

# Photoelektronenspektroskopie an der Graphen-Flüssigelektrolyt-Grenzfläche zur Bestimmung der elektronischen Struktur eines elektrochemisch abgeschiedenen Cobalt/Graphen-Elektrokatalysators

Juan J. Velasco-Velez,\* Verena Pfeifer, Michael Hävecker, Robert S. Weatherup, Rosa Arrigo, Cheng-Hao Chuang, Eugen Stotz, Gisela Weinberg, Miquel Salmeron, Robert Schlögl und Axel Knop-Gericke

**Abstract:** Elektrochemisch gewachsenes Cobalt auf Graphen weist außergewöhnliche Katalysatoreigenschaften für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) auf und bietet die Möglichkeit, die Morphologie und die chemischen Eigenschaften während der Abscheidung zu kontrollieren. Es gibt allerdings noch kein ausreichendes Verständnis der atomaren Struktur dieses Hybridmaterials. Um die elektronische Struktur von Co/Graphen aufzuklären, haben wir eine Durchflusszelle entwickelt, die durch eine Graphenmembran abgeschlossen wird und elektronische und chemische Informationen über die aktiven Oberflächen unter atmosphärischem Druck und in der Gegenwart von flüssigen Elektrolyten unter Verwendung von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) liefert. Wir konnten zeigen, dass Cobalt an Graphen über Carbonyl-ähnliche Spezies bindet, d. h.  $\text{Co}(\text{CO})_x$ , und so die Reduktion von  $\text{Co}^{3+}$  zu  $\text{Co}^{2+}$  fördert, das als aktives Zentrum des Katalysators vermutet wird.

Die Entwicklung neuer umweltfreundlicher Energiespeichersysteme ist eine der wichtigsten Herausforderungen unserer Zeit.<sup>[1]</sup> Die Wasserelektrolyse zur Gewinnung von

Wasserstoff, der als umweltfreundlicher Energieträger verwendet werden kann, bietet neue Möglichkeiten, um fossile Brennstoffe sukzessive zu ersetzen. Dennoch werden für die Wasserspaltung üblicherweise elektrische Spannungen weit jenseits des thermodynamischen Potentials von 1.23 V benötigt, hauptsächlich wegen der langsamen Kinetik der Sauerstoffentwicklung (oxygen evolution reaction, OER) an der Anode.<sup>[2]</sup> Um die erwünschte Stromdichte von mindestens  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  zu erreichen, werden mehrere hundert Millivolt über dem Standard-Reaktionspotential benötigt,<sup>[3]</sup> was zu einer schlechten Prozesseffizienz führt. Edelmetalloxide wie z. B.  $\text{IrO}_2$  oder  $\text{RuO}_2$  und andere Ir/Ru-Verbindungen sind die aktivsten Materialien für die OER,<sup>[4]</sup> aber Ruthenium und Iridium sind teuer und gehören zu den seltensten Elementen. Aus diesem Grund wurden neue Katalysatoren ausgehend von häufig vorkommenden Metalloxiden und C-haltigen Werkstoffen entwickelt.<sup>[5]</sup> Graphen wurde dabei als idealer Stoff für eine große Bandbreite an energiebezogenen Anwendungen identifiziert,<sup>[6]</sup> vor allem für elektrokatalytische Prozesse, nach der Funktionalisierung der Struktur mit verschiedenen Materialien zur katalytischen Aktivierung.<sup>[7]</sup>

Ein wichtiges Beispiel ist im Nanobereich gewachsenes Co auf Graphen. Dieses System hat bemerkenswerte Eigenschaften in der OER und der Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction; ORR)<sup>[8]</sup> und schneidet sogar besser als C-basierte Elektroden funktionalisiert mit Edelmetallkatalysatoren wie Pt<sup>[9]</sup> oder Ir<sup>[10]</sup> ab. Die Funktionalisierung von C mit kostengünstigen Metallen über elektrochemische Verfahren eröffnet die Möglichkeit, die Morphologie und chemische Eigenschaften des abgeschiedenen Metalls zu kontrollieren, um dessen Aktivität, Selektivität und Korrosionsbeständigkeit zu steigern.<sup>[11]</sup> Bis jetzt gibt es kein ausreichendes Verständnis der atomaren Struktur und der Wechselwirkung zwischen Co und Graphen sowie der Natur der aktiven Zentren. Das Fehlen experimenteller Methoden, die in der Lage sind, Informationen zu den elektrochemischen Prozessen an den fest/flüssig-Grenzflächen auf atomarer Ebene zu liefern, ist derzeit ein großes Hindernis für die Verbesserung dieser Katalysatoren.

Fortschritte wie In-situ-Röntgenphotoelektronenspektroskopie (near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy, NAP-XPS)<sup>[12]</sup> haben die Untersuchung von Flüssigkeiten unter Dampfdrücken im mbar-Bereich ermöglicht. Vor kurzem wurden elektrochemische Zellen basierend auf einer Protonenaustauschmembran entwickelt,<sup>[13]</sup> die es ermöglichen, die elektronische Struktur von Pt- und Ir-Anoden

[\*] Dr. J. J. Velasco-Velez, Dr. M. Hävecker, Prof. Dr. R. Schlögl  
Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion  
Mülheim 45470 (Deutschland)  
E-Mail: velasco@fhi-berlin.mpg.de

Dr. J. J. Velasco-Velez, V. Pfeifer, E. Stotz, G. Weinberg,  
Prof. Dr. R. Schlögl, Dr. A. Knop-Gericke  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Berlin 14195 (Deutschland)

Dr. M. Hävecker  
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, BESSY II  
Berlin 12489 (Deutschland)

Dr. R. S. Weatherup  
Engineering Department, University of Cambridge  
Cambridge CB3 0FA (Großbritannien)

Dr. R. S. Weatherup, Prof. Dr. M. Salmeron  
Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory  
Berkeley 94720 (USA)

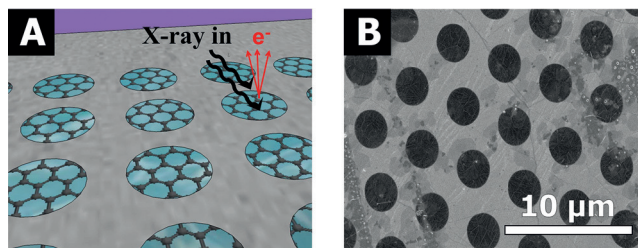
Dr. R. Arrigo  
Diamond Light Source  
Oxfordshire OX11 0QX (Großbritannien)

Prof. Dr. C.-H. Chuang  
Department of Physics, Tamkang University  
Tamsui 251 (Taiwan)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201506044> zu finden.

während der OER unter niedrigen Wasserdampfdrücken zu untersuchen. Ein weiterer vielversprechender Ansatz, der die Untersuchung der Struktur von Wasser nahe einer Goldoberfläche unter einer angelegten Vorspannung erlaubt, verbindet Röntgenabsorptionsspektroskopie (X-ray absorption spectroscopy, XAS) im Gesamtelektronenausbeute-Modus (total electron yield, TEY) mit einer Frequenzdiskriminator-Methode unter Verwendung von intensitätsmodulierter Röntgenstrahlung und der Detektion mittels Lock-in-Verstärker.<sup>[14]</sup> Ein anderer Ansatz beruht auf der Herstellung von Nanometer-dünnen Flüssigkeitsschichten am Rande eines Benetzungsmeniskus, der an einer teilweise in den Elektrolyten tauchenden Elektrode gebildet wird.<sup>[15]</sup> Bei dieser Methode werden Röntgenstrahlen mit einer Energie von mehreren keV benötigt, damit die Photoelektronen die dünne Flüssigkeitsschicht passieren können.<sup>[15]</sup>

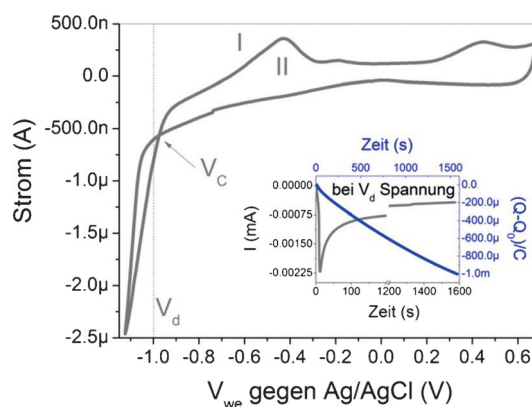
Der dieser Arbeit zugrundeliegende Ansatz basiert auf der Verwendung von Elektronen-transparenten Graphenmembranen, welche die Vakuummesskammer von der mit Flüssigkeit gefüllten Zelle trennen.<sup>[16]</sup> Die Röntgenstrahlen können das Einzel- oder Doppelschicht-Graphen leicht durchdringen, und die emittierten Photoelektronen werden auf der Vakuumseite detektiert. Auf Basis dieser Idee haben wir eine elektrochemische Durchflusszelle entwickelt, welche auf einer Membran aus einer Graphen-Doppelschicht (bilayer graphene, BLG) basiert. Die Graphen-Schichten werden auf Cu-Schichten gewachsen und anschließend auf das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Lochraster transferiert.<sup>[17]</sup> Abbildung 1 zeigt eine



**Abbildung 1.** A) Schematische Zeichnung des mit einer Doppelschicht Graphen (BLG) beschichteten  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Lochrasters. Die eintretenden Röntgenstrahlen erzeugen zwei Signalarten durch unterschiedliche Relaxationsprozesse: Photonen und Auger-/Photoelektronen. B) REM-Aufnahme des  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Rasters mit einem mit BLG bedeckten Array.

schematische Zeichnung des mit Graphen beschichteten Lochrasters und die zugehörige Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme (die vollständige Membran ist in Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen gezeigt). Diese Zelle ermöglicht uns, Photo- und Auger-Elektronen, die nahe der fest/flüssig-Grenzfläche gebildet werden, zu detektieren und XAS im TEY-Modus und im Fluoreszenzausbeute-Modus (fluorescence yield, FY) zu messen. Die Flüssigkeitsdurchflusszelle (Abbildung S3) wird in der Hauptkammer der ISS-Station<sup>[18]</sup> an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II bei einem Druck von ca.  $10^{-7}$  mbar betrieben, während wässrige Lösungen auf der Rückseite der Membran zirkulieren. Technische Details zu der Zelle werden in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Um katalytisch aktive Co/Graphen-Kompositmaterialien herzustellen, haben wir eine 4 mM  $\text{CoSO}_4$ -Lösung, die mit hochreinem Milli-Q-Wasser hergestellt wurde, durch die Zelle geleitet und eine elektrochemische Abscheidung vorgenommen (underpotential deposition), wie in Abbildung 2



**Abbildung 2.** Cyclovoltammogramm und Ladungstransferkurve (Einschub) bei  $-1$  V in einem 4 mM  $\text{CoSO}_4$ -Elektrolyt.

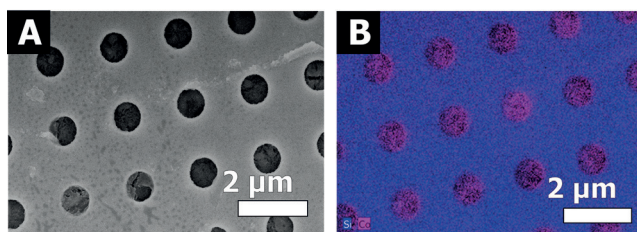
beschrieben. Diese Methode erlaubt die elektrochemische Kontrolle der Abscheidungsrate und des Oxidationszustands. Der komplexe Reaktionsprozess setzt sich aus mehreren Schritten zusammen, wie z.B. der Diffusion der elektroaktiven Spezies, der Desolvatisierung und der Bildung und des Einbaus von Adatomen in Gitterplätze der wachsenden Schicht.

Abbildung 2 zeigt ein Cyclovoltammogramm (CV), das mit  $20 \text{ mVs}^{-1}$  aufgenommen wurde. Das Cross-Potential ( $V_C$ ) bei  $-0.9$  V entspricht dem Gleichgewichtspotential des Metall-Redoxpaars ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^0$ ).<sup>[19]</sup> Die Maxima I und II sind der Auflösung des abgeschiedenen Co bzw. der Oxidation von zwei verschiedenen Co-Phasen zuzuordnen.<sup>[20]</sup> Der Einschub in Abbildung 2 zeigt ein Chronoamperogramm (CA) und die transferierte Gesamtladung während der Elektroabscheidung bei einer Abscheidenspannung (deposition voltage,  $V_d$ ) von  $-1.0$  V. Die transferierte Gesamtladung betrug 1 mC nach ca. 1600 s. Daraus kann man die Dicke der elektrochemisch abgeschiedenen Co-Schicht abschätzen:

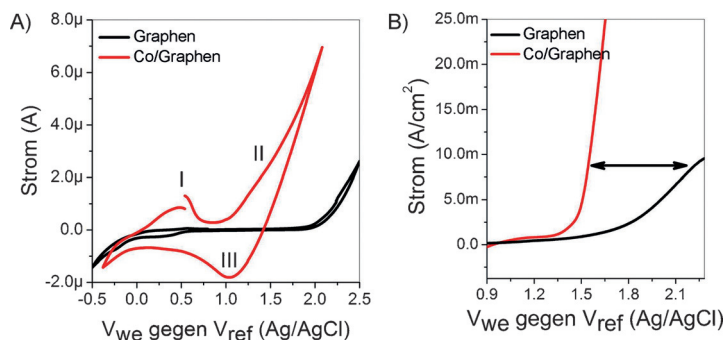
$$x = \frac{M \cdot Q_T}{\rho \cdot A \cdot n \cdot F},$$

wobei  $M$  = molare Masse,  $Q_T$  = transferierte Gesamtladung,  $\rho$  = Dichte,  $A$  = effektive Fläche,  $n$  = Valenz des Metalls und  $F$  = Faraday-Konstante. Die elektrochemisch abgeschiedene Schicht wurde mit REM und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) an der dem UHV ausgesetzten Seite untersucht (siehe Abbildung 3). Die Bilder zeigen, dass Co (magenta) über das Graphen hinweg abgeschieden wurde, da über allen Graphen-bedeckten Löchern eine relativ homogene Co-Schicht zu sehen ist.

Die OER-Aktivität des elektrochemisch auf Graphen abgeschiedenen Co wurde mit einer 10 mM KOH-Lösung bestimmt. Abbildung 4a zeigt die CVs (aufgenommen mit



**Abbildung 3.** A) REM-Aufnahme der Membran und B) Co/Si-EDX-Mapping auf der Rückseite, UHV-Grenzfläche (Co magenta, Si blau).



**Abbildung 4.** A) CV und B) LSV von unbehandeltem Graphen und elektrobeschichtetem Co auf Graphen. Die Messungen wurden in 10 mM KOH mit einer Drei-Elektroden-Messzelle mit Pt-Gegenelektrode und Ag/AgCl-Referenzelektrode durchgeführt.

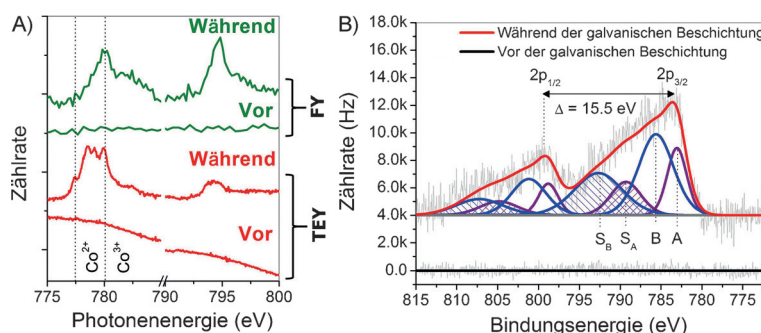
20 mV s<sup>-1</sup>) des unbehandelten Graphens und der Co/Graphen-Elektroden. Für das elektrochemisch abgeschiedene Co zeigt das CV zwei Oxidationsmaxima und ein Reduktionsmaximum.<sup>[21]</sup> Die anodischen Extrema bei 0.6 V (I) und 1.2 V (II) werden jeweils der Oxidation von Co<sup>2+</sup> zu Co<sup>3+</sup> und von Co<sup>3+</sup> zu Co<sup>4+</sup> zugeschrieben. Das Maximum bei 1.1 V (III) wird dem Übergang von Co<sup>4+</sup> zu Co<sup>2+</sup> zugeordnet, wenn das Potential umgekehrt wird, was darauf hindeutet, dass der OER die Oxidation von Co vorangeht. Die OER wurde zusätzlich mit Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) analysiert, wobei eine Spannungsrate von 20 mV s<sup>-1</sup> (siehe Abbildung 4b) verwendet wurde. Man kann eine merkliche Abnahme der Überspannung in Anwesenheit von Co beobachten, welche bei einer Stromdichte von 10 mA cm<sup>-2</sup> verglichen wurde.

Die elektronische Struktur des elektrochemisch abgeschiedenen Co auf Graphen wurde mithilfe von Röntgenspektroskopie unter Reaktionsbedingungen untersucht. Die Co-L<sub>3,2</sub>-Kanten umfassen die Anregungen von 2p-Elektronen in die unbesetzten Co-3d-Zustände und sind empfindlich für die Valenz und die Koordinationsumgebung der Co-Atome.<sup>[22]</sup> Abbildung 5a zeigt die XA-Spektren vor und während der Elektroabscheidung von Co, welche im TEY-Modus (unteres Bild, rote Spektren) über die Elektronen, die durch die Graphenmembran außerhalb der Zelle emittiert wurden, und im FY-Modus über die emittierten Photonen (oberes Bild, grüne Spektren) aufgenommen wurden. Der

TEY-Modus ist empfindlicher für Schichten nahe der Co/Graphen-Grenzfläche wegen der kurzen unelastischen mittleren freien Weglänge der Elektronen in Festkörpern, wohingegen der FY-Modus hauptsächlich volumenempfindlich ist wegen der größeren Photonen-Eindringtiefe. Deshalb liefert die Kombination dieser beiden Modi Erkenntnisse über die Bindung von Co an Graphen sowie Details zum chemischen Zustand des Volumens. Während der Elektroabscheidung ist das TEY-Signal der Co-L-Kante übereinstimmend mit der NaCl-Struktur von CoO mit einem intensiven Maximum bei 777.4 eV, das Co<sup>2+</sup> zugeordnet wird.<sup>[23]</sup> Das

FY-Spektrum ist unterdessen charakteristisch für Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, wie aus dem intensiven Co<sup>3+</sup>-Maximum bei 780.2 eV ersichtlich ist. Folglich regt die Verankerung von Co an Graphen die Reduktion von Co<sup>3+</sup> (Volumen) zu Co<sup>2+</sup> (Grenzfläche) an, was mit der Substitution von O-Liganden durch C in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in der Form von Co(CO)<sub>x</sub> einhergeht.

Des Weiteren wurde die elektronische Struktur mit XPS analysiert, um die Bindungsenergien (BE) der Rumpfelektronen der einzelnen Spezies zu untersuchen. Abbildung 5b zeigt den Co2p-XPS-Bereich, der vor und während dem Co-Galvanisierungsprozess erhalten wurde. Die Co2p-Spektren zeichnen sich durch ein 2p<sub>3/2</sub>- und 2p<sub>1/2</sub>-Dublett aus, mit einer Spin-Bahn-Aufspaltung  $\Delta E$  von 15.5 eV. Die Zuordnung und Quantifizierung der Spezies ist anspruchsvoll, da die



**Abbildung 5.** A) XAS Co-L-Kanten aufgenommen im TEY-Modus (unteres Bild, rote Spektren) vor und während der galvanischen Beschichtung und im FY-Modus (oberes Bild, grüne Spektren). B) Co2p-XPS-Bereich vor (unten, schwarze Kurve) und während der galvanischen Beschichtung (oben, rote Kurve).

meisten Spezies in einem Bindungsenergiebereich von 2.5 eV auftreten, einschließlich der für Metalle der ersten Übergangsreihe charakteristischen, komplexen Satellitenstruktur.<sup>[24]</sup> Dies deutet auf die Bildung von Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>-Spezies mit ungepaarten d-Elektronen in einer sauerstoffreichen Umgebung hin. Deswegen gibt es nach wie vor eine gewisse Mehrdeutigkeit in der Zuordnung und der Quantifizierung solcher Komponenten, da Spezies mit ähnlichen BE zu überlappenden Maxima der benachbarten Spezies führen.<sup>[25]</sup> In der Literatur wird diskutiert, dass die XPS-Entfaltung im Bereich des 2p-Rumpfniveaus von Übergangsmetallspezies nicht mit einem Ein-Maximum-Ansatz gelöst werden kann,



da so die Multiplettaufspaltung und die Satellitenstruktur nicht berücksichtigt werden.<sup>[26]</sup> Die enge Wechselwirkung von C mit Co kann mit einer früheren XPS-Studie von unbehandelten und abgeschiedenen Cobaltocenschichten verglichen werden.<sup>[27]</sup> In dieser Untersuchung zeigte die reine Cobaltocenschicht zwei Maxima bei Bindungsenergien von 783 eV und 798 eV zugehörig zu dem Spin-Bahn-aufgespaltenen Co2p-Zustand, in guter Übereinstimmung mit unseren Messungen. Aus diesem Grund wurde das Co2p<sub>3/2</sub>-Spektrum unter Verwendung von zwei dominierenden Gauß-Lorentz-Linienprofilen bei Bindungsenergien von 783.2 eV (Maximum A) und 785.6 eV (Maximum B) und mit zwei Shake-up-Satelliten bei einer 6 eV höheren BE als die Hauptmaxima (S<sub>A</sub> und S<sub>B</sub>) angepasst. Es wurde ein konstantes Co2p<sub>3/2</sub>/Co2p<sub>1/2</sub>-Intensitätsverhältnis von 2 verwendet. Das Maximum bei 783.2 eV (A) wird Co<sup>2+</sup> zugeordnet.<sup>[28]</sup> Deswegen scheint an C gebundenes Co<sup>2+</sup> darauf hinzudeuten, dass diese Verbindung für das Maximum bei einer BE von 783.2 eV verantwortlich ist, das eine Multiplettaufspaltung und Satellitenstruktur aufweist und somit zum Hauptanteil des beobachteten Signals führt. Geringere Anteile von Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub> könnten ebenfalls vorhanden sein und zu dem Co2p-Spektrum beitragen.<sup>[29]</sup> Darüber hinaus hängen die Maxima bei 783.2 eV (A) und 785.6 eV (B) mit der Bildung von Co gebunden an Sauerstoff in der Form von Carbonyl-ähnlichen Spezies wie Co(CO)<sub>x</sub><sup>[24,30]</sup> zusammen, wie der Vergleich mit pyrolysierten und Porphyrin-Co-Proben zeigt. Im Bereich höherer Bindungsenergien überlappen sie mit den Shake-up-Satelliten S<sub>A</sub> und S<sub>B</sub><sup>[26,31]</sup> was mit dem Vorliegen von Co<sup>2+</sup>-Spezies verbunden ist. Somit wurde die synergetische Wechselwirkung zwischen Co und Graphen untersucht, wodurch gezeigt werden konnte, dass die Verankerung von Co über Co(CO)<sub>x</sub>-Bindungen zur Bildung von Co<sup>2+</sup>-Spezies führt.

Zusammenfassend wurden die Bindung und der chemische Zustand von elektrochemisch abgeschiedenem Co auf einer Graphen-Elektrode und dessen elektrochemische OER-Aktivität unter Operando-Bedingungen untersucht. Diese Analyse wurde durch die Entwicklung einer neuartigen elektrochemischen Zelle mit elektronentransparenten Membranen basierend auf Doppelschicht-Graphen ermöglicht, welche Elektronenspektroskopie an Elektrode-Elektrolyt-Grenzflächen bei potentiometrischer Steuerung erlaubt. Mithilfe dieses Ansatzes haben wir gezeigt, dass die elektrochemische Abscheidung von Co auf Graphen zur Reduktion von Co<sup>3+</sup>- zu Co<sup>2+</sup>-Spezies an der Grenzfläche führt. Die Bindung von Co an Graphen ist auf die Bildung von Sauerstoff-gebundenem Co in der Form von Co(CO)<sub>x</sub>-Spezies zurückzuführen. Deswegen steht die Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität und der Stabilität bei der OER, welche die Co/Graphen-Kompositmaterialien zeigen, in direktem Zusammenhang mit den Hybridgrenzflächenkontakten, welche Elektronentransferreaktionen kontrollieren und anregen. Der Anstieg der katalytischen Aktivität sowie der Bindungsmechanismus des Co-Oxid-Katalysators ist auf aktive Co<sup>2+</sup>-Zentren hervorgehend aus der Reduktion von Co<sup>3+</sup>-Spezies zurückzuführen. Die hier vorgestellte neuartige Zelle bahnt einen Weg für die Erforschung von Elektrodenprozessen mit hoher Empfindlichkeit für die Grenzfläche

sowohl mit oberflächenspezifischer Elektronenspektroskopie als auch mit Elektronenmikroskopietechniken.

## Danksagung

Wir danken den Mitarbeitern von BESSY II des HZB für die Unterstützung bei den Messungen, dem HZB für die Bewilligung der Strahlzeit an der ISSS-Station unter dem Antrag #14201159, Philipp Braeuninger-Weimer für die Bereitstellung von CVD-Graphen auf Cu-Folie und Stephan Hofmann für nützliche Diskussionen. Diese Arbeit wurde durch folgende Institutionen gefördert und finanziert: EU-Projekt GRAFOL 285275, SYNESTESia-Projekt 05K14EWA (BMBF), St. John's College Cambridge (Research Fellowship an R.S.W.), ein Marie Skłodowska-Curie Individual Fellowship (Global) unter dem Förderprojekt ARTIST (Nr. 656870) des EU Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 (an R.S.W.), Projekte 103-2112-M-032-004 und 102-2632-M-032-001-MY3 (C.H.C.) und Office of Science, Division of Materials Sciences and Engineering des U.S. Department of Energy (DOE) unter der Vertragsnr. DEAC02-05CH11231 (M.S.).

**Stichwörter:** Elektroabscheidung · Elektrokatalyse · Graphen/Cobalt · Photoelektronenspektroskopie · Röntgenabsorptionsspektroskopie

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 14554–14558  
*Angew. Chem.* **2015**, 127, 14762–14766

- [1] J. Chow, R. J. Kopp, P. R. Portney, *Science* **2003**, 302, 1528–1531.
- [2] M. G. Walter, E. L. Warren, J. R. McKone, S. W. Boettcher, Q. Mi, E. A. Santori, N. S. Lewis, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6446–6473.
- [3] a) K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **2009**, 323, 760–764; b) Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13612–13614.
- [4] a) Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 399–404; b) T. C. Wen, C. C. Hu, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, 139, 2158–2163.
- [5] a) I. V. Lightcap, T. H. Kosel, P. V. Kamat, *Nano Lett.* **2010**, 10, 577–583; b) P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 520–527.
- [6] a) S. Bai, X. Shen, *RSC Adv.* **2012**, 2, 64–98; b) B. F. Machado, P. Serp, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, 2, 54–75; c) S. Bose, T. Kuila, A. K. Mishra, R. Rajasekar, N. H. Kim, J. H. Lee, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 767–784.
- [7] a) Z. S. Wu, G. Zhou, L. C. Yin, W. Ren, F. Li, H. M. Cheng, *Nano Energy* **2012**, 1, 107–131; b) Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nat. Mater.* **2011**, 10, 780–786.
- [8] S. Mao, Z. Wen, T. Huang, Y. Hou, J. Cheng, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 609–616.
- [9] J. Wang, J. Zhou, Y. Hu, T. Regier, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 926–934.
- [10] L. Wu, C. H. Wu, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, B. Shen, J. Guo, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7071–7074.
- [11] B. Bozzini, P. Bocchetta, A. Gionancelli, C. Mele, M. Kiskinova, *Acta Chim. Slov.* **2014**, 61, 263–271.
- [12] a) M. Salmeron, R. Schlögl, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63, 169–199; b) D. E. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, H. Blumh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5833–5857.
- [13] a) R. Arrigo, M. E. Schuster, C. Ranjan, E. Stotz, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 11660–11664; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 11874–11879; b) H. S. Casa-

- longue, S. Kaya, V. Viswanathan, D. J. Miller, D. Friebe, H. A. Hansen, J. K. Nørskov, A. Nilsson, H. Ogasawara, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2817; c) H. S. Casalongue, M. L. Ng, S. Kaya, D. Friebe, H. Ogasawara, A. Nilsson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7169–7172; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7297–7300.
- [14] J. J. Velasco-Velez, C. H. Wu, T. A. Pascal, L. F. Wan, J. Guo, D. Prendergast, M. Salmeron, *Science* **2014**, *346*, 831–834.
- [15] a) O. Karslioglu, et al., *Faraday Discuss.* **2015**, *180*, 35–53; b) S. Nemšak, et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5441.
- [16] A. Kolmakov, D. A. Dikin, L. J. Cote, J. Huang, M. K. Abyaneh, M. Amati, L. Gregoratti, S. Günter, M. Kiskinova, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 651–657.
- [17] a) R. S. Weatherup, B. Dlubak, S. Hofmann, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9996–10003; b) P. R. Kidambi, C. Ducati, B. Dlubak, D. Gardiner, R. S. Weatherup, M. B. Martin, P. Seneor, H. Coles, S. Hofmann, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22492–22501; c) J. J. Velasco-Velez, C. H. Wu, B. Y. Wang, Y. Sun, Y. Zhang, J. H. Guo, M. Salmeron, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25456–25459; d) J. J. Velasco-Velez, C. H. Chuang, H. L. Han, I. Martinez-Fernandez, C. Martinez, W. F. Pong, Y. R. Shen, F. Wang, Y. Zhang, J. Guo, M. Salmeron, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, C445–C450; e) S. Hofmann, P. Braeuninger-Weimer, R. S. Weatherup, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2714–2721.
- [18] A. Knop-Gericke, et al., *Adv. Catal.* **2009**, *52*, 213–272.
- [19] S. Fletcher, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 817–923.
- [20] M. Palomar-Pardavé, I. González, A. B. Soto, E. M. Arce, *Electroanal. Chem.* **1998**, *443*, 125–136.
- [21] J. Ismail, M. F. Ahmed, P. V. Kamath, *J. Power Sources* **1991**, *36*, 507–516.
- [22] Y. Liang, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15849–15857.
- [23] Q. He, Q. Li, S. Khene, X. Ren, F. E. Lopez-Suarez, D. Lozano-Castello, A. Bueno-Lopez, G. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8697–8707.
- [24] J. J. Pietron, J. C. Biffinger, S. B. Qadri, D. R. Rolison, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7668–7677.
- [25] K. Artyushkova, S. Levendosky, J. Fulghum, P. Aanasov, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 263–275.
- [26] M. C. Biesinger, B. P. Payna, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, R. St. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 2717–2730.
- [27] C. K. Chan, A. Kahn, Q. Zhang, S. Barlow, S. R. Marder, *Appl. Phys.* **2007**, *102*, 014906.
- [28] a) X. Xiang, L. Zhang, H. I. Hima, F. Li, D. G. Evans, *Appl. Clay Sci.* **2009**, *42*, 405–409; b) V. Musat, E. Fortunato, A. M. B. Do Rego, R. Monteiro, *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 1499–1502; c) R. S. Da Cruz, A. J. S. Mascarenhas, H. M. C. Andrade, *Appl. Catal. B* **1998**, *18*, 223–231.
- [29] a) S. Cobo, et al., *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 802–807; b) R. Xu, H. C. Zeng, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2040–2048.
- [30] a) K. Artyushkova, S. Pylypenko, T. S. Olson, J. E. Fulghum, P. Atanasov, *Langmuir* **2008**, *24*, 9082–9088; b) S. Pylypenko, S. Mukherjee, T. S. Olson, P. Atanasov, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 7875–7883; c) T. S. Olson, S. Pylypenko, P. Atanasov, K. Yamada, H. Tanaka, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 5049–5059.
- [31] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama, T. Okubo, *J. Catal.* **2004**, *225*, 230–239.

Eingegangen am 1. Juli 2015,  
veränderte Fassung am 17. Juli 2015  
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2015