

Platinfreie Nanomaterialien für die Sauerstoffreduktion

Wei Xia, Asif Mahmood, Zibin Liang, Ruqiang Zou* und Shaojun Guo*

Stichwörter:

Brennstoffzellen · Elektrokatalysatoren ·

Nanostrukturen ·

Platinfreie Katalysatoren ·

Sauerstoffreduktion



Der Ersatz von Platin (Pt) durch billigere, unedle Elemente in Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) ist für die Entwicklung nachhaltiger, leistungsfähiger Brennstoffzellen zur Energieumwandlung von größtem Interesse. Platinfreie Materialien bergen jedoch eine Reihe von Herausforderungen, wie eine geringe intrinsische katalytische Aktivität, eine begrenzte Zahl aktiver Zentren und schlechte Stofftransporteigenschaften. Jüngste Fortschritte in den Materialwissenschaften und der Nanotechnologie ermöglichen nun ein rationales Design von neuen Materialien mit unedlen Elementen mit optimierter Zusammensetzung und präziser Nanostruktur. Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur Verbesserung der ORR-Leistung auf molekularer Ebene. Dieser Aufsatz beleuchtet die aktuellen Durchbrüche bei der Entwicklung von Nanokatalysatoren für die ORR.

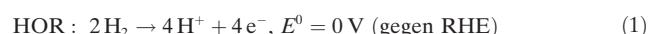
1. Einleitung

Unter der Sauerstoffreduktion versteht man eine Reaktion, bei der ein Sauerstoffmolekül Elektronen zur Bildung eines Produkts aufnimmt. Auf dieser Reaktion basieren viele wichtige Funktionseinheiten zur Energieumwandlung, wie etwa Brennstoffzellen und Metall-Luft-Batterien, sowie viele industrielle Prozesse wie die Chlor-Alkali-Elektrolyse.^[1] Unter diesen Anwendungsbereichen ragen die Brennstoffzellen heraus, da man sich von ihnen die Lösung einiger kniffliger Probleme der zukünftigen Energieversorgung verspricht. Brennstoffzellen werden als die effizientesten und saubersten Systeme zur Energieumwandlung betrachtet, da hier Brennstoffe mit Sauerstoff über milde elektrochemische Prozesse ohne Verbrennung reagieren und die Umwandlungseffizienz nicht dem Carnot-Kreisprozess unterliegt. Die ideale thermodynamische Effizienz einer H₂-O₂-Brennstoffzelle erreicht bei 25 °C etwa 83 %, während die direkte Nutzung von H₂ in einer Verbrennungskraftmaschine eine viel geringere Effizienz von etwa 10–20 % aufweist.^[2,3] In der Praxis zeigen die Niedertemperatur-Brennstoffzellen jedoch keine ausreichende Effizienz, was im Wesentlichen an der langsamen Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) an der Kathode liegt.

In einer Brennstoffzelle sind Anode und Kathode durch eine Membran/den Elektrolyt getrennt. Brennstoffe wie etwa Wasserstoff, Methanol, Ethanol oder Ameisensäure werden an der Anode oxidiert und geben dabei Elektronen ab, die in einem externen Kreislauf zur Kathode wandern. An der Kathode empfängt ein Sauerstoffmolekül die erwünschten vier Elektronen und wird dann in saurem Elektrolyt zu zwei Wassermolekülen bzw. in alkalischem Elektrolyt zu vier Hydroxionen reduziert. Die Kombination der Anoden- und Kathodenreaktionen erzeugt schließlich den gewünschten Strom. Im Allgemeinen lässt sich die Wasserstoffoxidationsreaktion (HOR) an der Anode und die ORR an der Kathode in typischen H₂-O₂-Brennstoffzellen in Form von zwei Halbzellenreaktionen vereinfachen [Gl. (1,2)]:

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	2699
2. Grundlegende Prinzipien der ORR	2701
3. Pt-basierte multimetallische Nanostrukturen mit optimierter Pt-Nutzung	2703
4. Übergangsmetallbasierte Nanopartikel	2705
5. Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Katalysatoren	2710
6. Metallfreie Katalysatoren	2713
7. Gekoppelte Nanopartikel/Kohlenstoff- und Kohlenstoff/Kohlenstoff-Systeme	2716
8. Elektrochemische Evaluation der ORR-Aktivität auf der Mikroskala	2720
9. Zusammenfassung und Ausblick	2722



Entscheidend für die abgegebene Leistung der Brennstoffzellen ist die Kinetik dieser beiden Reaktionen. Bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen sind beide durch hohe Aktivierungsenergiebarrieren gehemmt, was durch die Hilfe von Katalysatoren, die Intermediate mit geringerer Energie bilden, gemildert wird. Lange Zeit war Platin (Pt) der effizienteste Katalysator, und zwar sowohl für die HOR als auch die ORR. Aufgrund der langsameren Kinetik der ORR (um fünf Größenordnungen langsamer als die HOR)^[4] wird an der Kathode mehr Pt-Katalysator benötigt (etwa zehn Mal mehr als an der Anode).^[5] Es gibt jedoch einige Nachteile, die einen weitverbreiteten Einsatz von Pt-basierten Katalysatoren in Brennstoffzellen verhindern. Zum einen sind dies das sehr begrenzte Vorkommen und der hohe Preis für Pt (Abbildung 1), der rund 50 % der Kosten eines Brennstoffzellenstapels ausmacht. Eine weitere Herausforderung ist eher

[*] W. Xia, A. Mahmood, Z. Liang, Prof. R. Zou, Prof. S. Guo
Materials Science & Engineering, College of Engineering
Peking University
Peking 100871 (VR China)
E-Mail: rzou@pku.edu.cn
guosj@pku.edu.cn

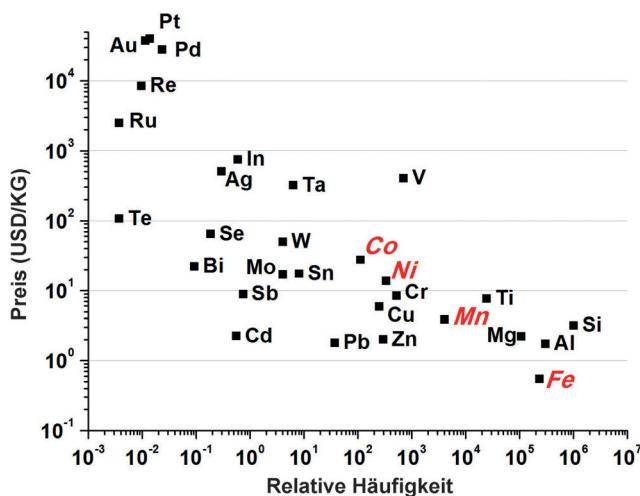


Abbildung 1. Zusammenhang zwischen Preis und relativem Vorkommen von Metallen in der oberen Erdkruste (basierend auf einem Si-Vorkommen von 10^6 Atomen). Die Preise datieren vom 20. April 2015, <http://www.metal.com>.



Wei Xia studierte Materialwissenschaften an der University of Science and Technology, Peking (BS 2011), und promoviert derzeit bei Professor Ruqiang Zou am College of Engineering an der Peking University. Von März 2014 bis Juli 2014 war er Gastwissenschaftler in der Gruppe von Anthony K. Burrell am Argonne National Laboratory. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese und Anwendung von porösen Materialien in der elektrochemischen Energiespeicherung und -umwandlung.



Asif Mahmood studierte Chemie am Government College University Lahore (BS 2009) und Materialwissenschaften an der National University of Science and Technology, Islamabad, Pakistan (MS 2011). Derzeit promoviert er in der Gruppe von Professor Ruqiang Zou am College of Engineering, Peking University. Seine Forschungsinteressen gelten porösen Materialien, einschließlich MOFs, Kohlenstoffen und Metalloxiden für elektrochemische Anwendungen.



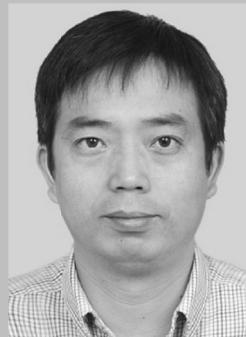
Zibin Liang studiert Materialwissenschaften am College of Engineering der Peking University in der Gruppe von Professor Ruqiang Zou. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese von Kohlenstoffnanomaterialien aus MOFs und ihrer Anwendung in der Elektrochemie, z. B. als ORR-Katalysatoren und in Metall-Luft-Batterien.

technischer Natur, da Pt unter Betriebsbedingungen nur wenig stabil ist, was Auflösung, Sintern und Agglomeration betrifft. All dies führt zu Leistungsverlust.^[6] Darüber hinaus sind Pt-basierte Katalysatoren nur wenig verträglich mit Methanol. Aus Methanol entstehendes CO blockiert die aktiven Zentren von Pt und führt außerdem zu einem Mischpotential an der Kathode. Ein Schwerpunkt der Brennstoffzellenforschung ist demzufolge das rationale Design von besonders stabilen und alkoholtoleranten Pt-basierten Nanomaterialien mit geringer Pt-Nutzung sowie von Pt-freien Nanomaterialien mit einer ORR-Aktivität, die der von Pt gleicht oder sogar besser ist.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden enorme Anstrengungen unternommen, um die beschriebenen Probleme zu lösen. Diese Anstrengungen lassen sich in drei wesentliche Kategorien einteilen:

- 1) Gezielte Abstimmung von Pt-Nanostrukturen hinsichtlich Größe, Form und Struktur zur Optimierung der Pt-Nutzung;
- 2) Design von Pt-M-basierten Nanokristallen (M = Übergangsmetall) mit kontrollierter Form, Zusammensetzung, Struktur, Spannung und Architektur zur weiteren Verbesserung der ORR-Aktivität und Stabilität;
- 3) Entwicklung von hocheffizienten Alternativen basierend auf unedlen Elementen wie C, N, Fe, Co, Mn usw.

Pt-basierte Systeme mit neuer Komplexität wurden umfassend durch Experimente und theoretische Simulationen untersucht. Die elektronischen Effekte an der Oberfläche sowie geometrische und Deformationseffekte Pt-basierter Nanostrukturen auf die ORR wurden präzise gesteuert, was in besseren und optimierten Leistungen resultierte.^[7] Strategien und Fortschritte bei der Herstellung von Pt-basierten



Ruqiang Zou ist Professor für Materialwissenschaften am College of Engineering der Peking University. Er promovierte 2008 an der Kobe University und dem AIST in Japan (JSPS Younger Scientist Award). Anschließend war er Director's Postdoc Fellow am Los Alamos National Laboratory in den USA. Seine Forschungsinteressen gelten der Synthese von nanoporösen Materialien, und er entwickelte Strategie zum Aufbau hierarchischer poröser Materialien für die Wasserstoff- und Energiespeicherung.



Shaojun Guo ist Professor am College of Engineering der Peking University. Er studierte Chemie an der Jilin University (BS 2005) und promovierte 2011 bei Erkang Wang und Shaojun Dong an der Chinese Academy of Sciences. Nach einem Postdoktorat bei Prof. Shouheng Sun an der Brown University wechselte er 2013 als J. Robert Oppenheimer Distinguished Fellow an das Los Alamos National Laboratory. Seine Forschung gilt Nanokristallen und 2D-Materialien für die Katalyse, erneuerbare Energien, Optoelektronik und Biosensorik.

Nanostrukturen für die ORR wurden von uns bereits in einer vorherigen Arbeit und in einigen anderen kürzlich erschienenen Übersichten zusammengefasst und umfassend diskutiert.^[8–12]

Interessantere Forschungsarbeiten zielen zur Verbesserung der ORR-Aktivität und Stabilität jedoch auf das rationale Design von neuen, Pt-freien Nanomaterialien. Die neu entwickelten Pt-freien Materialien weisen eine starke Dotierung mit aktivem Element, eine große Oberfläche und eine spezielle Strukturkontrolle auf, sodass sie eine vergleichbare ORR-Aktivität wie Platin zeigen, jedoch eine überlegene Stabilität und Methanolverträglichkeit aufweisen. Jedoch besteht nach wie vor eine große Lücke zwischen der ORR-Aktivität von unedlen Nanomaterialien und kommerziellem Pt. Dieser Nachteil könnte zum Teil behoben werden, wenn die Menge an unedlen Katalysatoren an der Kathode erhöht wird, um für die ORR mehr aktive katalytische Zentren anzubieten. Eine größere Menge Katalysator führt jedoch zu anderen Problemen, wie etwa erhöhter Raumbedarf oder hohes Gewicht. Außerdem wird der Stofftransport zu einem schwerwiegenden technischen Problem. Zum Beispiel werden in einer 10 µm dicken, Pt-basierten Katalysatorschicht nur 30–50% des Katalysators genutzt,^[13] und eine dickere Katalysatorschicht würde zu einer noch geringeren Nutzung führen. Aus diesem Grund haben dickere Kathoden mit unedlen Katalysatoren bislang keine ausreichend hohe Leistung gezeigt.^[14] In dieser Hinsicht ist es sehr erwünscht, Pt-freie Materialien mit neuer Struktur, Dotierung mit hochaktiven Elementen und geeigneten Mikroporen/Mesoporen zu entwerfen, um die Stofftransporteigenschaften zu verbessern und die ORR-Leistungen hinsichtlich Aktivität, Stabilität und Methanolverträglichkeit zu verbessern. Eine gezielte Synthesekemie, die auf eine hohe ORR-Leistung ausgerichtet war, fehlte jedoch lange Zeit.

In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns auf jüngste Durchbrüche bei der Erforschung hocheffizienter Pt-freier Nanoelektrokatalysatoren für eine schnellere ORR. Bevor wir uns jedoch mit ORR-Katalysatoren mit unedlen Elementen befassen, stellen wir zunächst eine sehr kurze Übersicht über aktuelle Bemühungen bei der Entwicklung neuer Strategien für hochaktive und stabile Pt-basierte Nanostrukturen für eine schnellere ORR vor, um den Leser besser mit den aktuellen Trends bei Pt-basierten Nanosystemen für die ORR vertraut zu machen. Zudem wollen wir zeigen, warum der Wechsel zu Pt-freien Konzepten, deren Aktivität nahe der von Pt oder sogar höher liegt, so interessant ist. Wir betrachten in der Folge anorganische NPs mit kristalliner oder amorpher Phase als neue aktive und stabile ORR-Katalysatoren und beleuchten anschließend nanostrukturierte Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Katalysatoren mit verbesserter ORR-Leistung sowie heteroatomdotierte Nanokohlenstoffe wie CNT und Graphen. Dann beschreiben wir einige faszinierende Fortschritte bei der Verwendung von CNT- oder Graphen/NPs als gekoppelte Katalysatorsysteme für eine weitere Verbesserung der ORR. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf einigen neuen Verfahren zur Bewertung der ORR-Katalyseleistung von Pt-freien Nanokristallen im mikroskaligen Bereich. Abschließend werfen wir einen Blick auf zukünftige Herausforderungen und Aussichten hinsichtlich des Designs

neuer Pt-freier Materialien. Aufgrund der geradezu explosionsartigen Zunahme von Veröffentlichungen in diesem Bereich kann dieser Übersichtsartikel nicht umfassend sein.

2. Grundlegende Prinzipien der ORR

2.1. Der ORR-Mechanismus

Wie in Gleichung (2) gezeigt, beträgt das thermodynamische Gleichgewichtspotential der ORR 1.23 V – das heißt, an diesem Punkt fließt ein Nettostrom von null. Damit der ORR-Prozess ablaufen kann, ist zwischen dem Gleichgewichtspotential und dem experimentell angelegten Potential eine Differenz erforderlich, die auch als Überpotential bezeichnet wird. Dieses Überpotential ist direkt mit dem Wirkungsgrad der Brennstoffzellen verknüpft, wobei ein hohes Überpotential zu einem geringen Wirkungsgrad führt.^[3] Daher kann ein hocheffizienter ORR-Katalysator die erforderliche Stromdichte nur bei geringen Überpotentialen erreichen. Jedoch wird selbst bei den aktivsten Pt-basierten Katalysatoren ein ausreichend hoher Strom nur bei einem großen Überpotential von mehr als 300 mV beobachtet.^[15] Um die katalytische Aktivität des ORR-Katalysators zu verbessern, ist ein grundlegendes Verständnis der ORR-Kinetik erforderlich, was jedoch angesichts des komplexen ORR-Prozesses nach wie vor eine Herausforderung darstellt.

Gleichung (2) im vorherigen Abschnitt beschreibt die Gesamtreaktion des vollständigen ORR-Prozesses. Unter tatsächlichen Betriebsbedingungen besteht die ORR jedoch aus mehreren fundamentalen Schritten, die einen mehrstufigen Elektronentransfer umfassen, der mit einem Protonentransfer gekoppelt ist oder nicht.^[16–18] Wichtig ist, ORR-Prozesse auf atomarer Ebene aufzuklären, da dies die Identifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der ORR-Kinetik und des Ursprungs des Überpotentials erlauben kann. Frühe Arbeiten deuteten auf eine sequenzielle Reduktion von Sauerstoff an verschiedenen Elektrodenoberflächen hin.^[19] Der vorherrschende Mechanismus der ORR ist schematisch in Abbildung 2 dargestellt. Das Sauerstoffmolekül diffundiert zunächst zur Elektrodenoberfläche, wo sich ein adsorbiertes Sauerstoffmolekül bildet (O_2^* ; wobei

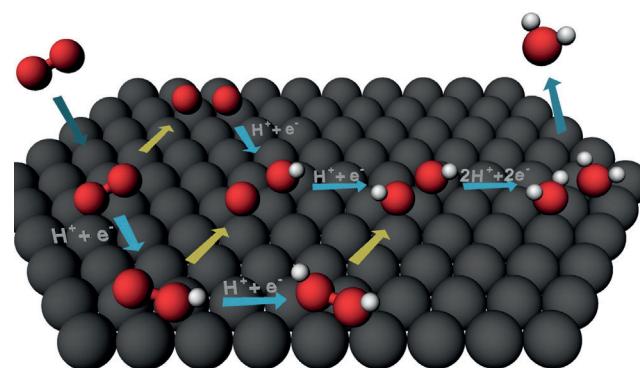


Abbildung 2. Postulierte Reaktionspfade für die ORR. Schwarze Kugeln: Katalysatoratome, rote Kugeln: Sauerstoff, weiße Kugeln: Wasserstoff. Die gelben Pfeile geben eine O-O-Bindungsspaltung an, die blauen Pfeile den Protonen- und Elektronentransfer.

* ein Oberflächenzentrum bezeichnet). Anschließend gibt es drei Wege zur Reduktion von O_2^* , die sich durch die Abfolge der O-O-Bindungsspaltung unterscheiden. Der erste Weg, der als Dissoziationsweg bezeichnet wird, ist vergleichsweise einfach: die O-O-Bindung bricht direkt, um ein O^* -Intermediate zu bilden. Dann wird das gebildete O^* sukzessive zu OH^* und zu H_2O^* reduziert. Der zweite Weg ist ein assoziativer, bei dem aus O_2^* zunächst OOH^* gebildet und dann die O-O-Bindung gespalten wird, wodurch O^* - und OH^* -Intermediate entstehen. Der dritte ist der Peroxo- (oder der 2. assoziative) Weg, bei dem O_2^* sukzessive zu OOH^* und $HOOH^*$ reduziert wird, bevor die O-O-Bindung gespalten wird. Unter verschiedenen Bedingungen wird Sauerstoff über verschiedene Wege reduziert, die durch die Freie-Energie-Barrieren abgeschätzt werden können. Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Simulationen^[20] zeigen, dass der dissoziative O_2 -Weg die geringste Barriere bei einer geringen Sauerstoffbedeckung hat und den ORR-Prozess dominiert. Bei einer hohen Sauerstoffbedeckung ist der assoziative Mechanismus mit der niedrigsten Barriere der ORR-Hauptweg. Darüber hinaus variiert die Situation je nach Elektrodenmaterialien.^[20,21]

Die Adsorption von Intermediaten (z.B. O^* , OOH^* , OH^*) ist ein Schlüssel zur ORR-Kinetik. Eine direkte experimentelle Sonde für diese Spezies wäre sehr wünschenswert, um die Mechanismen auf verschiedenen Elektrodenoberflächen zu verifizieren. Dies erwies sich jedoch als äußerst schwierig.^[22,23] Außerordentliche Fortschritte wurden mit theoretischen Studien erreicht, die sich als ausreichend genau bei der Verifizierung der Energien der Oberflächenwechselwirkung erwiesen haben.^[24,25] Aufgrund von DFT-Simulationen schlugen Nørskov und Mitarbeiter vor, dass die Sauerstoffadsorption an der Elektrode der Ursprung des Überpotentials ist. Bei einer hohen Spannung ist auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert Sauerstoff sehr stabil und der Protonen- und Elektronentransfer ist unmöglich. Die Stabilität des adsorbierten Sauerstoffs nimmt ab, indem die Spannung gesenkt wird, und so kann die Reaktion ablaufen. Die Bindungsenergie der oxygenierten Spezies an einer gegebenen Oberfläche bestimmt die katalytische Aktivität. Bei einem optimalen Katalysator sollte eine mittlere Bindung an die Intermediate existieren. Bei einer zu schwachen Adsorption auf der Elektrodenoberfläche ist der Elektronen- oder Protonentransfer zum adsorbierten Sauerstoff begrenzt. Im Gegensatz dazu führt eine zu starke Adsorption von O^* oder OOH^* zu Schwierigkeiten bei der H_2O -Desorption, was wiederum das aktive Zentrum für eine weitere Sauerstoff-adsorption blockiert. Für eine Reihe von Metalloberflächen wurde der Zusammenhang zwischen der Sauerstoffreduktionsaktivität und der O^* -, OOH^* - oder OH^* -Bindungsenergie in Form einer Vulkankurve identifiziert,^[10,20] wobei die Pt-Oberfläche eine bessere Bindung dieser Spezies zeigt, als unedle Metalloberflächen wie etwa Fe, Co oder Ni. Ähnlich wie im Falle von metallischen Katalysatoren wurden auch auf nichtmetallischen Materialien Zusammenhänge in Form einer Vulkankurve identifiziert, wobei N- oder B-dotiertes Graphen weder zu stark noch zu schwach an die ORR-Intermediate binden kann und so eine höhere Aktivität zeigt als O-, P- oder S-dotiertes Graphen oder reines Graphen.^[26] Der

intrinsische Faktor hinter den verschiedenen Bindungsenergien der Intermediate an verschiedenen Oberflächen ist deren elektronische Struktur. Je höher die Position der Metall-d-Zustände in Bezug auf die Fermi-Energie (dem höchsten besetzten Zustand) liegt, desto stärker ist die Wechselwirkung der Elektrodenoberfläche mit den Intermediaten.^[25] Die optimale Elektronenstruktur mit einer geeigneten Bindungsenergie für die Intermediate wird letztlich zu besseren Katalyseigenschaften für die ORR führen.

2.2. Elektrochemische Bewertung von ORR-Katalysatoren

Bei der Bewertung der ORR-Leistung von Nanokatalysatoren sollten diese in einer praktischen Brennstoffzelle mit einer Membran-Elektroden-Einheit (MEA) getestet und unter identischen Betriebsbedingungen verglichen werden. In der Praxis ist es jedoch eine große Herausforderung, den Einfluss verschiedener Betriebsbedingungen sowie von auf unterschiedliche Weise hergestellten Katalysatorschichten auszuschließen. Darüber hinaus gibt diese Art von Messung die Gesamtleistung des getesteten Katalysators wieder, und man erhält keinen Einblick in den Reaktionsmechanismus auf der Katalysatoroberfläche.

Diese Nachteile der MEA könnten durch Messungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode (rotating disk electrode, RDE) und einer rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (rotating ring disk electrode, RRDE) kompensiert werden. Dabei werden die Katalysatoren unter wohldefinierten Bedingungen mit weniger Störungen bewertet. Abbildung 3 zeigt eine typische ORR-Polarisierungskurve eines einzelnen Katalysators. Die Kurve lässt sich in drei Bereiche unterteilen

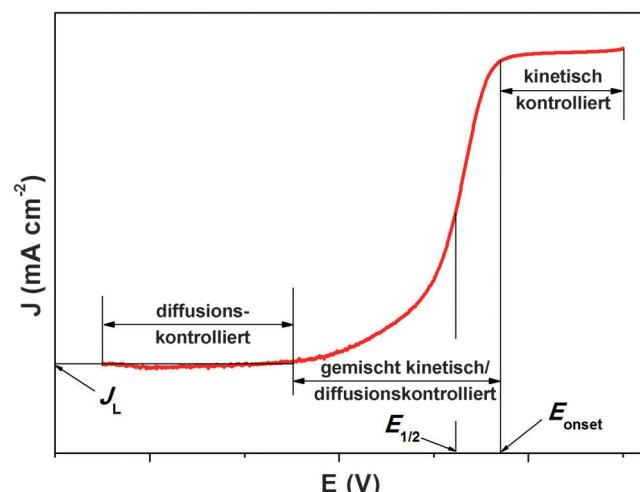


Abbildung 3. Typische ORR-Polarisationskurve.

len, in denen die ORR-Kinetik jeweils auf andere Weise kontrolliert wird. Im kinetisch kontrollierten Bereich ist die ORR-Geschwindigkeit recht langsam und die Stromdichte nimmt mit abnehmender Spannung geringfügig zu. Im gemischten, kinetisch und diffusionskontrollierten Bereich beschleunigt sich die Reaktion mit abnehmender Spannung, was

sich in einer beachtlichen Zunahme der Stromdichte zeigt. Im diffusionskontrollierten Bereich wird die Stromdichte schließlich durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktanden bestimmt und erreicht bei einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit ein Plateau. Aus dieser Kurve lassen sich zwei Parameter ablesen, das Onset-Potential (E_{onset}) und das Halbstufenpotential ($E_{1/2}$), die dann zur qualitativen Verifizierung der Katalysatoraktivität genutzt werden können. Je positiver der Potentialwert ist, desto aktiver ist der Katalysator. Die Definition von E_{onset} variiert jedoch je nach Arbeit. Als eine Definition für das Onset-Potential wurde der Potentialwert vorgeschlagen, der 5 % der diffusionsbegrenzten Stromdichte (J_L) entspricht.^[27] Des Weiteren wurde ein Potential vorgeschlagen, bei dem die Stromdichte einen Schwellenwert von 0.1 mA cm^{-2} überschreitet.^[28] Für einen laborübergreifenden Vergleich ist dringend ein identischer Standard erforderlich, und bei einem Vergleich mit dem so genannten „State-of-the-art“-Pt-Katalysator sollte zusammen mit dem Potential-Wert zumindest die Definition des Onset-Potentials genannt werden.

Die kinetische Stromdichte (J_k) ist ein weiteres Kriterium zur Bewertung der ORR-Katalysatoraktivität. Diese lässt sich aus der stofftransportkorrigierten Polarisationskurve über die Levich-Koutecky-Gleichung:

$$1/J = 1/J_k + 1/J_L \quad (3)$$

erhalten, wobei J die gemessene Stromdichte ist. Die kinetischen Stromdichten verschiedener Katalysatoren werden häufig bei vergleichsweise hohem Potential verglichen (z. B. 0.9 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) bei Pt-Systemen oder 0.95 V bei Pt-Legierungssystemen mit sehr hoher Aktivität), bei dem die Ungenauigkeit der Stofftransportkorrektur vergleichsweise gering ist.^[29] Darüber hinaus sollte der Effekt der kapazitiven Stromdichte auf die gemessene Stromdichte berücksichtigt werden, um die tatsächliche kinetische ORR-Stromdichte zu erhalten. Der Einfluss kann minimiert werden, indem die Vorschubgeschwindigkeiten bei Pt-basierten Katalysatoren gesenkt werden. Allerdings ist die Ionenadsorption auf der Oberfläche einiger Nicht-Pt-Materialien, wie etwa bei porösen Kohlenstoffen, beträchtlich, was zu den offensichtlichen Doppelschichtströmen führt. Der Beitrag durch den Hintergrund muss eliminiert werden, indem die Stromdichte des N_2 -basierten Tests von dem der O_2 -basierten Messung subtrahiert wird.

Die Zahl übertragener Elektronen (n) und die intermediaire H_2O_2 -Erzeugung sind ebenfalls wichtige Parameter, die aus den Ergebnissen der RDE [Gl. (3) und (4)] oder der RRDE [Gl. (5)]

$$J_L = B\omega^{1/2} = 0.62nFC_0(D_0)^{2/3}v^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (4)$$

$$4I_d = n(I_d + I_r/N) \quad (5)$$

bestimmt werden können, wobei ω die Winkelgeschwindigkeit, F die Faraday-Konstante (96485 C mol^{-1}), C_0 die Sauerstoffkonzentration, D_0 der Sauerstoffdiffusionskoeffizient im Elektrolyten und v die kinetische Viskosität des Elektrolyten ist. I_d und I_r sind der Scheibenstrom bzw. der Ringstrom

und N ist die Strohmasse des Pt-Rings. Die maximale Energiekapazität wird durch eine Vier-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff zu Wasser erreicht. Wie jedoch bereits oben erwähnt, führt der Zwei-Elektronen-Weg im ORR-Prozess zur Bildung von H_2O_2 , was letztlich zu einer Abnahme der Brennstoffzellenleistung führt.

3. Pt-basierte multimetallische Nanostrukturen mit optimierter Pt-Nutzung

In kommerziellen Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC) werden üblicherweise kohlenstoffgeträgte Pt-NPs mit einem Durchmesser von 3–5 nm mit einer massebezogenen Aktivität von 0.11 A mg^{-1} und einer spezifischen Aktivität von 0.2 mA cm^{-2} als Elektrokatalysatoren für die ORR verwendet. Dies liegt deutlich unter den Zielwerten des US Department of Energy (DOE) für 2015 von 0.44 A mg^{-1} und 0.72 mA cm^{-2} . Darüber hinaus verhindern die hohen Kosten für Pt, die bei PEMFCs rund 55 % der Gesamtkosten ausmachen, deren großtechnische Anwendung. Zur Lösung dieser Probleme wurden in letzter Zeit neuen Synthesen für Pt-basierte Nanostrukturen entwickelt, die neue Möglichkeiten zum Einstellen von Parametern bieten und somit neue Wege eröffnen könnten, um hohe ORR-Aktivitäten zu erreichen, die besser oder sogar viel besser als die Zielwerte des DOE für 2015 sind. In diesem Abschnitt werden wir kurz die neuesten Durchbrüche bei der Herstellung von Pt-basierten Nanostrukturen mit kontrollierter Größe, Form, Zusammensetzung, Struktur, Spannung und Architektur beleuchten, die eine beträchtliche Verbesserung der ORR ermöglichen. Abbildung 4 zeigt eine Übersicht der wesentlichen für die ORR-Katalyse entwickelten Nanostrukturen (NP, hohle NP, intermetallische Legierungen, Kern/Schale-Architekturen, poröse Netzwerke, usw.).^[30–33]

Das Legieren von Pt mit kostengünstigen Übergangsmetallen kann zu signifikanten Verbesserungen der Atom- und elektronischen Struktur sowie den verfügbaren Oberflächenstellen (geometrischer Effekt) führen, was bei der Einstellung der Bindungsstärke der adsorbierten Spezies (Reaktanden, Produkte, Zuschauerionen usw.) mit Pt von Nutzen ist. Abbildung 5 A zeigt die gemessenen Aktivitäten von Pt-Legierungen (Pt_3Ni , Pt_3Co , Pt_3Fe , Pt_3Sc , Pt_3Ti , Pt_3Y , Pt/Pd) und von reinem Pt als Funktion der Sauerstoffadsorptionsenergie in einer Art Vulkankurve.^[34] Sie zeigt, dass eine Oberfläche, die eine 0.0–0.4 eV schwächere Sauerstoffbindungsenergie aufweist als Pt(111), eine bessere ORR-Aktivität aufweisen sollte als Pt. Maßgeschneiderte Pt-basierte Legierungs-NPs, die unter diesem Aspekt synthetisiert werden, könnten zu einer besseren ORR-Katalyse führen. Allerdings verläuft die ORR unter sehr harschen Bedingungen (z. B. $\text{pH} \approx 0$), was ein selektives Auslaugen von Übergangsmetallen aus den Pt-Legierungen verursacht. Dies beeinflusst wiederum die inhärenten ORR-Eigenschaften der Pt-basierten Legierungs-NPs. Diesem Problem kann man begegnen, indem man die Pt-Legierungs-NP mit einer sehr dünnen „Pt-Haut“ überzieht. Unter dem Schutz von mehrlagigen Pt-Schichten zeigen PtNi/Pt-Haut-Partikel bei 60°C in $0.1\text{M} \text{ HClO}_4$ -Lösung nur einen 15%igen Verlust spezifisch-

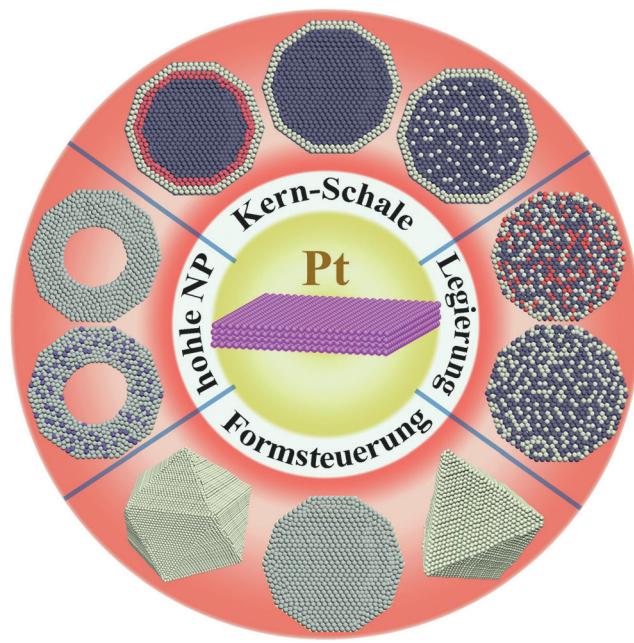


Abbildung 4. Jüngste Fortschritte bei der Entwicklung von aktiven und beständigen Pt-basierten Nanostrukturen für eine verbesserte ORR-Katalyse.

scher ORR-Aktivität nach 4000 Zyklen, im Gegensatz zu 57% bei PtNi/„Pt-Gerüst“-Partikeln und 38% bei Pt-NPs.^[35] Neben der verbesserten Stabilität könnte die Pt-Haut auch die katalytische Aktivität für die ORR verbessern. Der PtNi/Pt-Haut-Nanokatalysator zeigt verglichen mit den Pt- und den PtNi/Pt-Gerüst-Katalysatoren eine Verbesserung der ORR-Aktivität um einen Faktor von mehr als 10 bzw. 2. Die Triebkraft für die verbesserte Leistung bei der Pt-Haut ist ein elektronischer oder geometrischer Spannungseffekt. Das Vorhandensein von fremden Metallatomen auf der Suboberfläche modifiziert die elektronische Struktur von Pt, was zu schwächeren Bindungsenergien der Reaktionsintermediate führt. Ebenso erzeugt das Vorhandensein von Legierungsspezies in der Suboberfläche Spannungen in der Pt-Haut, was zu einer veränderten Adsorptionskinetik führt.

Um die ORR-Aktivität sowie die Haltbarkeit weiter zu verbessern, wurden die fehlgeordneten Strukturkerne aus der Pt-M-Legierung durch geordnete intermetallische Pt-M-Kerne ersetzt. So wurde kürzlich eine einfache Nassimprägnierung gekoppelt mit einer Reduktion mit H_2 (5%)/ N_2 (95%) entwickelt und ein hoch geordneter intermetallischer Pt₃Co-Kern erhalten, der mit einer 2–3 Atome dicken Lage einer Pt-Schale überzogen war.^[36] Dieses intermetallische Pt₃Co zeigte verglichen mit der ungeordneten Pt₃Co-Legierung eine mehr als 200%ige Zunahme der massebezogenen Aktivität sowie eine höhere Stabilität bis zu 5000 Zyklen ohne jeglichen strukturellen Abbau. Ebenso zeigte eine Reihe von Arbeiten an FePt-Nanokatalysatoren, dass die intermetallischen FePt-NPs mit teilweiser oder sogar vollständig geordneter flächenzentrierter (*fct*) Struktur eine sehr viel bessere ORR-Aktivität und Stabilität aufwiesen.^[37,38] Dies könnte ein effizienter und zuverlässiger Ansatz zum

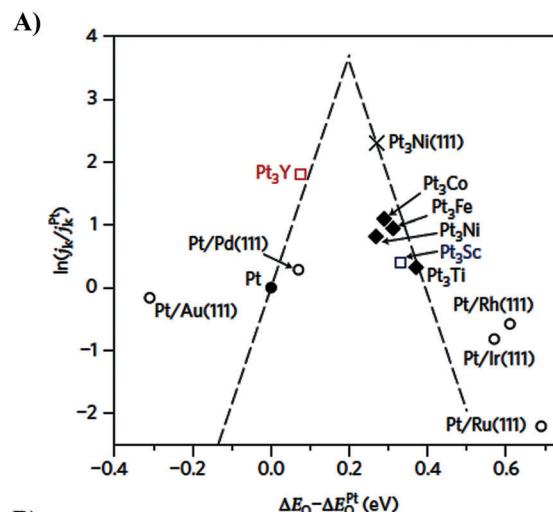


Abbildung 5. A) Vulkankurve für die ORR an Pt-basierten Übergangsmetalllegierungen. Aus Lit. [34] mit Genehmigung der Nature Publishing Group. B) Schematische Darstellungen und zugehörige TEM-Aufnahmen von Proben, die in vier Stadien des Entwicklungsprozesses vom Polyeder zu einem Nanorahmen erhalten wurden. i) Anfängliches, festes PtNi₃-Polyeder, ii) PtNi-Intermediate, iii) fertiger, hohler Pt₃Ni-Nanorahmen, iv) geglühter Pt₃Ni-Nanorahmen mit einer Pt(111)-Haut verteilt auf oberflächenreichem Kohlenstoff. Aus Lit. [41] mit Genehmigung der American Association for the Advancement of Science.

Aufbau besserer nanostrukturierter ORR-Katalysatoren aus Pt sein.

ORR-Katalysatoren aus Pt-Legierungen können auch durch Optimierung der Katalysatorform aktiviert werden. Hier sind insbesondere eindimensionale (1D) Nanostrukturen erwünscht, bei denen die Wechselwirkung zwischen der katalytischen Legierungsfläche und dem adsorbierten Sauerstoff sowie mit dem Kohlenstoffträger optimiert ist. Zum Beispiel wurden binäre legierte Drähte aus FePt und CoPt sowie ternäre legierte Nanostäbchen aus FePtCu und FePtNi für eine bessere ORR-Katalyse entwickelt.^[39,40] Um die gewünschten Nanostrukturen zu erreichen, sollte eine präzise Kontrolle der Synthesebedingungen (z.B. Reaktand, Tensid, Temperatur, Dauer) erreicht werden. Darüber hinaus können die FePtM-Nanostäbe durch elektrochemisches Ablegieren in Kern/Schale-Nanostrukturen umgewandelt werden (FePtCu/Pt), was die ORR-Aktivität und Haltbarkeit weiter verbessert.^[40] Die Kern/Schale-Struktur kann besser durch eine keimvermittelte Synthese eingestellt werden, wie beim Aufbau von Kern/Schale-Nanodrähten aus FePtM/FePt (M = Pt, Au) gezeigt wurde.^[33] Man ließ die FePt-Schale mit einer

Dicke von 0.3 nm bis 1.3 nm kontrolliert über den 2.5 nm breiten FePtM-Nanodrähten zu Kern/Schale-FePtM/FePt-Nanodrähten wachsen. Diese Kern/Schale-Nanodrähte sind im Allgemeinen aktiver und stabiler als die entsprechenden legierten Nanodrähte. Die beste Leistung erzielen FePtPd/FePt-Nanodrähte (0.8 nm Schale) mit einer hohen massebezogenen Aktivität von 1.68 A/(mg Pt). Dies ist nahezu der zweifache Wert einer FePtPd-Legierung bzw. der 12-fache Wert eines kommerziellen Pt-Katalysators.

Die Bildung von Pt-M-Legierungen wurde dann auf dreidimensionale (3D), ineinandergreifende Netzwerke mit großer Oberfläche erweitert, die sich durch einen leichteren Elektrolytzugang und bessere Stofftransportmöglichkeiten auszeichnen. Kürzlich wurde eine einfache und skalierbare Methode entwickelt, um hochkontrollierte Pt_3Ni -Nanorahmen zu synthetisieren.^[41] Durch Ätzen von Ni-angereicherten PtNi_3 -Nanopolyedern (Abbildung 5B) wurde der Kern des Polyeders selektiv entfernt, während die Kanten sehr gut erhalten blieben. Diese hohlen Pt_3Ni -Nanorahmen zeigen im Vergleich zu aktuellen Pt/C-Katalysatoren eine enorme Verbesserung der massebezogenen und spezifischen Aktivität für die ORR um einen Faktor von 36 bzw. 22.

In den vergangenen Jahrzehnten wurden bei der Suche nach einem idealen Katalysator für die ORR zahlreiche Pt-basierte, aktive und stabile Nanostrukturen, von Kern/Schale-NPs bis hin zu netzwerkartigen Pt-M-Legierungen und Modotierten Pt-M-Legierungen^[42] realisiert. Die Verwendung von Pt in effizienten ORR-Katalysatoren wurde beachtlich reduziert, wobei sich dennoch eine erstaunliche Verbesserung der katalytischen Aktivität zeigte. Daher kann eine gute Kontrolle der Pt-Nanostruktur, in der alle Pt-Atome effizient genutzt werden, einen Durchbruch bei der Entwicklung von ORR-Katalysatoren für praktische Anwendungen bieten. Jedoch stellen die hohen Kosten für Pt nach wie vor eine hohe Hürde bei der großtechnischen Kommerzialisierung dar. Berücksichtigt man die Kostenfrage, wäre die Entwicklung von Katalysatoren, die auf unedleren Metallen oder metallfreien Formen basieren, der ideale Weg, um die Kostenfrage zu lösen und eine gute Balance zwischen Kosten und Leistung zu finden.

4. Übergangsmetallbasierte Nanopartikel

Um Pt-basierte Katalysatoren für die ORR-Katalyse zu ersetzen, richtet sich der Blick naturgemäß auf Materialien mit reichlich vorhandenen Elementen, die ähnliche oberflächenelektronische Eigenschaften aufweisen wie Pt. In Frage kommen z.B. anorganische NPs wie Wolframcarbid (WC), das eine vielversprechende ORR-Aktivität bewiesen hat. Der Erfolg von WC-NPs in der ORR-Katalyse stimulierte Studien mit anderen Metallcarbiden und anderen anorganischen NPs, einschließlich Metallnitriden, Metalloxiden und Metallchalcogeniden. Verglichen mit Metallcarbiden sind Metallnitride im ORR-Prozess stabiler, insbesondere in sauren Medien. Metalloxide oder Sulfide stellen die häufigste Form anorganischer Nanokatalysatoren dar, die ebenfalls eine beträchtliche ORR-Aktivität zeigen. Jüngste Durchbrüche beim Design und der Synthese von übergangsmetallbasierten, an-

organischen nanostrukturierten NPs haben noch bessere katalytische Aktivitäten ergeben, die denen von Pt-basierten Katalysatoren nahekommen.

4.1. Metallcarbide

Metallcarbide sind von großem Interesse für die Sauerstoffreduktions- und Wasserstoffentwicklungsreaktionen, da sie eine gute elektrische Leitfähigkeit und interessante elektronische Strukturen haben. Wolframcarbid (WC) ist hier besonders vielversprechend, da dessen oberflächenelektronischen Eigenschaften denen von Pt ähneln.^[43] Bezuglich der ORR-Reaktivität erwies sich WC in saurer Umgebung gegenüber anderen Übergangsmetallcarbiden wie Tantal- oder Titancarbid (TaC oder TiC) überlegen.^[44] Die Anwendung von reinem WC als ORR-Katalysator für Brennstoffzellen wird jedoch durch seine geringe Korrosionsbeständigkeit in saurer oder oxidativer Umgebung behindert.^[45] Die Zugabe eines zweiten Metalls, z.B. Tantal (Ta),^[46] zu WC kann dessen Stabilität in saurem Elektrolyt verbessern, was der Bildung einer W-Ta-Legierung im Katalysator zugeschrieben wird. Aufgrund des Vorhandenseins von WC auf der Katalysatoroberfläche wurde darüber hinaus auch die elektrokatalytische Aktivität verbessert.

Ta ist ein wohlbekanntes hoch korrosionsbeständiges Metall. Allerdings ist die katalytische ORR-Aktivität von reinem TaC, wie oben erwähnt, nicht ausreichend. Daher wird Ta eher zum Aufbau ternärer Systeme für die ORR-Katalyse verwendet. Zum Beispiel wurden Ta-Ni-C-Dünnsschichten durch ein Magnetron-Sputtering-Verfahren hergestellt. Diese Schichten zeigten eine beträchtliche ORR-Aktivität sowie eine gute Stabilität.^[47,48] Wie jedoch aus Abbildung 1 ersichtlich ist, ist Ta unter den Übergangsmetallen vergleichsweise selten und teuer und sollte beim Design zukünftiger ORR-Katalysatoren eher als Nebenbestandteil betrachtet werden.

In Fe-N-C-artigen ORR-Katalysatoren, die aus eisen-, stickstoff- und kohlenstoffreichen Vorstufen hergestellt werden, wird gewöhnlich Eisencarbid (insbesondere Fe_3C) beobachtet.^[49] Im Verlauf des Temperprozesses werden Eisenionen durch Kohlenstoff über carbothermale Reduktion unter Bildung metallischer Fe-NPs reduziert. Bei hohen Temperaturen bilden die Kohlenstoffatome Schalen um die metallischen Fe-NPs und diffundieren in den Fe-Kern, was zur Bildung von Fe_3C -NPs führt. Die Vorteile von Fe_3C als neuer und vielversprechender ORR-Katalysator wurden durch eine Reihe jüngster Erfolge beim Aufbau nanostrukturierter Fe_3C -basierter Elektrokatalysatoren bestätigt. Kern/Schale-strukturierte Fe/ Fe_3C -C-Nanostäbe wurden über eine einfache thermische Behandlung einer Mischung aus Cyanamid (NH_2CN) und FeCl_3 hergestellt.^[50] Die Fe/Fe₃C-Kerne werden dabei in einer stickstoffdotierten, graphitischen Kohlenstoffschale eingeschlossen. Die gesamte Nanostabstruktur weist eine vergleichsweise homogene Größe mit einem Durchmesser von 20–30 nm und einer Länge von 1–2 μm auf. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) zeigt, dass die Nanostäbe 48.5 Gew.-% Fe, 45.2 Gew.-% C und 6.3 Gew.-% N enthalten. ORR-Messungen wiederum

zeigen, dass die Fe/Fe₃C-C-Nanostäbe den Pt/C-Katalysator bei weitem übertreffen. Erstere zeigten in neutralem Medium bei 0 V eine kinetische Stromdichte von 26.89 mA cm⁻² (gegen Ag/AgCl), was annähernd doppelt so hoch ist wie für Pt/C (14.0 mA cm⁻²). Die Aktivität der Fe/Fe₃C-C-Nanostäbe wurde synergistischen Effekten aus der neuen 1D-Kern/Schale-Struktur sowie Wechselwirkungen zwischen dem Fe₃C-Kern und der Kohlenstoffschale zugeschrieben.^[50,51] Die gute Aktivität und Haltbarkeit von Fe/Fe₃C-C-Katalysatoren in alkalischen und sauren Medien wurde ebenfalls bestätigt.^[52-54] Normalerweise lässt sich das Metallcarbid in saurer Lösung gut lösen, sodass die gute Stabilität der Fe/Fe₃C-C-Proben in saurer Umgebung dem Schutz durch die Kohlenstoffschale zugeschrieben wird.

Dennoch war die Rolle des Fe₃C in diesen Kompositen hinsichtlich der ORR-Katalyse nicht eindeutig, wenn man bedenkt, dass der durch eine Kohlenstoffschale verkapselfe Fe₃C-Kern während des ORR-Prozesses nicht direkt mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt. Zudem enthält der Fe/Fe₃C-C-Katalysator mehrere elektrochemisch aktive Spezies für die ORR, einschließlich metallischem Fe, Fe₃C, stickstoffdotiertem Kohlenstoff und möglicherweise Fe_xN. Um diese Fragen zu klären, wurden mit Fe₃C-NPs dekorierte Kohlenstoffnanokugeln mit vernachlässigbarem N- oder Fe-Gehalt auf der Oberfläche für ORR-Studien entwickelt.^[55] Diese Struktur wurde durch Pyrolyse einer Mischung aus Ferrocen und Cyanamid in N₂ hergestellt (Abbildung 6 A). Aufnahmen aus Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zeigen, dass es sich bei diesem Fe/Fe₃C-C um gleichförmige Hohlkugeln mit einem

Durchmesser von 400–500 nm handelt (Abbildung 6 B,C). Fe₃C-NPs (ca. 10 nm) sind gleichmäßig in der Kugel eingebettet. Der Fe/Fe₃C-C-Katalysator zeigt eine beachtliche ORR-Aktivität und Stabilität sowohl in sauren als auch alkalischen Medien (Abbildung 6 D,E). Es wäre zu erwarten, dass der Stickstoff- und Eisengehalt im resultierenden Material hoch ist, jedoch ergaben Röntgenphotoelektronenspektroskopie(XPS)-Ergebnisse einen vernachlässigbaren Gehalt beider Atome in den Fe₃C/C-Hohlkugeln. Bei Stickstoff beträgt er nicht mehr als 0.50 Atom-%, während der Eisengehalt unter 0.08 Atom-% liegt. Das Geheimnis dieses interessanten Phänomens liegt womöglich im Pyrolyseprozess, mit dem die Fe₃C/C-Hohlkugeln aus einem dicht verschlossenen Autoklaven mit einem selbsterzeugten Druck von annähernd 6.0×10^7 Pa (600 bar) bei 700°C erhalten wurden. Infolgedessen wurde die beobachtete hohe ORR-Aktivität mit den Fe₃C-NPs korreliert, deren Beitrag möglicherweise in der Aktivierung der umgebenden Kohlenstoffschichten und somit der Aktivierung von deren äußerer Oberfläche für die ORR besteht.^[55-57] Die Hochdruckpyrolyse-Methode in dieser Arbeit könnte eine interessante und effiziente Methode sein, um ungewöhnliche Nanostrukturen für die ORR zu konstruieren. Jedoch bedarf es dringend weiterer, eingehenderer Untersuchungen, wie sich geringe N- und Fe-Gehalte auf der Oberfläche der Fe₃C/C-Hohlkugeln erreichen lassen.

4.2. Metallnitride

Metallnitride (MN_x, M = Mo, Co, Ti, Ta usw.) stellen eine weitere neue Klasse von Katalysatoren für die ORR dar, und zwar aufgrund ihrer ausgezeichneten Stabilität unter harschen Bedingungen (wie etwa stark sauren Elektrolyten und hoher angelegter Vorspannung).^[58] Bei höherem Überpotential, bei dem die meisten Übergangsmetalle zu Auflösung neigen, sind sie schwieriger zu ätzen. Stickstoff kann bei den frühen Übergangsmetallen ohne große Veränderung des Kristalls einfach auf Zwischengitterplätzen insertiert werden, was die Struktur des d-Bands signifikant verbessert. Diese Veränderungen können die Lücke am Fermi-Niveau der Übergangsmetalle verglichen mit Edelmetallen verengen, was zu der besseren katalytischen Leistung führt.^[59] Darüber hinaus führt die Bindung von Stickstoff an weniger elektro-negative Elemente (z. B. Übergangsmetalle) zu einem Ladungstransfer in die resultierenden Nitride. Dieser Ladungstransfer aktiviert die Oberfläche, indem er saure/basische Zentren für die Sorption der oxygenierten Spezies schafft und die Elektronendichte im d-Band modifiziert, was zu einer Verbesserung der katalytischen Aktivität führt.^[60] Es wurden verschiedene Nitride mit einem (TiN, CoN_x, Mo_xN_y, VN_x, WN_x, AlN)^[61-66] und mehreren Metallen (Co-Mo, Co-W)^[67,68] entworfen und synthetisiert, um die ORR-Leistung zu verbessern. Die potentielle elektrokatalytische Anwendbarkeit von MN_x als Elektrode in Redoxsystemen wurde erstmals mit TiN als Modell in basischem Elektrolyten gezeigt.^[44] Nachfolgende Arbeiten untersuchten die Aktivität von TiN-Nanostrukturen auf verschiedenen Substraten wie etwa Ruß, Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) und Graphen mit verbessert-

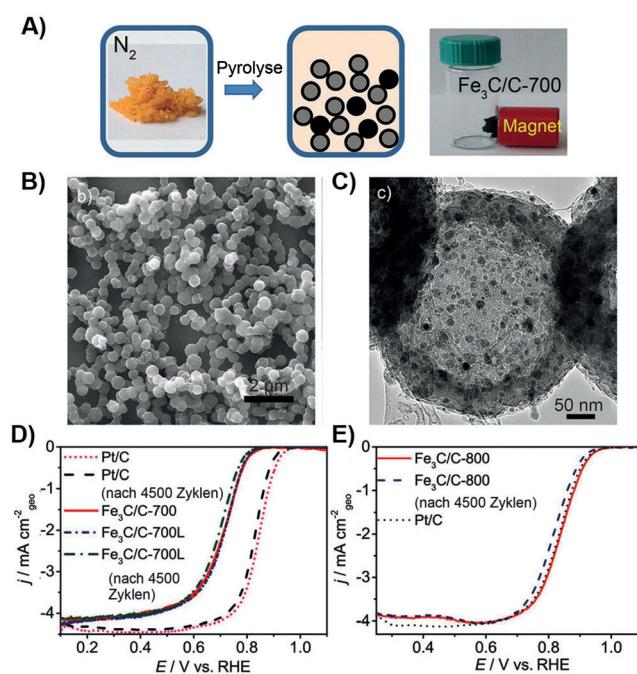


Abbildung 6. A) Synthese von Fe₃C/C-Hohlkugeln. B) REM- und C) TEM-Aufnahmen von Fe₃C/C-700. D) ORR-Polarisationskurven von Fe₃C/C-700, Fe₃C/C-700L und Pt/C bei 900 rpm in 0.1 M HClO₄ vor und nach 4500 Spannungszyklen. E) ORR-Polarisationskurven von Fe₃C/C-800 und Pt/C bei 900 rpm in 0.1 M KOH vor und nach 4500 Spannungszyklen. Aus Lit. [55] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

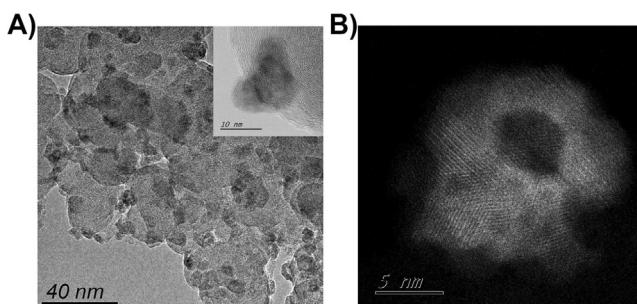


Abbildung 7. A) TEM-Aufnahme von porösen CoN-NPs auf Vulcan XC-72. Der Einschub zeigt eine vergrößerte TEM-Aufnahme eines CoN-NP. B) HAADF-Aufnahme eines geträgerten porösen CoN-NP. Aus Lit. [71] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

ter ORR-Aktivität weiter.^[61,69,70] Ebenso wurden CoN-NPs mit enger Größenverteilung von 7.5 nm (Abbildung 7A) für die ORR-Katalyse erzeugt, indem eine Lösung von Cobalt-acetylacetonat ($\text{Co}(\text{acac})_3$) in *o*-Xylool zum Rückfluss erhitzt und anschließend unter NH_3 thermisch behandelt wurde.^[71] An diesen CoN-NPs mit einer porösen Nanostruktur (Abbildung 7B) findet im alkalischen Elektrolyten ein 4-Elektronen-Transfer mit einer elektrokatalytischen Aktivität statt, die der von Pt erstaunlich ähnelt. Kürzlich wurde bei der Suche nach aktiveren nitridbasierten Katalysatoren für die ORR ein Bimetallnitrid-Konzept vorgestellt, um den synergistischen Effekt von Spezies mit mehreren Metallen beim Ladungstransfer für die Sauerstoffadsorption zu belegen. Die resultierenden $\text{Co}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{N}_y$ -NPs sind mit einem hohen Onset-Potential von 0.808 V gegen RHE recht aktiv und sehr stabil. In sauren Medien bleibt ihre ORR-Kapazität nach 100 h bei > 80 %, was besser ist als bei MoN oder $\text{Co}_{5.47}\text{N}$.^[67]

Metalloxidnitride ($\text{M}_x\text{O}_y\text{N}_z$) stellen ein weiteres interessantes System für die Entwicklung effizienter und haltbarer ORR-Katalysatoren dar. Die Einführung eines O-Atoms in ein Metallnitrid kann die Zahl der Oberflächendefekte erhöhen, die für eine Sauerstoffadsorption entscheidend sind und demzufolge die ORR-Aktivität der resultierenden Katalysatoren verbessern.^[72] Es wurden mehrere Oxidnitride mit Ta und Zr untersucht, die eine verbesserte ORR-Aktivität zeigten.^[73,74] Die Verwendung von TaO_xN_y -Partikeln für die ORR zeigt, dass die Präsenz von Sauerstoff die katalytische Aktivität von Ta_xN_y verbessert, wobei das Onset-Potential in sauren Medien um ungefähr +400 mV verschoben wird.^[73] Da das Vorhandensein von mehreren aktiven Metallspezies in der Legierungsstruktur die Struktur des d-Bandes sowie die elektronischen Zustände modifizieren kann, wurden unlängst aktiver Metalloxidnitrid-Katalysatoren für eine weitere Verbesserung der ORR vorgestellt. Dabei profitiert man von einer optimierten Oberflächenwechselwirkung mit dem Sauerstoffmolekül und den oxygenierten ORR-Intermediaten, was wiederum die ORR-Aktivität verbessert. Ein interessantes Beispiel wurde vor kurzem mit Co-W-O-NPs mit einer Größe von 3–5 nm vorgestellt. Diese zeigen in 0.5 M H_2SO_4 ein deutlich besseres Onset-Potential von 0.749 V als monometallische Co- und W-Oxidnitride.^[68] Zuletzt zeigte ein bimetallischer Oxidnitrid-Katalysator, $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_y\text{N}_z$, der durch eine Imprägnierungsstrategie mit anschließender

Ammonolyse nanoskalig gehalten wurde (ca. 5 nm), in alkalischer Medium eine noch höhere ORR-Aktivität^[75] mit einem E_{onset} bei 0.918 V gegen RHE. Diese gerade beschriebenen Studien zeigen, dass ein rationales Design von Metallnitrid- und Metalloxidnitrid-Nanostrukturen mit kontrollierter Größe, Form und Struktur neue Wege für zukünftige hoch effiziente Nichtedelmetall-Nanokatalysatoren für die ORR eröffnet, die Pt durchaus überlegen sein können.

4.3. Metalloxide

Angesichts der einigermaßen guten Aktivität und der beträchtlichen Stabilität in oxidativen und alkalischen Umgebungen sollten Metalloxide ebenfalls vielversprechende Alternativen für Pt-basierte Katalysatoren darstellen. Die Nachteile von Metalloxiden für die ORR-Katalyse bestehen in ihrer intrinsisch großen Bandlücke, die sich in einer schlechten elektrischen Leitfähigkeit äußert, sowie der schwachen Sauerstoffsorption auf der Metalloxidoberfläche. Zur Verbesserung der katalytischen Aktivität wurden umfangreiche Anstrengungen hinsichtlich der Herstellung nanostrukturierter Metalloxide unternommen.

Cobalt- und Manganoxide sind die am besten untersuchten Metalloxide für die ORR-Katalyse. Analog zur Modifizierung von Pt-Strukturen, wie in Abbildung 4 gezeigt, zeigten Cobaltoxide, einschließlich CoO und Co_3O_4 , eine viel bessere ORR-Aktivität, wenn sie einen nanostrukturierten Aufbau hatten. So wurde bei einer Serie von CoO -NPs mit einer mittleren Größe von 3.5, 4.9 und 6.5 nm eine Größenabhängige ORR-Aktivität beobachtet.^[76] Dabei zeigen die kleineren CoO -NPs eine höhere ORR-Aktivität als die größeren. Allerdings stellte sich heraus, dass die Aktivität unabhängig von der Umsatzfrequenz (TOF, turnover frequency) an den NPs war, sondern stattdessen mit der größeren Grenzfläche zwischen den kleineren Co-NPs und dem Kohlenstoffträger korrelierte. Eine Morphologiekontrolle ist ebenfalls recht wirkungsvoll, um die katalytische Aktivität von NPs zu verbessern. Co_3O_4 -Nanostäbchen zeigen eine höhere Aktivität in der ORR als NPs,^[77] was dadurch verursacht wird, dass die Nanostäbchen eine höhere Oberflächendichte von exponierten Co^{3+} -Ionen bieten. Es wurde eine Reihe von Cobaltoxiden mit komplexen Nanostrukturen hergestellt, einschließlich geordneter mesoporöser,^[78] Kern/Schale-,^[79–81] und hohler Architekturen,^[82,83] die ausgezeichnete Stofftransporteigenschaften und eine bessere Aktivität für die ORR aufweisen. Die (110)-Flächen bei Co_3O_4 -Katalysatoren sind besonders aktiv. Große Co_3O_4 -Einkristalle weisen jedoch gewöhnlich nur einen geringen Anteil dieser Fläche auf, was zu der geringen katalytischen Aktivität führt. Kürzlich wurden polykristalline hohle Co_3O_4 -NPs mit einem hohen Anteil an exponierten (110)-Flächen als neue Nanokatalysatoren für die ORR vorgestellt.^[82] Um solch eine Struktur zu erhalten, wurden zunächst monodisperse ϵ -Co-NPs durch Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ hergestellt und dann bei 230 °C 2 h lang oxidiert. Die Größe der Co-NPs nimmt dabei von 10.7 ± 1.0 nm bis 14.8 ± 1.3 nm bei Co_3O_4 mit einer hohlen Struktur zu. Aus diesen hohlen Co_3O_4 -NPs zusammengesetzte Dünnschichten zeigen eine gute katalytische

Aktivität sowohl für die ORR als auch die OER. Darüber hinaus können die katalytischen Aktivitäten und Stabilitäten von Cobaltoxiden wie auch anderen Oxiden weiter verbessert werden, wenn diese an neu entwickelte, leitfähige Substrate wie Kohlenstoffnanofasern,^[84] CNTs^[85,86] und Graphen gekoppelt werden.^[87,88] Einzelheiten hierzu folgen später.

Die für Cobaltoxide geltenden Überlegungen lassen sich auch auf manganoxidbasierte ORR-Katalysatoren übertragen. Die Klasse der Manganoxide umfasst noch mehr komplexe Mitglieder, wie etwa MnO ,^[89,90] Mn_2O_3 ,^[91,92] Mn_3O_4 ,^[93,94] MnO_2 ,^[95,96] Mn_5O_8 und $MnOOH$.^[97,98] Die Aktivität der Manganoxide variiert untereinander stark und hängt im Allgemeinen von den elektronischen Zuständen ab. Die Reihenfolge dabei ist: $Mn_5O_8 < Mn_3O_4 < Mn_2O_3 < MnOOH$.^[97] Der exakte Unterschied zwischen den verschiedenen Manganoxiden hängt mehr mit der Reduktion von Mn^{4+} zu Mn^{3+} und dem folgenden Elektronenübertragungsschritt von Mn^{3+} auf Sauerstoff ab.^[99,100] Andere Metalloxide wie etwa Fe-, Cu-, Ti-, Zr-, Ta-, Nb- und Sn-basierte Oxide wurden ebenfalls als neue ORR-Elektrokatalysatoren untersucht.^[101–110] Diese zeigen jedoch leider geringere Aktivitäten als die Co- oder Mn-basierten Oxide.

Zusätzlich zu den Einkomponenten-Metalloxiden stellen gemischte Metalloxide vom Perowskit-Typ ein vielversprechendes Material mit häufig vorkommenden Elementen für die ORR dar, da sie über bessere Eigenschaften, wie eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine sehr hohe chemische Stabilität, verfügen. Die allgemeine Formel für Perowskite lautet ABO_3 ($A = La, Ca, Sr$ oder $B = Ni, Co, Fe, Mn$ oder Cr) (Abbildung 8A).^[111] Die katalytische Aktivität

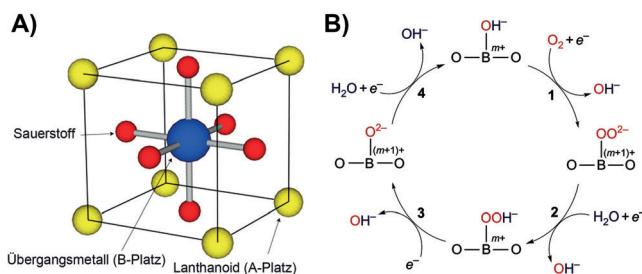


Abbildung 8. A) Strukturmodell von ABO_3 -Perowskit. B) Vorgeschlagener ORR-Mechanismus an Perowskit-Katalystoren. Für die ORR-Aktivität ist die Wechselwirkung der B-Stellen mit Sauerstoff entscheidend. Ist die Wechselwirkung zu schwach, tritt Schritt 1 wahrscheinlich nicht ein. Ist die Wechselwirkung zu stark, ist Schritt 2 verboten. Aus Lit. [116] mit Genehmigung der Nature Publishing Group.

dieser Materialien hängt weitestgehend von den B-Gitterplätzen ab. Für eine Verbesserung der ORR-Aktivität ist entscheidend, dass die oberflächenadsorbierte Sauerstoffspezies weder zu stark noch zu schwach an der B-Gitterplatz gebunden wird. Die A-Gitterplätze tragen vorwiegend zur Stabilität der Gesamtstruktur bei. Die katalytischen Eigenschaften können durch eine partielle Substitution der A- oder B-Gitterplätze mit einem dritten Kation maßgeschneidert werden, was die Perowskite zu einer einzigartigen Plattform für die Entwicklung optimierter ORR-Katalysatoren macht.^[112–115] Ein wichtiger Fortschritt hinsichtlich der Pe-

rowskit-Katalysatoren erfolgte durch die Einführung eines allgemeinen Designprinzips zur Verbesserung der ORR-Aktivität.^[116] Es zeigte sich, dass das Ausmaß der Besetzung des σ^* -antibindenden (e_g) Orbitals und die Kovalenz der Bindung zwischen Sauerstoff und dem Übergangsmetall auf dem B-Gitterplatz die ORR-Aktivität bestimmen (Abbildung 8B). Hier bietet sich also die Möglichkeit, durch Einstellen dieser oberflächenelektronischen Strukturmerkmale von Perowskiten hochaktive ORR-Katalysatoren zu entwickeln.

Oxide vom Spinell-Typ (AB_2O_4) stellen eine weitere wichtige Klasse gemischter Metalloxide für die ORR-Katalyse dar. Insbesondere die Co-basierten Spinelloxide mit partieller Mn-, N- oder Cu-Substitution zeigen ein großes Potenzial hinsichtlich der Verbesserung der ORR-Aktivität.^[117,118] Einige $MnCo_2O_4$ -Katalysatoren übertreffen selbst Pt/C bezüglich der Stromdichte bei mittlerem Überpotential und der Stabilität in alkalischen Medien.^[119] Angesichts der günstigen Wirkung von wohldefinierten Nanostrukturen versuchten verschiedene Gruppen, die Mikrostruktur von Spinelloxiden zu modifizieren, um eine bessere Katalyseleistung zu erhalten. So wurde eine Reduktions-Umkristallisations-Methode entwickelt, um nanokristalline Spinelle rasch aus amorphem MnO_2 bei Raumtemperatur synthetisieren zu können.^[120] Eine präzisere Kontrolle der Größe der Spinell-nanokristalle wurde durch eine Lösungphasensynthese erreicht, mit der eine Reihe von $M_xFe_{3-x}O_4$ -NPs ($M = Fe, Cu, Co$ und Mn) mit einem gleichmäßigen Durchmesser von $7 \pm 0.2, 8 \pm 0.3, 5 \pm 0.2$ bzw. 5 ± 0.2 nm hergestellt wurde (Abbildung 9). Diese Struktur bietet ausreichend redoxaktive Oberflächenstellen für eine Sauerstoffadsorption und Aktivierung und führt so zu einem hocheffizienten ORR-Katalysator. Insbesondere $MnFe_2O_4$ -NPs zeigen in alkalischer Lösung eine hohe, mit der von Pt-NPs vergleichbare ORR-Aktivität.^[121]

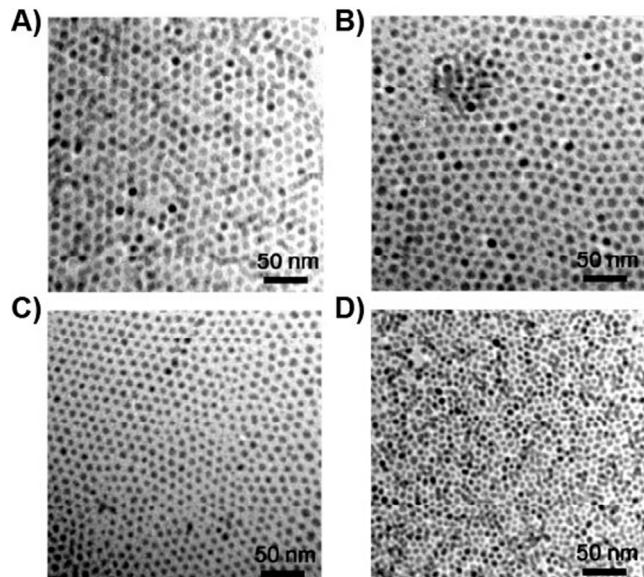


Abbildung 9. TEM-Aufnahmen von A) Fe_3O_4 -, B) $Cu_{0,7}Fe_{2,3}O_4$ -, C) $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$ - und D) $Mn_{0,4}Fe_{2,6}O_4$ -NPs. Aus Lit. [121] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Amorphe Metalloxide sind ein neuer Materialtyp, der eine besondere Beachtung verdient. Die langreichweitige Unordnung in amorphen Oxiden deutet auf die mögliche Existenz von ungewöhnlichen Bindungsanordnungen hin, die für eine Elektrokatalyse günstig sein könnten.^[122] Tatsächlich haben amorphe Metalloxide im Vergleich mit ihren kristallinen Pendants konkurrenzfähige katalytische Aktivitäten gezeigt und können die kristallinen Metalloxide hinsichtlich ORR-Aktivität und Stabilität durchaus übertreffen. Zum Beispiel wurde amorphes Manganoxid mit der Molekülformel $\text{Na}_{0.10}\text{MnO}_{1.96}\cdot0.7\text{H}_2\text{O}$ hergestellt, indem Natriumpermanganat mit Dinatriumfumarat bei Umgebungstemperatur unter Zugabe einer kleinen Menge H_2SO_4 umgesetzt wurde. Die Säure wurde zum Induzieren der Disproportionierung von Mn^{4+} zu kolloidalen MnO_2 -NPs und Mn^{2+} benötigt. Das so hergestellte amorphe Manganoxid enthält viele Strukturverzerrungen und so möglicherweise mehr aktive Zentren für die Sauerstoffadsorption und Aktivierung als das kristalline Pendant. Darüber hinaus besitzt das amorphe Manganoxid eine stark nanoporöse Struktur für eine bessere Stoffdiffusion als das dichte und kristalline Manganoxid. Diese wichtigen Merkmale könnten zu der einigermaßen hohen ORR-Aktivität von amorphen Metalloxiden beitragen.^[123,124] Gemischte Metalloxide mit amorpher Phase zeigen eine noch bessere Leistung bei der ORR. Um derartige Verbindungen herzustellen, wurde eine Mischung aus $\text{CoCl}_2\cdot6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot6\text{H}_2\text{O}$ und KOH in *tert*-Butanol 1 h lang bei 160°C umgesetzt, um das amorphe Cobalteisenoxid (CoFe_2O_n , $n = 3.66$) zu erhalten.^[125] Nutzte man stattdessen Wasser als Lösungsmittel und erhöhte die Reaktionsdauer auf 6 h, wurde das hoch kristalline Pendant (CoFe_2O_4) erhalten. Die Abbildungen 10 A,B zeigen typische TEM-Aufnahmen des kristallinen und amorphen Cobalteisenoxids, wobei CoFe_2O_4 eindeutig den Netzebenenabstand zeigt, der der (111)-Ebene von kubischem CoFe_2O_4 entspricht, während CoFe_2O_n eine amorphe Phase offenbart. SAED (selective area diffraction) bestätigt in Übereinstimmung mit XRD-Ergebnissen die amorphe Natur des CoFe_2O_n (Abbildung 10 C). Abbildung 10 D gibt die ORR-Polarisationskurven des amorphen CoFe_2O_n , des kristallinen CoFe_2O_4 und von kommerziellem Pt in 0.1 M KOH wieder. CoFe_2O_n zeigt ein beträchtlich höheres Onset-Potential und eine größere Stromdichte als CoFe_2O_4 , und seine diffusionsbegrenzte Stromdichte ist sogar höher als die von Pt. Aus diesen noch sehr wenigen Arbeiten zu amorphen Metalloxiden für die ORR-Katalyse können wir ein allgemeines Prinzip zur Herstellung von hocheffizienten

amorphen ORR-Katalysatoren ableiten. So kann nämlich eine vergleichsweise niedrige Temperatur und kurze Reaktionsdauer bei der Synthese von amorphen Metalloid-Nanostrukturen eine hohe Defektdichte bewirken, die für eine verbesserte Sauerstoffadsorption und Aktivierung günstig ist. Allerdings wurde der genaue Ursprung der verbesserten ORR-Aktivität in amorphen Metalloxiden noch nicht aufgeklärt. Eine eingehende Untersuchung der Struktur dieser Materialien ist unbedingt erforderlich, bevor sich allgemeine Schlussfolgerungen zum Design amorpher Metalloxide für zukünftige ORR-Katalysatoren mit besserer Aktivität und Stabilität ziehen lassen.

4.4. Metallchalkogenide

Metallchalkogenide (M_xCh_y , $\text{M} = \text{Co, Fe, Ni, Ir, Ru}$ und $\text{Ch}_y = \text{S, Se, Te}$) besitzen eine einzigartige clusterähnliche Kristallstruktur, die durch eine Wechselwirkung zwischen dem Zentralmetall mit den nichtmetallischen Elementen (Chalkogenatomen) gebildet wird. Die Bildung dieser Cluster könnte während der Katalyse ein gutes Reservoir für eine Elektronenübertragung vom Katalysator zum adsorbierten Sauerstoff bieten. Zudem kann die Chalkogenierung zu einer Veränderung der Oberflächenchemie der Metalle führen und die oxidative Vergiftung der Elektrokatalysatoren verhindern.^[126] Insbesondere sind Metallchalkogenide in saurem Elektrolyt stabiler als Metalloxide. Diese wichtigen Eigenschaften von Metallchalkogeniden könnten eine neue Plattform zur Verbesserung der ORR-Leistung bieten. Seitdem

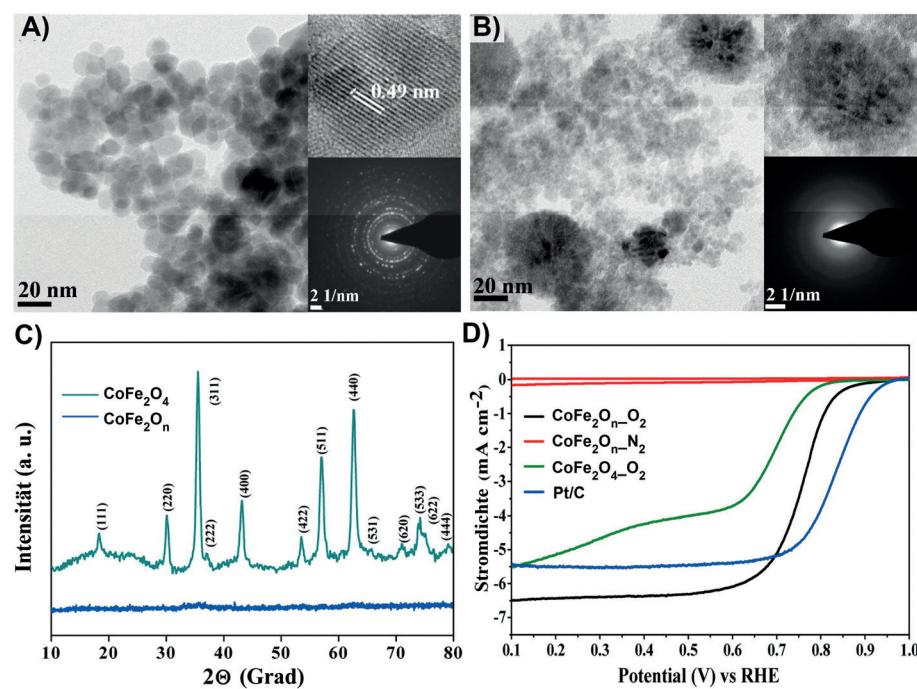


Abbildung 10. TEM-Aufnahmen von A) kristallinem CoFe_2O_4 und B) amorphem CoFe_2O_n . Der Ein- schub zeigt jeweils eine Aufnahme mit höherer Auflösung sowie das Beugungsmuster. C) Pulverdiffraktogramme von CoFe_2O_4 und CoFe_2O_n . D) ORR-Polarisationskurven von kristallinem CoFe_2O_4 , amorphem CoFe_2O_n und 20 Gew.-% Pt/Vulcan X-72 in 0.1 M KOH. Aus Lit. [125] mit Genehmigung der American Chemical Society.

schon früh festgestellt wurde, dass im Co-S-System ORR-Aktivität besteht,^[127] wurden Chalkogenide unedler Metalle weit verbreitet als potenzielle Kandidaten für die ORR untersucht. Die Trends der ORR-Aktivität bei Verwendung von Chalkogeniden unedler Metalle zeigen, dass S^{2-} und Co^{2+} jeweils das beste Anion bzw. Kation darstellen, wobei die Aktivität folgendermaßen abnimmt: $S > Se > Te$ und $Co > Ni > Fe$.^[128] Mit diesem Wissen ist die Synthese von Cobalsulfid-basierten Nanostrukturen mit besonderem Design noch interessanter, um aktiver und stabiler Katalysatoren für die ORR zu erhalten. Hierarchische hohle Co_9S_8 -Mikrokugeln mit großer Oberfläche, die durch ein einfaches solvothermales Verfahren in einer binären Lösung aus Triethylentetramin und Wasser synthetisiert wurden, zeigen eine hohe ORR-Aktivität mit einem Onset-Potential von 0.88 V gegen RHE. Der Wert liegt damit deutlich höher als der vorhergesagte Wert (0.74 V) aus früheren theoretischen Simulationen.^[129] Um die Leitfähigkeit von Cobalsulfid zu verbessern, wurde kürzlich Graphen als neuer, leitfähiger Träger zum Dispergieren von $Co_{1-x}S$ -NPs verwendet. Dadurch wurde ein hochaktiver ORR-Katalysator erhalten.^[130] Der Kompositkatalysator zeigt in H_2SO_4 -Lösung ein hohes Onset-Potential von 0.8 V gegen RHE.

Legieren von Cobalsulfid mit anderen Übergangsmetallen ist ein weiterer Ansatz, um die ORR-Leistung von Cobalsulfidmaterialien weiter zu verbessern. Dies wurde z.B. bei der Synthese von Seeigel-ähnlichen NiCo-Sulfid-Kugeln in Submikrometergröße sowie von hoch aktiven, stickstoffdotierten Kohlenstoff/CoFe-Sulfid-NP-Kompositen gezeigt.^[131,132] Insbesondere Kohlenstoff/CoFe-Sulfid-NP-Komposite können in alkalischen Medien ein sehr hohes Onset- und Halbstufenpotential von 0.913 V bzw. 0.808 V gegen RHE sowie eine hohe Stromdichte (z.B. 4.7 mA cm^{-2} bei 0.7 V) aufweisen, was sehr viel besser ist als Kohlenstoff/Co-Sulfid (3.9 mA cm^{-2} bei 0.7 V). Dies unterstreicht die Wichtigkeit des Legierungseffekts für die Verbesserung von ORR-Katalysatoren.

5. Metall-Stickstoff-Kohlenstoff-Katalysatoren

5.1. Makrocyclische und organische Übergangsmetallvorstufen für ORR-Katalysatoren

Die frühen Arbeiten zu Metall-Stickstoff-Kohlenstoff(M-N-C)-Elektrokatalysatoren reichen zurück bis ins Jahr 1964, als Jasinski fand, dass ein N_4 -Chelatkomplex mit einem Cobaltmetallzentrum ORR-Katalyseaktivität aufweist.^[133] Seit damals wurden zahlreiche makrocyclische Moleküle untersucht, deren allgemeines Merkmal ein durch vier Stickstoffatome koordiniertes Übergangsmetallzentrum (Co, Fe, Ni oder Mn) ist. Diese Makrocyclen umfassen Porphyrine, Phthalocyanine, Tetraazzaannulene und deren Derivate mit funktionellen Substituentengruppen. Man nahm an, dass die Reaktivität dieser Materialien mit der elektronischen Konfiguration der Metallzentren im Zusammenhang steht. Der Ladungstransfer vom elektronenreichen Metallzentrum zum $O_2-\pi^*$ -Orbital sollte zu einer geschwächten O-O-Bindung führen und so die ORR begünstigen.^[134] Trotz dieser viel-

versprechenden Ausgangslage verläuft eine durch einen makrocyclischen Übergangsmetallkomplex vermittelte ORR nur in alkalischer Lösung zufriedenstellend. In sauren Medien zeigten sie nur eine geringe Aktivität und Stabilität, bis man herausfand, dass einfache Wärmebehandlung dieser Materialien deren Stabilität sowie Aktivität effizient verbessern konnte.^[135,136] Weitere Untersuchungen zeigten, dass zur Herstellung eines M-N-C-Katalysators mittels Wärmebehandlung nicht unbedingt die teuren Übergangsmetall-Makrocyclen erforderlich waren. Stattdessen wurde eine kosteneffizientere Methode entwickelt, bei der eine Mischung aus einem einfachen, stickstofffreien Molekül und einem Übergangsmetallsalz mit oder ohne Kohlenstoffträger pyrolysiert wurde.^[137,138] Die auf diese Weise erhaltenen ORR-Katalysatoren haben sich für eine praktische Anwendung in Brennstoffzellen als konkurrenzfähig erwiesen.^[139,140]

Obwohl über die Pyrolyseroute Katalysatoren mit beträchtlicher ORR-Aktivität hergestellt werden können, insbesondere in Gegenwart von elementarem Fe oder Co, fehlt nach wie vor ein klares Verständnis, wie sich während der Wärmebehandlung die Koordination verändert oder sich die Struktur entwickelt. Auch die Art der aktiven Zentren in diesen pyrolysierten Proben wird noch immer diskutiert. Zum Beispiel wurde an zwei, vier oder sechs N-Atome koordiniertes Fe als das aktive Zentrum vorgeschlagen.^[141,142] In einigen Fällen ging man hingegen davon aus, dass die metallischen Spezies nicht als direkte aktive Zentren an der Katalyse teilnehmen. Stattdessen soll ihr Beitrag darin bestehen, dass sie die Bildung aktiver Zentren katalysieren (z.B. von pyridinischem oder quartärem Stickstoff in der Kohlenstoffebene).^[143,144] Wie in Abbildung 11 gezeigt, wurde eine

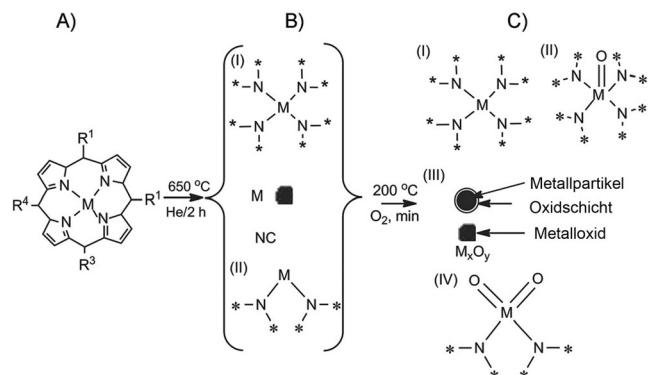


Abbildung 11. Mögliche funktionelle Gruppen, die bei der Pyrolyse von Cobalt- und Mangan- N_4 -Makrocyclenkomplexen gebildet werden. Aus Lit. [145] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

Reihe von Spezies vorgeschlagen, die sich durch die Wärmebehandlung von N_4 -metallomakrocyclischen Komplexen mit Cobalt und Mangan bilden sollen, wie etwa $M-N_x$ -Einheiten, Metall, Metalloxide und stickstofffunktionalisierte Kohlenstoffgruppen.^[145] Die ORR-Gesamtleistung des Produkts wurde dem gleichzeitigen und interaktiven Vorhandensein dieser Bestandteile zugeschrieben.

Festzuhalten ist, dass in diesen M-N-C-Katalysatoren häufig metallische Spezies wie Fe- oder Co-NPs vorhanden sind. Obwohl diese den Berichten nach weniger aktiv sind als

die stickstoffkoordinierten Metallzentren, sollte der Beitrag dieser metallischen NPs nicht ignoriert werden. Fe- oder Co-NPs sind hochaktiv und können selbst unter Umgebungsbedingungen oxidiert werden. Die resultierenden Metalloxide zeigen, wie im vorherigen Abschnitt diskutiert, eine hohe Aktivität in der Sauerstoffreduktion, wenn sie mit einer elektrisch leitfähigen Matrix gekoppelt werden (in diesem Fall N-dotierter Kohlenstoff). Daher muss bei der Untersuchung von M-N-C-Katalysatoren für die ORR der Beitrag dieser Metalloxide, die höchstwahrscheinlich auf der Oberfläche anzutreffen sind, berücksichtigt oder zur Konstruktion von besseren Katalysatorsystemen genutzt werden.

5.2. Nanostrukturierung von M-N-C-Katalysatoren

Solange kein genaues Verständnis der aktiven Zentren dieser Katalysatoren erreicht werden kann, beruhen die Bemühungen zur Konstruktion besserer Katalysatoren durch einfaches Anpassen der Zusammensetzung bis zu einem gewissen Grad auf Ausprobieren. Die Vorhersage der idealen Zusammensetzung für einen M-N-C-Katalysator ist schwierig. So reguliert der Stickstoffgehalt z. B. nicht notwendigerweise die ORR-Aktivität. Zwischen dem Stickstoffgehalt und der Stickstoffspezies muss zunächst experimentell ein Gleichgewicht identifiziert werden, bevor eine gute Leistung erhalten werden kann.^[146] Dennoch lassen sich einige allgemeine Merkmale finden, die beim Design von besseren ORR-Katalysatoren eine große Hilfe sein könnten. Eine ganz unkomplizierte Strategie zur Verbesserung der ORR-Aktivität, ohne dass die intrinsische TOF verändert werden muss, ist das gezielte Einstellen der nanoskaligen Struktur von Elektrokatalysatoren, um eine große Oberfläche und viele Stofftransportpfade zu erhalten, welche die Menge von zugänglichen aktiven Stellen und den Austausch von während der ORR vorkommenden Spezies (O_2 , H^+ oder H_2O) bestimmen. Die normale Pyrolyse von einfachen Makrocyclen oder Mischungen von Stickstoff- und Metallvorstufen führt jedoch nur zu einer unkontrollierten Agglomeration oder inhomogenen Mikrostrukturen und so zu unzureichend zugänglichen aktiven Zentren sowie einem schlechten Stofftransport.^[147] Ein rationales Design der Vorstufen und der Parameter der thermischen Behandlung ist daher entscheidend, um die gewünschten Strukturen für eine bessere ORR-Katalyse zu erhalten.

In dieser Hinsicht ist eine Harttemplat-Synthese ein allgemeiner und wirkungsvoller Weg, um M-N-C-Katalysatoren mit gut kontrollierter poröser Nanostruktur zu erhalten. Kieselgelkolloide, geordnetes mesoporöses Silica SBA-15 und schichtförmiges Montmorillonit mit offenen 2D-Kanälen sind typische harte Template mit ausgeprägten Strukturen (Abbildung 12). In diese Template wurde Vitamin B12 (VB12) oder ein Polyanilin-Fe-Komplex als M-N-C-Vorstufe eingeladen und in Co-N-C- bzw. Fe-N-C-Materialien mit gut definierter mesoporöser Struktur und hoher BET-Oberfläche von bis zu $572\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ umgewandelt.^[148] Infolgedessen zeigen diese Katalysatoren eine deutlich verbesserte Aktivität bei der ORR als Materialien ohne diese Nanostrukturierung. Das aktivste Material aus der VB12-Vorstufe und einem Kiesel-

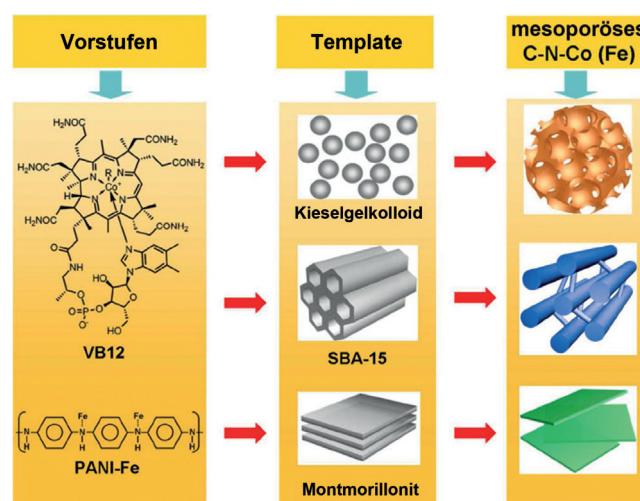


Abbildung 12. Templantsynthese von mesoporösen C-N-Co(Fe)-Katalysatoren. Aus Lit. [148] mit Genehmigung der American Chemical Society.

gelkolloidtemplate zeigt eine vergleichbare ORR-Aktivität und Selektivität wie Pt/C in saurem Elektrolyt (Halbstufenpotential 58 mV abweichend von Pt/C; Zahl übertragener Elektronen > 3.95).

Trotz der guten Anpassbarkeit und vielversprechenden ORR-Leistung der resultierenden Katalysatoren geht diese Harttemplat-Route mit aufwendigen Prozessen einher, wie etwa der Infiltration der Vorstufen und Entfernen des Templates. Deswegen gingen wir zur Verwendung von weichen Templaten über, um Nanostrukturen für die ORR-Katalyse zu verbessern. Zum Beispiel wurde ein typisches Tensid, Pluronic P123 (PEG-PPG-PEG), mit den üblichen M-N-C-Vorstufen Melamin und $Fe(NO_3)_3$ vermischt und dann 1 h über mehrere Stufen auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt (Abbildung 13 A).^[149] Dabei wurden interessante 1D-heterostrukturierte Nanoelektrokatalysatoren erhalten, bei denen Fe_3C -NPs in bambusähnlichen CNTs verpackt waren (Abbildung 13 B,C).

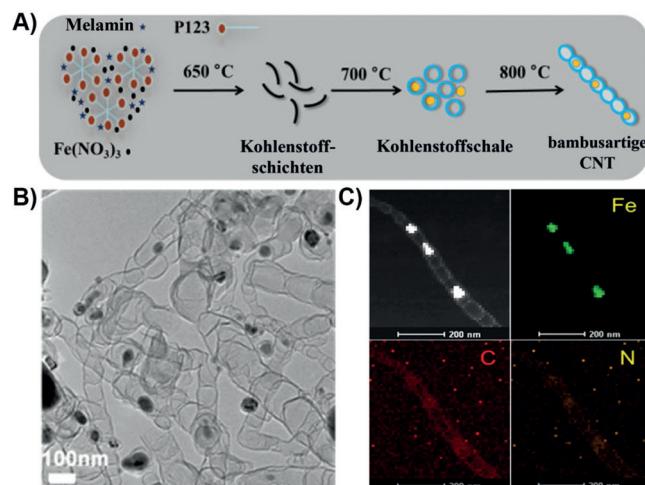


Abbildung 13. A) Bildung von bambusähnlichen CNT/ Fe_3C -NP-Hybridstrukturen. B) TEM-Aufnahmen und C) HAADF-STEM-Kartierung des resultierenden Katalysators. Aus Lit. [149].

Diese bambusähnliche CNT-Struktur ist für die ORR-Katalyse günstig, da sie mehr graphitische Kanten und so mehr aktive Zentren bietet. Die innenliegenden Fe_3C -NPs erhöhen die Aktivität der umgebenden CNT weiter, wahrscheinlich durch eine Veränderung der lokalen freien Energie der CNT-Wände. Infolgedessen zeigen die CNT/ Fe_3C -NPs in alkalischerem Medium eine höhere ORR-Aktivität und in stark sauren Medien ein vergleichbares ORR-Onset-Potential wie der Pt/C-Katalysator. Die Stabilität unserer Katalysatoren ist in beiden Lösungen viel besser als die von Pt/C. Detaillierte Untersuchungen zeigen, dass die Zugabe von P123 entscheidend ist, um solche wohldefinierten Nanostrukturen zu bilden. P123 unterstützt das Wachstum von Kohlenstoff zu CNTs, indem es gerollte Kohlenstoffnanoblätter während des Pyrolyseprozesses katalytisch verknüpft (Abbildung 13 A). Es zeigte sich, dass andere Weichtemplates, wie z. B. Pluronic F127, ähnlich wirken wie P123, insofern sie ein bambusähnliches CNT-Wachstum dirigieren.

Die templatfreie Synthese von M-N-C-Katalysatoren mit optimalen Nanostrukturen ist eine weitere vielversprechende Route. Da die Unterstützung durch das Templat fehlt, ist eine sorgfältige Kontrolle der Vorstufenarchitektur entscheidend, um die gewünschten Nanostrukturen zu erhalten. Wie bereits erwähnt, waren M-N_4 -Makrocyclen die ersten und am umfassendsten untersuchten Kandidaten für M-N-C-Katalysatoren. Die Leistung der reinen, pyrolysierten M-N_4 -Makrocyclen war weit von der Leistung Pt-basierter Katalysatoren entfernt, was der unkontrollierten Agglomeration zugeschrieben wurde. Eine Strukturkontrolle der davon abgeleiteten Materialien kann erreicht werden, indem vernetzte oder ausgedehnt konjugierte Gerüste mit großer Oberfläche und starker Porosität mittels Yamamoto-Reaktion aus M-N_4 -Monomeren aufgebaut werden.^[147,150] Die pyrolysierten Produkte mit gut definierten 2D- oder 3D-Strukturen zeigen gute katalytische Aktivität und Stabilität sowohl in sauren als auch alkalischen Medien. Darüber hinaus können ähnliche poröse Gerüste mit vielen M-N_4 -Zentren hergestellt werden, indem man eine breite Vielfalt von einfachen Monomeren anstelle der M-N_4 -Oligomere vernetzt.^[151]

5.3. Metall-organische Gerüstverbindungen

Wie gerade diskutiert, ist es äußerst wünschenswert, M-N-C-Vorstufen mit einer größeren Dichte katalytischer Zentren zusammen mit einer großen Oberfläche und einer höheren Porosität herzustellen, da dies eine maximale Exposition der aktiven Zentren in den daraus abgeleiteten ORR-Katalysatoren gewährleistet. Hierfür wäre ein neuer Weg zum Aufbau solcher Vorstufen basierend auf Bottom-up-Synthese und Molekül-Engineering von großem Nutzen. Metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs), die aus ausgewählten Metall-Ligand-Koordinationen bestehen (Abbildung 14), stellen hierfür äußerst vielversprechende Kandidaten dar. MOFs weisen auf molekularer Ebene definierte und einstellbare Strukturen auf und zeigen einzigartige Eigenschaften, einschließlich einer großen Oberfläche und hohen Porosität sowie einstellbarer Porengrößen und Funktionalitäten.^[152,153] Bisher wurden MOFs unter anderem für Anwendungen in

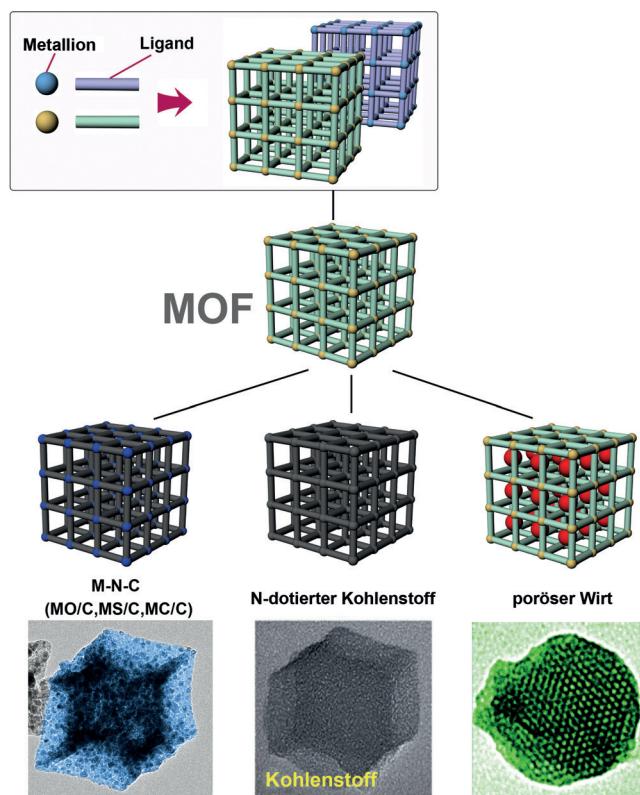


Abbildung 14. Aufbau von ORR-Katalysatoren aus MOFs. TEM-Aufnahmen aus Lit. [156–158] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry und von Wiley-VCH.

der Gasspeicherung/-trennung, der Katalyse, als magnetische Materialien und für Lumineszenzmaterialien intensiv untersucht.^[154] Seit kurzem besteht ein zunehmendes Interesse an einer Verwendung von MOFs oder daraus abgeleiteten Nanostrukturen für die elektrochemische Energiespeicherung und -umwandlung,^[155] einschließlich der ORR-Katalyse.

Die Anwendung von MOFs für die ORR-Katalyse kann im Wesentlichen einer von drei Kategorien zugeordnet werden, wie in Abbildung 14 gezeigt. Zunächst können MOFs maßgeschneidert werden, die zahlreiche Fe-N_4 - oder Co-N_4 -Koordinationseinheiten bieten, und zwar einfach durch die Wahl der Metallionen und organischen Linker.^[159,160] Nach Karbonisierung können sie in ORR-aktive Materialien mit potenziell ausreichend vorhandenen aktiven M-N-C-Zentren umgewandelt werden. Schätzungen zufolge kann die Dichte der Co-N_4 -Zentren in einem einzelnen Cobaltimidazolat(CoIM)-MOF-Kristall bis zu $3.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ erreichen, was letztlich zu zufriedenstellenden und gleichmäßig verteilten katalytischen Zentren in einem daraus bestehenden Katalysator führt.^[160] Darüber hinaus können die Metallzentren in den MOF-Gerüsten durch Veränderung der MOF-Zusammensetzung oder Karbonisierung in andere ORR-aktive Formen wie Metalloxide (MO), Metallsulfide (MS), Metallcarbide (MC) oder heterometallische Carbide umgewandelt werden.^[80,161–163] Zweitens können MOFs in metallfreie ORR-Katalysatoren wie stickstoffdotierte Kohlenstoffe umgewandelt werden, nachdem die Metallspezies durch Säureätzen oder Metallverdampfen entfernt wurden.

Typischerweise verwendete MOFs sind Zn-basierte MOFs (z. B. ZIF-8). Die stickstofffreien Liganden in diesen MOFs zersetzen sich während der Hitzeaktivierung unter Erzeugung von stickstoffdotiertem Kohlenstoff, während die Zn-Ionen zu Zn-Metall reduziert werden, das aufgrund seines niedrigen Siedepunkts (908 °C) verdampft und hoch porösen Kohlenstoff zurücklässt.^[164,165] Durch eine anfängliche Modifizierung der organischen Liganden oder Einführung einer zweiten Vorstufe in die Poren der MOFs lässt sich der katalytische Kohlenstoff mit einer Vielfalt von Heteroatomen (z. B. N, P oder S) dotieren, was zu unterschiedlichem Verhalten bei der ORR-Katalyse führt.^[166–168] Drittens können MOFs als mikroporöser Wirt für zahlreiche Metall-Stickstoff-Vorstufen dienen, um aktiver M-N-C-Katalysatoren zu erzeugen, da man davon ausgeht, dass die katalytischen Zentren nur in den Mikroporen aufgenommen werden.^[139,169] Zum Beispiel wurde ein mit Eisen(II)-acetat und Phenanthrolin beladenes ZIF-8 hergestellt und in ORR-Elektrokatalysatoren mit höherer Aktivität und verbesserten Stofftransporteigenschaften umgewandelt. Der Katalysator bietet mit 230 A cm⁻³ bei 0.8 V die höchste volumetrische ORR-Aktivität unter den platinfreien Metallkatalysatoren.^[14]

Darüber hinaus kann die katalytische Aktivität von MOF-abgeleiteten Materialien durch Nanostrukturierung weiter verbessert werden. So wurden MOF-Nano-/Mikrokristalle, Nanofasern sowie Nanodrahtanordnungen vorgestellt, um ORR-Katalysatoren mit mehr exponierten aktiven Zentren und besseren Stofftransporteigenschaften und demzufolge besserer katalytischer Aktivität zu erzeugen.^[156,170,171]

So ermöglicht also die Kombination aus der umfangreichen Auswahl von Metallionen und Liganden und dem gezielten Einstellen der Nanostruktur eine beträchtliche Flexibilität beim Design erwünschter MOFs für zukunftsweisende ORR-Katalysatoren. Es wäre jedoch sehr günstig, den Zusammenhang zwischen Struktur, Zusammensetzung und ORR-Leistung dieser MOF-basierten Katalysesysteme aufzuklären, da dies für das Verständnis der aktiven Zentren in den betreffenden Katalysatoren von fundamentaler Bedeutung ist.

6. Metallfreie Katalysatoren

6.1. Poröse Kohlenstoffnanostrukturen

Kohlenstoff steht infolge seiner ausgezeichneten Stabilität, einstellbaren Porosität, großen Oberfläche und ausgezeichneten elektronischen Leitfähigkeit im Fokus der in Frage kommenden Elemente für Anwendungen in der elektrochemischen Energieumwandlung und -speicherung (ECSA).^[172] Bei ECSAs ist die Porosität (Porenkonnektivität, Länge und Porengrößenverteilung) ein Schlüsselfaktor, da diese sich unmittelbar auf die Stofftransporteigenschaften und Diffusionslängen auswirkt. Kohlenstoffmaterialien können über variable Porositäten von Mikroporen (die für eine große Oberfläche verantwortlich sind) über Mesoporen (die für die Herstellung aktiver Materialien geeignet sind) bis hin zu Makroporen verfügen (die eine leichte Diffusion/leichten Stofftransport bieten).^[173] Im Rennen um hochaktive

Elektrodenmaterialien kann das hierarchisch poröse Netzwerk (mit integrierten Mikro-/Meso-/Makroporen) Lösungen für verschiedene Probleme bieten, die mit der Herstellung von aktivem Material bis hin zur Fähigkeit zum Stofftransport im Zusammenhang stehen. Allerdings mangelt es dem Kohlenstoff aufgrund des Fehlens von aktiven Zentren an ausreichender Aktivität, was Modifizierungen der Oberflächenladungsverteilung zur Verbesserung der lokalen Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und adsorbierten Spezies erforderlich macht. Chemische Modifizierungen (Einführung von Heteroatomen wie z. B. N, B, S und P) haben sich als effizient erwiesen, um die inhärente Struktur (Bindung, Porosität, Oberfläche, funktionelle Gruppen usw.) sowie die elektronischen und geometrischen Eigenschaften des Kohlenstoffs zu verbessern.^[6] Solche Modifizierungen führen zu verschiedenen aktivierten Zentren, an denen eine wirksame Adsorption und Katalyse geschehen kann. Zum Beispiel ergibt die Einführung von Stickstoff in Kohlenstoffschichten eine deutlich verbesserte ORR-Leistung, da das N-Atom annähernd so groß ist wie das Kohlenstoffatom und dabei ein zusätzliches Elektron für die Elektronenwolke liefern kann. Darüber hinaus bewirkt die Zugabe von N eine Zunahme der Unordnung im Kohlenstoff, was zu mehr Defektstellen führt, die als potenzielle Zentren für die Katalyse dienen. N-dotierter, poröser Kohlenstoff kann folgendermaßen synthetisiert werden: 1) durch direkte Karbonisierung von N-enthaltenden Vorstufen, 2) durch thermische Behandlung von kohlenstoffhaltigen Vorstufen in einer NH₃-Atmosphäre, 3) durch templatgesteuerte Synthese durch Zugabe von Kohlenstoff- und N-Vorstufen zu Silikattempaten und 4) durch Synthese in ionischen Flüssigkeiten.^[174–178] Unter diesen Methoden wurde bisher die Ammoniak-Behandlung weit verbreitet eingesetzt, um zu mikro-/mesoporösen Kohlenstoffen mit großer Oberfläche und ausgezeichnetem Onset-Potential für die ORR zu gelangen. Aufgrund der verbesserten elektrokatalytischen Eigenschaften durch die N-Dotierung verbessert eine nachfolgende Erhöhung der N-Konzentration im Allgemeinen die ORR-Leistung.^[179] Allerdings muss sich der dotierte N nicht notwendigerweise auf die Leistung auswirken, da die Position des N die Ladungsdichte unmittelbar beeinflusst. Untersuchungen des Einflusses von N-Spezies auf die ORR-Aktivität ergaben, dass quartärer Stickstoff (bis zu einem gewissen Grad pyridinisch und pyrrolisch) für die verbesserte ORR-Aktivität von N-dotierten Kohlenstoffen verantwortlich sein sollte.^[180,181] Daher ist neben dem N-Gehalt auch das gezielte Abstimmen der N-Position in der Kohlenstoffmatrix besonders kritisch, um einen leistungsstarken ORR-Katalysator zu erhalten. Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass die Herstellung von Kohlenstoff mit einer großen Zahl von Kantenstellen und N- oder anderen Heteroatom-Dotierungsstellen ein ausgezeichneter Weg ist, um bessere ORR-Elektrokatalysatoren zu erhalten.^[182] Außerdem wurden auch andere Heteroatome (P, S, B, F usw.) separat in Kohlenstoff dotiert oder in Nanostrukturen kodiert.^[183–186] S-dotierte mesoporöse Kohlenstoffe verfügen über eine ausgezeichnete Stabilität und gute Aktivität, da auch S elektropositive Zentren einführt, die dann als Aktivierungsstellen für die ORR dienen.^[187]

Die Dotierung von Kohlenstoff mit zwei oder mehr Heteroatomen (Kodotierung) hat ebenfalls zu Verbesserungen der ORR-Leistung geführt. Interessanterweise verbessert die gleichzeitige Dotierung mit S und N die ORR-Leistung signifikant,^[188] wobei die höchste ORR-Leistung sowohl in sauren als auch basischen Elektrolyten mit S,N-kodotiertem Kohlenstoff mit Fe-Mediator erreicht wird. Die Onset-Potentiale sind hierbei deutlich höher als bei Pt/C. Darüber hinaus wurde im Rennen um die Entwicklung von aktiveren edelmetallfreien Katalysatoren kürzlich auch eine ternäre Dotierung von Kohlenstoff untersucht. Hierbei zeigt ein ternär dotierter (N, O und S) Kohlenstoffkatalysator, der durch Polymerisation von Pyrrol mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Oxidationsmittel unter Verwendung eines Templatzs und anschließende Karbonisierung hergestellt wurde, ein hohes Onset- und Halbstufenpotential von 0.96 V bzw. 0.74 V gegen RHE. Diese Werte sind besser als für binär N/O-dotierte Kohlenstoffe.^[189,190] Des Weiteren wurde auch gezeigt, dass kodotierte Katalysatoren aufgrund stärkerer Synergieeffekte bei der elektrokatalytischen Leistung verglichen mit monodotiertem Kohlenstoff eine höhere Leistung zeigen.^[186]

Die Nanostrukturierung von heteroatomdotiertem Kohlenstoff ist ein weiterer wichtiger Weg zur weiteren Verbesserung der ORR-Aktivität. Zum Beispiel wurden mesoporöse Kohlenstoffkugeln mit einer großen Oberfläche von ca. $350 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ und großen Poren (ca. 16 nm) unter Verwendung eines Kopolymers hergestellt (Abbildung 15 A).^[191] Diese Kugeln zeigten ein Onset-Potential von -0.11 V gegen Ag/AgCl, was nur 0.04 V niedriger ist als das von Pt/C. Die Wirkung der Porengröße auf die ORR-Aktivität wurde weiter untersucht, wobei sich zeigte, dass sowohl die ORR-Kinetik als auch die Aktivität weitestgehend von der Poren-

größenverteilung abhängen.^[177,192] Wie in Abbildung 15 B gezeigt, wurde vorgeschlagen, dass die ORR-Aktivität am meisten von einer hierarchischen mikro- und mesoporösen Katalysatorstruktur profitiert. Angesichts der besseren Stoffdiffusion in Makroporen und deren Funktion als Elektrolytreservoir kann die Nanostrukturierung von hierarchisch porösem 3D-Kohlenstoff mit mikro-, meso- und makroporöser Architektur die inhärenten Eigenschaften der Porosität, aktiven Oberfläche und Stofftransport weiter verbessern (Abbildung 15 C). Dieses Konzept wurde mit der Synthese von N-dotiertem 3D-Kohlenstoff mit hierarchischen Poren realisiert. Dieser Katalysator zeigt bei der ORR ein Halbstufenpotential von -0.133 V gegen Ag/AgCl und eine Grenzstromdichte von 4.54 mA cm^{-2} , nahe den Werten von Pt/C (-0.128 V bzw. 4.66 mA cm^{-2}).^[175]

6.2. Kohlenstoffnanoröhren

Seit der Entdeckung der CNTs durch Iijima im Jahr 1991^[193] wurden aufgrund ihrer ausgezeichneten elektrischen und mechanischen Eigenschaften zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten untersucht, von der Energieumwandlung und -speicherung bis hin zu molekularen Sensoren.^[194,195] Die inhärente Struktur der CNTs ist inert und katalytisch wenig aktiv, was Modifizierungen zur Einführung von katalytischen Aktivierungs-/Defektstellen erforderlich macht.^[194] Die Einführung von oxygenierten funktionellen Gruppen ist gut dokumentiert, jedoch wurde die Wirkung dieser Gruppen auf die ORR erst kürzlich getestet.^[196] Auch hier ist es der Austausch eines Kohlenstoffatoms durch ein anderes Atom, der die Elektronenwolke verändert bzw. die Elektroneutralität des CNT stört und so zu verbesserten katalytischen Eigenschaften führt. Die elektronische Struktur von reinen und N-dotierten CNTs wurde in DFT-Rechnungen untersucht, und für N-dotierte CNTs lässt sich eine Leistungsverbesserung vorhersagen.^[195] Die Dotierung mit Heteroatomen sollte die Adsorption von O_2 auf der Katalysatoroberfläche verbessern und somit das Yeager-Modell (Brückenmodell) gegenüber dem Pauling-Modell (End-on-Modell) begünstigen.^[197] Die N-dotierten CNTs zeigen auch eine verbesserte Leitfähigkeit, und zwar aufgrund des Vorhandenseins von elektronegativeren N-Spezies, wodurch nicht nur eine Verunreinigung eingeführt, sondern auch die Bandlücke verkleinert wird (das Fermi-Niveau wird aufgrund der N-Dotierung in Richtung Leitungsband verschoben).^[198] Vertikal ausgerichtete Anordnungen von N-dotierten CNTs zeigen eine hohe ORR-Aktivität, wobei das Halbstufenpotential sogar mit dem des Pt/C-Katalysators vergleichbar ist.^[199,200]

Ähnlich wie bei der N-Dotierung wurden andere Heteroatome (P, S und B usw.) separat verwendet, um die inhärente Struktur der CNTs für eine höhere ORR-Leistung zu verbessern.^[201–203] Erst kürzlich wurde gefunden, dass die Kodotierung von CNTs mit mehr als einem Heteroatom die katalytische Leistung weitaus effizienter verbessert. Jedoch ergeben sich mit der Kodotierung mehrere Herausforderungen. Zum Beispiel wirkt in B/N-kodotiertem Kohlenstoff N als Elektronendonator, während B als Elektronenakzeptorzentrum wirkt, was die gesamte strukturelle Dynamik beein-

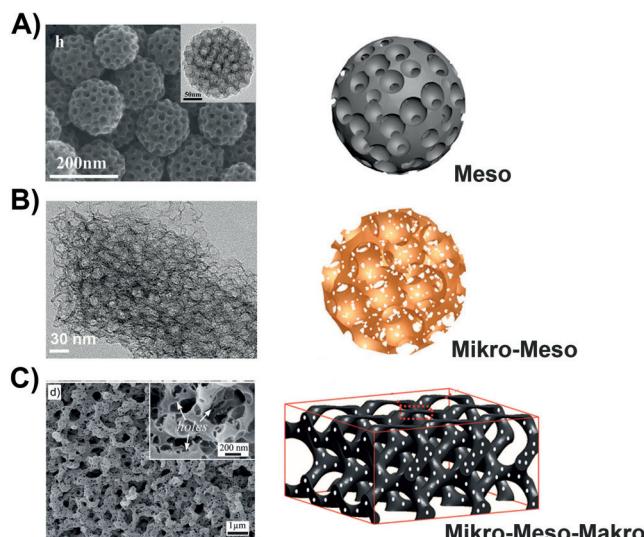


Abbildung 15. A) REM-Aufnahme und Strukturmodell von N-dotierten, mesoporösen Kohlenstoff-Nanokugeln. Der Einschub zeigt eine TEM-Aufnahme. Aus Lit. [191] mit Genehmigung von Wiley-VCH. B) TEM-Aufnahme und Strukturmodell von N-dotiertem mikro-/mesoporösem Nanokohlenstoff. Aus Lit. [192] mit Genehmigung der Nature Publishing Group. C) REM-Aufnahme und Strukturmodell für N-dotierten, hierarchisch porösen 3D-Nanokohlenstoff mit Mikro-, Meso- und Makroporen. Aus Lit. [175] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

flusst. Bei Dotierung mit N allein erhält das Kohlenstoffatom in Nachbarschaft zum N eine positive Ladung und wirkt dann als ORR-Zentrum. B ist jedoch selbst elektronendefizient und B wirkt bei Dotierung in Kohlenstoff selbst als positives Zentrum für die ORR. Kommt es zu einer Bindung zwischen B und N (B–N) im kodotierten Kohlenstoff, erscheint auf dem CNT keine Nettoladung für eine Katalyse. Werden B und N jedoch getrennt voneinander dotiert, können beide ihre jeweils individuelle Wirkung zum Einstellen der elektronischen Struktur der CNTs ausüben und bieten so mehr katalytische Zentren für die ORR. Daher ist eine sorgfältige Kontrolle des Kodotierungsprozesses der Schlüssel für eine weitere Verbesserung der ORR-Leistung im Vergleich zu unkontrolliert kodotierten CNTs.^[204]

Die Kontrolle der Heteroatomdotierung beschränkt sich nicht auf die Wahl der Dotierungsmittel. Ein kontrolliertes Dotieren spezifischer, bevorzugter Positionen ist ebenfalls wichtig, um die höchste Katalyseeffizienz zu erreichen. CNTs besitzen eine einzigartige 1D-Struktur mit äußerer und innerer Oberfläche. Normalerweise verteilen sich dotierte Heteroatome über die gesamte Struktur. Allerdings sind Heteroatome auf oder nahe der inneren Oberfläche der CNTs kaum zugänglich und können die katalytische Eigenschaft verlieren. Daher wurde unlängst eine CNT-Plattform (CNT@NCNT) mit vollständig exponierten Dotanden auf der äußeren Oberfläche als ein zukunftsweisender Nanokatalysator für die ORR vorgestellt (Abbildung 16 A).^[205] Diese Struktur wird durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) von N-dotierten Kohlenstoffschichten auf der äußeren Wand reiner CNTs hergestellt. TEM-Aufnahmen zeigen, dass diese CNT@NCNTs aus zylindrischen CNT-Innenwänden und faltigen Außenschichten bestehen, die denen von reinen CNTs bzw. stickstoffdotierten CNTs ähneln. Ergebnisse der energiegefilterten Transmissionselektronenmikroskopie (EFTEM) bestätigten die konzentrierte N-Verteilung auf der Außenfläche der CNT@NCNT-Nanokabel (Abbildung 16 B). Die Zahl der N-dotierten Schichten lässt sich darüber hinaus von einer bis hin zu mehreren Dutzend variieren, indem die Wachstumsdauer kontrolliert wird. Das optimierte CNT@NCNT mit einer ca. 1 nm dicken, N-dotierten Kohlenstoffschicht liefert ein hohes Onset-Potential von -0.015 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode (SCE) und ist damit etwa 58 mV positiver als das von N-dotierten Bulk-CNTs.

6.3. Graphen

Graphen ist eine weitere Kohlenstoffmodifikation mit sp^2 -Hybridisierung, die in den vergangenen zehn Jahren aufgrund der ausgezeichneten Stabilität, elektronischen Leitfähigkeit und großen Oberfläche von ca. $2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ umfassend untersucht wurde.^[206] Ähnlich wie CNTs weist reines Graphen nur eine begrenzte katalytische Aktivität auf, die durch die Einführung von Defekten oder funktionellen Gruppen beträchtlich verbessert werden kann. Darüber hinaus wurde auch die Substitution von Graphen-Kohlenstoff durch Heteroatome (B, P, N, S, F usw.) als wichtiger Ansatz identifiziert, um die Spin- und Ladungsdichte der Graphenoberfläche zu

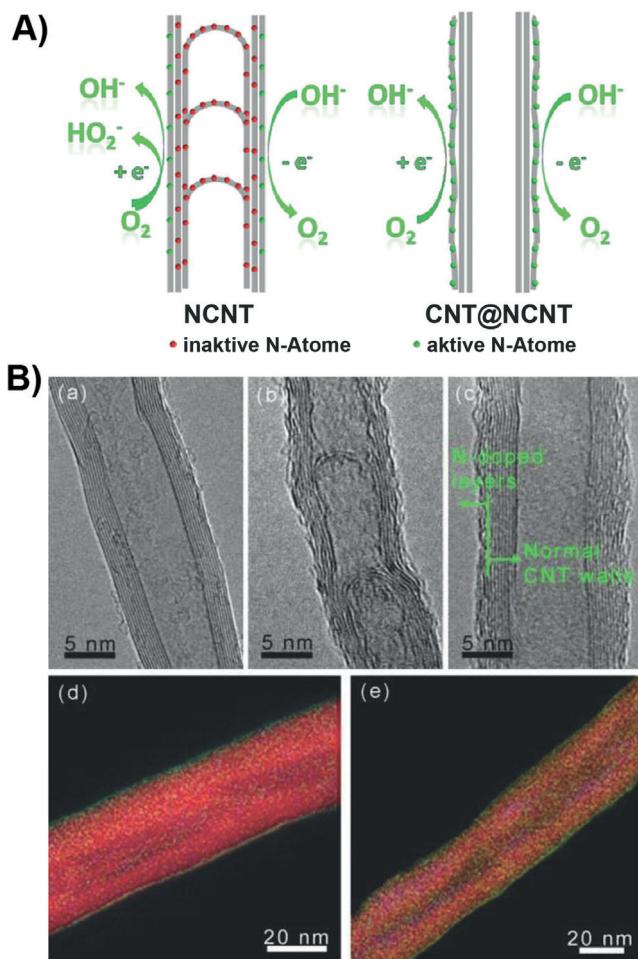


Abbildung 16. A) Schema der vollständigen Exposition von „aktiven Zentren“ auf der Oberfläche: NCNTs mit Bulkdotierung durch Stickstoffatome sowie koaxiale CNT@NCNT-Nanokabel mit an der Oberfläche angereichertem Stickstoff für die OER und ORR. B) Struktur des CNT@NCNT-Elektrokatalysators mit oberflächenangereichertem Stickstoff: TEM-Aufnahmen von a) reinen CNTs, b) NCNTs und c) koaxialen CNT@NCNT-Nanokabeln; die Elementkartierung zeigt die Verteilung von N (grün), C (rot) und O (blau) von koaxialen CNT@NCNT-Nanokabeln mit einem Oberflächen-N/C-Verhältnis von d) 0.0238 bzw. e) 0.0809. Aus Lit. [205] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

verbessern.^[207–210] Zur Dotierung von Graphen mit diesen Heteroatomen wurden verschiedene Verfahren genutzt, einschließlich CVD, Kugelmahlen, Tempern und nasschemische Verfahren.^[211]

Man geht davon aus, dass das Vorhandensein von Kanten in der graphitischen Ebene für die ORR-Aktivität wichtig ist, da die Kanten eine maximale Exposition der katalytischen Zentren bieten.^[182] Verglichen mit CNTs bietet Graphen mehr Kanten, die ohne Weiteres mit funktionellen Gruppen (z.B. H, COOH, SO₃H, COOH/SO₃H usw.) oder Heteroatomen dekoriert werden können. Die Synthese von Graphen mit zahlreichen Kantenstellen wurde durch Zermahlen in einer Kugelmühle bzw. nasschemische Verfahren erreicht. Ein interessanter Ansatz, um die Kanten zur selektiven Verbesserung der katalytischen Leistung zu modifizieren, ist die Nutzung nasschemischer Verfahren. So wurde kürzlich eine

Friedel-Crafts-Acylierung erfolgreich verwendet, um N-Atome an den Kanten von Graphen einzuführen.^[212] Ein ebenfalls einfacher Weg zur Einführung von Heteroatomen an den Kanten ist das Zermahlen in einer Kugelmühle. Durch die einfache Verwendung einer Kugelmühle wurde in großem Maßstab Graphen erzeugt, das an ausgewählten Kantenstellen mit verschiedenen Gruppen (z. B. H, COOH, SO₃H, COOH/SO₃H) funktionalisiert ist.^[213] Die ORR-Ergebnisse zeigen, dass mit SO₃H-Gruppen funktionalisiertes Graphen die höchste Leistung liefert. Ebenso wurde kürzlich eine selektive Dotierung der Kantenstellen mit Schwefel erreicht, indem ganz einfach Graphit mit S₈ in einer Kugelmühle trocken vermahlen wurde.^[214] Dabei zeigte sich, dass S₈-Graphen keine besonders erhöhte Aktivität aufweist, da die Bindung von S₈ die lokale elektronische Struktur von Graphen nicht verbessern kann. Allerdings erzeugt eine S-Dotierung von Graphen Ladungen, die aktive Zentren für eine bessere ORR-Leistung erzeugen. Dies wurde weiter durch ein kürzlich beschriebenes Beispiel belegt, bei dem S-dotiertes Graphen, das in Lithium-Schwefel-Batterien anfiel, regeneriert wurde.^[215]

Ein großes Problem bei der Verwendung von heteroatomdotiertem Graphen ist jedoch, dass die Stapelung des Graphens auf der Elektrode den Kontakt der aktiven Oberfläche mit dem Elektrolyten behindert, was die katalytische Leistung unterdrückt. Zur Lösung dieses Problems wurde auch die Entwicklung von graphenbasierten, dotierten hierarchischen 3D-Nanostrukturen in Betracht gezogen, da diese einige offensichtliche Vorteile bieten, wie ein gekoppeltes Netzwerk, gute Stofftransportfähigkeiten sowie voll exponierte aktive Zentren.^[216] Eine detaillierte Studie hierzu wurde durch die Entwicklung von Graphen-Nanosiebschaum (graphene nanomesh foam, GMF) für die ORR-Katalyse ermöglicht.^[217] Wie in Abbildung 17 gezeigt, kann N-dotiertes GMF (N-GMF) hergestellt werden, indem zunächst ein Graphen/Polyppyrrol-Komposit (Polymerisation aus einem Pyrrolmonomer unter FeCl₃-Katalyse) bei 850 °C pyrolysiert wird und dann die in situ erzeugten Fe₂O₃-NPs auf dem N-dotierten Graphen entfernt werden, welche die Basalebene von Graphen ätzen können. Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) (Abbildung 17B) zeigt die gleichmäßig verteilten Nanoporen in der Ebene (ca. 2–50 nm) mit einer hohen Dichte von annähernd 5.0 × 10⁹ Löchern pro cm². N- und S-kodotierter GMF (N-S-GMF) lässt sich auch durch Zugabe von Schwefelpulver zur N-GMF-Vorstufe vor der Hitzebehandlung herstellen, wobei die poröse Struktur be wahrt bleibt (Abbildung 17C). Elementkartierung bestätigt die gleichmäßige Verteilung von N und S über dem Graphennetz (Abbildung 17D). Dieses N-S-GMF zeigt eine ausgezeichnete ORR-Aktivität mit einem Onset-Potential von 0.04 V (gegen Ag/AgCl), was mit dem kommerziellen Pt/C-Katalysator vergleichbar ist.

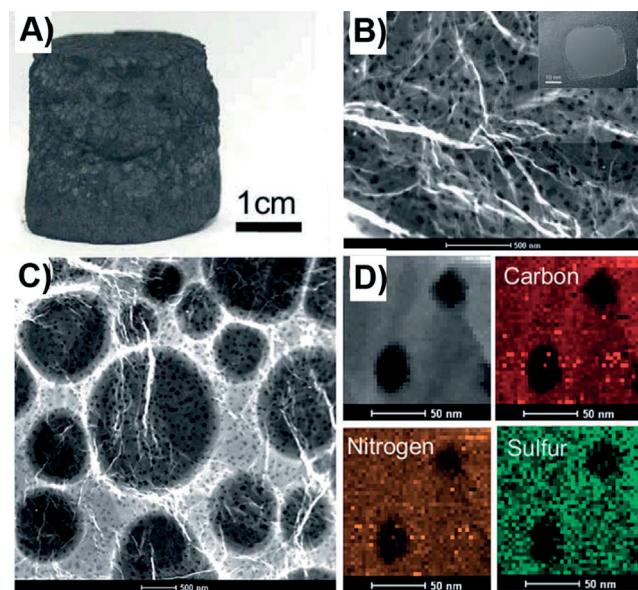


Abbildung 17. A) Photographie eines N-GMF-Körpers. B) STEM-Aufnahme einer einzelnen Schicht innerhalb des N-GMF. C) STEM-Aufnahme der Schichten innerhalb des N-S-GMF. D) STEM-Kartierung des N- und S-kodotierten Graphennetzes. Aus Lit. [217] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

7. Gekoppelte Nanopartikel/Kohlenstoff- und Kohlenstoff/Kohlenstoff-Systeme

7.1. Gekoppelte Systeme aus anorganischen Nanopartikeln und Kohlenstoff

Wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben wurde, besitzen übergangsmetallbasierte anorganische NPs eine intrinsische ORR-Katalyseaktivität, leiden jedoch unter schlechten elektrischen Leitfähigkeiten. Üblicherweise werden sie daher auf elektrisch leitfähigen Industrierauß geladen, um ihre ORR-Aktivität verfügbar zu machen. Seit der Entdeckung neuer Kohlenstoffnanomaterialien (z. B. N-dotierte CNTs und Graphen), die nicht nur eine hohe elektrische Leitfähigkeit, sondern auch eine beachtliche ORR-Aktivität aufweisen, können die ORR-aktiven, anorganischen NPs zur weiteren Verbesserung ihrer Aktivität mit diesen Kohlenstoffnanomaterialien gekoppelt werden. Dies lässt sich sehr schön anhand der Kopplung von Co₃O₄-NPs mit N-dotiertem Graphen illustrieren, denn das Verbundmaterial zeigt eine sehr viel bessere ORR-Aktivität als Co₃O₄-NPs oder der Graphenträger allein.^[87] Entsprechend dieser Vorgehensweise wurden zahlreiche anorganische NPs (z. B. Mn₃O₄, Fe₃O₄, Co_{1-x}S) auf modernen Kohlenstoffnanomaterialien abgeschieden, um die jeweiligen ORR-Aktivitäten zu verbessern.^[93, 101, 130]

Aufgrund der speziellen Atomanordnung lassen sich anorganischen NPs (z. B. Metalloxide oder Metallsulfide) nicht ohne Weiteres in die sp²-hybridisierte Ebene der Kohlenstoffsubstrate einbauen. Bei den gekoppelten Systemen aus anorganischen NPs und Kohlenstoff werden die NPs daher gewöhnlich an die Oberfläche der Kohlenstoffsubstrate gebunden. Physikalisches Mischen ermöglicht jedoch nur be-

grenzte Wechselwirkungen zwischen den Komponenten, und ORR-Aktivität und Stabilität bleiben relativ niedrig. Um enge Wechselwirkungen zu gewährleisten, sind chemische Modifizierungen der Oberfläche der anorganischen NPs und/oder des Kohlenstoff erforderlich, sofern keine intrinsische Wechselwirkung existiert. Abbildung 18 fasst verschiedene Ex-situ- und In-situ-Strategien zum Aufbau eines Nanokohlenstoffhybrids zusammen, mit denen sich eine starke Kopplung erreichen lässt.^[218] Auf dem Ex-situ-Weg werden die beiden Komponenten zunächst mit funktionellen Grup-

pen oder molekularen Linkern modifiziert und dann über eine kovalente oder nichtkovalente Wechselwirkung vereinigt. Bei der In-situ-Methode werden die NPs in Gegenwart der Kohlenstoffsubstrate synthetisiert, häufig an den Defektstellen dieser Substrate. Die Struktur der NPs wird üblicherweise aufgrund der bereits bestehenden starken Wechselwirkung durch die Kohlenstoffsubstrate beeinflusst.

Die Nukleation von NPs auf Graphen wird im Wesentlichen durch die Metallionensorption auf funktionellen Oberflächengruppen von Graphenoxid unterstützt. Allerdings

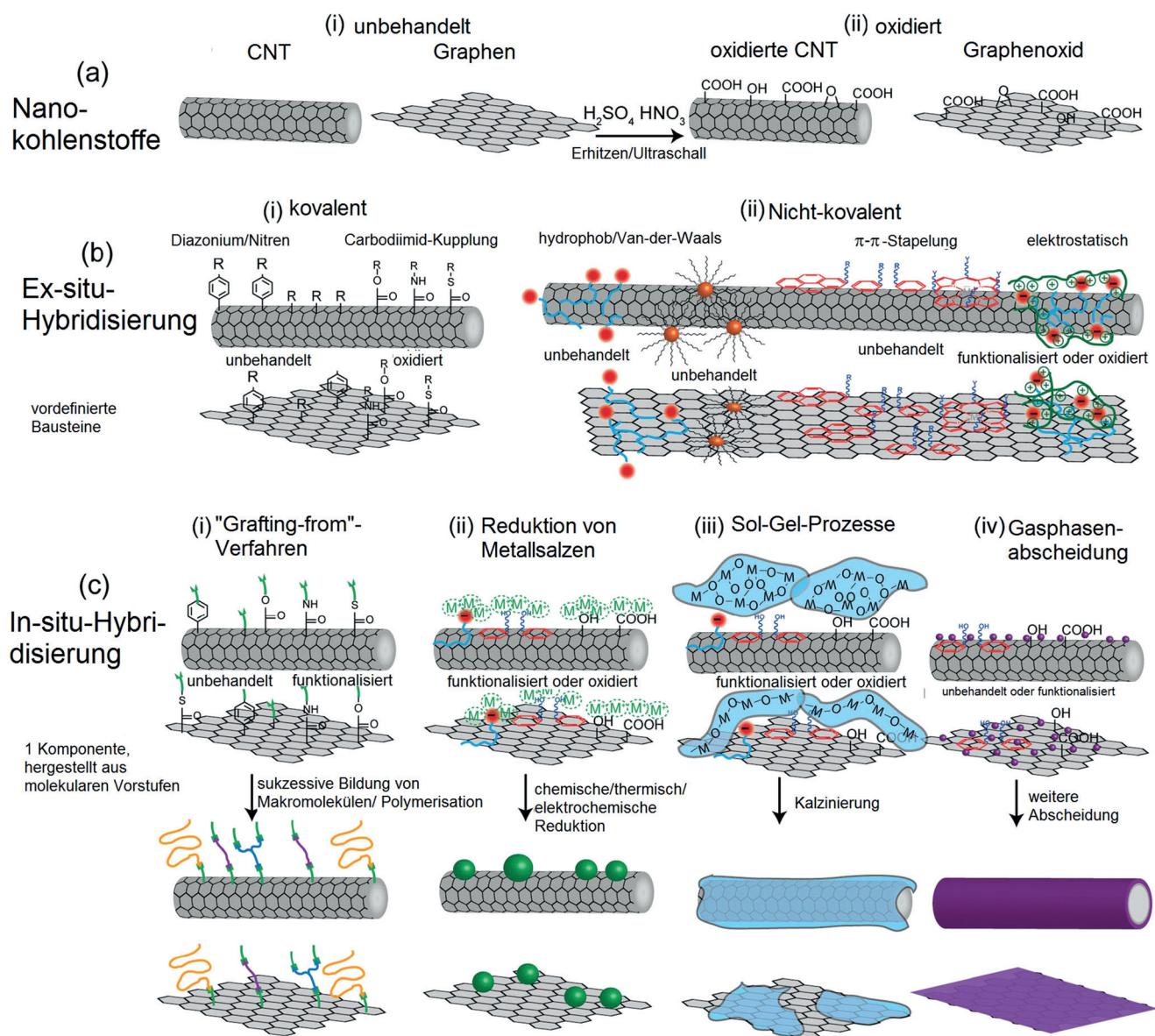


Abbildung 18. Strategien für die Bildung von Nanokohlenstoffhybridien: a) Die Wahl der Strategie hängt von der Art des Nanokohlenstoffs ab, der entweder i) rein oder ii) oxidiert ist. b) Ex-situ-Synthese von Nanokohlenstoffhybridien aus vordefinierten Baueinheiten kann an reinen und oxidierten Substraten (siehe z. B. die funktionellen Sauerstoffgruppen) über verschiedene i) kovalente und ii) nicht-kovalente Techniken erfolgen. c) In-situ-Synthese der Hybridkomponente in Gegenwart des Nanokohlenstoffs kann mittels verschiedener Techniken erreicht werden, die von der zweiten Komponente abhängen: i) Pfpfen bei Polymeren und Makromolekülen, ii) chemische Reduktion bei metallischen oder halbleitenden NPs, iii) Sol-Gel-Verfahren für halbleitende Dünnschichten oder NPs und iv) Gasphasenabscheidung bei metallischen oder halbleitenden Dünnschichten. Die In-situ-Hybridbildung wird verbessert, wenn zwischen Vorstufe und Nanokohlenstoff eine attraktive Wechselwirkung besteht, was typischerweise über Oxidation erreicht wird (siehe die funktionellen Sauerstoffgruppen in der Abbildung) oder durch nicht-kovalente Funktionalisierung von reinen Nanokohlenstoffen (wie etwa in b, ii). Aus Lit. [218] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

kann die relativ schwache Sorption die Inkompatibilität zwischen den NPs und der Graphenschicht nicht ausschalten, sodass eine geringeren Kontrolle von Morphologie, Partikelgröße und NP-Graphen-Wechselwirkungen resultieren kann. Dieses Problem lässt sich durch Selbstorganisation in Lösung umgehen, wie es zur Herstellung von Graphen-Co/CoO-NPs beschrieben wurde.^[79] Um dieses Hybridsystem zu synthetisieren, wurden zunächst monodisperse Co/CoO-Kern/Schale-NPs durch kontrollierte Oxidation von vorher hergestellten Co-NPs synthetisiert (Abbildung 19 A), die sich

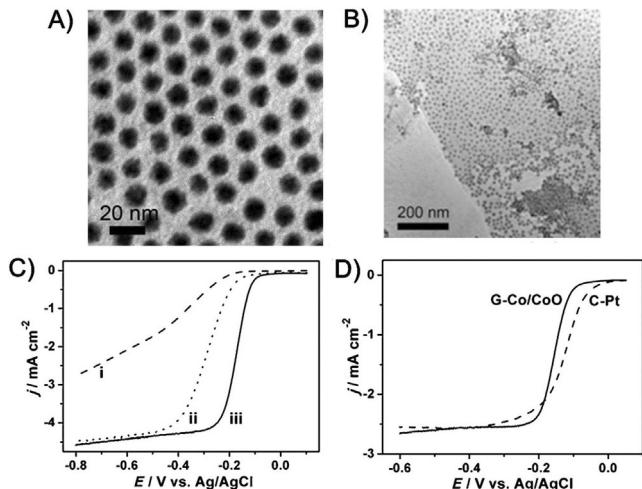


Abbildung 19. TEM-Aufnahmen von A) Co/CoO und B) Graphen(G)-Co/CoO NPs. C) ORR-Polarisationskurven von i) Graphen, ii) C-Co/CoO und iii) G-Co/CoO NPs. D) ORR-Polarisationskurven von G-Co/CoO-NPs und dem kommerziellen Pt/C-Katalysator. Aus Lit. [79].

dann auf der Graphenoberfläche selbstorganisierten. Die TEM-Aufnahme zeigt, dass die monodispersen Co/CoO-NPs gleichmäßig auf dem Graphen verteilt sind (Abbildung 19B). ORR-Tests belegen, dass die Graphen-Co/CoO-NPs ein positiveres Halbstufenpotential (-0.176 V gegen Ag/AgCl) als auf herkömmlichem Kohlenstoff geträgte Co/CoO-NPs (-0.290 V) und ein noch positiveres als der reine Graphenträger aufweisen (Abbildung 19C), was auf eine starke Wechselwirkung zwischen den NPs und Graphen schließen lässt. Abbildung 19D zeigt, dass die Aktivität des Graphen-Co/CoO-Kompositen auch mit kommerziellem Pt/C vergleichbar ist. Dies macht das Komposit zu einem guten Kandidaten für die ORR-Katalyse.

Mit dem Ziel, die Wechselwirkung zwischen NPs und Kohlenstoffträger weiter zu verstärken, stellten wir unlängst eine von MOFs abgeleitete Route für eine stärkere Kopplung von Metalloxid-NPs an porösen Kohlenstoff vor.^[80] Üblicherweise sind die aus reinem MOF hergestellten Katalysatoren ziemlich große und dichte Partikel, in denen die meisten der ORR-aktiven Co@Co₃O₄-NPs tief eingebettet vorliegen und den Kontakt mit den Spezies der ORR verloren haben. Der Katalysator aus mit CMK-3 (einem typischen, geordneten mesoporösen Kohlenstoff) gekoppelten Vorstufen weist vollständig exponierte aktive Zentren sowie einen geordneten, offenen 3D-Raum auf, der einen schnelleren Stofftrans-

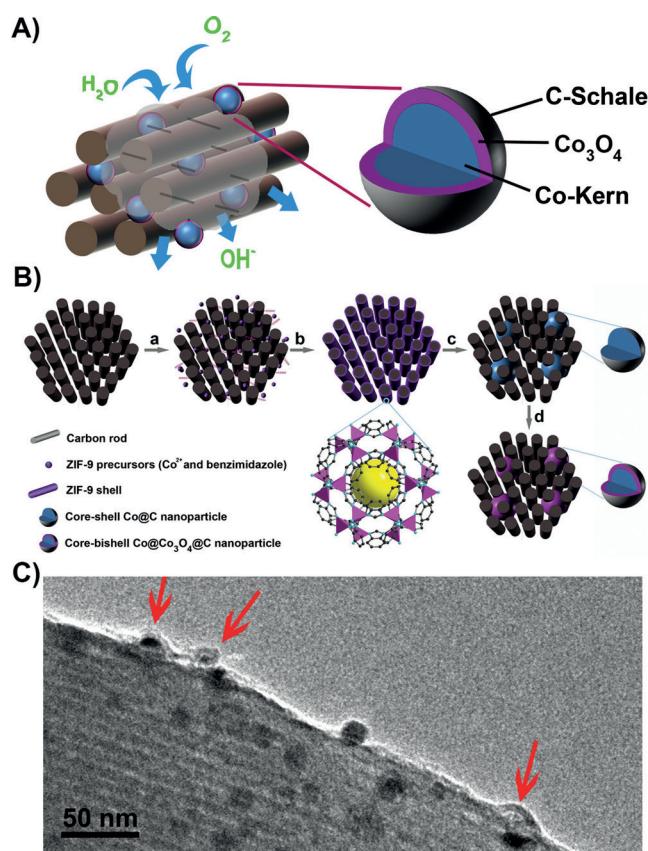


Abbildung 20. A) Strukturmodell von Co@Co₃O₄@C-Kern@Doppelschalen-NPs, die in einer hoch geordneten 3D-Kohlenstoffmatrix verpackt sind. B) REM- und C,D) TEM-Aufnahmen der Co@Co₃O₄@C-Kern@Doppelschalen-NPs aus (A). Pfeile in (C) markieren die graphenähnlichen porösen Kohlenstoffschalen. Aus Lit. [80] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

port ermöglicht (Abbildung 20 A). Zum Aufbau dieser Nanostruktur ließen wir eine Co-basierte MOF-Schale (ZIF-9) auf dem modifizierten CMK-3 aufwachsen. Anschließend erfolgte eine Hitzebehandlung unter Argon und eine milde Oxidation an Luft, was die endgültigen Kern@Doppelschalen-NPs Co@Co₃O₄@C ergibt, die in einer hochgeordneten 3D-Kohlenstoffmatrix eingebettet sind (Abbildung 20 B). Die Graphenschichten ähnelnden Kohlenstoffschalen (Abbildung 20C), die aus den zersetzen organischen Liganden von ZIF-9 gebildet werden, erzeugen eine sehr starke Wechselwirkung zwischen den inneren Co@Co₃O₄-NPs und dem CMK-3-Träger, was für den Elektronentransfer zwischen diesen Komponenten entscheidend ist (und die ORR-Aktivität verbessert) und eine Ablösung der NPs vom CMK-3 verhindert (und die ORR-Stabilität erhöht). Infolgedessen zeigt der erhaltene Katalysator eine viel höhere ORR-Aktivität als ein nur aus dem MOF hergestellter Katalysator. Die gezeigte Aktivität ist annähernd so hoch wie die des kommerziellen Pt/C-Katalysators in alkalischer Medium.

Auch CNTs sind wichtige Kohlenstoffnanomaterialien zum Koppeln von aktiven NPs für eine schnellere ORR. Allerdings ist die effektive Kopplung von NPs mit CNTs bedingt durch deren einzigartige 1D-Struktur mit dem offenen Kanal sehr schwierig. Jüngste Bemühungen richteten sich auf die

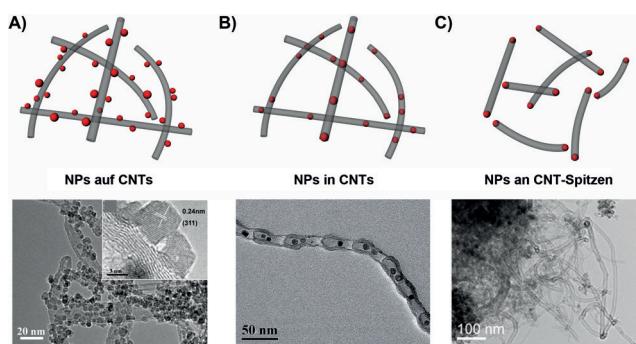


Abbildung 21. Modelle und Mikroskopaufnahmen von Metall-NP/CNT-Nanostrukturen: A) auf der Oberfläche von CNTs verankerte CoO-NP; B) Fe-NPs innerhalb von CNTs und C) Spinell-Mn-Co-Oxid-NPs an der Spitze von CNTs. Mikroskopaufnahme in (A) aus Lit. [85] mit Genehmigung der American Chemical Society. Mikroskopaufnahme in (B) aus Lit. [219] mit Genehmigung von Wiley-VCH. Mikroskopaufnahme in (C) aus Lit. [220] mit Genehmigung der American Chemical Society.

Entwicklung neuer Strategien zur Anbindung von NPs in/auf CNTs in verschiedenen Formen. Abbildung 21 zeigt die Modelle und TEM-Aufnahmen von CNT/NPs. Es existieren im Wesentlichen drei Muster, nämlich auf den äußeren Schalen der CNT, im CNT-Kanal und an den CNT-Spitzen. Aufgrund seiner Einfachheit wird das erste Muster am häufigsten beobachtet (Abbildung 21 A). In diesem Fall wird die äußere CNT-Oberfläche zunächst durch Oxidation aktiviert. Die katalytischen NPs sind vollständig exponiert und zeigen eine hohe Dichte an aktiven Zentren und ausgezeichnete Stofftransporteigenschaften. All diese Merkmale zusammen können zu einer besseren ORR-Leistung der resultierenden gekoppelten Systeme im Vergleich zu den graphenbasierten Hybriden führen.^[85] Jedoch ist die Stabilität der meisten anorganischen NPs auf der äußeren Oberfläche nicht besonders gut, insbesondere in saurem Medium. Für das zweite Muster wurden Fe-NPs über eine einfache einstufige Hitzebehandlung von Ferrocen und Natriumazid-Vorstufen bei 350°C in den Kammern von hülsenähnlichen CNTs verkapselt.^[219] Außen auf den CNTs befindliche Fe-NPs wurden mittels Säureätzten entfernt. Die verbliebenen Fe-NPs lagen vollständig isoliert in den Kammern der CNTs vor (Abbildung 21 B). Nackte Fe-NPs sind empfindlich gegenüber O₂ und SO₄²⁻ und können leicht von CN⁻-Ionen vergiftet werden, was ihre allmählich schlechter werdende ORR-Aktivität bedingt. Im Vergleich dazu waren die Fe-NPs hier durch die CNT-Wände gut gegen diese Spezies abgeschirmt, sodass eine stabile Katalysatorleistung in der ORR resultierte. Da diese Fe-NPs nicht in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten stehen, wurde vorgeschlagen, dass ihr Beitrag zur ORR-Aktivität darin besteht, die lokale freie Energie auf der CNT-Oberfläche zu senken. Beim dritten Muster werden NPs in den CNT-Spitzen partiell eingebettet, wodurch ein inniger Kontakt zwischen den NPs und CNTs entsteht (Abbildung 21 C). Es hat sich gezeigt, dass in diesen Systemen z. B. Metallocid-NPs direkt an der ORR-Katalyse beteiligt sein können, was zu einer verbesserten katalytischen Aktivität führen kann. Der Aufbau solcher hochentwickelten Struktu-

ren basiert auf der anfänglichen Bildung von NP-in-CNT-Mustern mit einer anschließenden oxidativen thermischen Spaltung, die die CNTs zerreißen und gleichzeitig die restlichen NPs oxidieren kann (Abbildung 21 B). Mittels dieser Methode wurden erfolgreich Spinell-Mn-Co-Oxide an den Spitzen von N-dotierten CNTs hergestellt, die eine beeindruckende Aktivität sowohl in der ORR als auch der OER zeigten.^[220]

7.2. Gekoppelte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Systeme

Gekoppelte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Nanostrukturen sind für die Verbesserung der ORR von Nutzen, da die bessere Kompatibilität der ORR-aktiven Kohlenstoffnanomaterialien und der Kohlenstoffsubstrate im Prinzip den Grenzflächenwiderstand verringern kann. Dies führt zu einem schnelleren Elektronentransfer von den leitfähigen Kohlenstoffsubstraten zur getragerten, katalytischen Kohlenstoffeinheit und letztlich zu den adsorbierten Sauerstoffmolekülen. Basierend auf diesem Konzept wurden zahlreiche gekoppelte Kohlenstoff/Kohlenstoff-Nanostrukturen entwickelt. Typische Beispiele sind Graphen-Quantenpunkte, N-dotierte poröse Kohlenstoffe, Kohlenstoffnitride, CNTs und Kohlenstoff-Nanofasern, die mit 1D- (z. B. CNTs, Kohlenstoffnanofasern), 2D- (z. B. Graphen) oder 3D-Substraten (z. B. CMK-3) gekoppelt wurden.^[221-228]

Trotz erheblicher Bemühungen bleibt es eine Herausforderung, die Untereinheiten dieser gekoppelten Systeme nahtlos zu verbinden. Anstelle eines physikalischen Mischens der Untereinheiten ist ein Aufbau der ORR-aktiven Komponente in Gegenwart des Kohlenstoffsubstrats (oder aus dem Kohlenstoffsubstrat) praktikabler, da sich so stärkere physikalische oder chemische Verknüpfungen erzeugen lassen. Für solche Studien wurden z. B. mehrwändige CNTs ausgewählt,^[200] die in einer KMnO₄/H₂SO₄-Mischung bei 65°C behandelt wurden. Unter diesen harschen Oxidationsbedingungen öffneten sich die äußeren Wände der CNTs reißverschlussartig und bildeten Graphenoxidstücke und Nanobänder, die fest an die intakten inneren Röhren gebunden waren. Durch anschließende NH₃-Aktivierung wurden die defekt- und kantenreichen Grapheneinheiten in hochaktives, N-dotiertes Graphen umgewandelt, wobei der nahtlose Kontakt mit den inneren, leitfähigen Röhren erhalten blieb. Infolgedessen zeigten die erhaltenen CNT-Graphen-Komplexe eine höhere ORR-Aktivität und Stabilität in sauren Medien sowie eine Pt-ähnliche ORR-Aktivität in alkalischen Medien.

Das gleichzeitige Wachstum einer ORR-aktiven Kohlenstoffeinheit und einer leitfähigen Kohlenstoffstruktur ist eine wichtige und effiziente Methode, um letztlich eine C-C-Bindung zwischen den Untereinheiten in gekoppelten Systemen zu erreichen. CNTs mit einer Endkupplung an N-dotiertem Graphen über eine C-C-Bindung wurden mittels einstufiger CVD hergestellt.^[229] Hierbei wurden geschichtete, doppelte Hydroxide (LDH) aus FeMoMgAl als bifunktioneller Katalysator für die Graphen- und CNT-Bildung unter einem Methanstrom als Kohlenstoffquelle verwendet. Die erhaltenen Graphen/CNT-Komplexe bestehen aus einem verknüpften

3D-Netzwerk, das keine Knäuel oder Stapel bildet (wie es bei 1D- und 2D-Kohlenstoffnanostrukturen häufig der Fall ist) und darum eine bessere Stoffdiffusion bewirkt. Als ein ideales gekoppeltes System könnte man sich ein „Blattader“-artiges poröses 3D-Netzwerk vorstellen, das aus harten und elektrisch leitfähigen Kohlenstoffnanofasern oder Nanoröhren als Gerüst und ORR-aktiven Nanoschichten als flexiblem Blatt besteht. Eine solche Architektur würde den Elektronentransfer und die Stoffdiffusion in der ORR erleichtern (Abbildung 22 A,B) und wurde tatsächlich vor kurzem durch

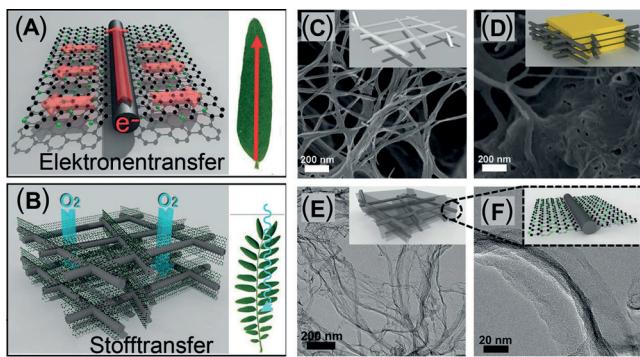


Abbildung 22. A) CNF@NG-„Blattader“-Struktur für einen verbesserten Elektronentransfer (C schwarz oder grau, N grün). B) Komplexe 3D-Netzwerkstruktur von CNF@NG, die einen erleichterten Stofftransport bewirkt (hier mit molekularem Sauerstoff als Beispiel). C) Gefriergefrorener bakterieller Cellulose(BC)-Monolith (weiße Stäbe) mit komplexer 3D-Netzwerkstruktur. D) Karbonisierte BC (CNF, schwarze Stäbe), umwickelt vom g-C₃N₄-Opferplättchen (gelb) nach thermischer Kondensation der Mischung aus BC und Harnstoff bei 600 °C, die zu dem CNF@g-C₃N₄-Hybrid führte. E) Das CNF@NG wurde nach Entfernen des g-C₃N₄ durch Erhitzen bei 900 °C freigesetzt. F) Vergrößerte Ansicht des CNF@NG (C schwarz oder grau, N grün). Aus Lit. [230] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

einfaches Kalzinieren zweier kostengünstiger und reichlich vorhandener Biostoffe realisiert, nämlich bakterieller Cellulose (BC) und Harnstoff. ^[230] Die BC-Pellikula bestehen aus einem verzahnten 3D-Gerüst (Abbildung 22 C) und wurden durch Karbonisierung in Kohlenstoffnanofaser(CNF)-Gerüste umgewandelt, während Harnstoff als Vorstufe eingesetzt wurde, um ein schichtartiges graphitisches Kohlenstoffnitrid (g-C₃N₄) in den Zwischenschichthohlräumen zu erzeugen (Abbildung 22 D). Mit fortschreitender Reaktion diffundieren die Kohlenstoffintermediate aus dem BC allmählich in das benachbarte g-C₃N₄ und werden schließlich zu N-dotiertem Graphen kondensiert, was ein gekoppeltes, durch kovalente C-C-Bindungen verknüpftes Graphen/CNF-System ergibt (Abbildung 22 E,F). Verglichen mit der CVD scheint dieses Verfahren einfacher und kosteneffizienter zu sein.

8. Elektrochemische Evaluation der ORR-Aktivität auf der Mikroskala

Die Entwicklung immer komplexerer Nanostrukturen bringt neue Herausforderungen für Forscher mit sich, die den

Zusammenhang zwischen Katalysatorstruktur und elektrokatalytischem Verhalten aufzuklären versuchen. Herkömmliche MEA- und RDE-Messungen finden an einem Agglomerat von Katalysator-NPs statt und liefern daher nur gemittelte katalytische Eigenschaften. Tatsächlich ist die NP-basierte ORR-Katalyse recht kompliziert und wird von einer Kombination mehrerer Effekte beeinflusst, wie etwa Partikelgröße, Geometrie, Oberfläche, Zusammensetzung und selbst Dicke und Homogenität der Katalysatorschicht. Obwohl es einige gute Ergebnisse gibt, die den Einfluss einzelner Faktoren auf die ORR-Leistung beleuchten, ist es schwierig, die Einflüsse der anderen vollständig auszuschließen. Zur Untersuchung von kristallflächenabhängigen ORR-Eigenschaften können z.B. mithilfe sorgfältiger chemischer Synthese Metall-NPs mit gut definierten Flächen erhalten werden. Jedoch ist es unwahrscheinlich, dass sich die NP-Größe, die ebenfalls ein wesentlicher Faktor für die ORR-Aktivität ist, gleichzeitig kontrollieren lässt. Die Situation ist bei unedlen Katalysatorsystemen noch schwieriger, denn hier sind chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur komplexer.

Um bessere unedle Katalysatoren für die ORR zu entwickeln, ist es jedoch unerlässlich, die aktiven Zentren zu erkennen und die günstigsten Strukturen zu bestimmen. Daher wäre eine Verkleinerung unserer Messsonden auf den Mikrometerbereich höchst interessant und von grundlegender Bedeutung, um einzelne Katalysatorpartikel oder spezifische Zentren während der elektrochemischen Reaktion studieren zu können. Dies könnte enorme Möglichkeiten für elektrokatalytische Studien eröffnen und helfen, die verborgenen Einzelheiten des elektrokatalytischen Prozesses offenzulegen, um mit diesem Wissen letztlich neue Nanostrukturen für eine bessere ORR-Katalyse entwerfen zu können. Mikroskalige katalytische Studien wurden in der Elektrochemie schon vor langem vorgeschlagen, konnten jedoch aufgrund zahlreicher Probleme – Anfertigung eines Mikrodetektors, Isolierung einzelner NPs, Ansprechempfindlichkeit, Signal-Rausch-Verhältnis – bisher nicht realisiert werden. ^[231,232]

Es wurde beschrieben, dass Partikelstöße mit der Elektrode als Methode zur Untersuchung der Elektrokatalyse auf Einzelnanopartikel-Ebene genutzt werden können. ^[233–235] Die Methode basiert darauf, dass beim Stoß eines katalytischen Nanopartikels an die inerte Mikroelektrodenoberfläche ein starker Stromanstieg gemessen wird. Durch Variieren der Nanopartikel, des angelegten Potentials und der Indikator-Konzentration kann eine Serie von zeitabhängigen Faraday-schen Ansprechprofilen erhalten werden, die Einblicke in die Elektronentransferkinetik auf der Mikroebene erlaubt. Elektrochemische Rastermikroskopie (SECM) ist ein weiteres effizientes Werkzeug für Untersuchungen elektrolytischer Aktivitäten auf der Mikroskala. Katalytische NPs, die an der inerten Elektrode gebunden sind, werden während einer elektrochemischen Reaktion durch die nanometergroßen Spitzen im SECM gescannt. Der Spitzenstrom wird als Funktion der x-y-Position oder des Abstands aufgezeichnet, woraus sich eine elektrochemische Kartierung des Targets mit räumlicher Auflösung ergibt. Das Verfahren ermöglicht ein simultanes Screening separater NP-Anordnungen ^[236] oder

den Nachweis einzelner katalytischen NPs.^[237] Die oben beschriebenen Methoden basieren auf der Verwendung einer Mikro- oder Nanoelektrode, deren Größe weitestgehend die Auflösung bestimmt. So wurden Pt-Scheibenelektroden mit Radien von nur 1–3 nm hergestellt,^[238] die eine hohe Genauigkeit bei der Messung ultraschneller elektrochemischer Kinetiken bieten können. Neben den mikroelektrodenbasierten Techniken wurden auch optische Messungen wie Oberflächenplasmonenresonanz^[239,240] oder Einzelmolekül-Fluoreszenzmikroskopie^[241,242] entwickelt, um die katalytische Aktivität einzelner Nanokatalysatoren sichtbar zu machen und zu quantifizieren. Bei diesen Techniken ist die Rastersonde oder Mikroelektrode durch eine optische Signalsonde zur Messung des Stroms ersetzt. Die Oberflächenplasmonenresonanz misst z.B. plasmonische Signale, die durch Veränderungen des Brechungsindex nahe der Elektrode erzeugt werden und direkt mit der elektrochemischen Stromdichte im Zusammenhang stehen.^[239]

Obwohl mithilfe von Mikroelektroden und optischer Bildgebung bemerkenswerte Erfolge bei Nanokatalysatorstudien erreicht wurden, sind Untersuchungen an ORR-Katalysatoren sehr selten. Der Grund hierfür liegt höchstwahrscheinlich in den komplexen Reaktionspfaden und den subtilen Veränderungen der lokalen Umgebung während des Reaktionsprozesses. Unter den wenigen Berichten ragt SECM als effiziente Methode zur Untersuchung der elektrolytischen Aktivität potenzieller ORR-Katalysatoren heraus.^[236,243,244] Bard und Mitarbeiter^[245] erzeugten Katalysatorspots aus binären und ternären Legierungen von Pd, Au, Ag und Co (oder Cu) auf einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff (GC). Hierzu wurden die entsprechenden Metallsalze zunächst mit einem piezobasierten Mikroarray-Dispersers auf dem GC abgeschieden und dann mit Wasserstoff reduziert. Die ORR-Aktivität jeder Probe wurde mittels SECM untersucht, die ein rasches Screening der Aktivität der Katalysatoren mit einem breiten Spektrum von Zusammensetzungen ermöglichte. Parallel durchgeführte Experimente mit der konventionellen RDE-Methode stimmten gut mit den Ergebnissen der SECM überein, was die Genauigkeit und Zweckmäßigkeit der mikroskaligen Messung belegte.

Mikro- oder Nanoelektroden können für Studien strukturabhängiger ORR-Eigenschaften sehr nützlich sein, insbesondere bei unedlen Katalysatoren wie CNTs und Graphen. Wie in den früheren Abschnitten beschrieben, können heteroatomdotierte CNTs als direkte ORR-Katalysatoren, als Trägermaterialien oder als leitfähiges Medium wirken. Reine CNTs finden sich jedoch meistens in letzter Funktion. Der ORR-Aktivität von reinen CNTs ohne Dotanden oder Modifizierung wurde kaum Beachtung geschenkt. Erst vor kurzem wurde unter Verwendung der Rastermikroskopie mittels elektrochemischer Zelle (SECCM) die ORR-Aktivität entlang einzelner reiner einwandiger CNTs (SWNT) visualisiert.^[246] Abbildung 23 A zeigt schematisch das SECCM-Instrument. Der Hauptteil besteht aus einer verjüngten Theta-Kapillare mit zwei elektrolytgefüllten Kanälen, die im Meniskus am Kapillarend eine dynamische elektrochemische Zelle erzeugen.^[247] Das Substrat wirkt als Arbeitselektrode, und eine Ag/AgCl-Quasireferenz in jedem Kapillarkanal wirkt als Gegenelektrode zur Potentialkontrolle. Zwi-

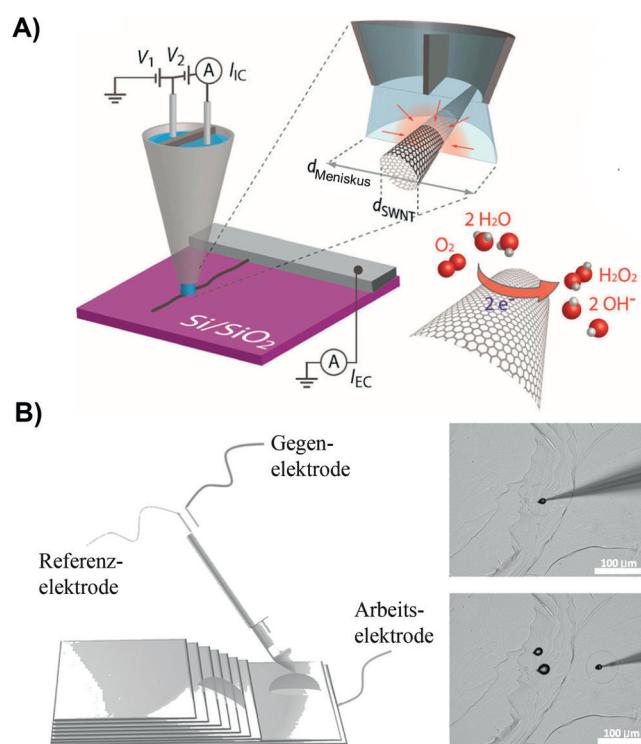


Abbildung 23. A) SECCM-Aufbau mit einer Theta-Kapillare, die über einer einzelnen SWNT positioniert ist und eine gut definierte winzige elektrochemische Zelle im Meniskus für lokale elektrochemische Messungen und Substratkartierung erzeugt. Aus Lit. [246] mit Genehmigung der American Chemical Society. B) Mikroinstrument für ein elektrochemisches ORR-Experiment (links). Photographie von HOPG als Arbeitselektrode mit dem luftgesättigten Tropfen, der entweder auf der Kante oder der Basalebene der HOPG-Elektrode aufgebracht wird (rechts). Aus Lit. [248] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

schen den beiden Ag/AgCl-Elektroden wird ein Potential (V_2) angelegt, das einen Gleichstrom verursacht (I_{EC}). Die senkrechte Position der Kapillare wird durch einen Wechselstrom überwacht, der durch die kleinamplitudige Schwingung der Kapillare verursacht wird. Am Substrat wird ein Arbeitspotential (V_1) angelegt. Kommt der Meniskus mit der SWNT-Probe in Kontakt, wird – mit einem Strom-Spannungs-Wandler – ein elektrochemischer Strom (I_{EC}) gemessen, der eine direkte elektrochemische Kartierung der Probe erlaubt. Die SECCM-Tests deuten auf eine beträchtliche elektrochemische Aktivität reiner SWNTs in der ORR und auch auf eine Korrelation zwischen der lokalen Struktur und der katalytischen Reaktivität hin. Besonders aktiv sind Knicke und oxidierte Stellen der SWNT.

Auch bei Graphen ist die Ermittlung der aktiven Zentren für ORR-Katalysestudien von beträchtlichem Interesse. Experimentelle Studien zeigen, dass die Kanten von Graphen in der ORR aktiver sind als die Basalebene.^[217,249] Dies wurde durch theoretische Ergebnisse bestätigt, wonach die Sauerstoffadsorption an den Kanten oder an Defektpunkten leichter erfolgt als an der durchgängigen Basalebene.^[250,251] Zusätzliche Belege wurden kürzlich mithilfe der sogenannten mikroskaligen elektrochemischen Evaluation gewonnen.^[248,252,253] Wie in Abbildung 23 B gezeigt, wurde ein ein-

faches, aber sehr effizientes Mikroinstrument entwickelt,^[248] das aus einem Pt-Draht und einem Ag/AgCl-Draht in einem Kapillarröhrchen besteht, die als Gegen- bzw. Referenzelektrode fungieren. Auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) (Arbeitselektrode) wird ein luftgesättigter Elektrolytmikrotropfen aufgebracht. Durch Eintauchen des Kapillarröhrchens in den Tropfen entsteht eine effiziente elektrochemische Zelle, die an jedem beliebigen Punkt auf der HOPG-Oberfläche erzeugt werden kann. Dies gestattet Untersuchungen der Aktivität an der Kante und der Basalebene. An beiden Stellen wurde lineare Voltammetrie durchgeführt, die ein positiveres Onset-Potential und eine höhere Stromdichte an der Kante als auf der Basalebene ergab.

Die mikroskalige elektrochemische Evaluation ist eine effiziente Methode für die Untersuchung von ORR-Katalysatoren. Damit gewonnene Informationen über die Strukturabhängigkeit der ORR-Aktivität können für das gezielte Design von Hochleistungs-ORR-Katalysatoren mit spezielleren Architekturen oder Mikrostrukturen genutzt werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Seit den Pionierarbeiten von Jasinski aus dem Jahr 1964 wurden große Anstrengungen unternommen, um preiswerte Nanomaterialien mit häufig vorhandenen Elementen zu entwickeln, die Pt in der Sauerstoffreduktionskatalyse ersetzen sollen. Ein immenser Bereich von Materialien wurde erforscht, darunter Metalloxide, Metallchalkogenide, Metallcarbide, Metallnitride, M-N-C-Materialien und heteroatom-dotierte Kohlenstoffe. Trotz dieser Bemühungen besteht noch immer eine deutliche Lücke zwischen der ORR-Aktivität dieser Materialien und der von Pt, insbesondere in sauren Medien. Um platinfreie Materialien wirklich konkurrenzfähig zu machen, müssen folgende Parameter verbessert werden:

- 1) die intrinsische Umsatzfrequenz pro aktivem Zentrum, da dieser Wert üblicherweise niedriger ist als beim Pt; hierfür ist ein rationaleres Design von Nanokatalysatoren mit spezifischen Strukturen erforderlich.
- 2) die Dichte an katalytisch aktiven Zentren, da die Volumenstromdichte weitestgehend von diesem Parameter abhängt.
- 3) die Elektronen- und Stofftransporteigenschaften, da die Sauerstoffreduktion an einer Dreiphasengrenze abläuft; dies sollte zu schnelleren ORR-Prozessen führen.
- 4) die Stabilität unter harschen Bedingungen, da ORR-Katalysatoren in der praktischen Anwendung normalerweise einer hoch oxidativen und korrosiven Umgebung ausgesetzt sind.

Mit Blick auf diese Faktoren wurde bereits versucht, Zusammensetzung und Nanostrukturierung maßgeschneidert einzustellen, und beachtliche Verbesserungen der katalytischen ORR-Aktivität sowie der Stabilität platinfreier Katalysatoren ließen sich auf diese Weise erreichen. Binäre oder ternäre Metall-NPs sind dabei aufgrund ihrer starken, für die Sauerstoffsorption und -aktivierung günstigen elektronischen und Deformationseffekte äußerst vielversprechend. Interes-

santerweise stellte sich heraus, dass neben den kristallinen anorganischen NPs auch einige amorphe anorganische NPs mit hoher Defektdichte und großen Oberfläche eine vielversprechende ORR-Aktivität aufweisen. Hier könnte sich das Vorhandensein von ungewöhnlichen Bindungsanordnungen in den amorphen Katalysatoren günstig auf die ORR-Aktivität auswirken. Auch Katalysatoren vom M-N-C-Typ haben immense Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Jüngste Bemühungen zur Herstellung nanostrukturierter M-N-C-Katalysatoren bieten aussichtsreiche Möglichkeiten zur Verbesserung der ORR-Leistung. CNTs und Graphen sind zukunftsweisende Kohlenstoffmaterialien mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und Stabilität. Bei Dotierung mit Heteroatomen mit geeigneter Atomanordnung zeigen sie eine beträchtliche ORR-Aktivität. Andererseits können sie bei Kopplung mit anderen ORR-aktiven Spezies als eine gute elektronenleitende Matrix genutzt werden. Die starke Wechselwirkung zwischen gekoppelten Untereinheiten kann zudem eine verbesserte Acidität und Stabilität für die ORR erzeugen.

Trotz beachtlicher Fortschritte bei der Entwicklung platinfreier Katalysatoren bleibt die Art der ORR-aktiven Zentren in diesen Materialien Gegenstand der Diskussion. Neu eingeführte Charakterisierungsmethoden bieten vielversprechende Möglichkeiten, diese offenen Fragen aufzuklären. Eine sehr interessante Materialklasse sind MOFs, die als Vorstufen für die Herstellung von M-N-C-Katalysatoren mit einer hohen Dichte an aktiven Zentren und hoher Porosität verwendet werden können. Die Flexibilität beim Design von MOFs kann die systematische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Struktur, Zusammensetzung und ORR-Leistung erleichtern und so bei der Identifizierung der aktiven Zentren helfen. Insbesondere könnte das Aufkommen von Techniken wie Mikro-/Nanoelektroden, SECCM und optische Bildgebung Studien auf der Mikroskala ermöglichen. Diese Methoden sind leistungsstarke Werkzeuge, um elektrochemische Prozesse an einer spezifischen Position mit hoher räumlichen Auflösung *in situ* zu beobachten, was für ein rationales Design von ORR-Katalysatoren mit optimierter Aktivität von großem Nutzen sein dürfte.

Danksagung

R.Z. dankt der National Natural Science Foundation of China (11175006, 51322205 und 21371014) und dem New Star Programm des Beijing Committee of Science and Technology (2012004) für die Unterstützung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 2650–2676
Angew. Chem. **2016**, *128*, 2698–2726

-
- [1] J. Lee, B. Jeong, J. D. Ocon, *Curr. Appl. Phys.* **2013**, *13*, 309–321.
 - [2] W. Vielstich, A. Lamm, H. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications*, Wiley, Chichester, **2003**.
 - [3] A. A. Gewirth, M. S. Thorum, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3557–3566.

- [4] J. Larminie, A. L. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, 2003.
- [5] H. A. Gasteiger, J. E. Panels, S. G. Yan, *J. Power Sources* **2004**, 127, 162–171.
- [6] Y. J. Wang, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7625–7651.
- [7] 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.
- [8] S. Guo, S. Zhang, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8526–8544; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 8686–8705.
- [9] Y. Bing, H. Liu, L. Zhang, D. Ghosh, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 2184–2202.
- [10] I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6744–6762.
- [11] J. Wu, H. Yang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 1848–1857.
- [12] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2168–2201.
- [13] Z. Chen, D. Higgins, A. Yu, L. Zhang, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 3167–3192.
- [14] E. Proietti, F. Jaouen, M. Lefèvre, N. Larouche, J. Tian, J. Herranz, J.-P. Dodelet, *Nat. Commun.* **2011**, 2, 416.
- [15] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Marković, *Science* **2007**, 315, 493–497.
- [16] M. T. Koper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 1399–1407.
- [17] I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 102–121; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 104–124.
- [18] M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, 660, 254–260.
- [19] E. Yeager, *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 1527–1537.
- [20] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 17886–17892.
- [21] I. Morcos, E. Yeager, *Electrochim. Acta* **1970**, 15, 953–975.
- [22] M.-h. Shao, P. Liu, R. R. Adzic, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7408–7409.
- [23] A. S. Bondarenko, I. E. L. Stephens, H. A. Hansen, F. J. Pérez-Alonso, V. Tripkovic, T. P. Johansson, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Langmuir* **2011**, 27, 2058–2066.
- [24] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2000**, 45, 71–129.
- [25] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 37–46.
- [26] Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4394–4403.
- [27] X. Zhou, J. Qiao, L. Yang, J. Zhang, *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301523.
- [28] N. Daems, X. Sheng, I. F. J. Vankelecom, P. P. Pescarmona, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 4085–4110.
- [29] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, 56, 9–35.
- [30] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, *Science* **2000**, 287, 1989–1992.
- [31] K. Yamamoto, T. Imaoka, W.-J. Chun, O. Enoki, H. Katoh, M. Takenaga, A. Sonoi, *Nat. Chem.* **2009**, 1, 397–402.
- [32] M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, *Nano Lett.* **2011**, 11, 3714–3719.
- [33] S. Guo, S. Zhang, D. Su, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 13879–13884.
- [34] 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.
- [35] 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.
- [36] D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D. A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 81–87.
- [37] S. Zhang, X. Zhang, G. Jiang, H. Zhu, S. Guo, D. Su, G. Lu, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7734–7739.
- [38] Q. Li, L. Wu, G. Wu, D. Su, H. Lv, S. Zhang, W. Zhu, A. Casimir, H. Zhu, A. Mendoza-Garcia, S. Sun, *Nano Lett.* **2015**, 15, 2468–2473.
- [39] S. Guo, D. Li, H. Zhu, S. Zhang, N. M. Markovic, V. R. Stamenkovic, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3465–3468; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3549–3552.
- [40] H. Zhu, S. Zhang, S. Guo, D. Su, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 7130–7133.
- [41] C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H. L. Xin, J. D. Snyder, D. Li, J. A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K. L. More, Y. Li, N. M. Markovic, G. A. Somorjai, P. Yang, V. R. Stamenkovic, *Science* **2014**, 343, 1339–1343.
- [42] X. Huang, Z. Zhao, L. Cao, Y. Chen, E. Zhu, Z. Lin, M. Li, A. Yan, A. Zettl, Y. M. Wang, X. Duan, T. Mueller, Y. Huang, *Science* **2015**, 348, 1230–1234.
- [43] R. B. Levy, M. Boudart, *Science* **1973**, 181, 547–549.
- [44] F. Mazza, S. Trassatti, *J. Electrochem. Soc.* **1963**, 110, 847–849.
- [45] J. D. Voorhies, *J. Electrochem. Soc.* **1972**, 119, 219–222.
- [46] K. Lee, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 3479–3485.
- [47] R. Yang, A. Bonakdarpour, J. R. Dhan, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, B1.
- [48] D. R. McIntyre, A. Vossen, J. R. Wilde, G. T. Burstein, *J. Power Sources* **2002**, 108, 1–7.
- [49] M. Ferrandon, A. J. Kropf, D. J. Myers, K. Artyushkova, U. Kramm, P. Bogdanoff, G. Wu, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Phys. Chem. C* **2012**, 116, 16001–16013.
- [50] Z. Wen, S. Ci, F. Zhang, X. Feng, S. Cui, S. Mao, S. Luo, Z. He, J. Chen, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 1399–1404.
- [51] M. Xiao, J. Zhu, L. Feng, C. Liu, W. Xing, *Adv. Mater.* **2015**, 27, 2521–2527.
- [52] J.-S. Lee, G. S. Park, S. T. Kim, M. Liu, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 1026–1030; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 1060–1064.
- [53] J. Wang, G. Wang, S. Miao, X. Jiang, J. Li, X. Bao, *Carbon* **2014**, 75, 381–389.
- [54] K. Ai, Y. Liu, C. Ruan, L. Lu, G. M. Lu, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 998–1003.
- [55] Y. Hu, J. O. Jensen, W. Zhang, L. N. Cleemann, W. Xing, N. J. Bjerrum, Q. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3675–3679; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3749–3753.
- [56] W. Yang, Y. Zhai, X. Yue, Y. Wang, J. Jia, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11151–11153.
- [57] Y. Hu, J. O. Jensen, W. Zhang, S. Martin, R. Chenitz, C. Pan, W. Xing, N. J. Bjerrum, Q. Li, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 1752–1760.
- [58] C. Giordano, M. Antonietti, *Nano Today* **2011**, 6, 366–380.
- [59] D. J. Ham, J. S. Lee, *Energies* **2009**, 2, 873–899.
- [60] H. Zhong, H. Zhang, G. Liu, Y. Liang, J. Hu, B. Yi, *Electrochim. Commun.* **2006**, 8, 707–712.
- [61] S. Isogai, R. Ohnishi, M. Katayama, J. Kubota, D. Y. Kim, S. Noda, D. Cha, K. Takanabe, K. Domen, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 286–289.
- [62] L. Kong, Z. Ren, S. Du, J. Wu, H. Fu, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4921–4923.
- [63] B. Cao, J. C. Neufeind, R. R. Adzic, P. G. Khalifah, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 2128–2136.
- [64] T. Huang, S. Mao, G. Zhou, Z. Wen, X. Huang, S. Ci, J. Chen, *Nanoscale* **2014**, 6, 9608–9613.
- [65] Y. Dong, J. Li, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 572–575.
- [66] M. Lei, J. Wang, J. R. Li, Y. G. Wang, H. L. Tang, W. J. Wang, *Sci. Rep.* **2014**, 4, 6013.

- [67] T. Sun, Q. Wu, R. Che, Y. Bu, Y. Jiang, Y. Li, L. Yang, X. Wang, Z. Hu, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1857–1862.
- [68] T. Ando, S. Izhar, H. Tominaga, M. Nagai, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 2614–2621.
- [69] J. Chen, K. Takanabe, R. Ohnishi, D. Lu, S. Okada, H. Hatasa, H. Morioka, M. Antonietti, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7492–7494.
- [70] M. Liu, Y. Dong, Y. Wu, H. Feng, J. Li, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 14781–14786.
- [71] L. An, W. Huang, N. Zhang, X. Chen, D. Xia, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 62–65.
- [72] A. Ishihara, S. Doi, S. Mitsushima, K.-i. Ota, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5442–5450.
- [73] A. Ishihara, K. Lee, S. Doi, S. Mitsushima, N. Kamiya, M. Hara, K. Domen, K. Fukuda, K.-U. Ota, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A201.
- [74] S. Doi, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-i. Ota, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B362.
- [75] B. Cao, G. M. Veith, R. E. Diaz, J. Liu, E. A. Stach, R. R. Adzic, P. G. Khalilah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10753–10757; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 10953–10957.
- [76] J. Liu, L. Jiang, B. Zhang, J. Jin, D. S. Su, S. Wang, G. Sun, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2998–3001.
- [77] J. Xu, P. Gao, T. S. Zhao, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5333–5339.
- [78] Y. J. Sa, K. Kwon, J. Y. Cheon, F. Kleitz, S. H. Joo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 9992–10001.
- [79] S. Guo, S. Zhang, L. Wu, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11770–11773; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11940–11943.
- [80] W. Xia, R. Zou, L. An, D. Xia, S. Guo, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 568–576.
- [81] J. Xiao, C. Chen, J. Xi, Y. Xu, F. Xiao, S. Wang, S. Yang, *Nanoscale* **2015**, *7*, 7056–7064.
- [82] M. Fayette, A. Nelson, R. D. Robinson, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 4274–4283.
- [83] Y. Wu, Q. Shi, Y. Li, Z. Lai, H. Yu, H. Wang, F. Peng, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 1142–1151.
- [84] B. Li, X. Ge, F. W. T. Goh, T. S. A. Hor, D. Geng, G. Du, Z. Liu, J. Zhang, X. Liu, Y. Zong, *Nanoscale* **2015**, *7*, 1830–1838.
- [85] Y. Liang, H. Wang, P. Diao, W. Chang, G. Hong, Y. Li, M. Gong, L. Xie, J. Zhou, J. Wang, T. Z. Regier, F. Wei, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15849–15857.
- [86] Y. Li, M. Gong, Y. Liang, J. Feng, J. E. Kim, H. Wang, G. Hong, B. Zhang, H. Dai, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1805.
- [87] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780–786.
- [88] S. Mao, Z. Wen, T. Huang, Y. Hou, J. Chen, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 609–616.
- [89] C.-H. Kuo, I. M. Mosa, S. Thanneeru, V. Sharma, L. Zhang, S. Biswas, M. Aindow, S. Pamir Alpay, J. F. Rusling, S. L. Suib, J. He, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5951–5954.
- [90] Y. Tan, C. Xu, G. Chen, X. Fang, N. Zheng, Q. Xie, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 4584–4591.
- [91] Y. Gorlin, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13612–13614.
- [92] K. L. Pickrahn, S. W. Park, Y. Gorlin, H.-B.-R. Lee, T. F. Jaramillo, S. F. Bent, *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1269–1277.
- [93] J. Duan, S. Chen, S. Dai, S. Z. Qiao, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2072–2078.
- [94] Y.-g. Wang, L. Cheng, F. Li, H.-m. Xiong, Y.-y. Xia, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2095–2101.
- [95] F. Cheng, T. Zhang, Y. Zhang, J. Du, X. Han, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2474–2477; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2534–2537.
- [96] T. Zhang, F. Cheng, J. Du, Y. Hu, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1400654.
- [97] L. Mao, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1015–1021.
- [98] W. Sun, A. Hsu, R. Chen, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 627–635.
- [99] F. H. B. Lima, M. L. Calegaro, E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *590*, 152–160.
- [100] J. P. Brenet, *J. Power Sources* **1979**, *4*, 183–190.
- [101] Z. S. Wu, S. Yang, Y. Sun, K. Parvez, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9082–9085.
- [102] Y. Su, H. Jiang, Y. Zhu, X. Yang, J. Shen, W. Zou, J. Chen, C. Li, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7281–7287.
- [103] X. Y. Yan, X. L. Tong, Y. F. Zhang, X. D. Han, Y. Y. Wang, G. Q. Jin, Y. Qin, X. Y. Guo, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1892–1894.
- [104] R. Zhou, Y. Zheng, D. Hulicova-Jurcakova, S. Z. Qiao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 13179–13185.
- [105] J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2492–2497.
- [106] Y. Takasu, M. Suzuki, H. Yang, T. Ohashi, W. Sugimoto, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8220–8229.
- [107] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-i. Ota, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2005**, *8*, A400.
- [108] J. Seo, D. Cha, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9074–9076.
- [109] K. Sasaki, L. Zhang, R. R. Adzic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 159–167.
- [110] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-i. Ota, *J. Electrochim. Soc.* **2007**, *154*, B664.
- [111] T. Hyodo, M. Hayashi, N. Miura, N. Yamazoe, *J. Electrochim. Soc.* **1996**, *143*, L266–L267.
- [112] Z. Zhang, J. Liu, J. Gu, L. Su, L. Cheng, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2535–2558.
- [113] R. F. Savinell, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 501–502.
- [114] E. Fabbri, R. Mohamed, P. Levecque, O. Conrad, R. Kötz, T. J. Schmidt, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 338–342.
- [115] M. Risch, K. A. Stoerzinger, S. Maruyama, W. T. Hong, I. Takeuchi, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5229–5232.
- [116] J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, H. Nakanishi, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 546–550.
- [117] M. Hamdani, R. N. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556–577.
- [118] G. Zhang, B. Y. Xia, X. Wang, X. W. David Lou, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2408–2412.
- [119] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3517–3523.
- [120] F. Cheng, J. Shen, B. Peng, Y. Pan, Z. Tao, J. Chen, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 79–84.
- [121] H. Zhu, S. Zhang, Y. X. Huang, L. Wu, S. Sun, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 2947–2951.
- [122] M. S. Faber, S. Jin, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3519–3542.
- [123] J. Yang, J. J. Xu, *Electrochim. Commun.* **2003**, *5*, 306–311.
- [124] J. S. Lee, G. S. Park, H. I. Lee, S. T. Kim, R. Cao, M. Liu, J. Cho, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5362–5366.
- [125] A. Indra, P. W. Menezes, N. R. Sahraie, A. Bergmann, C. Das, M. Tallarida, D. Schmeißer, P. Strasser, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17530–17536.
- [126] K. Lee, N. Alonso-Vante, J. Zhang, *Non-Noble Metal Fuel Cell Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**, pp. 157–182.
- [127] D. Baresel, W. Sarholz, P. Scharner, J. Schmitz, *Ber. Bunsen-Ges.* **1974**, *78*, 608–611.
- [128] H. Behret, H. Binder, G. Sandstede, *Electrochim. Acta* **1975**, *20*, 111–117.
- [129] Y. X. Zhou, H. B. Yao, Y. Wang, H. L. Liu, M. R. Gao, P. K. Shen, S. H. Yu, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12000–12007.
- [130] H. Wang, Y. Liang, Y. Li, H. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10969–10972; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11161–11164.
- [131] Z. Zhang, X. Wang, G. Cui, A. Zhang, X. Zhou, H. Xu, L. Gu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 3540–3544.
- [132] M. Shen, C. Ruan, Y. Chen, C. Jiang, K. Ai, L. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 1207–1218.

- [133] R. Jasinski, *Nature* **1964**, *201*, 1212–1213.
- [134] A. A. Tanaka, C. Fierro, D. Scherson, E. B. Yeager, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3799–3807.
- [135] V. S. Bagotzky, M. R. Tarasevich, K. A. Radyushkina, O. A. Levina, S. I. Andrusyova, *J. Power Sources* **1978**, *2*, 233–240.
- [136] C. W. B. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A. L. B. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources* **2007**, *173*, 891–908.
- [137] S. Gupta, D. Tryk, I. Bae, W. Aldred, E. Yeager, *J. Appl. Electrochem.* **1989**, *19*, 19–27.
- [138] 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.
- [139] M. Lefèvre, E. Proietti, F. Jaouen, J.-P. Dodelet, *Science* **2009**, *324*, 71–74.
- [140] G. Wu, K. L. More, C. M. Johnston, P. Zelenay, *Science* **2011**, *332*, 443–447.
- [141] F. Jaouen, S. Marcotte, J.-P. Dodelet, G. Lindbergh, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1376–1386.
- [142] Y. Zhu, B. Zhang, X. Liu, D. W. Wang, D. S. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10673–10677; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10849–10853.
- [143] V. Nallathambi, J.-W. Lee, S. P. Kumaraguru, G. Wu, B. N. Popov, *J. Power Sources* **2008**, *183*, 34–42.
- [144] G. Wu, N. H. Mack, W. Gao, S. Ma, R. Zhong, J. Han, J. K. Baldwin, P. Zelenay, *ACS Nano* **2012**, *6*, 9764–9776.
- [145] J. Masa, W. Xia, I. Sinev, A. Zhao, Z. Sun, S. Grutzke, P. Weide, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8508–8512; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8648–8652.
- [146] G. Wu, P. Zelenay, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1878–1889.
- [147] Z. S. Wu, L. Chen, J. Liu, K. Parvez, H. Liang, J. Shu, H. Sachdev, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1450–1455.
- [148] H. W. Liang, W. Wei, Z. S. Wu, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16002–16005.
- [149] W. Yang, X. Liu, X. Yue, J. Jia, S. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1436–1439.
- [150] Z. Xiang, Y. Xue, D. Cao, L. Huang, J. F. Chen, L. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2433–2437; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2465–2469.
- [151] S. Yuan, J.-L. Shui, L. Grabstanowicz, C. Chen, S. Commet, B. Reprogue, T. Xu, L. Yu, D.-J. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8349–8353; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8507–8511.
- [152] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- [153] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- [154] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [155] W. Xia, A. Mahmood, R. Zou, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 1837–1866.
- [156] W. Xia, J. Zhu, W. Guo, L. An, D. Xia, R. Zou, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11606–11613.
- [157] L. Zhang, Z. Su, F. Jiang, L. Yang, J. Qian, Y. Zhou, W. Li, M. Hong, *Nanoscale* **2014**, *6*, 6590–6602.
- [158] Y. Zhao, J. Zhang, B. Han, J. Song, J. Li, Q. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 636–639; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 662–665.
- [159] D. Zhao, J.-L. Shui, C. Chen, X. Chen, B. M. Reprogue, D. Wang, D.-J. Liu, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 3200–3205.
- [160] S. Ma, G. A. Goenaga, A. V. Call, D. J. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2063–2067.
- [161] M. Seredych, E. Rodriguez-Castellon, T. J. Bandosz, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 20164–20176.
- [162] Y. Hou, T. Huang, Z. Wen, S. Mao, S. Cui, J. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1400337.
- [163] A. Kong, Q. Lin, C. Mao, X. P. Feng, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15619–15622.
- [164] A. Ajiaz, N. Fujiwara, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6790–6793.
- [165] B. Liu, H. Shioyama, T. Akita, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5390–5391.
- [166] X. Zhao, H. Zhao, T. Zhang, X. Yan, Y. Yuan, H. Zhang, H. Zhao, D. Zhang, G. Zhu, X. Yao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 11666–11671.
- [167] J. Li, Y. Chen, Y. Tang, S. Li, H. Dong, K. Li, M. Han, Y.-Q. Lan, J. Bao, Z. Dai, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6316–6319.
- [168] J. S. Li, S. L. Li, Y. J. Tang, K. Li, L. Zhou, N. Kong, Y. Q. Lan, J. C. Bao, Z. H. Dai, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 5130.
- [169] Q. Li, P. Xu, W. Gao, S. Ma, G. Zhang, R. Cao, J. Cho, H. L. Wang, G. Wu, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1378–1386.
- [170] W. Zhang, Z. Y. Wu, H. L. Jiang, S. H. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14385–14388.
- [171] T. Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13925–13931.
- [172] H. Shi, Y. Shen, F. He, Y. Li, A. Liu, S. Liu, Y. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15704–15716.
- [173] J. Tang, J. Liu, N. L. Torad, T. Kimura, Y. Yamauchi, *Nano Today* **2014**, *9*, 305–323.
- [174] S. Chen, J. Bi, Y. Zhao, L. Yang, C. Zhang, Y. Ma, Q. Wu, X. Wang, Z. Hu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5593–5597.
- [175] W. He, C. Jiang, J. Wang, L. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9503–9507; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9657–9661.
- [176] H. Li, W. Kang, L. Wang, Q. Yue, S. Xu, H. Wang, J. Liu, *Carbon* **2013**, *54*, 249–257.
- [177] Z. Zhang, G. M. Veith, G. M. Brown, P. F. Fulvio, P. C. Hilleheim, S. Dai, S. H. Overbury, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1469–1471.
- [178] H. Jin, H. Zhang, H. Zhong, J. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3389–3394.
- [179] Y. Zhang, J. Ge, L. Wang, D. Wang, F. Ding, X. Tao, W. Chen, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2771.
- [180] H. Nie, Y. Zhang, W. Zhou, J. Li, B. Wu, T. Liu, H. Zhang, *Electrochim. Acta* **2014**, *150*, 205–210.
- [181] C. Zhang, R. Hao, H. Liao, Y. Hou, *Nano Energy* **2013**, *2*, 88–97.
- [182] E. J. Biddinger, U. S. Ozkan, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15306–15314.
- [183] X. Sun, Y. Zhang, P. Song, J. Pan, L. Zhuang, W. Xu, W. Xing, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1726–1729.
- [184] S. Inamdar, H.-S. Choi, P. Wang, M. Y. Song, J.-S. Yu, *Electrochim. Commun.* **2013**, *30*, 9–12.
- [185] D. S. Yang, D. Bhattacharjya, S. Inamdar, J. Park, J. S. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16127–16130.
- [186] C. H. Choi, S. H. Park, S. I. Woo, *ACS Nano* **2012**, *6*, 7084–7091.
- [187] H. Wang, X. Bo, Y. Zhang, L. Guo, *Electrochim. Acta* **2013**, *108*, 404–411.
- [188] J. Wang, Z. Xu, Y. Gong, C. Han, H. Li, Y. Wang, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 1204–1209.
- [189] Y. Meng, D. Voiry, A. Goswami, X. Zou, X. Huang, M. Chhowalla, Z. Liu, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13554–13557.
- [190] R. Silva, D. Voiry, M. Chhowalla, T. Asefa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 7823–7826.
- [191] J. Tang, J. Liu, C. Li, Y. Li, M. O. Tade, S. Dai, Y. Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 588–593; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 598–603.
- [192] H.-W. Liang, X. Zhuang, S. Brüller, X. Feng, K. Müllen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4973.
- [193] S. Iijima, *Nature* **1991**, *354*, 56–58.
- [194] Y. Yan, J. Miao, Z. Yang, F.-X. Xiao, H. B. Yang, B. Liu, Y. Yang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3295–3346.
- [195] M. D. Esrafilii, *Comput. Theor. Chem.* **2013**, *1015*, 1–7.

- [196] K. Waki, R. A. Wong, H. S. Oktaviano, T. Fujio, T. Nagai, K. Kimoto, K. Yamada, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1950–1958.
- [197] Z. Shi, J. Zhang, Z.-S. Liu, H. Wang, D. P. Wilkinson, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 1905–1916.
- [198] Q. Li, R. Cao, J. Cho, G. Wu, *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1301415.
- [199] K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock, L. Dai, *Science* **2009**, 323, 760–764.
- [200] 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.
- [201] 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.
- [202] Z. Liu, F. Peng, H. Wang, H. Yu, J. Tan, L. Zhu, *Catal. Commun.* **2011**, 16, 35–38.
- [203] W. Li, D. Yang, H. Chen, Y. Gao, H. Li, *Electrochim. Acta* **2015**, 165, 191–197.
- [204] 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.
- [205] G.-L. Tian, Q. Zhang, B. Zhang, Y.-G. Jin, J.-Q. Huang, D. S. Su, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 5956–5961.
- [206] Q. Li, N. Mahmood, J. Zhu, Y. Hou, S. Sun, *Nano Today* **2014**, 9, 668–683.
- [207] J. Jin, F. Pan, L. Jiang, X. Fu, A. Liang, Z. Wei, J. Zhang, G. Sun, *ACS Nano* **2014**, 8, 3313–3321.
- [208] C. Zhang, N. Mahmood, H. Yin, F. Liu, Y. Hou, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 4932–4937.
- [209] S. Yang, L. Zhi, K. Tang, X. Feng, J. Maier, K. Müllen, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 3634–3640.
- [210] J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 11496–11500; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 11664–11668.
- [211] X. Wang, G. Sun, P. Routh, D.-H. Kim, W. Huang, P. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7067–7098.
- [212] I.-Y. Jeon, D. Yu, S.-Y. Bae, H.-J. Choi, D. W. Chang, L. Dai, J.-B. Baek, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3987–3992.
- [213] I. Y. Jeon, H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, M. J. Kim, L. Dai, J. B. Baek, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1386–1393.
- [214] I. Y. Jeon, S. Zhang, L. Zhang, H. J. Choi, J. M. Seo, Z. Xia, L. Dai, J. B. Baek, *Adv. Mater.* **2013**, 25, 6138–6145.
- [215] 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.
- [216] L. Wang, Z. Sofer, A. Ambrosi, P. Šimek, M. Pumera, *Electrochim. Commun.* **2014**, 46, 148–151.
- [217] Y. Zhao, C. Hu, L. Song, L. Wang, G. Shi, L. Dai, L. Qu, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1913–1918.
- [218] C. J. Shearer, A. Cherevan, D. Eder, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 2295–2318.
- [219] 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.
- [220] A. Zhao, J. Masa, W. Xia, A. Maljusch, M. G. Willinger, G. Clavel, K. Xie, R. Schlogl, W. Schuhmann, M. Muhler, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7551–7554.
- [221] X. Zhou, Z. Tian, J. Li, H. Ruan, Y. Ma, Z. Yang, Y. Qu, *Nanoscale* **2014**, 6, 2603–2607.
- [222] 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.
- [223] Y. J. Sa, C. Park, H. Y. Jeong, S. H. Park, Z. Lee, K. T. Kim, G. G. Park, S. H. Joo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4102–4106; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 4186–4190.
- [224] T. Y. Ma, J. Ran, S. Dai, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4646–4650; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 4729–4733.
- [225] Y. Zheng, Y. Jiao, J. Chen, J. Liu, J. Liang, A. Du, W. Zhang, Z. Zhu, S. C. Smith, M. Jaroniec, G. Q. Lu, S. Z. Qiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 20116–20119.
- [226] Q. Guo, D. Zhao, S. Liu, S. Chen, M. Hanif, H. Hou, *Electrochim. Acta* **2014**, 138, 318–324.
- [227] S. Yang, X. Feng, X. Wang, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5339–5343; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5451–5455.
- [228] Z. Wen, S. Ci, Y. Hou, J. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6496–6500; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6614–6618.
- [229] G. L. Tian, M. Q. Zhao, D. Yu, X. Y. Kong, J. Q. Huang, Q. Zhang, F. Wei, *Small* **2014**, 10, 2251–2259.
- [230] T. N. Ye, L. B. Lv, X. H. Li, M. Xu, J. S. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6905–6909; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 7025–7029.
- [231] S. E. F. Kleijn, S. C. S. Lai, M. T. M. Koper, P. R. Unwin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 3558–3586; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 3630–3660.
- [232] W. Wang, N. Tao, *Anal. Chem.* **2014**, 86, 2–14.
- [233] X. Xiao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9610–9612.
- [234] R. Dasari, D. A. Robinson, K. J. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 570–573.
- [235] Z. Guo, S. J. Percival, B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 8879–8882.
- [236] C. M. Sánchez-Sánchez, J. Solla-Gullón, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, V. Montiel, E. Herrero, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5622–5624.
- [237] T. Sun, Y. Yu, B. J. Zacher, M. V. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 14120–14123; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 14344–14347.
- [238] Y. Li, D. Bergman, B. Zhang, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 5496–5502.
- [239] X. Shan, U. Patel, S. Wang, R. Iglesias, N. Tao, *Science* **2010**, 327, 1363–1366.
- [240] X. Shan, I. Diez-Perez, L. Wang, P. Wiktor, Y. Gu, L. Zhang, W. Wang, J. Lu, S. Wang, Q. Gong, J. Li, N. Tao, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 668–672.
- [241] X. Zhou, N. M. Andoy, G. Liu, E. Choudhary, K.-S. Han, H. Shen, P. Chen, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 237–241.
- [242] P. Chen, X. Zhou, N. M. Andoy, K. S. Han, E. Choudhary, N. Zou, G. Chen, H. Shen, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1107–1117.
- [243] A. J. Wain, *Electrochim. Acta* **2013**, 92, 383–391.
- [244] J. L. Fernández, M. Wijesinghe, C. G. Zoski, *Anal. Chem.* **2015**, 87, 1066–1074.
- [245] J. L. Fernández, D. A. Walsh, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 357–365.
- [246] J. C. Byers, A. G. Guell, P. R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11252–11255.
- [247] N. Ebejer, M. Schnippering, A. W. Colburn, M. A. Edwards, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 9141–9145.
- [248] A. Shen, Y. Zou, Q. Wang, R. A. Dryfe, X. Huang, S. Dou, L. Dai, S. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 10804–10808; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 10980–10984.
- [249] T. Palaniselvam, M. O. Valappil, R. Illathvalappil, S. Kurungot, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 1059–1067.
- [250] G. L. Chai, Z. Hou, D. J. Shu, T. Ikeda, K. Terakura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13629–13640.
- [251] H. Kim, K. Lee, S. I. Woo, Y. Jung, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 17505–17510.
- [252] C. E. Banks, T. J. Davies, G. G. Wildgoose, R. G. Compton, *Chem. Commun.* **2005**, 829–841.
- [253] P. S. Toth, A. T. Valota, M. Velický, I. A. Kinloch, K. S. Novoselov, E. W. Hill, R. A. W. Dryfe, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 582–589.

Eingegangen am 28. Mai 2015

Online veröffentlicht am 14. Dezember 2015

Übersetzt von Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen