltige Vorstufen gebraucht werden, sollte es einen unzweifelhaften Beweis geben, dass sich keine Metallreste im Katalysator befinden. Sollten solche Reste vorhanden sein, muss bewiesen sein, dass deren An-

wesenheit keine Rolle für die elektrokatalytischen Eigenschaften spielt.

Metallfreie Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion bestehen aus Kohlenstoff sowie nichtmetallischen Elementen wie Stickstoff, Bor, Fluor, Phosphor, Schwefel oder anderen. Eine gleichzeitige Modifizierung des Kohlenstoffs mit mindestens zweier solcher Elemente, beispielsweise Bor und Stickstoff, steigert die Aktivität bezüglich der Sauerstoffreduktion zusätzlich im Vergleich zur Funktionalisierung mit nur einem der beiden Bestandteile.^[4, 13, 16, 17, 28, 34, 122, 123] Im Fall von stickstoffmodifiziertem Kohlenstoff (NC) wird die elektrokatalytische Beschleunigung durch einen Dipoleffekt erklärt, der die Elektronendichte am benachbarten Kohlenstoffatom moduliert, der die dissoziative Chemisorption des Sauerstoffs fördert.^[15, 124] Bei bordotierten Kohlenstoffen wird angenommen, dass die Aktivitätssteigerung aus der höheren Elektronendichte am elektronegativeren Kohlenstoff resultiert.^[30] Es wird davon ausgegangen, dass die Bildung von B⁺ die dissoziative Adsorption des Sauerstoffs begünstigt und damit zur Vier-Elektronen-Reduktion von O₂ führt. Yang et al.^[30] schlugen vor, dass die Anwesenheit von Heteroatomen im Kohlenstoff unabhängig von der Elektronegativität der dotierenden Elemente eine Umverteilung der Ladung bewirkt. Die Beschleunigung der Katalyse durch Dotierung mit mehreren Elementen wurde von Zheng et al.^[17] mit synergistischen Effekten sowie einer höheren Dichte an aktiven Zentren begründet. Cheon et al.^[125] hingegen berichteten, dass die Aktivitätssteigerung heteroatomdotierter Kohlenstoffkatalysatoren mit der Veränderung der Austrittsarbeit des Kohlenstoffs zusammenhängt, die durch die Dotierung erreicht wird. Metallfreie NC-Katalysatoren wurden auch aus Kohlenstoffmaterialien in Verbindung mit Polyelektrolyten wie Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDDA) hergestellt.^[126] Bei diesen Katalysatoren wird die Sauerstoffreduktion durch die intramolekulare Übertragung von Ladungen von der Kohlenstoffmatrix auf das PDDA begünstigt.^[126] Zhang und Xia^[124] schlugen anhand von DFT-Rechnungen für stickstoffdotiertes Graphen vor, dass jegliche chemische Spezies in Form einer Substitution oder Addition am Graphen durch die Einführung hoch unsymmetrischer Spindichte und Atomladungsdichte die elektrokatalytische Aktivität bezüglich der ORR steigert.

3.2. Stickstoffdotierte Kohlenstoffkatalysatoren

Je nach angestrebten Eigenschaften des endgültigen Katalysators kann man aus einer Vielfalt an Methoden wählen, um NC-Katalysatoren herzustellen.^[7–9, 12, 19–21, 127] Die Ausgangsmaterialien können unter anderem Ruße, MWCNT („multi-wall carbon nanotubes“), SWCNTs („single-wall carbon nanotubes“), mesoporöser Kohlenstoff oder Graphen sein. Methoden zur Herstellung von NC-Katalysatoren werden in zwei Gruppen eingeteilt, wobei die Stickstoffdotierung entweder während des Wachstums oder im Anschluss an die Synthese (postsynthetisch) erfolgt. Bei direktem Wachstum findet die Dotierung mit Stickstoff unmittelbar während der Synthese der Kohlenstoffnanostrukturen statt. Ein typisches Beispiel für diese Methode ist die chemische

Gasphasenabscheidung (CVD) einer flüchtigen organischen und stickstoffhaltigen Verbindung mithilfe von Metallen wie Eisen oder Cobalt als Katalysatoren.^[12, 14, 128–130]

In-situ-CVD produziert im Allgemeinen stickstoffdotierte Nanoröhren oder Nanofasern oder stickstoffdotiertes Graphen.^[128] Bei den postsynthetischen Methoden werden Kohlenstoffmaterialien (Graphen, CNTs, Ruße) mit reaktiven Stickstoffreagentien wie Stickstoffplasma oder Ammoniakgas behandelt.^[36–41] Hierarchisch poröser stickstoffhaltiger Kohlenstoff wurde von Müllen und Mitarbeitern^[131] hergestellt, indem stickstoffreiche aromatische Polymere als Stickstoff- und Kohlenstoffquelle und kolloides Kieselgel als Templat verwendet wurden. In einer ähnlichen Arbeit stellte die Gruppe einen 3D-hierarchisch strukturierten porösen Katalysator mit extrem großer Oberfläche (2191 cm² g^{−1}) her. Die Strategie, die die Gruppe selbst als „von Muscheln inspirierte Oberflächenchemie“ nennt, nutzt als einziges Templat Polydopamin-modifizierte gemischte Celluloseesterfilme.^[106]

Mesoporöse NC-Katalysatoren mit sehr großer Oberfläche (BET > 1500 m² g^{−1}) wurden ebenfalls von Antonietts Gruppe^[132–134] durch Pyrolyse von stickstoffreichen Verbindungen mit in ionischen Flüssigkeiten gelöster Biomasse wie Kohlenhydraten und Nukleobasen hergestellt. Heutzutage gibt es die weit verbreitete Praxis, NC-Katalysatoren durch kontrollierten Abbau stickstoffreicher Biomasse bei hohen Temperaturen und unter Inertgasatmosphäre oder mit reaktiven Stickstoffgasen wie Ammoniak zu synthetisieren.^[135, 136]

Um die intrinsische Aktivität der verschiedenen Arten Stickstoff-funktionalisierten Kohlenstoffs zu verstehen, wäre es wünschenswert, wenn man gezielt eine spezifische Form des stickstoffmodifizierten Kohlenstoffs herstellen könnte.^[27] Dies zu erreichen ist jedoch eine schwierige Aufgabe. Viele Synthesewege führen gleichzeitig zu zwei bis drei unterschiedlichen Arten der Stickstoffmodifizierung, sodass die Produkte eine Mischung aus graphitischen, pyridinischen und pyrrolischen Spezies enthalten.

Es gibt nur wenige Beispiele, die eine kontrollierte und gezielte Synthese spezifischer funktioneller Gruppen zeigen.^[44, 137] Abbildung 8 zeigt eine Zusammenfassung eines Beispiels für die gezielte Synthese pyrrolischer, pyridinischer oder graphitischer Gruppen, die von Lai et al.^[32] gezeigt wurde. Es wurde beobachtet, dass Glühen von Graphenoxid mit Ammoniak vor allem graphitische und pyridinische Stickstoffzentren ergab, während Glühen einer Mischung aus Polyanilin mit reduziertem Graphenoxid bzw. Polypyrrol mit reduziertem Graphenoxid vor allem zu pyridinischen und pyrrolischen Stickstoffgruppen führte.

Sowohl aus experimenteller als auch aus theoretischer Betrachtungsweise besteht in der Literatur Uneinigkeit über die Natur der aktiven Zentren in NC-Katalysatoren und die Bedeutung pyridinischer, graphitischer und pyrrolischer Gruppen sowie die Rolle von Defekten.^[138] Beispielsweise zeigte eine kombinierte experimentelle und theoretische Arbeit von Sidik et al.^[36] zur Elektrokatalyse der Sauerstoffreduktion an nitridiertem Ketjenblack, dass in H₂SO₄ (0.5 M) die aktiven Zentren radikalisch waren, die neben benachbarten Stickstoffatomen in der graphitischen Struktur entstehen. H₂O₂ war das Hauptprodukt der Sauerstoffreduktion.

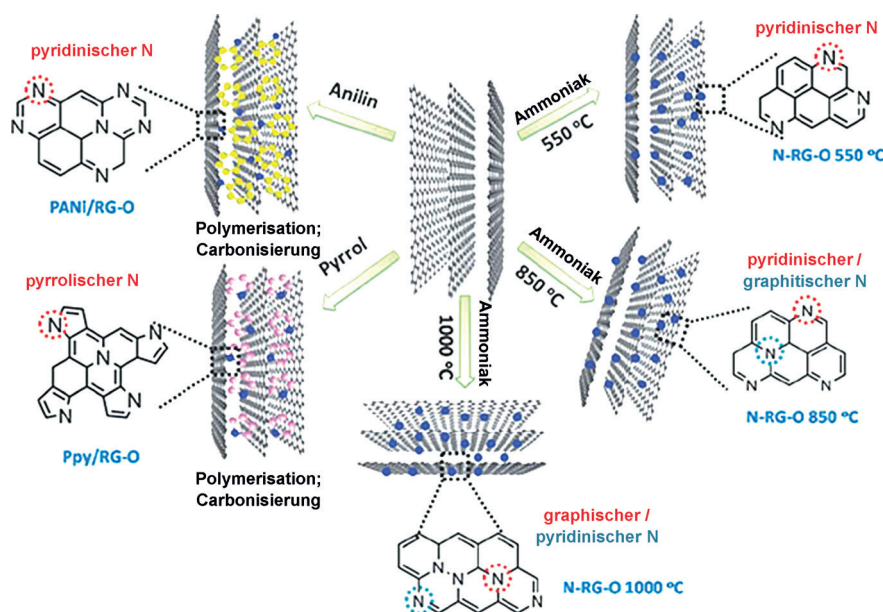


Abbildung 8. Herstellung von stickstoffdotiertem Graphen zur Bildung unterschiedlich funktionalisierten Kohlenstoffs. N-RGO 550, 850 und 1000 °C wurden durch Glühen von Graphenoxid (G-O) bei 550, 850, 1000 °C unter NH_3 -Atmosphäre hergestellt. PANI/RG-O und Ppy/RG-O wurden durch Glühen von Kompositen aus Polyanilin bzw. Polypyrrol und G-O bei 850 °C synthetisiert. Wiedergabe nach Lit. [32] mit Genehmigung der RSC.

Die Autoren schlossen ebenfalls, dass Stickstoffatome, die weit von den Kanten der Graphenschichten entfernt liegen, aktiver sind als jene, die in der Nähe der Kanten liegen. DFT-Rechnungen von Okamoto^[43] zeigen, dass die Adsorption auf N-dotiertem Graphen energetisch bevorzugt wird, wenn die Zahl der Stickstoffatome in der Nähe von C=C-Bindungen zunimmt, wobei sowohl die Vier-Elektronen- als auch die Zwei-Elektronen-Übertragung möglich ist.

Anhand dieses Modells könnte man schließen, dass Kohlenstoffnitrid eine sehr hohe Aktivität bezüglich der ORR habe und nach der Vier-Elektronen-Reaktion selektiv O_2 zu Wasser reduzieren könne. Experimentelle Arbeiten von Lyth et al.^[139] ergaben jedoch ein anderes Bild, als es von Okamoto vorausgesagt wurde. Kim et al.^[37] schlugen einen Mechanismus vor, bei dem sowohl pyridinische als auch graphitische Stickstoffatome am Katalysezyklus der Sauerstoffreduktion beteiligt sind (Abbildung 9). Diesem Mechanismus zufolge bieten die äußersten graphitischen Stickstoffatome energetisch und bezüglich des Elektronentransfers die günstigsten Bedingungen, um die Reduktion von O_2 selektiv nach dem Vier-Elektronen-Weg ablaufen zu lassen. Es wird angenommen, dass im Laufe der Reaktion die graphitischen Stickstoffatome durch einen gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfer unter Spaltung einer C-N-Bindung in pyridinische Stickstoffatome umgewandelt werden.

3.3. Ursprung der Kontroverse bezüglich der Rolle von Metallen

Eine der einflussreichsten Publikationen auf dem Gebiet der metallfreien Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion stammt von Gong et al.^[15] In dieser Arbeit wurden vertikal ausgerichtete stickstoffhaltige CNTs (VA-NCNTs) durch

Pyrolyse von Eisen(II)-Phthalocyanin hergestellt. Die Reste des Metallkatalysators wurden mit Säure ausgewaschen.

Da die Autoren kein Signal des Eisens in der XPS-Analyse beobachteten, schlossen sie, dass der Metallkatalysator bei der Behandlung mit Säure vollständig herausgelöst wurde. Das resultierende Produkt hatte in KOH (0.1M) eine höhere katalytische Aktivität bezüglich der ORR als Pt/C, der Goldstandard für die Sauerstoffreduktion (Abbildung 10). Die Autoren schlugen vor, dass die Einlagerung elektronenziehender Stickstoffatome in den konjugierten Ebenen der Nanoröhren eine relativ hohe positive Ladungsdichte an den benachbarten Kohlenstoffatomen hervorruft, die dann als aktive Zentren fungieren.

Winther-Jensen et al.^[140] beobachteten eine schnelle Sauerstoffreduktion auch an gasphasenpolymerisierten PEDOT-Elektroden mit Eisen(III)-*p*-toluolsulfonat (Fe^{III} PTS) als Oxidationsmittel. Durch Vergiftungstests mit CO wurde ausge-

schlossen, dass Fe in die elektrokatalytische Reaktion eingreift – dies steht jedoch im Widerspruch zu der Beobachtung, dass CO Eisenzentren nicht vergiftet.^[141–143]

Metallfreie NC-Katalysatoren wurden am häufigsten in alkalischen Elektrolyten untersucht, wo sie die besten Resultate liefern.^[1,2,5,7,9,19,20,22,24,25,106,133,136,144,145] Untersuchungen bei niedrigeren pH-Werten ergeben deutlich niedrigere

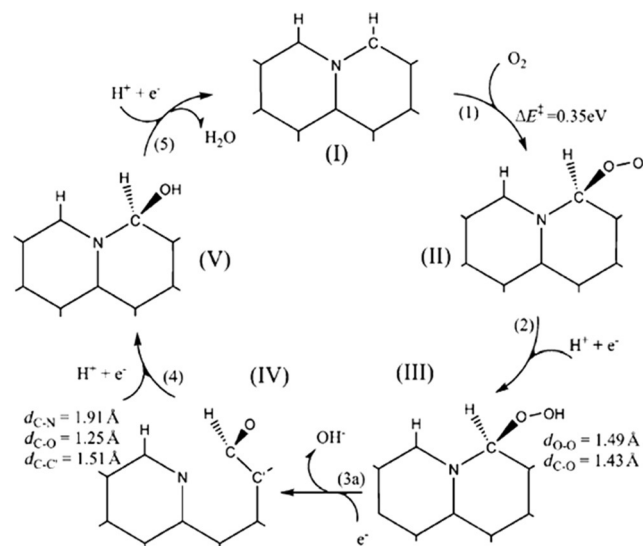


Abbildung 9. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Sauerstoffreduktion mit Stickstoff an einer graphitischen Kante. Die Darstellung zeigt nur den katalytisch aktiven Teil an der Kante eines Graphen-Nanobandes (GNR). Arabische Ziffern neben den Pfeilen beziehen sich auf Reaktionsschritte. Wiedergabe nach Lit. [37] mit Genehmigung der RSC.

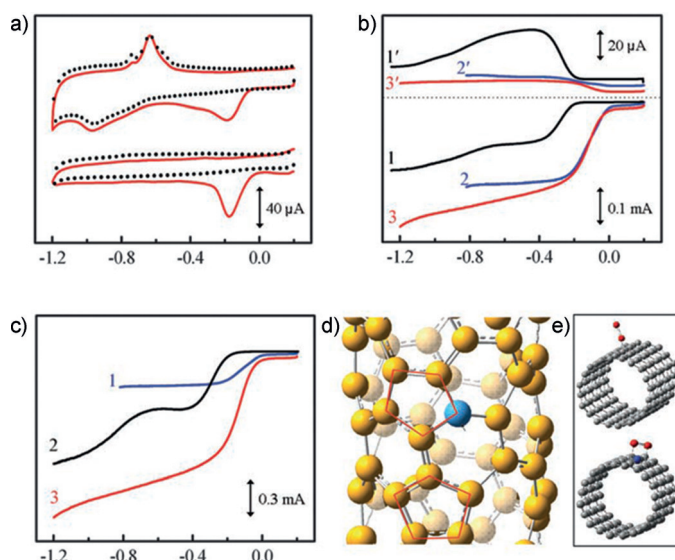


Abbildung 10. a) Zyklovoltammogramme der Sauerstoffreduktion an unge reinigten (oben) und elektrochemisch gereinigten VA-NCNT/GC-Elektroden in argongespülter (gepunktete Linien) oder mit Luft gesättigter (durchgängige rote Linien) 0.1 M KOH bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 100 mVs⁻¹. b) RRDE-Voltammogramme und die zugehörigen amperometrischen Daten für die Sauerstoffreduktion in mit Luft gesättigter 0.1 M KOH an NCNT/GC (Kurven 1 und 1'), Pt-C/GC (Kurven 2 und 2') und NA-NCNT/GC-Elektroden (Kurven 3 und 3') bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 10 mVs⁻¹, 1400 rpm, Potential am Ring von 0.5 V. c) RRDE-Voltammogramme für die Sauerstoffreduktion in luftgesättigter 0.1 M KOH an Pt-C/GC- (Kurve 1), VA-CCNT- (Kurve 2) und VA-NCNT-Elektroden (Kurve 3). d) Berechnete Verteilung der Energiedichte der NCNTs. e) Die verschiedenen Adsorptionsmodi des Sauerstoffmoleküls an CCNTs (oben) und NCNTs (unten). Wiedergabe nach Lit. [15] mit Genehmigung der AAAS.

Aktivitäten.^[146–148] M-N_x/C-Katalysatoren wurden in den späten 1970er Jahren entwickelt und in den 1980er Jahren zunehmend charakterisiert. In den 1980er Jahren bestand weitgehend die Ansicht, dass sowohl Metalle als auch Stickstoff für die Bildung der aktiven Zentren wichtig sind.^[55,101,110] In Wieseners Gruppe^[114] schloss man jedoch die Beteiligung von Metallen an den aktiven Zentren aus. Bouwkamp-Wijnoltz et al. bemerkten, dass die Hochtemperaturpyrolyse von M-, N- und C-Vorstufen eine erhebliche Heterogenität bezüglich der elektronischen Eigenschaften der aktiven Zentren hervorruft und dass nur ein Bruchteil der Fe-N₄-Zentren an der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion beteiligt ist. Kobayashi et al.^[62] pyrolysierten eine Mischung aus Cobalt-Phthalocyanin und einem phenolischen Kunstharz bei 1000 °C und bestimmten die Zusammensetzung des Katalysators vor und nach Säurebehandlung mithilfe von Feinstruktur-Röntgenabsorptions-Analyse und harter Röntgenphotoabsorptionsspektroskopie. Sie beobachteten, dass der Katalysator nach der Pyrolyse Cobalt enthielt, das sich auch durch die Säurebehandlung nicht vollständig entfernen ließ. Obwohl sie eindeutig Cobaltreste fanden, schlossen sie die Beteiligung des Metalls als Teil des aktiven Zentrums oder einen sonstigen indirekten Beitrag zu dem elektrokatalytischen Prozess aus. In einer ähnlichen Studie der gleichen Autoren wurde beobachtet, dass nach Pyrolyse einer Mischung aus Eisen-

Phthalocyanin und einem phenolischen Kunstharz bei 800 °C ebenfalls nur 36 % des Eisens durch Säurebehandlung entfernt wurden.^[64] Das restliche Eisen lag in Form von Carbid (Fe₃C) vor, das den Autoren zufolge das Wachstum der sp²-hybridisierten Kohlenstoffstruktur bei der Pyrolyse beschleunigt. Waschen mit Säure veränderte nicht die elektrochemischen Eigenschaften des Katalysators, woraus die Autoren folgerten, dass die Metallreste bei der Sauerstoffreduktion keine Rolle spielen.

3.4. Effekt der Säurebehandlung

Die Kohlenstoffmaterialien werden weithin mit Mineralsäuren behandelt, um Metallreste zu entfernen.^[15,42,149,150] Pumera beobachtete jedoch,^[79] dass bei Behandlung von MWCNTs und SWCNTs mit konzentrierter Salpetersäure nur 88 % der Metallverunreinigungen entfernt wurden. Daraus wurde gefolgert, dass HNO₃ den Großteil der Metallreste auf der Oberfläche entfernt, nicht jedoch die in den CNTs eingeschlossenen Metallspezies. Jurkschat et al.^[78] fanden heraus, dass selbst eine ausgiebige Säurebehandlung (mindestens 36 Stunden in 2 M HNO₃), die sie als „Superwaschen“ bezeichneten, nicht alle Eisenverunreinigungen aus SWCNTs entfernte. In einer ähnlichen Arbeit, in der ein NC-Katalysator durch Gasphasenabscheidung von Acetonitril mithilfe eines Eisenkatalysators synthetisiert wurde und anschließend bis zu eine Woche lang in 1 M HCl gewaschen wurde, nahm der Eisengehalt (bestimmt mittels ICP-OES) nur anfangs ab und blieb dann bei weiterer Säurebehandlung auf einem stabilen Niveau. Die Schlussfolgerung war, dass das Eisen, welches nicht entfernt werden konnte, im Kohlenstoff eingeschlossen war und deswegen nicht für die Säure zugänglich war.^[66] Um Metallreste effizienter zu entfernen, wurde vorgeschlagen, die CNTs zunächst teilweise zu oxidieren, um Metallspezies freizulegen und dann mit Säure zu waschen; dadurch wurden aber die CNTs zerstört.^[149] Harutyunyan et al.^[151] schlugen die Aufreinigung der SWCNTs mithilfe von Mikrowellenstrahlung gefolgt von Kochen am Rückfluss in 4 M HCl vor. Diese Prozedur senkte den Metallgehalt erheblich auf 0.2 Gew.-% (ca. 0.04 Atom-%). Es ist bemerkenswert, dass selbst eine solch aggressive Behandlung, welche die SWCNTs bereits beschädigt, nicht ausreichend ist, um die Metallreste vollständig auszuwaschen. Säurebehandlung allein ist nicht in der Lage, alle Metallverunreinigungen aus Kohlenstoffmaterialien zu entfernen, insbesondere nicht, wenn die Metallspezies in CNTs eingeschlossen sind oder von graphitischen Schichten geschützt werden.

3.5. Methoden zur genauen Bestimmung von Metallspuren

Die Genauigkeit der Bestimmung von Metallspuren hängt stark von der verwendeten Methode ab. Vermutlich wegen der leichtesten Verfügbarkeit sind Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenbeugung (XRD), Thermogravimetrie, optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) und Raster- oder

Transmissionselektronenmikroskopie (SEM bzw. TEM) mit energiedispersiver Röntgenanalyse die am häufigsten verwendeten Techniken zur Bestimmung von Metallresten in NC-Katalysatoren. Sie reichen jedoch nicht aus, um sehr niedrige Konzentrationen an Metallen zu detektieren, insbesondere wenn diese wie im Fall von CNTs in graphitischen Schichten eingeschlossen sind. Metallpartikel innerhalb von CNTs können jedoch immer noch elektrochemisch ansprechbar sein. Eine kürzlich erschienene Arbeit von Bao et al.^[67] zeigte beispielsweise, dass Eisenpartikel im Inneren von CNTs die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion befördern können. Ebenso haben wir bewiesen, dass XPS nicht das Vorhandensein von 0.1 Gew.-% Eisen, eine Konzentration, die erheblich die Sauerstoffreduktion beschleunigt, in mit Stickstoff funktionalisiertem Ruß detektieren konnte.^[47,48] Kolodiaznyy und Pumera^[77] machten eine kritische Analyse der Genauigkeit verschiedener Methoden zur Metallbestimmung in CNTs. Die Autoren empfehlen ICP-OES als die verlässlichste Methode zur Bestimmung von Metallspuren in Kohlenstoffmaterialien. Die Genauigkeit von ICP-OES hängt jedoch erheblich von der Probenvorbereitung ab.^[152] Der Probenaufschluss mithilfe von Mikrowellenstrahlung wurde empfohlen, um die Verlässlichkeit der Methode zu steigern.^[152] Es sollte jedoch erwähnt werden, dass es für den mikrowellengestützten Probenaufschluss großer Mengen Säure und langer Aufschlussdauern bedarf, was aber akzeptiert werden muss, wenn die Genauigkeit der Bestimmung hohe Priorität hat. Neben ICP-OES liefern auch Neutronenaktivierungsanalyse (NAA), magnetische Suszeptibilität und Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) angemessen genaue Werte für Metallreste im ppm-Bereich.^[77]

4. Vergleich von metallfreien und NC-Katalysatoren

In den 1980er und 1990er Jahren und bis vor 2010 konzentrierte sich die Forschung bezüglich der Sauerstoffreduktion auf saure Elektrolyte.^[84,112] Das große Interesse an Protonenaustauschmembran(PEM)-Brennstoffzellen wurde befördert durch die Entdeckung von Nafion, einem sulfonierten Tetrafluorethylen-basierten Polymer mit hoher chemischer und mechanischer Stabilität und hoher Permeabilität für Protonen.^[153] Der Einsatz von Nafion als saurem Festelektrolyt brachte Brennstoffzellen mit hoher Energiedichte hervor, die nicht mehr mit den Problemen früherer alkalischer Brennstoffzellen behaftet waren, obwohl diese anfangs im Zusammenhang mit Erkundungsmissionen in der Raumfahrt erfolgreich waren. Es gibt seit etwa zehn Jahren jedoch eine Rückbesinnung auf die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion in alkalischen Elektrolyten. Dieses Interesse wird vom verbesserten Aufbau moderner alkalischer Brennstoffzellen und der Aussicht auf konkurrenzfähige Hydroxidaustauschmembranen angetrieben.^[154,155] Die elektrokatalytische O₂-Reduktion unter alkalischen Bedingungen hat den Vorteil einer schnellen Reaktion, sodass verschiedene Klassen von Nicht-Edelmetall-Katalysatoren erfolgreich Platin als Katalysator ersetzen konnten.^[154] Am Höhepunkt des Interesses an Nicht-Edelmetall-Katalysatoren für PEM-Brennstoffzellen waren M-N_x/C-Katalysatoren die vielversprechendsten,

und deshalb sind zahlreiche Veröffentlichungen zur Sauerstoffreduktion an M-N_x/C-Katalysatoren bei sauren Bedingungen verfügbar, vergleichbar mit der Zahl an Studien bei alkalischen Bedingungen.^[89] Metallfreie Katalysatoren sind zwar erst kürzlich entdeckt worden, doch es gibt bereits beträchtlichen Fortschritt und eine große Forschungsaktivität auf diesem Gebiet.^[1–7] Diese Entwicklungen profitieren auch von einem tiefergehenden Verständnis der strukturellen Eigenschaften, die die Aktivität beeinflussen.^[32] Es sollte hervorgehoben werden, dass die meisten Studien zur Sauerstoffreduktion an metallfreien Katalysatoren bei alkalischen Bedingungen durchgeführt wurden, wobei diese Katalysatoren durchaus konkurrenzfähig in Bezug auf M-N_x/C- und Pt-basierte Katalysatoren sind. Aus diesem Grund präsentieren wir bei der Diskussion der Rolle der Metalle in NC-Katalysatoren getrennt Beispiele für Untersuchungen in sauren und basischen Elektrolyten.

4.1. ORR an NC- und M-N_x/C-Katalysatoren in sauren Elektrolyten

In sauren Elektrolyten ergeben vollkommen metallfreie NC-Katalysatoren deutlich schlechtere Leistungen als M-N_x/C-Katalysatoren und produzieren H₂O₂ als Hauptprodukt.^[134,156] Abbildung 11 zeigt eine Zusammenfassung von mindestens 30 Literaturstellen von Dodelet^[49] und anderen,^[157–160] die das durchschnittliche Potential bei einer Stromdichte von -1 mA cm^{-2} an metallfreien, M-N_x/C- (M = Co, Fe) und Pt-basierten Katalysatoren vergleicht. Unabhängig von der Art des Elektrolyten zeigen diese Ergebnisse eindeutig, dass die Katalysatoren, die Co oder Fe enthalten, wesentlich aktiver sind als metallfreie Katalysatoren. Das durchschnittliche Potential an metallfreien Katalysatoren in sauren Elektrolyten von 0.52 V ist 0.31 V niedriger als an Fe-N_x/C-Katalysatoren (0.83 V) und 0.41 V niedriger als an Pt-basierten Katalysatoren (0.93 V). Dieser Unterschied wird in basischen Elektrolyten kleiner, obwohl die Überlegenheit der M-N_x/C- und Pt-basierten Katalysatoren erhalten bleibt. Während es offensichtlich ist, dass die Anwesenheit von Co oder Fe das Überpotential der Sauerstoffreduktion verringert, kann nicht direkt beantwortet werden, ob Metalle essenzielle Bestandteile der aktiven Zentren sind oder nicht. Falls dies der Fall ist, bleibt zu beantworten, ob sie intrinsisch aktiver sind als die aktiven Zentren metallfreier Katalysatoren.

4.2. ORR an NC- und M-N_x/C-Katalysatoren in alkalischen Elektrolyten

Beispiele für die Rolle von Metallen bezüglich der elektrochemischen ORR-Aktivität stickstoffdotierter Kohlenstoffkatalysatoren in basischen Elektrolyten sind in Abbildung 12 gezeigt. Es ist bemerkenswert, dass Unterschiede in den experimentellen Standards in verschiedenen Laboren eine große Diskrepanz in den Literaturdaten erzeugen.

Eine Herausforderung stellt die Inkonsistenz in der Präsentation und Interpretation der kinetischen Untersuchung

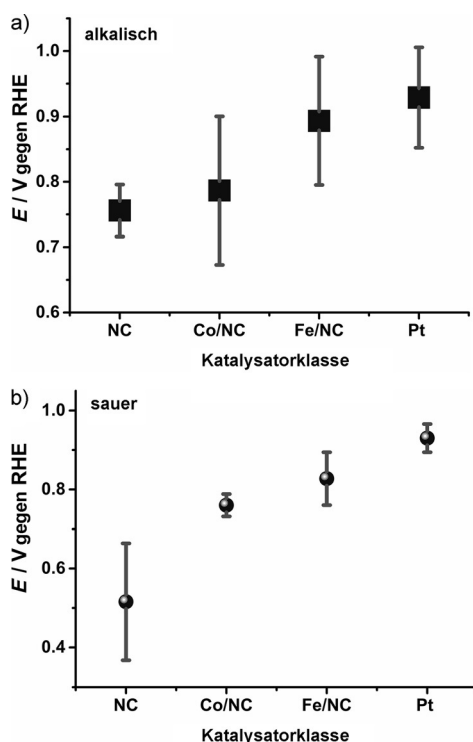


Abbildung 11. Auftragung des durchschnittlichen Potentials (RHE) bei einer Stromdichte von -1 mA cm^{-2} , zusammengestellt aus mindestens 30 Literaturstellen einschließlich der von Dodelet^[49] und anderen^[159–161] zusammengestellten Daten.

der Sauerstoffreduktion mittels rotierender Scheiben- (RDE) oder rotierender Ring-Scheiben-Elektroden (RRDE) dar. Das stickstoffdotierte Graphen (NG) in Abbildung 12 wurde durch Pyrolyse von exfoliertem Graphen (Ex-G) mit Harnstoff hergestellt, wobei zur Synthese des Fe-NG Eisen(II)-acetat hinzugegeben wurde. Auf Basis der Levich-Gleichung für die RDE-Voltammetrie, $i_D = 0.62 n F A D^{2/3} \nu^{-1/6} C \omega^{1/2}$, wobei i_D der diffusionsbegrenzte Strom, n die Anzahl der übertragenen Elektronen, F die Faraday-Konstante (96485 C mol^{-1}), D der Diffusionskoeffizient von O_2 in KOH (0.1 M), ν die kinematische Viskosität der Lösung, C die Konzentration von O_2 in der Lösung und ω die Winkelgeschwindigkeit der Rotation ist, wäre unter der Annahme, dass $C = 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$, $D = 1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und $\nu = 0.011 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ der diffusionsbegrenzte Strom 2.85 oder 5.7 mA cm^{-2} für die Zwei- bzw. die Vier-Elektronen-Reduktion des Sauerstoffs bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 rpm .^[48] Mit entsprechenden Daten als schnelle Abschätzung sieht man, dass NG den Sauerstoff hauptsächlich über die Zwei-Elektronen-Übertragung reduziert, während Fe-NG einer Zwischenform aus Zwei- und Vier-Elektronen-Mechanismus folgt.

Zum größten Teil reduzieren die NC-Katalysatoren, die ohne metallhaltige Vorstufen hergestellt wurden, den Sauerstoff über die Zwei-Elektronen-Übertragung, die zur Bildung von Wasserstoffperoxid führt, oder über einen Mechanismus, der sowohl den Zwei- als auch den Vier-Elektronen-Schritt enthält, sodass die durchschnittliche Anzahl der übertragenen Elektronen zwischen zwei und vier liegt.^[25,123] Eine bemerkenswerte Eigenschaft stickstoffdotierter Kohlenstoffkataly-

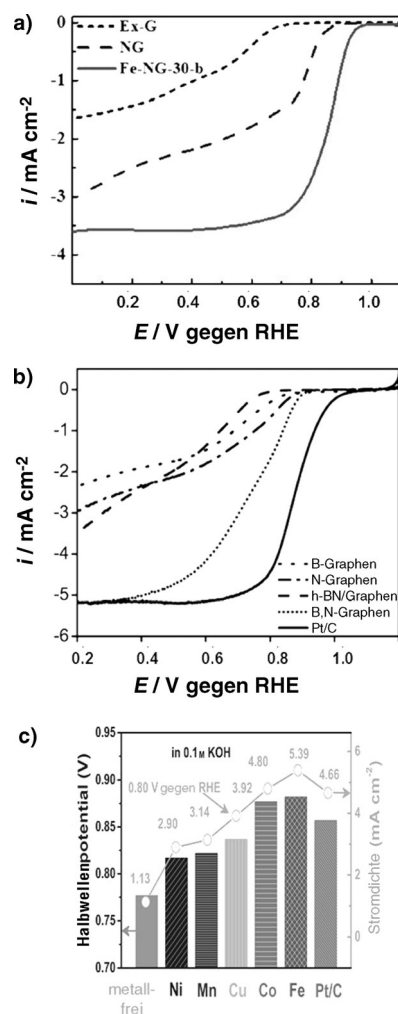


Abbildung 12. a) Voltammogramme bei 10 mV s^{-1} und 900 rpm in sauerstoffgesättigter KOH (0.1 M) an thermisch exfoliertem Graphen (Ex-G), stickstoffdotiertem Graphen (NG) und einem Komposit aus NG mit Fe. Wiedergabe nach Lit. [161] mit Genehmigung der ACS. b) Voltammogramme bei 10 mV s^{-1} und 1500 rpm in O_2 -gesättigter KOH (0.1 M) an bordotiertem Graphen (B-Graphen), stickstoffdotiertem Graphen (N-Graphen), hexagonalem Bor-Nitrid-Graphen (h-BN-Graphen), mit Bor- und Stickstoff codotiertem Graphen (B,N-Graphen) und Pt/C. Wiedergabe nach Lit. [17] mit Genehmigung von Wiley. c) Vergleich der ORR-Aktivitäten an NC mit verschiedenen Metallen. Wiedergabe nach Lit. [162] mit Genehmigung der ACS.

satoren, die selten diskutiert wird, ist ihre hohe Aktivität bezüglich der Zersetzung von Wasserstoffperoxid.^[48,52,129]

Maldonado und Stevenson^[129] führten eine Analyse der heterogenen Zersetzung von Wasserstoffperoxid an N-dotierten Kohlenstoffnanofasern (N-CNF) durch und beobachteten, dass die Zersetzung an den N-CNF etwa 100mal so schnell war wie an nichtdotierten CNFs. Wir beobachteten in einer kürzlich publizierten Arbeit, dass metallfreie NC-Katalysatoren Wasserstoffperoxid fast so schnell wie Fe-N_x/C-Katalysatoren disproportionierten und dass die Zersetzung von Wasserstoffperoxid ein wichtiger Reaktionsschritt in der Sauerstoffreduktion an dieser Art von Katalysatoren ist.^[48]

Betrachtet man den diffusionsbegrenzten Strom gemäß der Levich-Gleichung aus den in Abbildung 12 zusammengefassten Ergebnissen, so stützt dies auch die Hypothese der

Elektroreduktion von O_2 über die Zwei-Elektronen-Übertragung an N-Graphen. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Berichten, die mit diesem Beispiel konsistent sind.^[9,16,38,44,47,48,65,109,126,136,163,164] Die katalytische Aktivität eines metallfreien NC-Katalysators in Abbildung 12c ist in Gegenwart von Übergangsmetallen enorm gesteigert.^[162] Bis zu einem gewissen Maß wurde eine Beschleunigung der Katalyse mit steigendem Metallgehalt beobachtet.^[46,48,72,159] Die ORR-Aktivität von metallfreien Katalysatoren ist generell erheblich niedriger als diejenige von Pt/C (Abbildung 12b), wofür es viele ähnliche Beispiele in der Literatur gibt.^[63,65]

Die wichtigsten Parameter, um eine hohe ORR-Aktivität zu erreichen, sind unter anderem eine hohe Dichte an aktiven Zentren, eine große Oberfläche, hohe Porosität, um den Massentransport zu erleichtern, und ein hohes Maß an Graphitisierung für eine hohe elektrische Leitfähigkeit.^[21,25,106] Diskrepanzen bezüglich der Selektivität der Sauerstoffreduktion an NC-Katalysatoren können zumindest teilweise mit Unterschieden bezüglich der oben genannten Parameter erklärt werden. Die Eigenschaften der verwendeten Kohlenstoffmatrix sind immens wichtig. Um eine hohe Dichte an aktiven Zentren zu erreichen, ist die Möglichkeit, eine bestimmte Kohlenstoffmatrix zu funktionalisieren, vermutlich wichtiger als die Natur der Kohlenstoffmatrix selbst. Die Oxidation des natürlich hydrophoben Kohlenstoffs macht das Material hydrophiler und schafft damit die Möglichkeit, weitere Funktionalitäten einzuführen.^[165] Eine oxidative Vorbehandlung des Kohlenstoffs liefert erwiesenermaßen Katalysatoren mit verbesserter ORR-Aktivität.^[60,147]

Das Paradoxon bei M-N_x/C-Katalysatoren ist, dass deren Synthese gleichzeitig zu Stickstoff-funktionalisierten Kohlenstoffspezies führt, die nicht am Metall koordiniert sind.^[143] Deswegen enthalten M-N_x/C-Katalysatoren per se nicht ausschließlich aktive M-N_x/C-Zentren, sondern auch solche, die denen der NC-Katalysatoren ähnlich sind. In diesem Fall ist es schwierig zu unterscheiden, welcher Anteil des Sauerstoffs an M-N_x/C-Zentren und welcher an NC-artigen Zentren reduziert wird. Die meisten Hypothesen bezüglich der aktiven Zentren von M-N_x/C und NC Katalysatoren sind von physikochemischen Ex-situ-Charakterisierungen abgeleitet. Dazu gehören unter anderem XPS, Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS), Röntgen-Absorptionsspektroskopie (XAS), einschließlich XANES und EXAFS, Mößbauer-Spektroskopie, XRD, Raman-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie sowie Brunauer-Emmett-Teller(BET)-Gasadsorption zur Bestimmung von Oberfläche und Porosität. Informationen, die aus Ex-situ-Messungen gewonnen wurden, müssen jedoch nicht in der elektrochemischen Umgebung relevant sein. Bei metallfreien Katalysatoren, die laut mancher Studien bei alkalischen Bedingungen nahezu gleichwertig zu Pt- oder M-N_x/C-Katalysatoren sind, erklären die physikochemischen Informationen aus Standardtechniken zur Charakterisierung nicht, warum dieselben Katalysatoren bei sauren Bedingungen erheblich schlechtere Leistungen als Pt- und M-N_x/C-Katalysatoren zeigen. Man muss daher feststellen, dass nur In-situ-Charakterisierungsmethoden verlässliche Informationen bezüglich der Natur der aktiven Zentren und des Mechanismus der Sauerstoffreduktion liefern.

Die direkte Beobachtung der Beteiligung von Metallionen in M-N_x/C-Katalysatoren als aktive Zentren in der ORR wurde mittels verschiedener In-situ-Techniken wie Röntgen-Absorptionsspektroskopie,^[121,143] Mößbauer-Spektroskopie^[45] und elektrochemischer Messungen^[121,166] erreicht. Beispielsweise berichtete Mukerjee's Gruppe,^[121] dass die Sauerstoffreduktion an Fe-N_x/C in H₂SO₄ bei dem Potential des Fe³⁺/Fe²⁺-Redoxübergangs anfängt, was also im Einklang mit dem Redoxmechanismus aus Abbildung 6 ist. Interessanterweise nahmen die Intensitäten der Fe²⁺/Fe³⁺-Signale ab, wenn CN⁻-Ionen zugegeben wurden, was auch zur gleichzeitigen Abnahme der ORR-Aktivität führte. Diese Erkenntnisse sprechen stark für die Hypothese, dass Metallionen als essenzieller Bestandteil der aktiven Zentren direkt involviert sind. Eisen ist eine typische Verunreinigung in vielen kommerziellen Produkten. Es wird oft eingebracht, wenn Chemikalien in Reaktoren aus rostfreiem Stahl hergestellt werden. Beispielsweise enthält Perylentetracarbonsäuredianhydrid etwa 1600 ppm Eisen, was ausreicht, um die Sauerstoffreduktion zu beeinflussen, wenn es als Kohlenstoffvorstufe bei der Synthese von metallfreien NC-Katalysatoren eingesetzt wird.^[167] Metalle oder Metallionen sind elektroaktiv und gehen daher erwartungsgemäß Redoxreaktionen ein, oder sie vermitteln Elektrodenreaktionen, wenn die Elektrode bei entsprechendem Potential polarisiert ist. Trotochaud et al.^[168] wiesen auf die extreme Empfindlichkeit voltammetrischer Experimente in Bezug auf Verunreinigungen mit Eisen hin. Die voltammetrischen Signale des Ni(OH)₂/NiOOH-Redoxpaars waren in Gegenwart von weniger als 1 ppm Fe deutlich verändert, und es wurde ein erheblicher Effekt auf die Aktivität bezüglich der Sauerstoffentwicklung beobachtet. Mittels XPS fand man heraus, dass Fe in dem Ni(OH)₂/NiOOH-Film eingeschlossen war. Auch wir beobachteten eine drastische Zunahme der ORR-Aktivität durch Zugabe von nur 0.05 Gew.-% Eisen zu einem metallfreien Katalysator. Dieses Ergebnis unterstreicht die starken Effekte, die Metallverunreinigungen auf voltammetrische Messungen haben können.^[47,48] Um den Einfluss von Metalleinschlüssen in NC-Katalysatoren zu verdeutlichen, diskutieren wir in Abschnitt 4.3 Beispiele für Vergiftungstests, bei denen spezifische Anionen zugegeben werden, um Metallionen zu maskieren und so deren Beteiligung an der elektrochemischen Reduktion des Sauerstoffs auszuschließen.

4.3. ORR-Vergiftungstest

Die spezifische Koordination von Anionen an Eisenionen wurde genutzt, um deren Beteiligung an der elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion zu testen. Nach dem angenommenen Mechanismus für die O₂-Reduktion an M-N_x/C-Katalysatoren (Abbildung 6) geht der Reduktion die Adsorption von O₂ an Fe²⁺ voraus. Der Gedanke der Vergiftungstests ist, dass andere Moleküle oder Ionen konkurrierend an Fe²⁺ binden und so die Koordinationsstellen blockieren, die sonst zur Adsorption von O₂ zur Verfügung stünden.

CN⁻-Ionen sind dafür bekannt, stark an Eisen zu koordinieren. Yeager's Gruppe^[169] nutzte CN⁻, um die Redox-eigenschaften von Cobalt- und Eisenphthalocyaninen sowie

die Beteiligung der Metallionen an der ORR in NaOH (0.1 M) zu testen. In Gegenwart von CN^- -Ionen wurde eine Abnahme der Intensitäten der Redoxsignale von $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^{\text{II}}$, $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ sowie $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ bis hin zum vollständigen Verschwinden der Peaks beobachtet. Damit einhergehend fand man eine drastische Abnahme des elektrokatalytischen Stroms für die Sauerstoffreduktion. Zusätzlich wurde ein Wechsel von der Vier-Elektronen-Übertragung hin zur Zwei-Elektronen-Übertragung beobachtet, nachdem NaCN (1.0 mM) zugegeben wurde. Im Fall von Cobalt-Tetramethoxyphenylporphyrin war die Reduktion von O_2 um mindestens 120 mV verschoben, und der diffusionsbegrenzte Strom nahm ab. Interessanterweise erreichen die Katalysatoren durch Waschen wieder ihre volle ursprüngliche Aktivität, was beweist, dass die Metallionen direkt in den aktiven Zentren beteiligt waren. Erst kürzlich beobachteten auch Thorum et al.^[141] in Gegenwart von CN^- -Ionen eine verringerte Aktivität von Eisen-Phthalocyanin (FePc), was nahelegt, dass CN^- -Ionen mit O_2 um die aktiven Zentren konkurrieren (Abbildung 13).

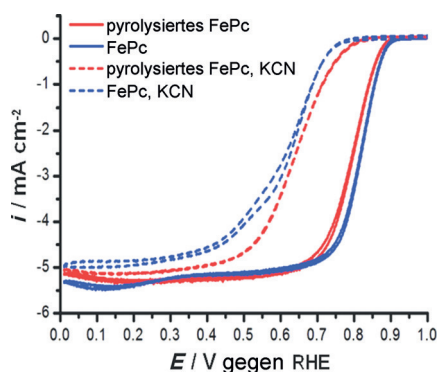


Abbildung 13. RDE-Messungen der O_2 -Reduktion an FePc auf Kohlenstoffträger (blaue Linien) und pyrolysiertem FePc auf Kohlenstoffträger (rote Linien) in O_2 -gesättigter 0.1 M NaOH (durchgängige Linien) und mit Zusatz von 10 mM KCN. Wiedergabe nach Lit. [141] mit Genehmigung der ACS.

Die Autoren folgerten, dass die aktiven Zentren sowohl vor als auch nach der Pyrolyse Eisen enthalten. Auch andere Anionen und Moleküle wie CO , Br^- , Cl^- , F^- , SCN^- , H_2S , SO_2 und Ethanthiol (EtSH) wurden als Katalysatorgifte in ähnlichen Studien genutzt.^[141,142,170,171] Unter diesen Reagentien waren CN^- , H_2S und SCN^- die besten Inhibitoren, und deshalb wurden sie in anderen Studien eingesetzt, um die eisenkatalysierte Sauerstoffreduktion zu belegen.^[68,69,172] Liu et al.^[68] sahen ebenfalls eine Abnahme der Aktivität, wenn der $\text{Fe-N}_x/\text{C}$ -Katalysator in Kontakt mit KCN kam. In einer ähnlichen Arbeit wurde die Aktivität eines Fe-basierten Katalysators durch Waschen mit Wasser vor erneuter Messung in frischer Elektrolytlösung weitgehend regeneriert.^[69] Mukerjee's Gruppe^[121] verwendete ebenfalls CN^- , um die eisenkatalysierte Aktivität in $\text{Fe-N}_x/\text{C}$ zu untersuchen. Sie verglichen die Sauerstoffreduktion in KOH (0.1 M) und HClO_4 (0.1 M) in Ab- und in Anwesenheit von CN^- -Ionen. Mit CN^- -Ionen wurde in KOH und in HClO_4 eine deutliche Zunahme des Überpotentials der O_2 -Reduktion und eine Verringerung des katalytischen Stroms beobachtet.

RRDE-Experimente zeigten, dass der Mechanismus der Sauerstoffreduktion in HClO_4 von der Vergiftung nicht beeinflusst war, es jedoch in KOH einen Wechsel von der Vier- zur Zwei-Elektronen-Übertragung gab, was zur Bildung größerer Mengen H_2O_2 führt.^[121] Der verbleibende katalytische Effekt wurde den NC-Zentren zugeschrieben, die von der CN^- -Vergiftung nicht betroffen sind. Diese Arbeit bestätigt ein weiteres Mal, dass die NC-Zentren den Sauerstoff vorwiegend über die Zwei-Elektronen-Übertragung zu H_2O_2 reduzieren.

Die Beispiele in Abbildung 14 zeigen die Inhibierung der Eisen-katalysierten Sauerstoffreduktion durch SCN^- und H_2S als Katalysatorgifte. In Abbildung 14a wurden SCN^- -Ionen verwendet, um die Beteiligung der eisenhaltigen Gruppen in einem Katalysator aus $\text{Fe-N}_x/\text{C}$ und Perowskiten zu testen.^[172] Die Voltammogramme wurden in sauerstoffgesättigter 0.1 M KOH vor und nach Eintauchen der Elektrode in KSCN (5.0 mM) aufgenommen. Abbildung 14a zeigt einen Vergleich der Sauerstoffreduktion vor und nach Kontakt mit SCN^- -Ionen. Ein Anstieg des Überpotentials von 50 mV bei -4 mA cm^{-2} und ein Stromverlust von 0.5 mA cm^{-2} bei 0.5 V durch die Vergiftung zeigten, dass Eisen direkt an der Elektrokatalyse beteiligt war. Da SCN^- stark an Fe^{II} und Fe^{III} koordinieren kann, war die Abnahme des Stroms durch eine schlechtere Zugänglichkeit der aktiven Zentren erklärt.

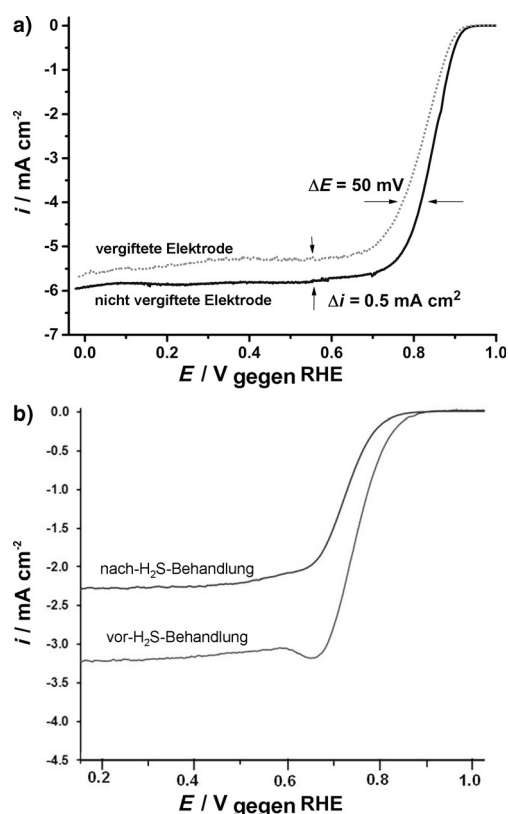


Abbildung 14. a) Hintergrundkorrigiertes Voltammogramm bei 10 mVs^{-1} an $\text{Fe-N}_x/\text{C}/\text{L58SCF}$ vor und nach Eintauchen der Elektrode in 5 mM KSCN für eine Stunde, in O_2 -gesättigter KOH (0.1 M) und bei 2500 rpm. Wiedergabe nach Lit. [172] mit Genehmigung der RSC. b) ORR-Aktivitätsmessungen an FeNC-Ar-NH_3 mittels RDE in O_2 -gesättigter 0.1 M HClO_4 vor und nach In-situ-Behandlung mit 550 ppm H_2S . Wiedergabe nach Lit. [171] mit Genehmigung der ACS.

Singh et al.^[171] untersuchten die Eignung von H₂S als Katalysatorgift, um die aktiven Zentren in Fe-N_x/C zu bestimmen. Sie gingen dabei nach zwei unterschiedlichen Strategien vor. Die erste Strategie bestand darin, den Fe-N_x/C bei 350 °C in Anwesenheit von H₂S hitzebehandelt und den Effekt dieser Behandlung dann mittels RDE-Voltammetrie in H₂SO₄ (0.5 M) zu untersuchen. Zum Vergleich wurde der Katalysator ebenfalls erhitzt, jedoch in Gegenwart von NH₃, H₂ und Ar. Die mit H₂S behandelte Probe wies anschließend ein um mindestens 30 mV höheres Überpotential für die Sauerstoffreduktion auf als die Proben, die mit NH₃ oder Ar behandelt wurden, was belegt, dass H₂S den Katalysator vergiftete. In einer zweiten Herangehensweise wurde H₂S (550 ppm) über 75 min in die Elektrolytlösung eingeleitet. Im Vergleich zum H₂S-freien Elektrolyt wurde durch H₂S die Netto-Aktivität kleiner, was sich durch ein höheres Überpotential und einen niedrigeren katalytischen Strom auswirkte (Abbildung 14b). Der Verlust an Aktivität wurde mit der Blockierung der eisenhaltigen aktiven Zentren durch Bindung von H₂S am Metall erklärt.^[171]

4.4. Die Rolle der Metalle

In Anbetracht der Beispiele, die hier diskutiert werden, sowie anderer Berichte aus der Literatur dürfen wir schließen, dass Metalle entweder eine direkte oder indirekte Rolle in M-N_x/C-Katalysatoren spielen. Es ist an dieser Stelle wichtig zu verinnerlichen, dass metallfreie Katalysatoren, die mithilfe von metallhaltigen Vorstufen synthetisiert werden (z. B. als Katalysator für die CVD oder Vorstufe bei der Pyrolyse), Metallverunreinigungen enthalten können, die schwierig zu entfernen sind. Dies ist insbesondere der Fall, wenn diese in graphitischen Strukturen eingeschlossen sind oder in anderer Form stabilisiert sind, was das Auswaschen mit Mineralsäuren erschwert.^[67,103] Metallverunreinigungen im Kohlenstoff können elektrochemische Reaktionen drastisch beeinflussen.^[70,173] Beispielsweise wurde gezeigt, dass Metallreste in CNTs für die Oxidation von Hydrazin verantwortlich sind und Eisenoxidreste aus der Synthese der CNTs die elektrochemische Detektion von H₂O₂ an CNTs dominieren.^[74] Die hier diskutierten Vergiftungstests sind eindeutige Beweise für das direkte Eingreifen von Metallionen in die elektrokatalytische Sauerstoffreduktion.

4.4.1. Direkte Wechselwirkungen

In diesem Fall ist das Metall direkt an der Sauerstoffreduktion beteiligt, und die Reaktion läuft nach dem in Abbildung 6 vorgestellten Redoxmechanismus ab. Vergiftungstest unter Verwendung von Anionen, die spezifisch am Eisen koordinieren, liefern stichhaltige Beweise für die Beteiligung von Fe in den aktiven Zentren oder bei der Aktivierung der aktiven Zentren. Atanasov et al.^[174] stellten die Theorie von dualen aktiven Zentren im Fall von Co-N_x/C-Katalysatoren auf. Dabei sollen die stickstoffmodifizierten Kohlenstoffgruppen die Reduktion von O₂ zu H₂O₂ katalysieren, während oxidbedeckte Cobaltpartikel das gebildete H₂O₂ zersetzen.

4.4.2. Indirekte Wechselwirkungen

Man spricht von einer indirekten Beteiligung von Metallen, wenn die Metalle nicht unmittelbar mit O₂ wechselwirken, sondern die elektronischen Eigenschaften der aktiven Zentren in NC-Katalysatoren verändern. Dies ist zum Beispiel bei Metallpartikeln im Inneren von CNTs der Fall. Baos Gruppe^[67] zeigte kürzlich die Synthese von Katalysatoren für die O₂-Reduktion mit Eisen, das in büschelartigen CNTs eingeschlossen ist. Eine Mischung aus Natriumazid und Ferrocen wurde dazu bei 350 °C in Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Wurde anstelle von Ferrocen (NH₄)₄[Fe(CN)₆] \cdot x H₂O als Eisenvorstufe verwendet, so resultierte ein aktiverer Katalysator. Dies wurde mit der zusätzlichen Funktionalisierung des aktiven Zentrums mit Stickstoff erklärt. Dagegen hatten Vergiftungstests mit CN⁻-Ionen keinen Einfluss auf die ORR-Aktivität, was die Autoren zu der Schlussfolgerung führte, dass Eisen die Sauerstoffreduktion indirekt beschleunigt, ohne direkt einzugreifen. Manche Arbeiten legen nahe, dass Metalle lediglich die Bildung graphitisches Stickstoffes fördern und so für einen hohen Anteil an sp²-hybridisiertem Kohlenstoff sorgen, sodass eine hohe elektrische Leitfähigkeit erreicht wird.^[61,148,175] Man kann dem entgegenhalten, dass in diesem Fall eine Hypothese nötig wäre, die erklärt, warum Fe- und Co-haltige M-N_x/C-Katalysatoren, nicht aber Ni-, Mn- und Mo-haltige die höchsten Aktivitäten bezüglich der Sauerstoffreduktion haben. Peng et al.^[162] schlugen vor, dass Metalle mit der Katalyse der Bildung von NC-Strukturen, der Kontrolle der Morphologie, Oberfläche und Porosität sowie der Beteiligung an der ORR eine ganze Reihe von Funktionen erfüllen.

4.4.3. Ausnutzung von Metallresten für die Elektrokatalyse

Metallreste, die in CNTs eingeschlossen sind, können freigelegt und für die Elektrokatalyse genutzt werden. Wir synthetisierten NCNTs durch Gasphasenabscheidung mit einem Cobalt-Mangan-Mischoxid vom Spinell-Typ als Katalysator und Pyridin als Stickstoff- und Kohlenstoffvorstufe. Nach Waschen der NCNTs mit HNO₃, um die an der Oberfläche exponierten Metallreste zu entfernen, wurden durch oxidative thermische Spaltung eingeschlossene Metallspezies freigelegt und teils eingebettete Metalloxide gebildet. Diese Materialien sind sehr aktiv sowohl für die Sauerstoffreduktion als auch für die Sauerstoffentwicklung.^[80] Bao et al.^[84] beschrieben die Synthese von NCNTs zum Einschluss gefolgt von kontrollierter Freilegung von Fe-, Co- und FeCo-Nanopartikeln, die sehr aktive Elektrokatalysatoren für die Wasserstoffentwicklung in sauren Elektrolyten lieferte. Deng et al.^[67] entwickelten einen sehr aktiven und stabilen Sauerstoffreduktionskatalysator aus eingeschlossenen Eisenpartikeln in CNTs. Li et al.^[69] zeigten, wie MWCNTs exfoliiert wurden, um Eisen freizulegen und nach weiterer Behandlung mit NH₃ einen sehr aktiven und stabilen Katalysator für die Reduktion von O₂ unter sauren oder alkalischen Bedingungen zu erhalten. Die Autoren gaben CN⁻-Ionen zur Elektrolytlösung zu, sahen eine Verschlechterung der Aktivität und schlossen daraus, dass Fe als Teil des aktiven Zentrums direkt beteiligt ist. In einer verwandten Arbeit wurde gezeigt,

dass im Graphengitter von CNTs interkalierte Metallverunreinigungen chemisch zugänglich sind und die Redoxchemie von Biomarkern beeinflussen.^[163]

5. Stabilität von M-N_x/C- und NC-Katalysatoren

M-N_x/C-Katalysatoren sind – wie bereits gezeigt – die vielversprechendsten Anwärter unter den Nicht-Platin-Sauerstoffreduktionskatalysatoren.^[89,91,103,107] Der größte Nachteil, der auch bis jetzt ihre kommerzielle Verwendung erschwert hat, ist die schnelle Abnahme ihrer Aktivität, besonders in sauren Elektrolyten. Die längsten Stabilitätstests von M-N_x/C-Katalysatoren in Brennstoffzellen dauerten nur einige hundert Stunden, wohingegen das DOE mindestens 5000 Stunden als Zielwert angibt.^[117] Außerdem wurden die meisten dieser Tests bei niedrigen Zellspannungen von typischerweise 0.3 V bis 0.5 V durchgeführt.^[103,107,156,176] Beispielsweise verlor eine Wasserstoff-Luft-Brennstoffzelle (PEM) mit Fe-PANI/C als Kathode und JM-Pt/C als Anode während des Betriebs bei 0.6 V bereits in den ersten zehn Stunden 75 % ihrer Aktivität.^[105] Brennstoffzellen mit Fe-PANI/C und Co-PANI/C als Kathoden und Pt/C als Anode konnten nur für etwa 200 Stunden eine relativ stabile Leistung bereitstellen.^[103] Künftige Forschung sollte sich mit Wegen zur Steigerung der Stabilität der Katalysatoren beschäftigen.^[57] Die neuesten und vielversprechendsten Stabilisierungsstrategien für M-N_x/C-Katalysatoren sind der teilweise^[69] oder vollständige Einschluss der Metalle in CNTs^[67,84] oder graphitischen Schichten, um sie vor dem sauren Medium zu schützen. Eine H₂/O₂-Brennstoffzelle mit eingeschlossenem Eisen in büschelartigen CNTs als Kathode und Pt/C (JM) als Anode hielt eine stabile Leistung über mindestens 200 Stunden bei einer Zellspannung von 0.4 V.

Über Stabilitätstest an metallfreien Katalysatoren in Brennstoffzellen wurde kaum berichtet. Die meisten Stabilitätstests wurden potentiostatisch oder galvanostatisch in elektrochemischen Zellen mit drei Elektroden durchgeführt.^[38,126] Eine Brennstoffzelle mit einer Anionenaustauschmembran, stickstoffdotierten CNTs als Kathode und Pt/C als Anode lieferte bei einer Zellspannung von 0.65 V einen stabilen Strom von 20 mA cm⁻² für 30 Stunden.^[177] Die Zellspannung war jedoch 120 mV niedriger als die einer ähnlichen Zelle mit Pt/C als Kathode bei der gleichen Stromdichte. NC-Katalysatoren zeigen aber in Zn-Luft-Batterien sehr stabile Leistungen, die derjenigen von Platin gleichkommen.^[131,140,160] Anders als bei M-N_x/C-Katalysatoren, deren Leistung durch Verlust der Metallionen abnimmt, ist der Mechanismus des Abbaus im Fall von NC-Katalysatoren bislang schlecht verstanden. Es wird vermutet, dass Brennstoffzellen mit NC-Katalysatoren an der Kathode unter dem Einfluss von H₂O₂ leiden, sollte dieses gebildet werden. Künftig sollten mehr Anstrengungen unternommen werden, NC-Katalysatoren in realen Brennstoffzellen zu testen, sodass mehr Informationen bezüglich ihrer Leistung und Stabilität gewonnen werden können.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Metallfreie heteroatomdotierte Kohlenstoffkatalysatoren sind eine aufstrebende Klasse von Nicht-Edelmetall-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Insbesondere haben metallfreie NC-Katalysatoren gute Perspektiven, die kostbaren Edelmetallkatalysatoren, die zurzeit in Brennstoffzellen und Chlor-Alkali-Elektrolyseuren verwendet werden, zu ersetzen, und damit die Betriebskosten deutlich zu senken. In den letzten Jahren hat das Streben nach einem besseren Verständnis der Beziehung zwischen Eigenschaften und Aktivität dazu geführt, dass bemerkenswerte Fortschritte bei der Entwicklung metallfreier NC-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion gemacht wurden. Einige NC-Katalysatoren werden jedoch unter Verwendung von metallhaltigen Vorstufen, meist als Katalysator zur Bildung der NC-Strukturen, hergestellt. Die Metallreste müssen später mit Mineralsäuren ausgewaschen werden. Eine vollständige Entfernung der Metallspuren ist jedoch oft nicht möglich, insbesondere wenn wie im Fall von CNTs Metallpartikel von graphitischen Schichten eingeschlossen sind. Es gibt gut begründete Bedenken, dass Metallverunreinigungen in NC-Katalysatoren in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze üblicher analytischer Methoden erheblich die Sauerstoffreduktion beeinflussen.

Metallfreie NC-Katalysatoren zeigen gute Aktivitäten bezüglich der Sauerstoffreduktion in sauren und basischen Elektrolyten. Die ORR-Aktivität von sicher metallfreien Katalysatoren in sauren Elektrolyten ist jedoch deutlich niedriger als bei M-N_x/C- oder Pt/C-Katalysatoren. Unter sauren Bedingungen reduzieren metallfreie NC-Katalysatoren den Sauerstoff über den Zwei-Elektronen-Mechanismus zu H₂O₂. Dagegen herrscht sowohl aus experimenteller als auch aus theoretischer Perspektive verbreitete Uneinigkeit bezüglich des Mechanismus der ORR. Einige Arbeiten sprechen von einer Vier-Elektronen-Übertragung, während andere den zwei-Elektronen-Weg für richtig halten. Dieser Konflikt ist mit der großen Variation der Eigenschaften der Katalysatoren begründet. Dazu gehören unter anderem Unterschiede in der Beschaffenheit der vorherrschenden aktiven Zentren und deren Verteilungsdichte, der Größe der aktiven Oberfläche, der Porosität sowie dem Maß an Graphitisierung. Die Inkonsistenz bezüglich der Selektivität der Sauerstoffreduktion ist teilweise auch mit den unterschiedlichen experimentellen Standards in verschiedenen Laboren sowie den Begrenzungen in der Anwendung der Koutecky-Levich-Methode zu erklären. Dies gilt insbesondere für die Untersuchung des Mechanismus der ORR an hochdispersen und heterogenen Elektrodenoberflächen.

Im Allgemeinen sind M-N_x/C-Katalysatoren in sauren und basischen Elektrolyten aktiver als NC-Katalysatoren. Bei der Synthese von M-N_x/C-Katalysatoren entstehen auch NC-Gruppen. M-N_x/C-Katalysatoren enthalten eine Vielzahl aktiver Zentren, deren intrinsische Aktivität bezüglich der O₂-Reduktion sich über einen großen Bereich von Potentialen erstreckt. Es ist daher schwierig zu unterscheiden, welcher Teil des Sauerstoffs an M-N_x/C- und welcher Teil an NC-Zentren reduziert wird. In-situ-XAS und Vergiftungstests zeigen jedoch eindeutig, dass Metallionen in M-N_x/C direkt

an der Elektrokatalyse der Sauerstoffreduktion teilnehmen. Die Inhibierung der M-N_x/C-Zentren mit geeigneten Katalysatorgiften kann den Mechanismus der Sauerstoffreduktion in 0.1M KOH von einer Vier-Elektronen- zur Zwei-Elektronen-Übertragung verändern.

Die meisten Hypothesen bezüglich der Natur der aktiven Zentren von M-N_x/C- und NC-Katalysatoren sind aus physikochemischen Ex-situ-Charakterisierungen abgeleitet. Die damit gewonnenen Informationen sind jedoch nicht zwangsläufig gültig oder relevant bei den experimentellen Bedingungen der elektrochemischen Charakterisierung. Für ein tieferes Verständnis der wahren Natur der aktiven Zentren in NC- und M-N_x/C-Katalysatoren wäre es daher wünschenswert, wenn mehr Möglichkeiten zur In-situ- und Operando-Charakterisierung zur Verfügung stünden. Dies wird notwendig sein, um die Identität der aktivsten Zentren zu bestimmen, sodass in Zukunft die Dichte genau dieser aktivsten Zentren auf dem Katalysator erhöht werden kann.

Es gibt genügend Beweise dafür, dass nicht vollständig entfernte Metallreste wie insbesondere Eisen selbst in kleinsten Mengen, die mittels XPS und EDX nicht nachweisbar sind, die Sauerstoffreduktion beschleunigen. Wenn NC-Katalysatoren unter Verwendung von Metallen hergestellt werden, sollten deswegen hochempfindliche Methoden zur Metallbestimmung – wie unter anderem ICP-OES, magnetische Suszeptibilität, AAS und NAA – genutzt werden, um auch Spuren von Metallen noch nachzuweisen. Trotzdem möchten wir dringend dazu auffordern, den Begriff „metallfreie Katalysatoren“ nur dann zu verwenden, wenn keine Metalle für die Synthese der Katalysatoren eingesetzt wurden, oder, falls Metalle benutzt wurden, eindeutige Beweise für die vollständige Entfernung geliefert werden.

Die weit verbreitete Diskrepanz bei experimentellen Ergebnissen von NC-Katalysatoren und deren Interpretation kann nur verkleinert werden, wenn mehr auf die richtige Durchführung und theoretische Deutung von Daten bei RDE- und RRDE-Experimenten geachtet wird. Nach mindestens zehn Jahren der intensiven Grundlagenforschung und Entwicklung sollte nun der endgültige Praxistest bezüglich der Anwendung in Brennstoffzellen erfolgen. Künftige Forschungen zu metallfreien NC-Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion sollten daher nun der Untersuchung der Katalysatoren in Brennstoffzellen gelten.

Wir bedanken uns für finanzielle Unterstützung bei der DFG im Exzellenzcluster RESOLV (EXC1069), der Helmholtz-Energie-Allianz „Stationäre elektrochemische Speicher und Wandler“ (HA-E-0002) und der BMBF „Sustainable Hydrogen (SusHy)“ (03X3581D).

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10102–10120
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10240–10259

[1] M. Zhang, L. Dai, *Nano Energy* **2012**, *1*, 514–517.

[2] D. Yu, E. Nagelli, F. Du, L. Dai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2165–2173.

[3] Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, Y. Jin, S. Z. Qiao, *Small* **2012**, *8*, 3550–3566.

- [4] S. Wang, L. Zhang, Z. Xia, A. Roy, D. W. Chang, J.-B. Baek, L. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4209–4212; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4285–4288.
- [5] L. Yang, Y. Zhao, S. Chen, Q. Wu, X. Wang, Z. Hu, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 1986–1991.
- [6] R. Liu, D. Wu, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2565–2569; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2619–2623.
- [7] H. Shi, Y. Shen, F. He, Y. Li, A. Liu, S. Liu, Y. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15704–15716.
- [8] N. Daems, X. Sheng, I. F. J. Vankelecom, P. P. Pescarmona, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 4085–4110.
- [9] Z. Yang, H. Nie, X. Chen, X. Chen, S. Huang, *J. Power Sources* **2013**, *236*, 238–249.
- [10] D. S. Su, J. Zhang, B. Frank, A. Thomas, X. Wang, J. P. Paraknowitsch, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 169–180.
- [11] O. Stephan, P. M. Ajayan, C. Colliex, P. Redlich, J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, *Science* **1994**, *266*, 1683–1685.
- [12] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 781–794.
- [13] L. S. Panchakarla, K. S. Subrahmanyam, S. K. Saha, A. Govindaraj, H. R. Krishnamurthy, U. V. Waghmare, C. N. R. Rao, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4726–4730.
- [14] P. Ayala, R. Arenal, M. Ruemmel, A. Rubio, T. Pichler, *Carbon* **2010**, *48*, 575–586.
- [15] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **2009**, *323*, 760–764.
- [16] C. H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7084–7091.
- [17] 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.
- [18] W. Xia, J. Masa, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 593–596.
- [19] G. Liu, X. Li, J.-W. Lee, B. N. Popov, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 207–217.
- [20] W. Y. Wong, W. Daud, A. B. Mohamad, A. Kadhum, K. S. Loh, E. H. Majlan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 9370–9386.
- [21] K. N. Wood, R. O'Hayre, S. Pylypenko, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1212–1249.
- [22] L. Qu, Y. Liu, J.-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321–1326.
- [23] Z.-W. Liu, F. Peng, H.-J. Wang, H. Yu, W.-X. Zheng, J. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3257–3261; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3315–3319.
- [24] R. Liu, H. Liu, Y. Li, Y. Yi, X. Shang, S. Zhang, X. Yu, S. Zhang, H. Cao, G. Zhang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 11336–11343.
- [25] S. Yang, X. Feng, X. Wang, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5339–5343; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5451–5455.
- [26] Y. Tang, B. L. Allen, D. R. Kauffman, A. Star, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13200–13201.
- [27] T. Ikeda, M. Boero, S.-F. Huang, K. Terakura, M. Oshima, J.-i. Ozaki, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14706–14709.
- [28] Y. Zhao, L. Yang, S. Chen, X. Wang, Y. Ma, Q. Wu, Y. Jiang, W. Qian, Z. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1201–1204.
- [29] W. Wei, H. Liang, K. Parvez, X. Zhuang, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1570–1574; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1596–1600.
- [30] L. Yang, S. Jiang, Y. Zhao, L. Zhu, S. Chen, X. Wang, Q. Wu, J. Ma, Y. Ma, Z. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7132–7135; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7270–7273.
- [31] a) X. Sun, Y. Zhang, P. Song, J. Pan, L. Zhuang, W. Xu, W. Xing, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1726–1729; b) X. Sun, P. Song, T. Chen, J. Liu, W. Xu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10296–10298; c) H. Wang, A. Kong, *Mater. Lett.* **2014**, *136*, 384–387.
- [32] L. Lai, J. R. Potts, D. Zhan, L. Wang, C. K. Poh, C. Tang, H. Gong, Z. Shen, J. Lin, R. S. Ruoff, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7936–7942.

- [33] a) J. Wu, Z. Yang, Q. Sun, X. Li, P. Strasser, R. Yang, *Electrochim. Acta* **2014**, *127*, 53–60; b) D.-S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J.-S. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16127–16130; c) J. Wu, C. Jin, Z. Yang, J. Tian, R. Yang, *Carbon* **2015**, *82*, 562–571.
- [34] Y. Meng, D. Voiry, A. Goswami, X. Zou, X. Huang, M. Chhowalla, Z. Liu, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13554–13557.
- [35] a) Z. Yang, Z. Yao, G. Li, G. Fang, H. Nie, Z. Liu, X. Zhou, X. Chen, S. Huang, *ACS Nano* **2012**, *6*, 205–211; b) Z. Ma, S. Dou, A. Shen, L. Tao, L. Dai, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1888–1892; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1908–1912.
- [36] R. A. Sidik, A. B. Anderson, N. P. Subramanian, S. P. Kumaraguru, B. N. Popov, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 1787–1793.
- [37] H. Kim, K. Lee, S. I. Woo, Y. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17505–17510.
- [38] C. V. Rao, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2622–2627.
- [39] a) T. Xing, Y. Zheng, L. H. Li, B. C. C. Cowie, D. Gunzelmann, S. Z. Qiao, S. Huang, Y. Chen, *ACS Nano* **2014**, *8*, 6856–6862; b) S.-F. Huang, K. Terakura, T. Ozaki, T. Ikeda, M. Boero, M. Oshima, J.-i. Ozaki, S. Miyata, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 235410; c) B. Zhang, Z. Wen, S. Ci, S. Mao, J. Chen, Z. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 7464–7470.
- [40] a) K. A. Kurak, A. B. Anderson, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6730–6734; b) N. P. Subramanian, X. Li, V. Nallathambi, S. P. Kumaraguru, H. Colon-Mercado, G. Wu, J.-W. Lee, B. N. Popov, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 38–44; c) T. C. Nagaiah, S. Kundu, M. Bron, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 338–341.
- [41] A. Zhao, J. Masa, M. Muhler, W. Schuhmann, W. Xia, *Electrochim. Acta* **2013**, *98*, 139–145.
- [42] S. Kundu, T. C. Nagaiah, W. Xia, Y. Wang, S. van Dommele, J. H. Bitter, M. Santa, G. Grundmeier, M. Bron, W. Schuhmann, M. Muhler, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14302–14310.
- [43] Y. Okamoto, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *256*, 335–341.
- [44] T. Sharifi, G. Hu, X. Jia, T. Wågberg, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8904–8912.
- [45] A. L. Bouwkamp-Wijnoltz, W. Visscher, J. A. R. van Veen, E. Boellaard, A. M. van der Kraan, S. C. Tang, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12993–13001.
- [46] S. Liu, C. Deng, L. Yao, H. Zhong, H. Zhang, *J. Power Sources* **2014**, *269*, 225–235.
- [47] J. Masa, A. Zhao, W. Xia, Z. Sun, B. Mei, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 113–116.
- [48] J. Masa, A. Zhao, W. Xia, M. Muhler, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta* **2014**, *128*, 271–278.
- [49] J. P. Dodelet, *Lecture Notes in Energy* (Hrsg.: M. Shao), Springer, **2013**.
- [50] a) Z. Shi, H. Liu, K. Lee, E. Dy, J. Chlistunoff, M. Blair, P. Zelenay, J. Zhang, Z.-S. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16672–16680; b) T. Schilling, A. O. Okunola, J. Masa, W. Schuhmann, M. Bron, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7597–7602.
- [51] F. Jaouen, M. Lefevre, J. P. Dodelet, M. Cai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5553–5558.
- [52] F. Jaouen, J. P. Dodelet, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15422–15432.
- [53] H. Tributsch, U. I. Koslowski, I. Dorbandt, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2198–2209.
- [54] G. Faubert, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, G. Denes, C. Poleunis, P. Bertrand, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1969–1984.
- [55] G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J. P. Dodelet, L. T. Weng, P. Bertrand, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1379–1388.
- [56] M. Lefèvre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11238–11247.
- [57] F. Jaouen, E. Proietti, M. Lefevre, R. Chenitz, J. P. Dodelet, G. Wu, H. T. Chung, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 114–130.
- [58] F. Jaouen, J. Herranz, M. Lefèvre, J. P. Dodelet, U. I. Kramm, I. Herrmann, P. Bogdanoff, J. Maruyama, T. Nagaoka, A. Gar-such, J. R. Dahn, T. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, E. A. Ustinov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 1623–1639.
- [59] M. Ladouceur, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140*, 1974–1981.
- [60] H. Wang, R. Côté, G. Faubert, D. Guay, J. P. Dodelet, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2042–2049.
- [61] P. H. Matter, E. Wang, M. Arias, E. J. Biddinger, U. S. Ozkan, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18374–18384.
- [62] M. Kobayashi, H. Niwa, Y. Harada, K. Horiba, M. Oshima, H. Ofuchi, K. Terakura, T. Ikeda, Y. Koshigoe, J.-i. Ozaki, S. Miyata, S. Ueda, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 8346–8351.
- [63] C. H. Choi, H.-K. Lim, M. W. Chung, J. C. Park, H. Shin, H. Kim, S. I. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9070–9077.
- [64] M. Kobayashi, H. Niwa, M. Saito, Y. Harada, M. Oshima, H. Ofuchi, K. Terakura, T. Ikeda, Y. Koshigoe, J.-i. Ozaki, S. Miyata, *Electrochim. Acta* **2012**, *74*, 254–259.
- [65] Y. Tang, S. C. Burkert, Y. Zhao, W. A. Saidi, A. Star, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 25213–25221.
- [66] D. Singh, J. Tian, K. Mamtani, J. King, J. T. Miller, U. S. Ozkan, *J. Catal.* **2014**, *317*, 30–43.
- [67] 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.
- [68] J. Liu, X. Sun, P. Song, Y. Zhang, W. Xing, W. Xu, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 6879–6883.
- [69] Y. Li, W. Zhou, H. Wang, L. Xie, Y. Liang, F. Wei, J.-C. Idrobo, S. J. Pennycook, H. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 394–400.
- [70] C. E. Banks, A. Crossley, C. Salter, S. J. Wilkins, R. G. Compton, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2533–2537; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2595–2599.
- [71] L. Wang, M. Pumera, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12662–12664.
- [72] L. Wang, A. Ambrosi, M. Pumera, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13818–13821; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 14063–14066.
- [73] X. Wang, H. Fu, W. Li, J. Zheng, X. Li, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37779.
- [74] B. Šljukić, C. E. Banks, R. G. Compton, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1556–1558.
- [75] M. Pumera, H. Iwai, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 554–560.
- [76] M. Pumera, H. Iwai, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 4401–4405.
- [77] T. Kolodiazny, M. Pumera, *Small* **2008**, *4*, 1476–1484.
- [78] K. Jurkschat, X. Ji, A. Crossley, R. G. Compton, C. E. Banks, *Analyst* **2007**, *132*, 21–23.
- [79] M. Pumera, *Langmuir* **2007**, *23*, 6453–6458.
- [80] A. Zhao, J. Masa, W. Xia, A. Maljusch, M.-G. Willinger, G. Clavel, K. Xie, R. Schlögl, W. Schuhmann, M. Muhler, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7551–7554.
- [81] a) C. K. Chua, A. Ambrosi, Z. Sofer, A. Macková, V. Havránek, I. Tomandl, M. Pumera, *Chemistry* **2014**, *20*, 15760–15767; b) A. Ambrosi, M. Pumera, *Nanoscale* **2014**, *6*, 472–476; c) Z.-H. Sheng, L. Shao, J.-J. Chen, W.-J. Bao, F.-B. Wang, X.-H. Xia, *ACS Nano* **2011**, *5*, 4350–4358.
- [82] A. Ambrosi, C. K. Chua, B. Khezri, Z. Sofer, R. D. Webster, M. Pumera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 12899–12904.
- [83] M. Pumera, Y. Miyahara, *Nanoscale* **2009**, *1*, 260–265.
- [84] J. Deng, P. Ren, D. Deng, L. Yu, F. Yang, X. Bao, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1919–1923.
- [85] J. Collman, P. Denisevich, Y. Konai, M. Marrocco, C. Koval, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6027–6036.
- [86] E. Yeager, *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1527–1537.
- [87] L. Pauling, *Nature* **1964**, *203*, 182–183.
- [88] J. S. Griffith, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1956**, *235*, 23–36.
- [89] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9–35.

- [90] M. Koper, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2710–2723.
- [91] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, *Science* **2009**, *324*, 48–49.
- [92] B. Wang, *J. Power Sources* **2005**, *152*, 1–15.
- [93] a) V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2897–2901; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2963–2967; b) V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 241–247; c) Z. Sun, J. Masa, W. Xia, D. König, A. Ludwig, Z.-A. Li, M. Farle, W. Schuhmann, M. Muhler, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1647–1653.
- [94] I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 102–121; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 104–124.
- [95] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3167–3192.
- [96] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212–1213.
- [97] a) V. Bagotzky, M. Tarasevich, K. Radyushkina, O. Levina, S. Andrusyova, *J. Power Sources* **1978**, *2*, 233–240; b) K. Wiesener, D. Ohms, V. Neumann, R. Franke, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *22*, 457–475.
- [98] J. A. van Veen, J. F. VanBaar, K. J. Kroese, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1981**, *77*, 2827–2843.
- [99] T. Okada, M. Gokita, M. Yuasa, I. Sekine, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 815–822.
- [100] a) H. R. Byon, J. Suntivich, Y. Shao-Horn, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3421–3428; b) C. W. B. Bezerra, L. Zhang, K. Lee, H. Liu, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4937–4951.
- [101] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 19–27.
- [102] K. Kamiya, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10213–10215.
- [103] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* **2011**, *332*, 443–447.
- [104] a) J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 546–550; b) *Lecture Notes in Energy* (Hrsg.: M. Shao), Springer, London, **2013**.
- [105] H. Peng, Z. Mo, S. Liao, H. Liang, L. Yang, F. Luo, H. Song, Y. Zhong, B. Zhang, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1765.
- [106] W. He, C. Jiang, J. Wang, L. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9503–9507; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9657–9661.
- [107] M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, J. P. Dodelet, *Science* **2009**, *324*, 71–74.
- [108] A. Garsuch, A. Bonakdarpour, G. Liu, R. Yang, J. R. Dahn, *Time to move beyond transition metal - N - C catalysts for oxygen reduction*, Wiley, New York, **2010**.
- [109] N. Ranjbar Sahraie, J. P. Paraknowitsch, C. Göbel, A. Thomas, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14486–14497.
- [110] J. van Veen, H. Colijn, J. van Baar, *Electrochim. Acta* **1988**, *33*, 801–804.
- [111] M. Bron, J. Radnik, M. Fieber-Erdmann, P. Bogdanoff, S. Fiechter, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *535*, 113–119.
- [112] T. S. Olson, S. Pylypenko, P. Atanassov, K. Asazawa, K. Yamada, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5049–5059.
- [113] D. Scherson, A. Tanaka, S. Gupta, D. Tryk, C. Fierro, R. Holze, E. Yeager, R. Lattimer, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1247–1258.
- [114] K. Wiesener, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1073–1078.
- [115] M. Lefèvre, J. P. Dodelet, P. Bertrand, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8705–8713.
- [116] Department of Energy (DOE) Fuel Cells technical plan section of the Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration (MYRD&D) Plan, updated November 2014. http://energy.gov/sites/prod/files/2014/12/f19/fcto_myrd fuel cells.pdf.
- [117] M. K. Debe, *Nature* **2012**, *486*, 43–51.
- [118] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J. P. Dodelet, *Nat. Commun.* **2011**, *2*, 416.
- [119] a) R. Boulatov, J. Collman, I. M. Shiryayeva, C. J. Sunderland, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11923–11935; b) F. Beck, *J. Appl. Electrochem.* **1977**, *7*, 239–245.
- [120] A. B. Anderson, R. A. Sidik, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5031–5035.
- [121] U. Tylus, Q. Jia, K. Strickland, N. Ramaswamy, A. Serov, P. Atanassov, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8999–9008.
- [122] a) D. Higgins, M. A. Hoque, F. Hassan, J.-Y. Choi, B. Kim, Z. Chen, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2734–2740; b) H. Fei, R. Ye, G. Ye, Y. Gong, Z. Peng, X. Fan, E. L. G. Samuel, P. M. Ajayan, J. M. Tour, *ACS Nano* **2014**, *8*, 10837–10843; c) C. Han, X. Bo, Y. Zhang, M. Li, L. Guo, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 267–276; d) S. Zhong, L. Zhou, L. Wu, L. Tang, Q. He, J. Ahmed, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 344–350; e) S. Wang, E. Iyyamperumal, A. Roy, Y. Xue, D. Yu, L. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11756–11760; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11960–11964; f) S. Zhao, J. Liu, C. Li, W. Ji, M. Yang, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 22297–22304; g) J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2839.
- [123] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11496–11500; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11664–11668.
- [124] L. Zhang, Z. Xia, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11170–11176.
- [125] J. Y. Cheon, J. H. Kim, J. H. Kim, K. C. Goddeti, J. Y. Park, S. H. Joo, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8875–8878.
- [126] S. Wang, D. Yu, L. Dai, D. W. Chang, J.-B. Baek, *ACS Nano* **2011**, *5*, 6202–6209.
- [127] M. Chokai, M. Taniguchi, S. Moriya, K. Matsubayashi, T. Shinoda, Y. Nabae, S. Kuroki, T. Hayakawa, M.-a. Kakimoto, J.-i. Ozaki, S. Miyata, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 5947–5951.
- [128] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang, G. Yu, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1752–1758.
- [129] S. Maldonado, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4707–4716.
- [130] S. Maldonado, S. Morin, K. J. Stevenson, *Carbon* **2006**, *44*, 1429–1437.
- [131] H.-W. Liang, X. Zhuang, S. Brüller, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4973.
- [132] a) K. Elumeeva, N. Fechner, T.-P. Feller, M. Antonelli, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 588–594; b) J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. Su, A. Thomas, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 87–92; c) L. Zhao, N. Baccile, S. Gross, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Carbon* **2010**, *48*, 3778–3787.
- [133] W. Yang, T.-P. Feller, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 206–209.
- [134] T.-P. Feller, F. Hasché, P. Strasser, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4072–4075.
- [135] a) M.-M. Titirici, M. Antonietti, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 103–116; b) J. Zhang, S. Wu, X. Chen, M. Pan, S. Mu, *J. Power Sources* **2014**, *271*, 522–529; c) F. Pan, Z. Cao, Q. Zhao, H. Liang, J. Zhang, *J. Power Sources* **2014**, *272*, 8–15; d) R. J. White, N. Yoshizawa, M. Antonietti, M.-M. Titirici, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2428–2434; e) G. Xu, J. Han, B. Ding, P. Nie, J. Pan, H. Dou, H. Li, X. Zhang, *Green Chem.* **2014**, *0*, 00; f) F. Liu, H. Peng, C. You, Z. Fu, P. Huang, H. Song, S. Liao, *Electrochim. Acta* **2014**, *138*, 353–359.
- [136] Z. Lin, G. Waller, Y. Liu, M. Liu, C.-p. Wong, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 884–888.
- [137] S. Yasuda, L. Yu, J. Kim, K. Murakoshi, *Catal. Commun.* **2013**, *49*, 9627–9629.
- [138] G.-L. Chai, Z. Hou, D.-J. Shu, T. Ikeda, K. Terakura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13629–13640.

- [139] S. M. Lyth, Y. Nabae, S. Moriya, S. Kuroki, M.-a. Kakimoto, J.-i. Ozaki, S. Miyata, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20148–20151.
- [140] B. Winther-Jensen, O. Winther-Jensen, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Science* **2008**, *321*, 671–674.
- [141] M. S. Thorum, J. M. Hankett, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 295–298.
- [142] L. Birry, J. H. Zagal, J. P. Dodelet, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 628–631.
- [143] I. T. Bae, D. A. Tryk, D. A. Scherson, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 4114–4117.
- [144] D. Yu, L. Wei, W. Jiang, H. Wang, B. Sun, Q. Zhang, K. Goh, R. Si, Y. Chen, *Nanoscale* **2013**, *5*, 3457–3464.
- [145] Z. Lin, M.-k. Song, Y. Ding, Y. Liu, M. Liu, C.-p. Wong, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 3381–3387.
- [146] C. Domínguez, F. J. Pérez-Alonso, J. L. Gómez de La Fuente, S. A. Al-Thabaiti, S. N. Basahel, A. O. Alyoubi, A. A. Alshehri, M. A. Peña, S. Rojas, *J. Power Sources* **2014**, *271*, 87–96.
- [147] K. Parvez, S. Yang, Y. Hernandez, A. Winter, A. Turchanin, X. Feng, K. Müllen, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9541–9550.
- [148] K. H. Lim, H. Kim, *Appl. Catal. B* **2014**, *158–159*, 355–360.
- [149] H. Hu, B. Zhao, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13838–13842.
- [150] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 1157–1161.
- [151] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, J. Chang, G. Chen, P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8671–8675.
- [152] C. Ge, F. Lao, W. Li, Y. Li, C. Chen, Y. Qiu, X. Mao, B. Li, Z. Chai, Y. Zhao, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9426–9434.
- [153] a) K.-D. Kreuer, S. J. Paddison, E. Spohr, M. Schuster, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4637–4678; b) B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, *J. Membr. Sci.* **2005**, *259*, 10–26; c) B. C. Steele, A. Heinzl, *Nature* **2001**, *414*, 345–352.
- [154] J. S. Spendlow, A. Wieckowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2654–2675.
- [155] a) S. Lu, J. Pan, A. Huang, L. Zhuang, J. Lu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 20611–20614; b) J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, *Fuel Cells* **2005**, *5*, 187–200; c) J. Pan, S. Lu, Y. Li, A. Huang, L. Zhuang, J. Lu, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 312–319; d) N. J. Robertson, H. A. Kostalik, T. J. Clark, P. F. Mutolo, H. D. Abruna, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3400–3404; e) S. Gu, R. Cai, T. Luo, Z. Chen, M. Sun, Y. Liu, G. He, Y. Yan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6499–6502; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6621–6624; f) J. Wang, S. Li, S. Zhang, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3890–3896; g) Y. Liu, J. Wang, Y. Yang, T. M. Brenner, S. Seifert, Y. Yan, M. W. Liberatore, A. M. Herring, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15136–15145; h) M. A. Hickner, A. M. Herring, E. B. Coughlin, *J. Polym. Sci. Part B* **2013**, *51*, 1727–1735; i) J. R. Varcoe, R. C. T. Slade, E. Lam How Yee, *Chem. Commun.* **2006**, 1428–1429; j) J.-S. Park, S.-H. Park, S.-D. Yim, Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, C.-S. Kim, *J. Power Sources* **2008**, *178*, 620–626.
- [156] G. Wu, C. M. Johnston, N. H. Mack, K. Artyushkova, M. Ferandon, M. Nelson, J. S. Lezama-Pacheco, S. D. Conradson, K. L. More, D. J. Myers, P. Zelenay, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11392–11405.
- [157] F. H. B. Lima, J. Zhang, M. H. Shao, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, E. A. Ticianelli, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 404–410.
- [158] a) 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; b) G. Gupta, D. A. Slanac, P. Kumar, J. D. Wiggins-Camacho, X. Wang, S. Swinnea, K. L. More, S. Dai, K. J. Stevenson, K. P. Johnston, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 4515–4526; c) A. Sarkar, A. Manthiram, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4725–4732; d) 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; e) I. Dutta, M. K. Carpenter, M. P. Balogh, J. M. Ziegelbauer, T. E. Moylan, M. H. Atwan, N. P. Irish, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16309–16320; f) R. Srivastava, P. Mani, N. Hahn, P. Strasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8988–8991; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 9146–9149; g) J. Zhang, F. H. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22701–22704; h) C. Koenigsmann, A. C. Santulli, K. Gong, M. B. Vukmirovic, W.-p. Zhou, E. Sutter, S. S. Wong, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9783–9795.
- [159] H.-S. Oh, H. Kim, *J. Power Sources* **2012**, *212*, 220–225.
- [160] G. Nam, J. Park, S. T. Kim, D.-b. Shin, N. Park, Y. Kim, J.-S. Lee, J. Cho, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1870–1876.
- [161] B. J. Kim, D. U. Lee, J. Wu, D. Higgins, A. Yu, Z. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 26501–26508.
- [162] H. Peng, F. Liu, X. Liu, S. Liao, C. You, X. Tian, H. Nan, F. Luo, H. Song, Z. Fu, P. Y. Huang, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3797–3805.
- [163] B. Jeong, D. Shin, H. Jeon, J. D. Ocon, B. S. Mun, J. Baik, H.-J. Shin, J. Lee, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 1289–1294.
- [164] a) Y. Zhang, K. Fugane, T. Mori, L. Niu, J. Ye, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 6575–6580; b) T. C. Nagaiah, A. Bordoloi, M. D. Sánchez, M. Muhler, W. Schuhmann, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 637–641.
- [165] W. Xia, C. Jin, S. Kundu, M. Muhler, *Carbon*, DOI: 10.1016/j.carbon.2008.12.026.
- [166] a) S. L. Gojković, S. Gupta, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3493–3499; b) A. Biloul, O. Contamin, G. Sacrebeck, M. Savy, D. Vandenharn, J. Riga, J. J. Verbist, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *335*, 163–186.
- [167] G. Faubert, R. Côté, J. P. Dodelet, M. Lefevre, P. Bertrand, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 2589–2603.
- [168] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6744–6753.
- [169] S. Gupta, C. Fierro, E. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *306*, 239–250.
- [170] Q. Wang, Z.-Y. Zhou, Y.-J. Lai, Y. You, J.-G. Liu, X.-L. Wu, E. Terefe, C. Chen, L. Song, M. Rauf, N. Tian, S.-G. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10882–10885.
- [171] D. Singh, K. Mamtani, C. R. Bruening, J. T. Miller, U. S. Ozkan, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3454–3462.
- [172] R. A. Rincón, J. Masa, S. Mehrpour, F. Tietz, W. Schuhmann, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14760–14762.
- [173] C. P. Jones, K. Jurkschat, A. Crossley, R. G. Compton, B. L. Riehl, C. E. Banks, *Langmuir* **2007**, *23*, 9501–9504.
- [174] T. S. Olson, S. Pylypenko, J. E. Fulghum, P. Atanassov, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, B54–B63.
- [175] P. H. Matter, E. Wang, J.-M. M. Millet, U. S. Ozkan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1444–1450.
- [176] R. Bashyam, P. Zelenay, *Nature* **2006**, *443*, 63–66.
- [177] C. R. Venkateswara, Y. Ishikawa, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4340–4346.

Eingegangen am 20. Januar 2015

Online veröffentlicht am 1. Juli 2015