

Elektrodenarchitektur in galvanischen und elektrolytischen Energiezellen

Beomgyun Jeong⁺, Joey D. Ocon⁺ und Jaeyoung Lee*

Batterien · Elektrodengestaltung · Brennstoffzellen · Wasseroxidation

Elektroden in galvanischen und elektrolytischen Brennstoffzellen sind komplizierte Strukturen aus redoxaktiven Materialien, Ionen-/Elektronenleitern und Porenpfaden für den Stoffaustausch von Reaktanten. Im Gegensatz zu bahnbrechenden Neuerungen bei der Entwicklung der Einzelkomponenten sind die Methoden zur architektonischen Optimierung des Gesamtsystems auf größtmögliche Leistung weniger gut untersucht. In unserem Kurzaufsatz stellen wir allgemeine Typen der Elektrodengestaltung vor, diskutieren Herstellungsstrategien und beschreiben bereits hergestellte Strukturen. Systematisches Optimieren von Elektrodenkonfigurationen kann seit langem bestehende Diskrepanzen zwischen den Gesamtsystemen und den „Summen ihrer Teile“ bei verschiedenen elektrochemischen Reaktionen und Technologien auflösen.

1. Einführung

Der Begriff „Elektrode“ ist aus den griechischen Wörtern *elektron* (von dem das Wort Elektrizität abgeleitet ist) und *hodos* (Weg) zusammengesetzt. An Elektrode/Elektrolyt-Grenzflächen laufen folgende vier Vorgänge der Reihe nach ab:^[1] 1) chemische Reaktanten nähern sich der Elektrodenoberfläche, 2) die Reaktanten adsorbieren an die Elektrodenoberfläche, 3) Ladung wird zwischen den Reaktanten und der Elektrode ausgetauscht und 4) das erhaltene Produkt desorbiert und entfernt sich von der Elektrodenoberfläche.

Bei Halbzellenreaktionen galvanischer und elektrolytischer Zellen wird die Gesamtrate des elektrochemischen Vorgangs von der Ladungsübertragungsrate zwischen der Elektrode und dem Reaktanten bestimmt, weshalb die Elektrokatalyse ein wichtiges Gebiet in der Elektrochemie

darstellt.^[2] Die Gesamtreaktionsrate hängt aber auch von der Elektronenübertragungsrate an der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche, der Ionen-/Elektronenleitfähigkeit und der Reaktant/Produkt-Transportrate ab. Daher ist es wichtig, eine Balance zwischen den Volumen der elektronen-

und ionenleitenden Medien für die Redoxreaktionen und dem offenen Porenraum für den Stofftransport zu erzielen;^[3] ein Weg dafür ist die sorgfältige Gestaltung der Elektrodenarchitektur.

Um eine Balance zwischen den einzelnen Phasen zu erzielen, muss auch die Fläche oder Länge der Grenzschicht betrachtet werden, an der der Elektrokatalysator oder das elektroaktive Material, der Elektrolyt, der Stromabnehmer und der Transportweg der chemischen Reaktanten zusammentreffen. Da Edelmetalle sehr kostspielig sind, werden fein verteilte Nanopartikel, die an leitenden Trägern befestigt sind (beispielsweise an porösem Kohlenstoff oder leitfähigen Metalloxiden), als Elektrokatalysatoren verwendet, um das Oberfläche-Volumen-Verhältnis und/oder das Oberfläche-Masse-Verhältnis zu erhöhen.^[4,5] Über diesen Ansatz können die Gesamtkosten verringert und die Leistungsdichte galvanischer Zellen und die Energieeffizienz elektrolytischer Zellen verbessert werden. Zusätzlich zu dem Vergrößern der Oberfläche einer Elektrode müssen der Grenzschichtkontakt der Elektrodenoberfläche zum Ionen-/elektronenleitenden Medium eingerichtet und die Verfügbarkeit offener Porenräume für Reaktant/Produkt sichergestellt werden. Die Entwicklung von Pt-Nanopartikeln auf hochporösem und elektronenreichem Kohlenstoff (Pt/C) als Trägerphase bedeutete aufgrund der enorm vergrößerten Pt-Oberfläche einen wichtigen Durchbruch für die Technologie der Brennstoffzellen; allerdings wird dabei über die Hälfte der Fläche der

[*] Dr. B. Jeong,^[+] Prof. J. D. Ocon,^[+] Prof. Dr. J. Lee
School of Environmental Science and Engineering
Ertl Center for Electrochemistry and Catalysis
Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)
Gwangju 61005 (Südkorea)
E-Mail: jaeyoung@gist.ac.kr

Prof. J. D. Ocon^[+]
Laboratory of Electrochemical Engineering (LEE) Department of
Chemical Engineering, University of the Philippines Diliman
Quezon City (Philippinen)

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen beigetragen.

Pt-Nanopartikel nicht für Brennstoffzellenreaktionen genutzt,^[6] da der Kontakt zwischen den Pt-Lagen und dem Netzwerk des ionenleitenden Mediums unvollständig ist.^[7] Die architektonische Verbesserung der Elektrodenoberflächen hin zu einem besseren Nutzungsgrad hätte weitreichende Folgen für Energiespeicherungs- und Umwandlungstechnologien wie Kondensatoren, Batterien, Brennstoffzellen und Elektrolysatoren.

Stabilität ist ein weiterer Aspekt, der bei der Elektrodenherstellung zu berücksichtigen ist. Aktuell sind Elektroden auf Si-Basis in Lithiumionenbatterien wegen ihrer hohen Energiekapazität eine häufig eingesetzte Alternative zu Graphitanoden, ihre Dimensionsinstabilität stellt aber eine erhebliche technologische Beschränkung dar.^[8] Die Entwicklung einer strukturstabilen Grenzfläche könnte dieses Problem auch bei Formveränderung der Elektrode mildern. Chemische Oxidation von Elektroden könnte durch Einführen einer Schutzschicht oder eines formstabilen Trägers verhindert werden.^[5] Das Einführen neuer Katalysator-Trägermaterialien kann aber zu einer Kombination ungünstiger Effekte führen, z.B. Verringerung von Aktivität, Stofftransport und Leitfähigkeit. Um diese ungünstigen Effekte zu minimieren, muss jedes neue Material, das in ein elektrochemisches System eingeführt wird, zuerst hinsichtlich der Elektrodenstruktur optimiert werden. Ein weiteres wichtiges Ziel der Elektrodenentwicklung ist eine gleichmäßige Reaktionsratenverteilung über die Grenzschicht, um über- und unterbenutzte Stellen zu minimieren und eine bessere Stabilität und Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems zu erzielen.^[9]

Die Aufgabe einer Elektrodenstruktur ist die effiziente und anhaltende Nutzung der Elektrodenkomponenten und des Raums, sodass die Elektrodenentwicklung als analog zur Architektur angesehen werden könnte, die als das Verfahren und das Produkt von Planung, Entwurf und Konstruktion von Gebäuden und anderen physischen Strukturen definiert ist (Abbildung 1). Die Verwandtschaft von Architektur und Elektrodenentwicklung wurde in mehreren Übersichten über Batterieanwendungen und heterogene Katalyse beschrieben.^[10–12] Eine dieser Übersichten behandelt die Verwendung von 3D-Nanoarchitekturen für Lithiumbatterien und diskutiert die Rollen von Porenraum (Hohlräume) und Periodizität für den Elektrodenaufbau in Brennstoffzellen.^[3]

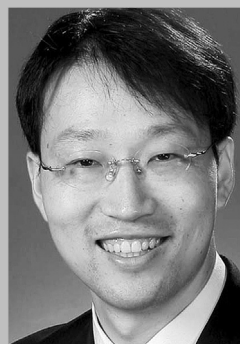
Wir geben hier einen gezielten Überblick über die allgemeinen architektonischen Typen verschiedener Elektroden-systeme für die chemische Energieumwandlung und -speicherung und diskutieren die Vor- und Nachteile dieser architektonischen Typen hinsichtlich Elektronen-/Ionenleitung, Stoffaustausch von molekularem Reaktant/Produkt, Dimension des Grenzschichtnetzwerks und Strukturstabilität. Ferner besprechen wir Syntheseverfahren und geben repräsentative Beispiele verschiedener Elektrodenarchitekturen. Wir diskutieren aktuelle Fortschritte bei Mikroskopie- und Tomographiemethoden für die Untersuchung von 3D-Strukturen und die Verwendung der Operando-Analyse für die Untersuchung der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche, da diese Methoden erhebliche Bedeutung für das Architekturdiesign von Elektroden gewinnen. Schließlich blicken wir unter dem Aspekt, Prozesshomogenität aus struktureller Heterogenität zu induzieren, auf die ideale Elektrodenarchitektur und dis-



Beomgyun Jeong ist Postdoktorand am Ertl Center for Electrochemistry and Catalysis, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST) und Gastforscher an der Advanced Light Source des Lawrence Berkeley National Laboratory. Er promovierte bei Prof. Jaeyoung Lee am GIST über Sauerstoffelektroden in alkalischen Brennstoffzellen und Wasserelektrolyse mit Übergangsmetall-modifizierten Kohlenstoffnanofasern. Sein aktuelles Forschungsinteresse gilt der Operando-XPS-Analyse von Elektrokatalysatoren.



Joey D. Ocon ist Assistant Professor of Chemical Engineering an der University of the Philippines Diliman, an der er 2008 den BSc- und 2011 den MSc-Abschluss als Chemieingenieur erhielt. 2015 promovierte er am GIST bei Prof. Jaeyoung Lee über die Entwicklung von Halbleiter-Luft-Alkalibatterien. Seine Arbeitsgruppe erforscht wiederaufladbare Zn-Luft-Batterien, die Sauerstoff-Elektrokatalyse in Brennstoffzellen und die CO₂-Reduktion.



Jaeyoung Lee ist Vice Director des Ertl Center for Electrochemistry and Catalysis und Professor an der School of Environmental Science and Engineering am GIST, Südkorea. Er promovierte 2001 bei Prof. Gerhard Ertl am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und der FU Berlin und forschte am RIST/POSCO (2002–2004) und am Fuel Cell Research Center, KIST (2004–2007). Seine aktuelle Forschung gilt der Sauerstoff-Elektrokatalyse, Brennstoffen aus CO₂ und der Operando-Spektroskopie elektrochemischer Systeme.

kutieren, wie die ideale Elektrodenarchitektur durch fortgeschrittene elektrochemische Kristallisations- und Selbstorganisationsverfahren verwirklicht werden kann.

2. Elektrodenarchitekturen für die Elektrochemie

Elektrochemische Zellen enthalten elektrochemisch aktive Materialien, elektrisch leitfähige Medien und Elektrolyte. Die ständige Verbesserung der Materialeigenschaften dieser Komponenten ist wichtig, noch wichtiger ist aber die Suche nach ihrer idealen Konfiguration innerhalb einer Elektrode, da Elektroden hochkomplexe Systeme mit vielen Grenzflächen darstellen, für die gilt, dass „das Ganze mehr ist als die Summe seiner Teile.“

Zu den Hauptkriterien, die für die Entwicklung von Elektrodenarchitekturen zu berücksichtigen sind, gehören der Transportwiderstand in den Netzwerken der verschiedenen Phasen, die Flächen oder Längen der Grenzschichten und die Strukturstabilität. Wenn in einer Elektrode kostspielige Materialien verwendet werden müssen, sind der Nutzungsgrad und der Wirkungsgrad weitere wichtige Kriterien, die

für die wirtschaftliche Realisierbarkeit der Elektrodenarchitektur zu berücksichtigen sind. Die elektrochemischen Vorgänge in einer Elektrode laufen an den Grenzflächen mehrerer Phasen ab, sodass eine wichtige Aufgabe der Elektrodenarchitektur das Maximieren der Anzahl von vernetzten Grenzflächenorten ist.

Elektroden von Brennstoffzellen sind ein Beispiel eines Systems mit größter Bedeutung der Elektrodenarchitektur, denn Brennstoffzellenelektroden nutzen eine Dreiphasengrenze (TPB), an der sich Gas-, Ionen- und Elektronenphasen treffen. Ein Vergleich der geometrischen Oberflächen der Partikel und der elektrochemischen Oberfläche (ECSA) offenbart, dass etwa 50 % des vorhandenen Pt nicht an elektrochemischen Vorgängen teilnehmen.^[4,13] Ferner haben mehrskalige Simulationen von Elektroden in Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEMFC) gezeigt, dass etwa 90 % einer Katalysatoroberfläche, die durch herkömmliche Verfahren hergestellt wurde, nicht an Sauerstoffreduktionsreaktionen (ORR) teilnehmen, da die Anzahl der Grenzflächenkontakte zwischen den katalytischen Zentren, dem Leerraum und den leitfähigen Medien für den Stoff- und Elektronenaustausch ungenügend ist.^[14] Eine gut entworfene und konstruierte Dreiphasen-Grenzflächenstruktur verringert den Bedarf an kostspieligen Edelmetallkatalysatoren und verbreitert das Fenster der Verwendungsmöglichkeiten für Elektrokatalysatoren auf Nichtedelmetallbasis.

In zahlreichen Studien wurden derartige Strukturen vorgeschlagen; sie können in zwei allgemeine Architekturtypen eingeteilt werden: vernetzte fraktale Strukturen und geordnete Strukturfeldern. In den nächsten Abschnitten stellen wir die entsprechenden Studien vor und diskutieren die Vor- und Nachteile der beiden Architekturtypen.

2.1. Vernetzte fraktale Strukturen

Im Allgemeinen entsteht die Porenstruktur einer Elektrode durch Aggregation poröser Kohlenstoffpartikel, um ausgedehnte fraktale Muster zu ergeben (Abbildung 2a).^[15] Die wichtigsten Vorteile fraktaler Strukturen sind die große zugängliche Oberfläche des elektrokatalytischen oder elektroaktiven Materials und der sehr geringe Austauschwiderstand – sofern die strukturellen Parameter optimiert sind (beispielsweise Dicke, Anzahl der hierarchischen Ebenen, Porengröße auf der untersten Ebene, Größenverteilung und Volumenverhältnis zwischen den Phasen).^[15] Diese geometrischen Parameter werden dem Stoff- und Ionenaustausch und der elektrischen Leitfähigkeit entsprechend bestimmt. Durch die Entdeckung verschiedener nanometergroßer Kohlenstoffallotrope (insbesondere CNT und Graphen) stehen heute verschiedene Typen von elektrisch leitfähigen Netzwerken zur Verfügung.^[16,17]

Bei elektrochemischen Kondensatoren treffen sich in einem 3D-Volumen zwei Phasen und bilden eine 2D-Grenzfläche. Die ideale Elektrode für einen elektrochemischen Kondensator würde eine fraktale Porenstruktur aufweisen. Eine solche Struktur bietet die größte verfügbare Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche und ermöglicht ungehinderte Ionenleitung durch das elektrolytgefüllte Netzwerk der Poren.

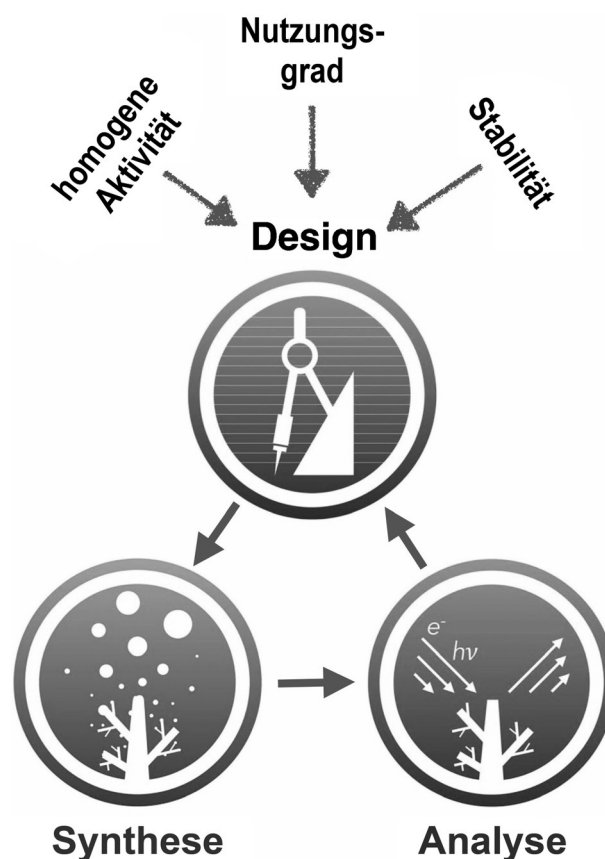


Abbildung 1. Strategie der Elektrodenherstellung zur Optimierung des Nutzungsgrads, der Aktivität und der Stabilität von Elektroden. Die Strategie nutzt einen Bauplan aus der mehrskaligen Modellierung von idealen Gerüststrukturen für die Elektrodenherstellung und -charakterisierung und liefert Feedback im Designstadium. Dieses strategische Vorgehen ist durch die Entwicklung mehrskaliger Herstellungsverfahren und analytischer Methoden auf der Grundlage von Elektronen-, Röntgen- und 3D-Bildgebungstechniken sowie Grenzflächen-Sondenverfahren tatsächlich umsetzbar.

Auch herkömmliche elektrochemische Kondensatoren haben eine hierarchische Porenstruktur, bei der Makroporen durch Agglomeration von Rußpartikeln gebildet werden und die Meso- und Mikroporen im Inneren jedes Rußpartikels liegen (Abbildung 2b).^[18]

In Batterien und Brennstoffzellen sind dagegen drei Phasen an Grenzflächen beteiligt. In PEM-Brennstoffzellen liegen die drei Phasen Pt, Hohlräume und Nafion und die beiden Grenzschichten Pt/Hohlraum und Pt/Nafion vor. Diese bilden eine Dreiphasengrenze mit der Form einer geschlossenen 1D-Schleife, die aus Pt, Hohlraum und Nafion besteht.^[21,22] Ein idealer Architekturtyp, der für Brennstoffzellenelektroden ins Auge gefasst werden könnte, wäre ein hierarchisch poröses und elektronenleitfähiges Medium an der Gasreaktantenseite und eine sehr dünne Katalysatorpartikelschicht auf der Oberfläche des ionenleitfähigen Mediums, sodass jedes Katalysatorpartikel eine Verbindung zwischen dem Netzwerk von ionen-/elektronenleitfähigen Medien und dem Netzwerk von Hohlräumen für den Reaktantenaustausch bildet (Abbildung 2c,d).^[19] Das gegenwärtig eingesetzte Syntheseverfahren beruht auf wahllosem Mischen

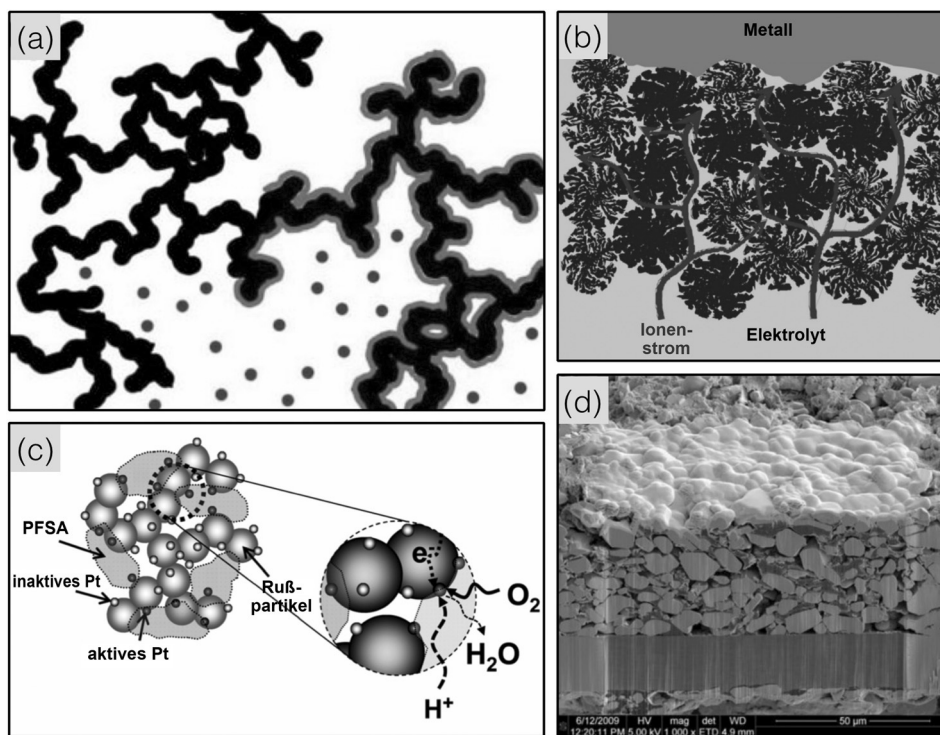


Abbildung 2. a) Massiv fraktale Oberflächenstruktur, gebildet durch die Aggregation kleiner Partikel (<http://www.fractal.org/Life-Science-Technology/Publications/Pore-fractal.htm>). b) Elektrodenstruktur in einem elektrischen Doppelschichtkondensator, typischerweise aus Rußpartikeln.^[18] c) Dreiphasengrenzstruktur in einer Elektrode einer Wasserstoffbrennstoffzelle.^[19] d) Poröse Struktur einer Kathodenschicht in einer Lithiumionenbatterie.^[20]

von Elektrodenkomponenten unter der Erwartung der zufälligen Entstehung von Grenzschichtkontakten innerhalb der Elektrodenstruktur. Dieser Syntheseansatz ist aber ungenügend für die vollständige und zuverlässige Entstehung von Grenzschichten, wie an dem geringen Nutzungsgrad und Wirkungsfaktor des Pt in Brennstoffzelektroden zu sehen ist. Dieses Problem kann durch Bottom-up- und Selbstorganisationsverfahren für die vollständige Entstehung der Grenzschicht gelöst werden, wie wir in Abschnitt 3 genauer beschreiben.

2.2. Geordnete Strukturen von Feldern

Ein weiterer Architekturtyp von Elektroden entsteht durch die Verwendung kleiner oder dünner (etwa 1 µm) geordneter Felder von 1D-Stäbchen oder 2D-Plättchen. Im Vergleich zu fraktalen Strukturen liefert dieser Aufbau eine kleinere Fläche katalytisch aktiver Stellen, bietet aber auch eine Reihe von Vorteilen:

- einen größeren statistischen Anteil von Elektrokatalysator nahe der Dreiphasengrenze,
- einen geringeren Transportwiderstand an der Dreiphasengrenze,
- gut definierte und steuerbare Herstellungsverfahren,
- die Möglichkeit zur kontinuierlichen Herstellung,
- möglicherweise bessere Stabilität größerer Katalysatoreinheiten.

Die Fortschritte auf dem Gebiet der Templatherstellung ermöglichen die Herstellung verschiedener Formen von Elektroden mit geordneten Feldern. Für Pt-katalysierte Brennstoffzellen wurden Elektroden mit nanostrukturierten Dünnschichten (NSTF) entwickelt.^[23] Diese umfassen eine Dünnschicht mit einer Dicke von etwa 0,25 µm, die senkrecht ausgerichtete, mit Pt überzogene Whisker mit einem Durchmesser von etwa 50 nm enthält (Abbildung 3a,b). Auf den Whiskerstrukturen können Körner mit größeren Größen abgeschieden werden, mit der Folge geringerer Oberflächen (10–25 m² g⁻¹) im Vergleich zu Elektroden mit Pt/C (30–45 m² g⁻¹); es wird aber eine 5- bis 10-mal höhere spezifische Aktivität erzielt und damit eine höhere Austauschstromdichte und eine bessere Beständigkeit gegen Auflösen. Dünnere Elektrodenschichten haben kürzere Austauschwege mit einem niedrigeren Austauschwiderstand und einer erhöhten Wahrscheinlichkeit, dass katalytische Zentren mit der ionischen Phase in Kontakt kommen, und schließlich einem größeren statistischen Anteil an Elektrokatalysator an den Dreiphasengrenzen. Bei diesem Bautyp entfällt der Kohlenstoffträger, und die Pt-Schicht dient als das elektrisch leitfähige Medium. Diese Konfiguration verringert den Kohlenstoff/Kohlenstoff-Kontaktwiderstand der Pt/C-Agglomerate und schließt Kohlenstoffkorrosion aus, mit der Folge einer verbesserten chemischen Stabilität.^[14,23,24]

Geordnete mesoporöse Formen von Kohlenstoff mit eindotiertem Fe und N zeigen vielversprechende ORR-Aktivitäten in sauerstoffhaltigen sauren und basischen Lösun-

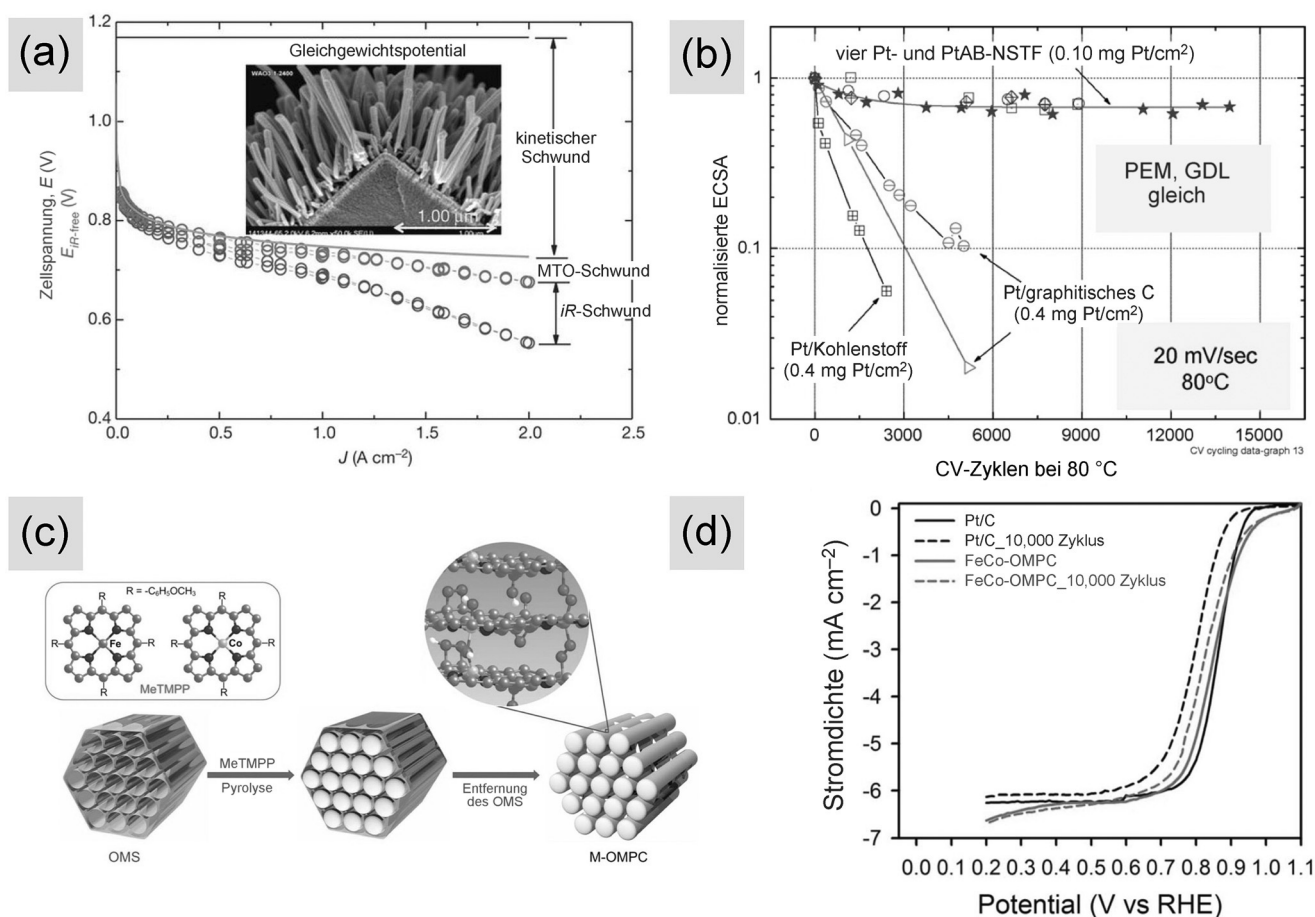


Abbildung 3. a) Nanostrukturierte Dünnschichtelektrode (NSTF) mit einer Whiskerfeldstruktur für die Verwendung in Wasserstoffbrennstoffzellen und ihr Leistungsvermögen dargestellt als I - V -Kurve.^[25] b) Ergebnisse von Stabilitätsprüfungen von NSTF-Elektroden und von Pt/C- und Pt/Graphit-Katalysatoren.^[26] PEM = Polymerelektrolytmembran, GDL = Gasdiffusionsschicht. c) Geordneter mesoporöser pyrolytischer Kohlenstoff (OMPC) für die Sauerstoffreduktionsreaktion mit einer Stäbchenfeldstruktur.^[27] d) Elektrokatalytische Aktivität von OMPC und von Pt/C in saurem Medium.^[27]

gen. Bei dieser Elektrokatalysatorarchitektur sind die katalytischen Zentren über eine große Fläche von Mesoporen verteilt, mit einem leichteren Zugang von Elektrolyten und gasförmigen Reaktanten zu den aktiven Stellen (Abbildung 3c,d). Diese Katalysatoren zeigen eine sehr erfolgversprechende Halbzellen-Leistung mit vergleichbarer Aktivität und Stabilität wie Pt/C-Katalysatoren. Beim Test einer kompletten Zelle war die Leistungsdichte aber geringer als aus dem Test der Halbzelle erwartet wurde. Diese Diskrepanz legt die Entwicklung einer neuen, optimierten Elektrodenstruktur und eines Herstellungsverfahrens nahe, das den ohmschen Verlust und Konzentrationsschwund verringert.

2.3. Elektrodenstabilität

Instabilität von Elektroden entsteht nicht nur durch chemische Veränderungen der elektroaktiven Materialien, sondern auch durch ein Zusammenbrechen der Struktur infolge von Veränderungen der Elektrodenform. ORR-Elektrokatalysatoren für Brennstoffzellen, beispielsweise Pt/C und Fe-N_x-C, zeigen das Problem der Kohlenstoffkorrosion bei hohen Anodenpotentialen mit der Folge, dass Pt-Nanoparti-

kel und aktive Fe-N_x-Zentren vom graphitischen Kohlenstoffträger abgelöst werden.^[28,29] Aufgrund der Limitierungen durch den Kohlenstoffträger wurden als alternative Trägermaterialien in Brennstoffzellen elektrisch leitfähige TiO₂-Nanopartikel in Betracht gezogen.^[5] TiO₂ ist formstabil, verliert aber bei hohen Anodenpotentialen an elektrischer Leitfähigkeit, sodass der Zellenwiderstand ansteigt. Zum Ersatz von Kohlenstoff durch TiO₂ als Elektrokatalysatorträger wäre ein anderer Architekturtyp erforderlich, bei dem Pt-Partikel zusätzlich zu den TiO₂-Partikeln am elektrisch leitfähigen Netzwerk beteiligt sind. Zudem ist TiO₂ bei Verwendung in Elektroden hydrophiler als Kohlenstoff, sodass ein anderer Modus des Wassermanagements für diese Konfiguration in Betracht gezogen werden muss.

In Batterien ist das Minimieren der mechanischen Spannungen, die durch die Veränderung der Elektrodenformen bei den Lade-Entlade-Zyklen entstehen, eine schwierige technische Aufgabe, die zur Verbesserung der Zyklenfähigkeit von Lithiumbatterien mit nichtgraphitischen Anoden zu lösen ist. Kürzlich wurden Anoden auf Si-Basis in Lithiumionenbatterien mit einer sehr hohen spezifischen Kapazität im Vergleich zu anderen graphitischen Anoden untersucht. Allerdings führt die Volumenexpansion bei der Bildung der

Li-Legierung zu einer Forminstabilität in der Zelle und anschließendem Grenzflächenbruch. Ein Verbessern der Elektrodenarchitektur könnte die durch Volumenveränderung bedingten mechanischen Spannungen verringern und das Zusammenbrechen der Grenzfläche minimieren. Elektroden mit geordneten Feldern von Si-Stäbchen bieten etwas Raum für die Volumenexpansion und zugleich einen Leitungsweg zu den Stromabnehmern.^[8,30] Auch eine hierarchisch poröse Struktur kann mit diesem Typ von Elektrodenmaterial verwendet werden, um Volumenexpansion aufzufangen.^[31]

Neben der Forminstabilität ist auch Zuverlässigkeit der Elektrodenarchitektur in verschiedenen Umgebungen sehr wichtig. So zeigen nanostrukturierte Dünnschichtelektroden eine ausgezeichnete Leistung unter optimierten Bedingungen und eine verbesserte chemische Stabilität durch das Entfallen eines Kohlenstoffträgers in der Elektrodenarchitektur, die Leistungsfähigkeit des nanostrukturierten Dünnschichtfilms ist aber aufgrund seiner geringen elektrochemischen Oberfläche und der dünnen Katalysatorschicht empfindlich gegen Umgebungs- und Betriebsbedingungen (z. B. Inbetriebnahme, Flutungssituationen und Betrieb bei nichtidealen Temperaturen).^[32,33] In zukünftigen Studien sollten eine gut ausgewogene Anlage („balance of plant“, BOP) oder zusätzliche lokale Architekturen zum Regulieren der lokalen Umgebung von Elektrokatalysatoren angestrebt werden, um dieses Problem zu mildern.

Für den Nutzungsgrad von elektrochemisch aktiven Grenzflächen und für die Stabilität der Elektrodenleistung ist die homogene Verteilung von Reaktionsraten von Bedeutung, da zu stark genutzte aktive Zentren schneller instabil werden und die Gesamtleistung der Elektrode entsprechend abnimmt. Es wurde versucht, die Katalysatoren heterogen mit einer 2D-Struktur auf der Elektrode zu verteilen, um die Reaktionsrate über die Elektrodenoberfläche gleichmäßig zu machen.^[9,34] Es wurden grundlegende Untersuchungen über die räumlich-zeitliche Struktur der elektrochemischen Reaktionsrate durchgeführt,^[35–37] und ein besseres Verständnis dieser Erscheinungen könnte bei der Entwicklung stabilerer Elektrodenarchitekturen mit elektrochemischen Reaktionsraten, die über die Elektrodenoberfläche räumlich und zeitlich gleichmäßig sind, hilfreich sein.

3. Syntheseansätze

Wie in den vorherigen Abschnitten diskutiert, wurden verschiedene Syntheseverfahren verwendet, um vielfältige Elektrodenarchitekturen herzustellen. Allgemein sind ideal kombinierte hierarchisch poröse Materialien gute Elektrodenstrukturen für elektrochemische Anwendungen.^[38–40] Es wurde vielfältige Syntheseansätze zur Erzeugung solcher idealen Nanostrukturen vorgeschlagen, die in Top-down- und Bottom-up-Ansätze unterteilt werden können (Abbildung 4). Beim Top-down-Ansatz werden Elektroden durch stückweises Zerteilen oder Schneiden von Massivmaterial hergestellt. Dazu gehören die Verwendung weicher und harter Template, hochpräziser Geräte, Größenverringerung und Auflösen von Hauptkomponenten.^[41–43]

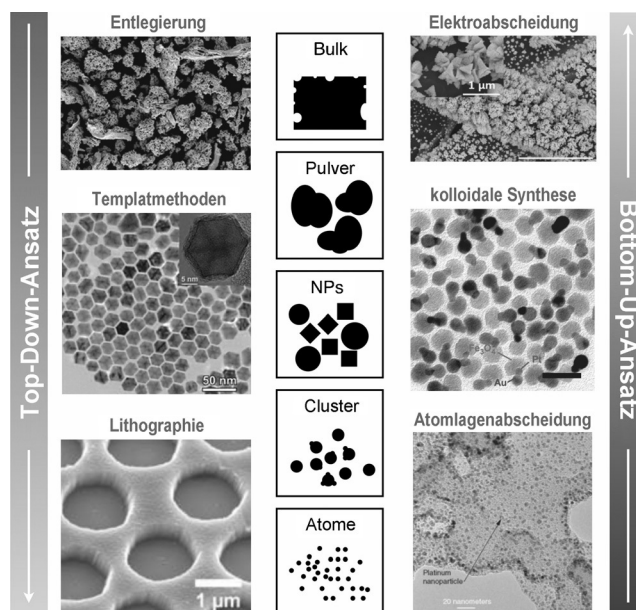


Abbildung 4. Zwei gegensätzliche, aber komplementäre Ansätze für die Synthese oder Herstellung von Elektroden für Anwendungen in der Energieumwandlung: Top-down-Ansatz (links) und Bottom-up-Ansatz (rechts).

Beim Bottom-up-Ansatz wird die Elektrode Atom für Atom, Molekül für Molekül, Cluster für Cluster und Partikel für Partikel aufgebaut. Beispielsweise wurden Elektroden unter Verwendung von niederpotentialer Elektroabscheidung (UPD), Schicht-für-Schicht-Abscheidung (LBL), Kolloidsynthese, Atomlagenabscheidung (ALD) und Molekül-lagenabscheidung (MLD) zum konformen Aufschichten dünner Schichten auf ein Substrat hergestellt.^[44,45]

Die Wahl des Verfahrens hängt vom Größenmaßstab der Architektur ab. Der Bottom-up-Ansatz ist die bevorzugte Wahl zur Herstellung nanometergroßer Strukturen. Beim Bottom-up-Ansatz wird die Elektrodenstruktur aus der Dampf-, Flüssigkeits- oder festen Phase über Keimbildung und Wachstum aufgebaut. Wenn die Konzentration der Baueinheiten (Atome, Ionen oder Moleküle) eines Feststoffs bis zu einem kritischen Punkt zunimmt, entstehen über homogene Keimbildung Aggregate kleiner Cluster (Keime). Die Bereitstellung einer kontinuierlichen Zufuhr der Baueinheiten ermöglicht es den Aggregaten, als Keime für das Wachstum größerer Strukturen zu dienen. Die Gasphasensynthese ist ein gut untersuchtes Verfahren für die Herstellung von 1D-Nanostrukturen, wie z. B. Whiskern, Stäbchen und Drähten,^[46] die wichtige Komponenten von Elektrodenarchitekturen mit geordneten Feldern aus verschiedenen Materialien darstellen.^[47–52] Neben dem atomaren Aufbau ist die Selbstorganisation von Nanopartikeln über Sintern und Kettenverbindung ein weiterer Bottom-up-Ansatz zur Herstellung von Strukturen mit höherem Aspektverhältnis aus verschiedenen Elementen in Verbindungen verschiedener Größenordnungen.^[53–55]

Der Top-down-Ansatz ist die bessere Wahl zur Herstellung meso- und makroskaliger Strukturen. Die Inhomogenität von vernetzten fraktalen Strukturen ermöglicht einen

homogenen Stoff- und Ladungsaustausch in einer höherskaligen Elektrodenstruktur. Für den optimalen Stoff- oder Ladungsaustausch sollte es eine Größenuntergrenze der vernetzten Hohlräume und der Baueinheiten geben,^[56] sodass auf der niederskaligen Ebene jede Elektrodenkomponente, einschließlich der Porenräume, die gleiche Größe aufweist und nicht in einer fraktalen Konfiguration verteilt ist. Es wäre klug, die Wege dem Maßstab der Architektur gemäß zu kombinieren; also Herstellung makro- und mesoskaliger Strukturen über den Top-down-Ansatz, während zur Modifizierung der Oberfläche im Inneren größerer Strukturen der Bottom-up-Ansatz mit Verwendung nanoskaliger Katalysatoren und elektroaktiver Materialien zur Einführung gewünschter Funktionalitäten besser geeignet ist. Wie von Rolison et al. betont, ist die Beschaffenheit des Hohlraumvolumens in einer 3D-Batterieelektrodenarchitektur bei einer Porengröße von unter 100 nm entscheidend für den Lösungsmiteleintritt, den Ionentransport und den Stofftransport.^[12] Daher sollte die Oberfläche des Hohlraumvolumens vollständig und gleichmäßig mit elektroaktiven Materialien modifiziert werden. Zum Abscheiden geeigneter selbstbeschränkender Dünnschichten auf Elektroden stehen mehrere Verfahren zur Verfügung, wie z. B. ALD.^[57]

Hinsichtlich Zuverlässigkeit und Vollständigkeit der Grenzschichtkontakte liegen tatsächlich hergestellte Elektroden und ideale Elektrodenstrukturen weit auseinander. Bei elektrochemischen Zellen auf Feststoffelektrolyt-Basis entstehen Elektrode/Elektrolyt-Grenzflächen mit einer bestimmten statistischen Wahrscheinlichkeit, wenn die Elektrodenoberfläche durch direktes Beschichten oder ein Folientransferverfahren auf die Membran aufgebracht wird. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Katalysator in der Nähe der Dreiphasengrenze angeordnet ist, nimmt mit zunehmender Schichtdicke dramatisch ab, was trotz der großen Oberfläche der dickeren Schicht zu einem Rückgang des Katalysatornutzungsgrades führt. Für Batterien und Kondensatoren werden elektrochemische Wirkstoffe mit Bindemitteln und elektrisch leitfähigem Graphitpulver statistisch gemischt und wie in Abbildung 2d gezeigt auf eine Stromabnehmerfolie aufgebracht.^[20] In dieser Struktur können Fehlkontakte unter den vorhandenen Spezies auftreten. Für eine ideale Elektrodenarchitektur, die den vollen Nutzungsgrad des Katalysators oder wirksamen Materials erzielt, ist ein Bottom-up-Verfahren erwünscht, das spontan und selektiv katalytische Zentren an Elektrolyt/Hohlraum-Grenzflächen bilden kann und zudem Kontakte mit einem Stromabnehmernetzwerk bildet.

In diesem Zusammenhang sind Elektroabscheidungsverfahren ein Weg zur Herstellung solcher katalytischer Elektroden- und Partikelstrukturen, die selektiv mit Hohlraum- und Elektrolytphasen vernetzt sind.^[59,60] Die Elektroabscheidung ist ein altes Verfahren zum Aufschichten einer Metallschicht auf ein leitfähiges Substrat durch Anlegen eines elektrochemischen Potentials. Sie ist eine Bottom-up-Synthese, die für die Katalysatorherstellung verwendet werden kann.^[24,61] Da die Reduktion von Metallionen nur an elektrochemisch aktiven Oberflächen erfolgt, ermöglicht das Elektroabscheidungsverfahren die Herstellung von Katalysatoren oder elektroaktiven Materialien selektiv an Stellen

von Grenzschichten, an denen elektrische und ionische Phasen zusammentreffen. So wurde elektrochemische Abscheidung als Weg zur selektiven Herstellung von Katalysatoren an der Dreiphasengrenze vorgeschlagen (Abbildung 5).^[58,62] Dazu wird eine Gasdiffusionselektrode in eine wässrige Lösung von Pt-Salz und Nafion-Ionomer getaucht und ein gepulstes elektrisches Potential wird angelegt, um die Pt-Ionen zu kleinen Pt-Nanopartikeln zu reduzieren, die zusammen mit Nafion-Aggregaten (ionenleitende Zweige) auf dem hydrophilen Kohlenstoffträger abgeschieden werden. Durch die Minimierung der nichtgenutzten Pt-Oberfläche über selektive Abscheidung von Pt an der ionisch/elektrischen Grenzschicht könnte dieses Verfahren die notwendige Katalysatormenge auf ein Sechstel des aktuellen Werts verringern und dabei eine etwas höhere Aktivität als herkömmlich hergestellte Pt/C-Elektroden liefern. Zusätzlich zur Abscheidung von Elektrokatalysatoren, die selektiv mit ionischen und elektronischen Medien kontaktiert sind, wäre ein tieferes Verständnis dieses Verfahrens für die Untersuchung struktureller Einflüsse von aktiven Li-Materialien in Li-Ionen- oder Li-Luft-Batterien hilfreich, um das Problem des Batterieversagens aufgrund der Entstehung von Li-Dendriten zu behandeln.

Ein weiterer interessanter Bottom-up-Ansatz zum Aufbau nanoskopischer gleichmäßiger Strukturen ist die Verwendung Metall-organischer Gerüste (MOFs). Dabei handelt es sich um geordnete Netzwerke aus Metallzentren und organischen Linkern, die eine gut definierte nanoporöse Matrix mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche und einem sehr großen Porenvolumen ergeben.^[63] Das Potenzial dieser Materialien für Elektrodenarchitekturen beruht auf der enormen Vielfalt von Größe und chemischer Umgebung der Kristallporen, die durch geeignete Wahl der Metallzentren und Linker für eine gegebene Anwendung maßgeschneidert werden können.^[64] Aufgrund der großen Oberfläche und des großen Porenvolumens könnten MOFs für elektrolytische und galvanische Zellen verwendet werden, die große Oberflächen mit gut definierten und kontrollierten Architekturen benötigen. Da MOFs gewöhnlich elektrische Isolatoren sind, ist die direkte Anwendung von MOFs auf Batterien beschränkt, bei denen die geringe Leitfähigkeit des elektroaktiven Materials durch Mischen gering elektroaktiver MOF-Partikel mit leitfähigem Kohlenstoff überwunden werden kann, wie für isolierende LiFePO_4 -Partikel in Li-Ionenbatterien gezeigt wurde.^[65,66] In anderen Fällen wurden MOFs auch als Template zur Herstellung von hochgeordnetem mikroporösem Kohlenstoff für elektrische Doppelschichtkondensatoren oder pyrolysiertem N-dotiertem Kohlenstoff für die ORR verwendet.^[67]

In aktuellen Arbeiten über die Anwendung von MOFs in der elektrochemischen Energiespeicherung und -umwandlung wurde ein Hybridmaterial aus funktionalisierten Graphenplättchen und einem MOF für die ORR-Elektrokatalyse entwickelt. Dabei wurde eine gleichmäßig verteilte Graphenplättchenarchitektur hergestellt, bei der die Graphenoberfläche vollständig genutzt werden konnte (Abbildung 6).^[68] Graphen wurde als potenzielles Elektrodenmaterial untersucht,^[69] das Umstapeln von Graphenschichten erwies sich aber als praktisches Problem bei der Herstellung

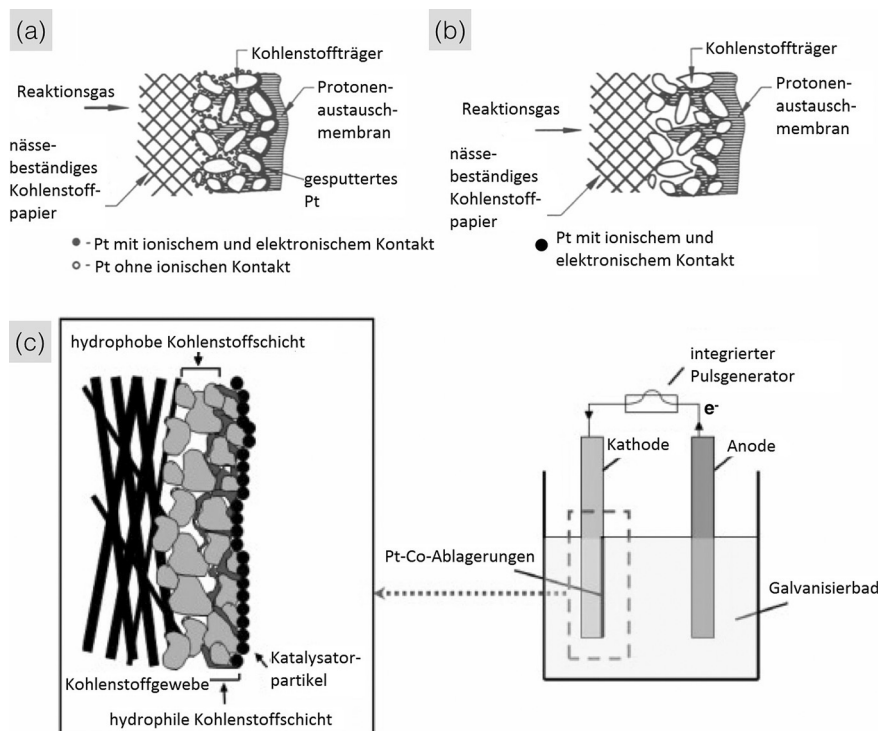


Abbildung 5. a) Herkömmliche Membranelektrodenanordnung (MEA) aus Pt/C und einer Nafion-Membran.^[58] b) Katalysator, der selektiv an elektrisch leitfähigen und ionenleitfähigen Punkten gebunden ist.^[58] c) Gepulstes Elektroabscheidungsverfahren für die Herstellung von elektrisch und über Ionen verbundenen katalytischen Zentren.^[24]

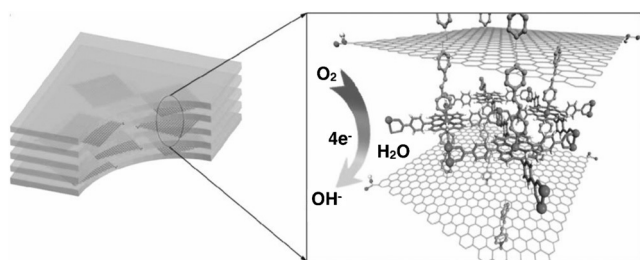


Abbildung 6. Graphen-MOF-Hybride (G-dye-FeP)_n und vergrößerte Ansicht von Schichten des Netzwerks des (G-dye-FeP)_n mit Graphenschichten, die zwischen Porphyrinnetzwerken interkaliert sind.^[68]

von Graphenelektroden, weshalb Ruß oder Kohlenstoffnanoröhren (CNTs) verwendet wurden, um das Wiederanhängen der Graphenschichten zu verhindern.^[70,71] Dieser Ansatz ist zwar wirkungsvoll für eine verbesserte Nutzung der Graphenoberfläche, basiert aber auf der wahllosen Kombination von Komponenten, wobei erwartet wird, dass die statistisch wahrscheinlichste Struktur der idealen Struktur ähnlich ist. Der Ansatz der Bottom-up-Selbstorganisation, wie z. B. die Bildung eines Hybridmaterials aus MOF und Graphen, bietet einen Weg zur Verknüpfung modularer Nanoarchitekturen und damit zur Elektrodenherstellung durch gezieltes Zusammenfügen von Teilen oder Baueinheiten.

4. Analyse der Elektrodenarchitektur

Die Charakterisierung, was als ideale Elektrodenarchitektur anzusehen ist, ist aufgrund sich überlappender Probleme bei der Charakterisierung nanometergroßer Partikel und poröser Materialien schwierig. Folgende Faktoren^[12] führen zu Problemen bei der Charakterisierung: 1) Oberflächenbeiträge aufgrund der hohen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisse, 2) begrabene Grenzflächen in 3D-Elektrodenarchitekturen, 3) die oft amorphe Beschaffenheit nanostrukturierter fester Phasen, 4) Wechselwirkungen von Materialeigenschaften (beispielsweise elektrische und magnetische), 5) Analyse von Mehrkomponentensystemen. Trotz dieser Probleme wurden materialanalytische Laborverfahren zur Charakterisierung der Elektrodenarchitektur verwendet, wenn auch mit unterschiedlichem Erfolg.

4.1. TEM zur Analyse der nanoskaligen Morphologie und der räumlichen Verteilung von Elementen, Kristallen und chemischen Zuständen

TEM (Transmissionselektronenmikroskopie) ist ein sehr wertvolles Werkzeug für die Analyse der Morphologie im Nanometermaßstab. TEM kann nicht nur Informationen über die Morphologie liefern, sie kann auch kombiniert mit ED (Elektronendiffraktion), EDS (energiedispersive Röntgenspektroskopie) und EELS (Elektronenenergieverlust-Spektroskopie) verwendet werden, um Informationen über die Kristallstruktur, die chemische Zusammensetzung und den

chemischen Zustand zu gewinnen. Die Kombination von Tomographie mit TEM ermöglicht die Visualisierung der 3D-Morphologie von Katalysator/Träger-Grenzflächen. Erst kürzlich wurde die IL-TEM entwickelt (Identical-Location-TEM), um Strukturveränderungen eines Elektrokatalysators vor und nach elektrochemischer ORR zu verfolgen.^[28] Dieses Verfahren kann morphologische Veränderungen erfassen, die Pt/C beim Katalysatorabbau infolge Agglomeration, Ablösung und Auflösung von Pt sowie Kohlenstoffkorrosion erfährt. Ferner wurden durch elektrochemische In-situ-TEM Veränderungen der Li-Ionenverteilung in LiFePO_4 -Strukturen beobachtet.^[72] Diese In-situ- und Operando-TEM-Analyseverfahren sind ein wichtiges Werkzeug zur Identifizierung morphologiebedingter Materialeigenschaften, um die Stabilität der Elektrodenarchitektur bei elektrochemischen Vorgängen zu untersuchen.

4.2. Röntgenbildgebung und Röntgentomographie zur morphologischen Analyse auf der Mesoskala

TEM wurde erfolgreich zur Charakterisierung von Katalysator, Träger und Katalysator/Träger-Grenzflächen im Nanometermaßstab verwendet, die inhärent kurze inelastische freie Weglänge macht aber die Untersuchung von Materialstrukturen auf größeren Maßstäben ($> 0.2 \mu\text{m}$) schwierig. Das Erhöhen von Spannung und Elektronenstrom, um eine größere Transmissionstiefe zu erreichen, kann zu Elektronenstrahlenschädigung des Materials führen, Artefakte in der chemischen Zusammensetzung erzeugen oder die Strukturen des analysierten Materials zerstören.^[73] Die Materialmorphologie kann dagegen auf größerem Maßstab gut mit Rastertransmissions-Röntgenmikroskopie (STXM) oder Ptychographie untersucht werden, die auch Informationen über chemische Zusammensetzungen und Zustände liefern. Diese Röntgenmikroskopie- und Röntgentomographieverfahren wurden eingesetzt, um von $1 \mu\text{m}$ großen LiFePO_4 -Partikeln während der Vorgänge des Beladens und Entladens Bilder aufzunehmen und entsprechende chemische Karten zu erstellen (Abbildung 7).^[74] Durch Beobachtung der Li-Ionendynamik liefern diese Bildgebungsverfahren Einzelheiten zur Beziehung zwischen Partikelmorphologie und Li-Ionentransporteigenschaften und Informationen über die Architektur des Elektrodennetzwerks.

4.3. Operando-Verfahren zur Untersuchung der Elektrode/Elektrolyt-Grenzfläche

Die Fähigkeit, chemische Veränderungen von Materialien mit verschiedenen Phasen in der Nähe von Elektroden-grenzflächen zu untersuchen, ist für das Verständnis der Destabilisierung von Grenzflächen durch elektrochemische Vorgänge und für die Entwicklung neuer architektonischer Konfigurationen und Konstruktionsverfahren zur statistischen Erzeugung zuverlässigerer Grenzflächenkontakte von Bedeutung. Die Analyse von Grenzflächen ist sehr schwierig, da die entsprechenden Methoden empfindlich genug sein müssen, um Komponenten in einem engen Bereich nachzu-

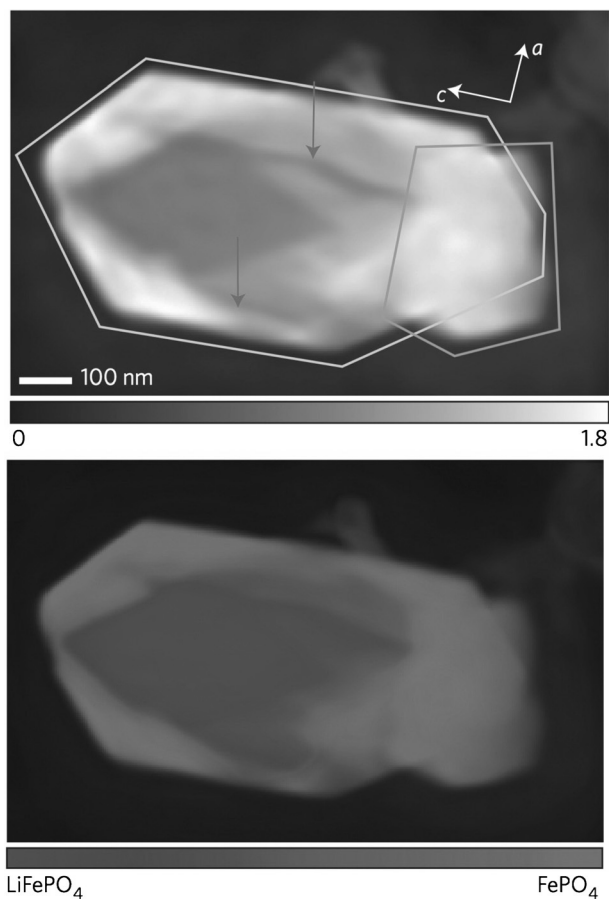


Abbildung 7. Oben: Röntgenaufnahme einer ptchographisch rekonstruierten mikroskopischen Aufnahme von partiell lithiiertem LiFePO_4 bei $h\nu = 710 \text{ eV}$. Die Skala von 0 bis 1.8 entspricht der Röntgenabsorption des Materials bei einer Photonenenergie von 710 eV . Die zwei grauen Pfeile markieren Risse im Partikel. Die kristallographischen a - und c -Achsen sind durch weiße Pfeile gekennzeichnet, die b -Achse ist parallel zur Röntgentransmission. Unten: Zusammensetzungskarte mit der räumlichen Verteilung von FePO_4 (dunkelgrau) und LiFePO_4 (hellgrau).^[74]

weisen, aber auch fähig sein müssen, in die Tiefe zu sondieren, um dickere Massivphasen zu identifizieren.

In letzter Zeit wurden In-situ-Absorptionsspektroskopie mit weichen Röntgenstrahlen ($h\nu \leq 1 \text{ keV}$)^[75] und Röntgenphotoelektronenspektroskopie ($h\nu \approx 4 \text{ keV}$) bei Umgebungsdruck (AP-XPS), jeweils mit Synchrotronstrahlung, zur Untersuchung elektrisch aufgeladener fest/flüssig-Grenzflächen entwickelt.^[76,77] In-situ- und Operando-Absorption weicher Röntgenstrahlen wurden zur Untersuchung von Elektrolyt-Flüssigkeitsspezies nahe der Elektrodenoberfläche verwendet. Ferner wird erwartet, dass die kürzlich entwickelte elektrochemische In-situ-AP-XPS den chemischen Zustand der Elektrode und des Elektrolyten an der Grenzfläche zwischen fester Elektrode und flüssigem Elektrolyt unter einem elektrochemischen Potential mit höherer Empfindlichkeit beobachten kann. Die Kombination dieser spektroskopischen Methoden mit Mikroskopie wird die Bestimmung der räumlichen Abhängigkeit des spektroskopischen Verhaltens ermöglichen, Informationen, die für die Charak-

terisierung des Grenzflächenverhaltens bei elektrochemischen Vorgängen entscheidend sind.

5. Schlussbemerkungen

Das volle Potenzial der Technologien zur elektrochemischen Energiespeicherung- und -umwandlung, wie z.B. Metall-Luft-Batterien, Wasserelektrolyse, Superkondensatoren und Brennstoffzellen, ist noch längst nicht ausgeschöpft. Die Bedeutung dieser Technologien beim Übergang zur Nutzung erneuerbarer Energie steht außer Frage. Dabei sind Design und Entwicklung optimierter Elektrodenarchitekturen (Abbildung 8) entscheidend für die Umsetzung dieser Technologien in den Großmaßstab. Die grundlegenden Ziele des Designs von Elektrodenarchitekturen sind eine homogene Aktivitätsverteilung, ein hoher Nutzungsgrad und hohe Stabilität. Eine wichtige Aufgabe des Elektrodendesigns ist, eine gleichmäßige Verteilung der Reaktionsrate über eine vollständig verbundene Grenzschicht zu erzielen, um über- und untergenutzte Stellen zu minimieren und eine bessere Stabilität und Leistung des Gesamtsystems zu erzielen. Zwei Grundtypen von Elektrodenarchitekturen (vernetzte fraktale Struktur und Struktur mit geordneten Feldern) bieten elegante Variationsmöglichkeiten. Die Architektur, in der geordnete nanoskalige elektroaktive (elektrokatalytische) Komponenten und eine meso- und makroskalige hierarchische fraktale Netzwerkstruktur kombiniert sind, liefert eine gleichmäßige Verteilung von Reaktionsraten und mechanischer Spannung in der Elektrodenstruktur, indem Austausch- und Leitungseigenschaften homogen gemacht werden. Die Herstellung eines Netzwerks von Grenzschichten, das voll-

ständig mit mehreren Phasen verbunden ist, durch Top-down-Verfahren bleibt aber schwierig. Fortgeschrittene Bottom-up-Selbstorganisationsverfahren, wie z.B. Elektroabscheidung und die Verwendung von MOFs, könnten einen Weg zur Herstellung eines vollständig verbundenen Netzwerks von Grenzschichten darstellen.

Methoden der zerstörungsfreien Röntgenstrukturanalyse ermöglichen die Abbildung der mehrskaligen 3D-Strukturen von Elektroden während elektrochemischer Vorgänge in Echtzeit. Wir nehmen an, dass Operando-Analysewerkzeuge zur Untersuchung elektrisch aufgeladener Grenzflächen Informationen liefern könnten, die die Herstellung von Elektrodenarchitekturen mit homogener Aktivität, vollständiger Nutzung aktiver Zentren und guter Stabilität ermöglichen.

Danksagung

Diese Arbeit wurde durch das New & Renewable Energy Core Technology Program des Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP), finanziert durch das Ministry of Trade, Industry & Energy, Republic of Korea (20153030031720) gefördert. J.L. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium (1141065).

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 4870–4880
Angew. Chem. **2016**, 128, 4952–4962

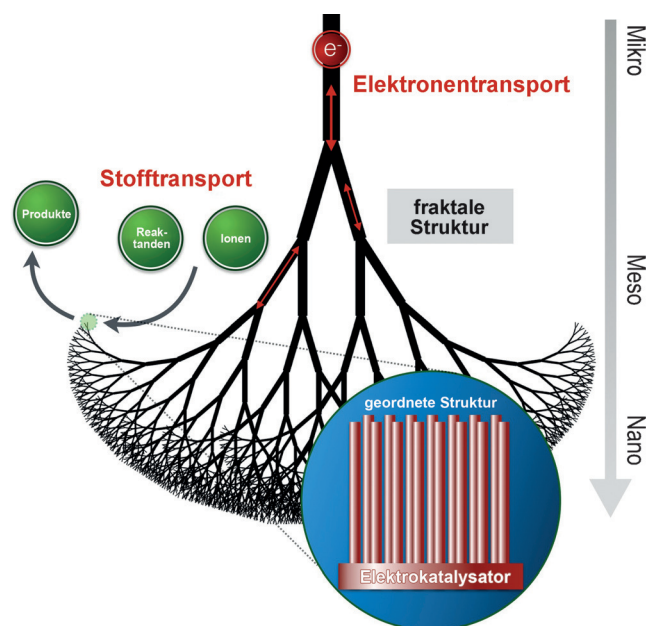


Abbildung 8. Schematische Darstellung der vorgeschlagenen idealen Elektrodenarchitektur als Kombination einer hierarchischen fraktalen Struktur für Stofftransport und Ionenleitung (Ionen, Elektronen) sowie einer geordneten Feldstruktur für elektroaktive (oder elektrokatalytische) Komponenten.

- [1] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **2001**.
- [2] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley, Hoboken, **2006**.
- [3] D. R. Rolison, *Science* **2003**, 299, 1698–1701.
- [4] H. R. Kunz, G. A. Gruver, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, 122, 1279–1287.
- [5] S.-Y. Huang, P. Ganesan, S. Park, B. N. Popov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13898–13899.
- [6] M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 2872–2877.
- [7] J. Koresch, A. Soffer, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1379–1385.
- [8] D. Ma, Z. Cao, A. Hu, *Nano-Micro Lett.* **2014**, 6, 347–358.
- [9] J. Lee, B. Jeong, J. D. Ocon, *Curr. Appl. Phys.* **2013**, 13, 309–321.
- [10] Y. Li, Z.-Y. Fu, B.-L. Su, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, 22, 4634–4667.
- [11] J. Baxter, Z. Bian, G. Chen, D. Danielson, M. S. Dresselhaus, A. G. Fedorov, T. S. Fisher, C. W. Jones, E. Maginn, U. Kortschagen, et al., *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 559–588.
- [12] D. R. Rolison, J. W. Long, J. C. Lytle, A. E. Fischer, C. P. Rhodes, T. M. McEvoy, M. E. Bour, A. M. Lubers, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 38, 226–252.
- [13] X. Cheng, B. Yi, M. Han, J. Zhang, Y. Qiao, J. Yu, *J. Power Sources* **1999**, 79, 75–81.
- [14] M. H. Eikerling, K. Malek, Q. Wang in *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers* (Hrsg.: J. Zhang), Springer, London, **2008**, S. 381–446.
- [15] A. Amann, W. Gans, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 268–276; *Angew. Chem.* **1989**, 101, 277–285.
- [16] G. B. West, J. H. Brown, B. J. Enquist, *Science* **1997**, 276, 122–126.
- [17] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2073–2094.
- [18] M. Eikerling, A. A. Kornyshev, E. Lust, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, E24–E33.

- [19] M. Uchida, Y.-C. Park, K. Kakinuma, H. Yano, D. A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 11236–11247.
- [20] D. E. Stephenson, B. C. Walker, C. B. Skelton, E. P. Gorzkowski, D. J. Rowenhorst, D. R. Wheeler, *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158*, A781–A789.
- [21] R. O'Hayre, F. B. Prinz, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A756–A762.
- [22] R. O'Hayre, D. M. Barnett, F. B. Prinz, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A439–A444.
- [23] M. K. Debe, *ECS Trans.* **2012**, *45*, 47–68.
- [24] S. Woo, I. Kim, J. K. Lee, S. Bong, J. Lee, H. Kim, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 3036–3041.
- [25] M. K. Debe, *Nature* **2012**, *486*, 43–51.
- [26] M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1002–1011.
- [27] J. Y. Cheon, T. Kim, Y. Choi, H. Y. Jeong, M. G. Kim, Y. J. Sa, J. Kim, Z. Lee, T.-H. Yang, K. Kwon, et al., *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2715.
- [28] J. C. Meier, C. Galeano, I. Katsounaros, A. A. Topalov, A. Kostka, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 832–843.
- [29] V. Goellner, C. Baldizzone, A. Schuppert, M. T. Sougrati, K. Mayrhofer, F. Jaouen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 18454–18462.
- [30] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31–35.
- [31] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 353–358.
- [32] *FY 2014 Merit Review and Peer Evaluation Report*, U.S. Department Of Energy, Washington, DC, **2014**.
- [33] A. Kongkanand, M. Dioguardi, C. Ji, E. L. Thompson, *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, F405–F411.
- [34] J. Lee, *Electro-Oxidation of Small Organic Molecules – Kinetic Instabilities and Spatiotemporal Pattern Formation*, TU Berlin, **2001**.
- [35] J. Lee, J. Christoph, P. Strasser, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 1485–1492.
- [36] J. Christoph, P. Strasser, M. Eiswirth, G. Ertl, *Science* **1999**, *284*, 291–293.
- [37] Y.-J. Li, J. Osilonovitch, N. Mazouz, F. Plenge, K. Krischer, G. Ertl, *Science* **2001**, *291*, 2395–2398.
- [38] A. Manthiram, A. V. Murugan, A. Sarkar, T. Muraliganth, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 621–638.
- [39] Y. Yue, H. Liang, *J. Power Sources* **2015**, *284*, 435–445.
- [40] Y. Nie, L. Li, Z. Wei, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2168–2201.
- [41] A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301735.
- [42] I.-Y. Jeon, C. Kim, G. Kim, J.-B. Baek, *Carbon* **2015**, *93*, 465–472.
- [43] L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 5423–5430.
- [44] M. Zhang, Y. Yan, K. Gong, L. Mao, Z. Guo, Y. Chen, *Langmuir* **2004**, *20*, 8781–8785.
- [45] K. L. Pickrahn, A. Garg, S. F. Bent, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1609–1616.
- [46] *Whisker Technology* (Hrsg.: A. P. Levitt), Wiley-Interscience, New York, **1970**.
- [47] Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, X. Zhang, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3564–3568.
- [48] R. S. Wagner, W. C. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *4*, 89–90.
- [49] X. Duan, C. M. Lieber, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 298–302.
- [50] X. Duan, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 188–189.
- [51] A. M. Morales, C. M. Lieber, *Science* **1998**, *279*, 208–211.
- [52] M. H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber, P. Yang, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 113–116.
- [53] L. Isaacs, D. N. Chin, N. Bowden, Y. Xia, G. M. Whitesides in *Perspectives in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Wiley, New York, **1999**, S. 1–46.
- [54] G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J.-O. Bovin, G. Karsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1951–1956.
- [55] B. A. Korgel, D. Fitzmaurice, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 661–665.
- [56] J. W. Long, D. R. Rolison, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 854–862.
- [57] S. M. George, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 111–131.
- [58] E. J. Taylor, E. B. Anderson, N. R. K. Vilambi, *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, L45–L46.
- [59] H. Jeon, J. Joo, Y. Kwon, S. Uhm, J. Lee, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 5929–5933.
- [60] Z.-L. Xiao, C. Y. Han, W.-K. Kwok, H.-H. Wang, U. Welp, J. Wang, G. W. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2316–2317.
- [61] S. Uhm, H. J. Lee, Y. Kwon, J. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10163–10166; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10317–10320.
- [62] J. C. Lytle, J. M. Wallace, M. B. Sassin, A. J. Barrow, J. W. Long, J. L. Dysart, C. H. Renninger, M. P. Saunders, N. L. Brandell, D. R. Rolison, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1913–1925.
- [63] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- [64] Milestone 22: Nature Milestones in Crystallography, siehe <http://www.nature.com/milestones/milecrystal/full/milecrystal22.html>, **2014**.
- [65] A. Morozan, F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9269–9290.
- [66] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3259–3263; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3323–3327.
- [67] S. Zhao, H. Yin, L. Du, L. He, K. Zhao, L. Chang, G. Yin, H. Zhao, S. Liu, Z. Tang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 12660–12668.
- [68] M. Jahan, Q. Bao, K. P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6707–6713.
- [69] Y. Sun, Q. Wu, G. Shi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1113.
- [70] H. Jiang, P. S. Lee, C. Li, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 41–53.
- [71] S. Woo, J. Lee, S.-K. Park, H. Kim, T. D. Chung, Y. Piao, *J. Power Sources* **2013**, *222*, 261–266.
- [72] M. E. Holtz, Y. Yu, D. Gunceler, J. Gao, R. Sundararaman, K. A. Schwarz, T. A. Arias, H. D. Abruña, D. A. Muller, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1453–1459.
- [73] R. F. Egerton, P. Li, M. Malac, *Micron* **2004**, *35*, 399–409.
- [74] D. A. Shapiro, Y.-S. Yu, T. Tyliczszak, J. Cabana, R. Celestre, W. Chao, K. Kaznatcheev, A. L. D. Kilcoyne, F. Maia, S. Marchesini, et al., *Nat. Photon.* **2014**, *8*, 765–769.
- [75] J.-J. Velasco-Velez, C. H. Wu, T. A. Pascal, L. F. Wan, J. Guo, D. Prendergast, M. Salmeron, *Science* **2014**, *346*, 831–834.
- [76] S. Axnanda, E. J. Crumlin, B. Mao, S. Rani, R. Chang, P. G. Karlsson, M. O. M. Edwards, M. Lundqvist, R. Moberg, P. Ross, et al., *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9788.
- [77] R. Arrigo, M. Hävecker, M. E. Schuster, C. Ranjan, E. Stotz, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11660–11664; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11874–11879.

Eingegangen am 19. August 2015,
veränderte Fassung am 21. September 2015
Online veröffentlicht am 3. März 2016
Übersetzt von Dr. Thomas Steiner, Neu-Ulm