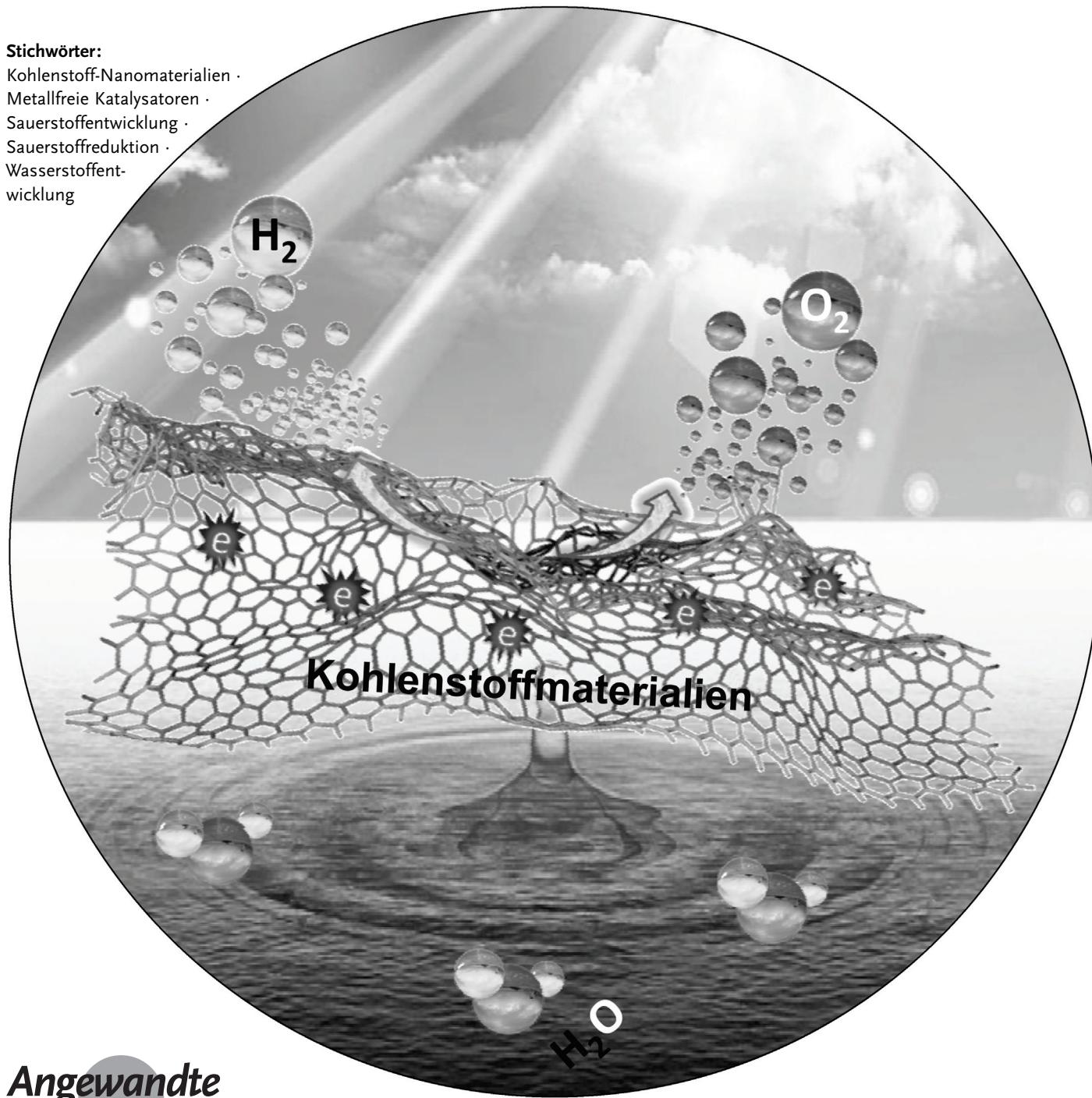


Kohlenstoffbasierte Metallfreie Katalysatoren für die Elektrokatalyse jenseits der ORR

Chuangang Hu und Liming Dai*

Stichwörter:

Kohlenstoff-Nanomaterialien ·
Metallfreie Katalysatoren ·
Sauerstoffentwicklung ·
Sauerstoffreduktion ·
Wasserstoffent-
wicklung



Angewandte
Chemie

Abgesehen von ihrem Einsatz bei der Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) in Brennstoffzellen sind metallfreie Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis auch als Ersatz für Edelmetall- oder Metalloxid-Katalysatoren bei der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) in Metall-Luft-Batterien sowie der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) der Wasserspaltung von Interesse. Dieser Aufsatz beschäftigt sich mit neuen Entwicklungen bei metallfreien Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für die OER und die HER und benennt Probleme und Perspektiven auf dem relativ jungen Forschungsgebiet der metallfreien Elektrokatalyse.

1. Einleitung

Umweltfreundliche und regenerative Energietechniken wie Brennstoffzellen, Batterien und die Wasserspaltung können einen wichtigen Beitrag zur Lösung von Energie- und Umweltproblemen leisten. Drei scheinbar einfache Reaktionen, die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR), die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) und die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER), stellen die Wissenschaft vor erhebliche Herausforderungen im Hinblick auf die Entwicklung effizienter Katalysatoren für saubere und regenerative Energietechniken. Die HER zur Erzeugung von Wasserstoffbrennstoff durch elektrochemische Wasserspaltung, die ORR bei der Energieumwandlung mit Brennstoffzellen sowie die OER in Metall-Luft-Batterien als Energiespeichersystemen verlangen im allgemeinen Edelmetall-Katalysatoren (z.B. Pt, Ir, Pd).^[1] Die hohen Kosten und die begrenzte Verfügbarkeit von Edelmetall-Katalysatoren stehen der großmaßstäblichen Anwendungen der genannten Energietechniken entgegen, weshalb man nach Nichtedelmetall-Katalysatoren für ihren vollständigen oder teilweisen Ersatz sucht. Selbst bei Reduzierung der für die katalytische Wirkung erforderlichen Edelmetallmenge durch den Einsatz von Nichtedelmetallen sind die Katalysatoren für eine saubere und regenerative Energieerzeugung im großen Maßstab immer noch zu teuer bzw. die erreichbare Energieumwandlungseffizienz ist im Vergleich zu reinen Edelmetall-Katalysatoren zu gering.

Auf dem Gebiet der ORR erforscht man neben dem vollständigen oder teilweisen Ersatz durch Nichtedelmetallspezies auch noch die neuen metallfreien Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis, die eine drastische Kostenreduzierung sowie einen besseren Wirkungsgrad der Brennstoffzellen versprechen.^[2] Der in Lit. [2] gezeigte rationale Designansatz war der Ausgangspunkt für eine Vielzahl von Studien, die auf die Erforschung und Entwicklung metallfreier Katalysatoren für saubere und regenerative Energietechniken ausgerichtet waren. Jüngere Arbeiten über metallfreie Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis beschäftigten sich nicht ausschließlich mit der ORR, sondern auch mit vielen anderen Reaktionen wie der OER, der HER, der Reduktion von Kohlendioxid für die Brennstofferzeugung und der Reduktion von Triiodid zu Iodid in Farbstoffsolarzellen für die Energieumwandlung.^[3] Die metallfreie Katalyse mit Kohlenstoff-Nanomaterialien ist ein außerordentlich aktives Forschungsgebiet mit einer sehr

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	11911
2. Metallfreie Katalysatoren für die ORR	11911
3. Metallfreie Katalysatoren für die Elektrokatalyse abseits der ORR	11911
4. Metallfreie OER-Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für Metall-Luft-Batterien	11925
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	11927

umfangreichen Literatur. Es ist daher angebracht, sich einen aktuellen Überblick über diesen stark wachsenden und bedeutenden Bereich zu verschaffen. In diesem Aufsatz werden Neuentwicklungen, kritische Probleme, Herausforderungen und Perspektiven behandelt, die für metallfreie Katalysatoren für die OER, die HER und andere für saubere und regenerative Energietechniken relevante Reaktionen von Belang sind.

2. Metallfreie Katalysatoren für die ORR

Die ORR spielt für Energieumwandlungen, z.B. in Brennstoffzellen, in Metall-Luft-Batterien sowie bei der Korrosion und in der Biologie eine wichtige Rolle.^[4] Im Zuge bedeutender Fortschritte bei Kohlenstoff-Nanomaterialien sind viele metallfreie Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis entwickelt worden, deren ORR-elektrokatalytische Aktivität wenigstens jener des Pt-Katalysators entsprach und die gleichzeitig eine überlegene Stabilität und Brennstofftoleranz zeigten.^[2,5] Wir verzichten hier auf eine eingehende Diskussion der Erforschung und Entwicklung metallfreier Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für die ORR, da dieses Thema an anderer Stelle bereits umfassend dargestellt worden ist.^[6]

3. Metallfreie Katalysatoren für die Elektrokatalyse abseits der ORR

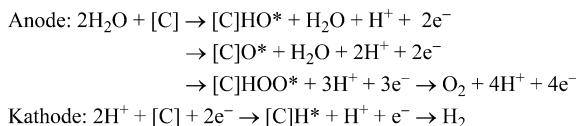
3.1. Wasserspaltungsreaktion

Die elektrokatalytische Wasserspaltung ist eine attraktive Reaktion für die Erzeugung von H₂ und O₂, weil sie keine

[*] Dr. C. Hu, Prof. L. Dai

Center of Advanced Science and Engineering for Carbon (Case4carbon), Department of Macromolecular Science and Engineering, Case Western Reserve University
10900 Euclid Avenue, Cleveland, OH 44106 (USA)

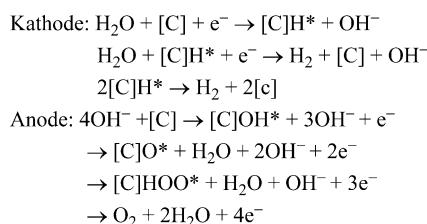
fossilen Brennstoffe beinhaltet und keine Treibhausgase entstehen.^[7] Die Wasserelektrolysereaktion $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2$ besteht aus den Halbreaktionen der Wasseroxidation und Protonenreduktion, die in einem sauren Medium nach diesem Mechanismus ablaufen:



Dabei stellen [C] die Katalysatoroberflächen und * das aktive Zentrum der Reaktion auf [C] dar.

Bei der Wasserspaltung entstehen, wie oben gezeigt, das Wasserstoffgas an der Kathode und das Sauerstoffgas an der Anode. Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung ist erheblich größer als die der Sauerstoffentwicklung, da sie, weil der Wasserstoff weniger stark mit [C] wechselwirkt als der Sauerstoff, über eine direkte Assoziation ablaufen kann.^[8] DFT-Rechnungen zeigen, dass die Bildung von O_2 durch direkte Rekombination von Sauerstoffatomen wegen der damit verbundenen hohen Aktivierungsenergie unmöglich ist.^[9] Durch ihr hohes Überpotential wird die OER deshalb als das kritische Nadelöhr^[10] für die großmaßstäbliche Wasserstoffherstellung mittels Wasserspaltung angesehen.

In einem alkalischen Elektrolyten läuft die Elektrolyse von Wasser nach dem folgenden Reaktionmechanismus ab:^[11]



Interessanterweise entstehen in sauren und alkalischen Medien die gleichen Intermediate. Aus DFT-Rechnungen wurde die freie Energie sämtlicher Intermediate der elektrochemischen Sauerstoffentwicklung vorausgesagt. Als ge-

schwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Addition der OH-Gruppe an das adsorbierte O^* unter Bildung von adsorbiertem HOO^* identifiziert. Bei kleineren Potentialen kann Wasser dissoziieren, sodass adsorbierte O-Atome vorliegen. Erst nachdem die Katalysatoroberfläche bei hohen Potentialen hinreichend oxidiert worden ist, läuft die Wasserdissoziation bei niedrigeren Potentialen ab als die Bildung von adsorbiertem O^* , und die OER kann beginnen. Die Sauerstoff-Adsorptionsenergie einer bestimmten Oberfläche ist deshalb ein gutes Maß für ihre Eignung als Katalysator der Sauerstoffentwicklung. Insbesondere wird ein Material benötigt, das für eine relative Destabilisierung des adsorbierten Sauerstoffs gegenüber dem adsorbierten HOO^* sorgt.

3.2. Neue Entwicklungen bei Katalysatoren auf Metallbasis für die Wasserspaltung

Edelmetalle und deren Oxide, also z. B. Pt, Pd, RuO_2 und IrO_2 , werden als die besten Katalysatoren für die HER und die OER der Wasserspaltung angesehen. Ihrer Verwendung für die großmaßstäbliche Wasserstofferzeugung stehen jedoch eine mangelnde Verfügbarkeit, hohe Kosten und ihre schlechte Langzeitstabilität entgegen. Deshalb sucht man nach kostengünstigen Alternativen mit hoher elektrokatalytischer Leistung.^[1]

Während der letzten Jahrzehnte hat man zahlreiche HER-Katalysatoren auf der Basis von Nichtedelmetallen für den teilweisen oder vollständigen Ersatz der Edelmetalle untersucht. Insbesondere bieten sich 3d-Übergangsmetalle (z. B. Fe, Co und Ni), Übergangsmetallsulfide, -selenide, -nitride, -carbide, -phosphide, -boride sowie Legierungen und Komplexe von Übergangsmetallen als vielversprechende HER-Katalysatoren an.^[12–30] Neuere Untersuchungen potentieller HER-Katalysatoren betreffen Koordinationsverbindungen wie Imitate von Hydrogenasen auf der Basis von Ni-Bisdiphosphin,^[31] Cu^{II} -Ethylen diamin (Cu-EA), Metall-organische Gerüste (MOFs) auf der Basis von Polyoxometallaten (POM),^[32] $[\text{TBA}]_3[\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{36}(\text{OH})_4\text{Zn}_4][\text{BTB}]_{4/3\cdot x}$ Gast (NENU-500, BTB = Benzoltribenzoat, TBA^+ = Tetrabutylammoniumion) und $[\text{TBA}]_3[\epsilon\text{-PMo}^{\text{V}}_8\text{Mo}^{\text{VI}}_4\text{O}_{37}(\text{OH})_3\text{Zn}_4][\text{BPT}]$ (NENU-501, BPT = [1,1'-Biphenyl]-3,4',5-tricarboxylat).^[33] Als mögliche OER-Katalysatoren wurden kostengünstige Übergangsmetalle und deren Verbindungen,



Liming Dai ist Kent Hale Smith Professor an der Case Western Reserve University am Department of Macromolecular Sciences and Engineering und Direktor des Centre of Advanced Science and Engineering for Carbon. Er studierte an der Zhejiang University (BSc 1983) und promovierte 1991 an der Australian National University. Nach einem Postdoktorat am Cavendish Laboratory in Cambridge forschte er 10 Jahre lang für die Commonwealth Scientific und Industrial Research Organization in Australien. Vor seinem Eintritt in die CWRU war er Associate Professor an der University of Akron und Wright Brothers Institute Endowed Chair Professor of Nanomaterials an der University of Dayton.



Chuangang Hu erhielt seinen BS-Abschluss 2011 von der Henan Normal University und promovierte 2015 am Beijing Institute of Technology. Er absolviert zurzeit ein Postdoktorat in der Forschungsgruppe von Professor Liming Dai an der Case Western Reserve University. Seine Forschungsinteressen gelten Materialien auf Kohlenstoffbasis für die Energiewandlung und -speicherung.

z.B. Übergangsmetallocide, Multimetallocide, Hybride auf der Basis von Metallociden, substituierte Cobaltite ($M_xCo_{3-x}O_4$), Hydro(oxy)oxide, Phosphate, Diselenide, Metallocid-Diselenid-Hybride und Chalkogenide recht intensiv untersucht.^[34–49] Weiterhin hat man geordnete Ni_3P_4 -Nanoarchitekturen mit einer schichtartigen Morphologie auf einer Ni-Folie synthetisiert, welche als bifunktionelle Katalysatoren sowohl für die HER als auch die OER aktiv sind.^[50] Allerdings unterliegen alle Übergangsmetall-Katalysatoren einer allmählichen Oxidation, zeigen unerwünschte Änderungen ihrer Morphologie bzw. kristallinen Struktur sowie unkontrollierte Agglomeration/Auflösung im Kontakt mit Luft oder belüfteten Elektrolyten.^[51] Zum Beispiel lässt die HER-Aktivität von MoS_2 in alkalischen Elektrolyten oft bereits nach wenigen Zyklen nach.^[52] Die meisten Nichtedelmetall-Katalysatoren haben wegen ihrer geringen elektronischen Leitfähigkeit nur eine schwache elektrokatalytische Leistung. Zur Behebung dieses Problems und um die Aktivitäten solcher Katalysatoren zu erhöhen, wurden leitfähige Trägermaterialien wie Graphen, reduziertes Graphenoxid (rGO) und Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) untersucht.^[53] Entsprechende Materialien sind Ni/rGO, Ni/Fe-Hydroxid-Nanoplättchen auf CNTs, FeNi-Hydroxid/rGO, NiO/rGO, Co_3O_4 /rGO, Co-CoO/N-rGO und Ni-NiO/N-rGO-Komposite, M_3C -Metallcarbid/Graphen-Nanobänder (M: Fe, Co, Ni), Fe@C, MoS_2 -Graphen/Kohlenstoff-Nanofaser, mit MoS_2 /N dotiertes Graphen, WS_2 /CNTs und mit Co@N-dotierter Kohlenstoff.^[54]

Durch die höhere Grenzflächenleitfähigkeit zwischen Träger und Katalysatorpartikeln lässt sich mit leitfähigen Trägern die katalytische Leistung zwar bis zu einem gewissen Grad verbessern, doch der erforderliche Elektronentransfer für die Wasserspaltung auf der katalytisch aktiven Oberfläche bleibt hiervon unberührt. Es wäre ideal, wenn Kohlenstoff-Nanomaterialien mit einer hohen Leitfähigkeit, zahlreichen aktiven Plätzen und robuster Stabilität selbst als Katalysatoren für die Wasserspaltung fungierten. Tatsächlich existieren mittlerweile nanostrukturierte Kohlenstoffmaterialien als kostengünstige metallfreie Katalysatoren mit guter Leistung für die HER und die OER.

3.3. Neue Entwicklungen bei metallfreien Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für die Wasserspaltung

Neben elektrochemischen Übergangsmetall-Katalysatoren wurden auch neuartige Katalysatoren auf der Basis von Kohlenstoff-Nanomaterialien untersucht, um die Kosten der Wasserspaltung, bei hohem Wirkungsgrad und hoher Stabilität, drastisch zu senken. Metallfreie Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis haben gegenüber Metall-Katalysatoren viele Vorteile, z.B. hohe Elektronenleitfähigkeiten, einstellbare Molekülstrukturen, eine gute Verfügbarkeit und große Widerstandsfähigkeit in sauren/alkalischen Umgebungen.^[55] Da keine Metallionen freigesetzt werden, sind sie auch umweltverträglicher. Durch die neue Verfügbarkeit von Kohlenstoff-Nanomaterialien wie CNTs, Graphenblättern, Graphitnanoplättchen, Kohlenstoffnitrid und dreidimensionalen (3D) Kohlenstoffarchitekturen bieten sich viele Möglichkei-

ten für die Entwicklung neuartiger metallfreier Katalysatoren mit hervorragender katalytischer Leistung.^[56] In den folgenden Abschnitten werden neue Entwicklungen bei metallfreien Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für die OER und die HER vorgestellt.

3.3.1. Neue Entwicklungen bei Kohlenstoff-Nanomaterialien mit Heteroatom-Dotierung für die OER und HER

Das Dotieren von Kohlenstoff-Nanomaterialien mit Heteroatomen wie N, B, O, P, S, Cl, Se, Br und I ist eine Möglichkeit der gezielten Veränderung elektronischer Strukturen und (elektro-)chemischer Eigenschaften.^[6,57] Da sich Hetero- und Kohlenstoffatome hinsichtlich ihrer Größe und Elektronegativität unterscheiden, kann das Einführen von Heteroatomen die Ladungsverteilung und die elektronischen Eigenschaften im Kohlenstoffgerüst ändern sowie dessen Wechselwirkung mit den Wasserstoff- oder Sauerstoffintermediaten und somit letztlich die elektrokatalytischen Aktivitäten für die OER und die HER beeinflussen.^[6,58] Abgesehen von den induzierten Defekten könnte die chemische Aktivität der Kohlenstoff-Nanomaterialien und somit die elektrokatalytische Aktivität auf diese Weise noch verstärkt werden.^[6,58] Mit Heteroatomen dotierte Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis sind insbesondere für die Wasserspaltung interessant.

3.3.1.1. Mit Stickstoff dotierte Kohlenstoff-Nanomaterialien

Stickstoff und Kohlenstoff haben in etwa den gleichen Atomradius, sie unterscheiden sich aber in ihren Elektronenkonfigurationen. Werden Kohlenstoff-Nanomaterialien mit Stickstoffatomen dotiert, so ändert sich zwar ihre elektronische Struktur, das Kohlenstoffgitter jedoch wird nur wenig gestört. Die aus dem Dotieren von Kohlenstoff-Nanomaterialien mit N resultierenden Modifikationen der elektronischen Struktur sind für viele Anwendungen einschließlich der Elektrokatalyse attraktiv.^[6,59]

Das Dotieren von Graphen mit N kann eine asymmetrische Ladungsverteilung bei benachbarten Kohlenstoffatomen sowie größere Polarisationen hervorrufen, was stärkere Affinitäten für H-Atome zur Folge hat.^[60] Spin-unbeschränkte DFT-Rechnungen zeigten, dass die Wechselwirkungen zwischen H^* und dem N-dotierten Graphen stärker sind als die zwischen H^* und Graphen. Eine Dotierung mit N kann außerdem die Energieniveaus der Valenzorbitale in der Graphenmatrix so verändern, dass der Elektronentransfer vom Graphen zu den katalytisch aktiven Zentren möglich ist und adsorbierter H^* -Spezies somit rasch zu molekularem Wasserstoff reduziert werden können.^[3b] In Kombination mit der Erzeugung einer Meso-/Makrostruktur kann eine N-Dotierung daher die katalytischen HER-Aktivitäten verbessern.

Die Dotierung mit N wirkt sich auch positiv auf die OER (die andere Halbreaktion der Wasserelektrolyse) aus. Durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) synthetisierten Yadav et al. zum Beispiel Kohlenstoff-Stickstoff-Nanoröhren (CNNTs) (Abbildung 1 a und b).^[61] Diese CNNTs erwiesen sich als kostengünstige und effiziente bifunktionelle Katalysatoren für die ORR und die OER mit hoher Aktivität und

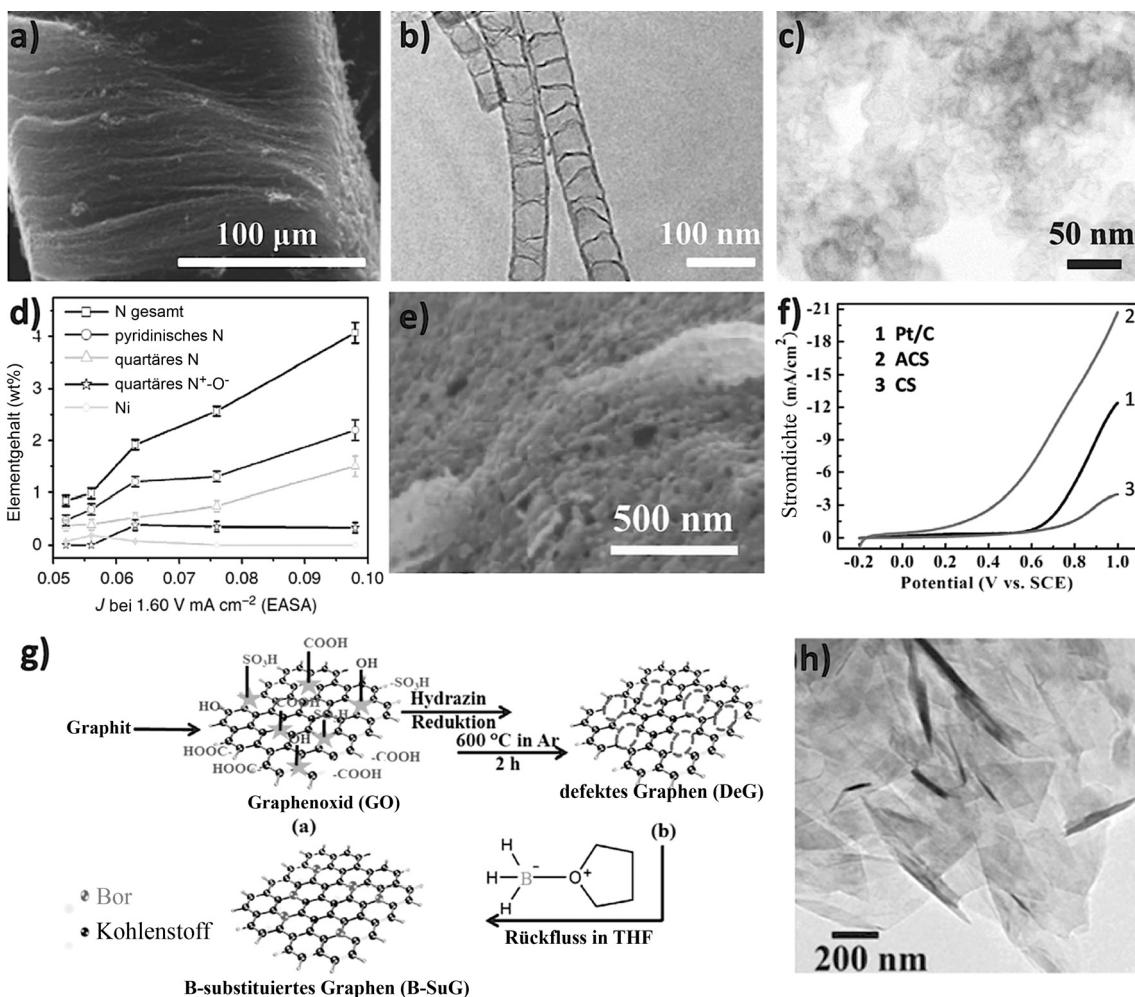


Abbildung 1. a,b) SEM- und TEM-Aufnahmen von CNNTs. (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [61]. Copyright 2015 American Chemical Society). c) TEM-Aufnahme von N/C-Materialien. d) Beziehung zwischen diversen Elementgehalten und der OER-Aktivität auf dem N/C-Elektrokatalysator (notwendige Potentiale für das Erreichen von 10 mA cm^{-2}) (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [62]. Copyright 2013 Nature Publishing Group). e) SEM-Aufnahme eines aktivierten Kohlenstoffblatts auf Chitinbasis (ACS). f) OER-Strom für Pt/C- und ACS-Elektroden sowie für eine Kohlenstoffblatt-Elektrode auf Chitinbasis (CS) in einer KOH-Lösung (0.1 mol L^{-1}); die Scanrate war 10 mV s^{-1} (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [65]. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry). g) Schema der Einzelschritte bei der Synthese von B-substituiertem Graphen (B-SuG). h) TEM-Aufnahme von B-Su (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [69]. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry).

exzellenter Beständigkeit.^[61] Das Potential bei 10 mA cm^{-2} , ein gängiger Parameter zur Charakterisierung der OER-Aktivität, ist für diese CNNTs bei pH 13 kleiner (1.68 V) als für Pt/C-Katalysatoren (1.78 V). Der OER-Strom der CNNTs liegt über dem entsprechenden Wert des kommerziellen Pt/C-Katalysators und entspricht dem des IrO₂/C-Katalysators. Das Dotieren mit N verbessert die elektrokatalytische Aktivität metallfreier Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis somit signifikant, obwohl die Tafel-Steigung der CNNTs noch immer groß ist (383 mV dec^{-1}). Die stark unterschiedlichen Tafel-Steigungen von undotierten CNTs (658 mV dec^{-1}) und CNNTs mit diversen Stickstoffgehalten zeigen, dass die Dottiermenge die katalytische Leistung beeinflusst. Der genaue Ursprung der katalytischen Aktivitäten ist noch nicht vollkommen geklärt, doch deuten neue Studien darauf hin, dass das Einführen des N in die CNTs aktive Zentren induziert, die den Bruch von O-H-Bindungen in Wassermolekülen sowie die Bildung von O-O-Bindungen in Sauerstoffmole-

külen ermöglichen. Aus einem N-reichen Polymer (Melamin/Formaldehyd-Polymer) synthetisierten Zhao et al. mit N dotierte Graphit-Nanomaterialien (N/C, Abbildung 1c), deren OER-Aktivität über der klassischer Elektrokatalysatoren (z.B. IrO₂-Nanopartikel) in alkalischen Medien lag.^[62] Bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} und in Abwesenheit von Übergangsmetallen waren die OER-Überpotentiale der optimierten N/C-Materialien nicht höher als 1.61 V. Als Grund für die hohe OER-Aktivität der N/C-Materialien werden aktive Pyridin-N-Zentren und/oder aktive quartäre N-Zentren angesehen (siehe Abbildung 1d). Durch die Pyrolyse von Graphenoxid mit Polyanilin stellten Lin et al. N-dotiertes Graphen (NG) her,^[63] das 2.4 Atom-% N und einen hohen Anteil an quartärem N (1.2 Atom-%) enthält. Hinsichtlich seiner katalytischen Aktivität für die OER ist es undotiertem Graphen, dem kommerziellen Pt/C-Katalysator sowie einer Elektrode aus glasartigem Kohlenstoff überlegen. Ein weiterer Katalysator mit hervorragender OER-Aktivität, dessen

Material mit N dotiertes Graphen ist, wurde im Hydrothermalverfahren mit Ammoniak als Stickstoff-Vorstufe hergestellt.^[64] Hochaktive Elektrokatalysatoren für die OER wurden auch durch die Direktumwandlung von natürlichem Chitin (die häufigste natürliche Stickstoffverbindung) in kostengünstige N-dotierte Kohlenstoffblätter durch Wärmebehandlung und anschließende chemische Aktivierung mit ZnCl_2 erzeugt.^[65] In alkalischen Medien zeigten die aktivierten Kohlenstoffblätter auf Chitinbasis (ACS, Abbildung 1e) eine hohe katalytische Aktivität für die OER bei einem kleinen Überpotential von 1.64 V (Abbildung 1 f).

3.3.1.2. Mit Bor dotierte Kohlenstoff-Nanomaterialien

Analog zum Dotieren von Kohlenstoff-Nanomaterialien mit N kann das Dotieren von CNTs mit B den Graphitisierungsgrad erhöhen^[66] und den spezifischen Widerstand bei Raumtemperatur verringern (7.4×10^{-7} – 7.7×10^{-6} Ohm m gegenüber 5.3×10^{-6} – 1.9×10^{-5} Ohm m für CNTs).^[67] Das Dotieren mit B kann außerdem bewirken, dass das Fermi-Niveau der CNTs ins Valenzband verschoben wird^[68] und sich die katalytischen Aktivität für die Wasserspaltung erhöht. In diesem Zusammenhang berichteten Sathe et al. über eine einfache nasschemische Synthesemethode für elektrokatalytisch aktives B-substituiertes Graphen (B-SuG) durch die gesteuerte Substitution von C-Atomen in Graphen mit Defekten (DeG) gegen B-Atome, die aus handelsüblichem Boran-Tetrahydrofuran ($\text{BH}_3\text{-THF}$) stammten (Abbildung 1g und h).^[69] Dieses B-SuG ist ein effizienter metallfreier Elektrokatalysator mit einer gegenüber der undotierten Spezies deutlich schnelleren HER-Kinetik. Zurückgeführt wurde die erhebliche Steigerung der katalytischen Aktivität für die HER hauptsächlich auf die aus dem Dotieren resultierenden Oberflächen-Defektstellen sowie auf die große Zahl aktiver (elektronenreicher) Reduktionszentren auf der Oberfläche, die die Barrieren für die Umwandlung von H^+ -Ionen in H_2 herabsetzen. Durch thermische Behandlung von MWCNTs mit Borsäure wurden in einer anderen Studie mit B dotierte mehrwandige CNTs (B-MWCNTs) erzeugt. Die OER-Aktivität des synthetisierten Materials in alkalischen Medien (0.1M KOH) erhöhte sich mit zunehmendem Borgehalt.^[70]

3.3.1.3. Mit Sauerstoff dotierte Kohlenstoff-Nanomaterialien

Eine Dotierung von CNTs mit O lässt sich durch das Einführen von Carboxylgruppen in die Nanoröhrenstruktur (Oberfläche) erreichen. Im Ergebnis sind die Nanoröhren hochaktiv für die HER und in sauren Medien beständig.^[71] Ein Elektrokatalysator aus O-dotierten CNTs zeigte ein Onset-Überpotential von 100 mV, und es war ein Überpotential von 220 mV nötig, um 10 mA cm^{-2} zu erreichen. Die gleichen Autoren stellten auch eine neue metallfreie Elektrode für die Sauerstoffentwicklung her, indem sie ein flexibles und mechanisch widerstandsfähiges Aktivkohletuch einer achtstündigen sauren Oxidationsbehandlung aussetzten.^[72] Diese hochleitfähige Elektrode zeigte eine gute katalytische Aktivität und Stabilität, ein Onset-Überpotential von 328 mV, eine Tafel-Steigung von 82 mV dec^{-1} , einen Faraday-

Wirkungsgrad von 100 % sowie ein Überpotential von 477 mV bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} . Diese Ergebnisse öffnen neue Wege für die Erforschung O-dotierter Kohlenstoffstrukturen als potentielle Elektrokatalysatoren für die Wasserspaltung.

3.3.1.4. Mit Heteroatomen kodotierte Kohlenstoff-Nanomaterialien

Die Leistung der mit N, B oder O dotierten Kohlenstoff-Nanomaterialien als aktive Katalysatoren für die Wasserspaltung ist steigerbar, indem man eine zweite Atomart (z.B. S oder P) hinzudotiert. Die Auswahl an Heteroatomen ist groß, und elektronische Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Atomarten führen oft zu synergistischen Effekten.^[73] Mit Stickstoff/Schwefel und Stickstoff/Phosphor kodotiertes Graphen und weitere Materialien auf der Basis von graphitischem Kohlenstoff zeigten zuletzt verbesserte katalytische Aktivitäten für die OER und die HER.

Mit Pyridin und Thiophen als den Stickstoff- bzw. Schwefel-Vorläufern synthetisierten Chen et al. mittels CVD nanoporöses, mit N sowie S kodotiertes Graphen (Abbildung 2a–c).^[74] Das bei 800°C hergestellte optimale S-und-N-kodotierte nanoporöse Graphen (NG-800) für die HER besaß, bei hoher Kristallinität, hohe Dotierstoffkonzentrationen sowie geometrische Defekte in seiner röhrenförmige Struktur (Abbildung 2d und e). Die elektronenmikroskopische Aufnahme (Einschub in Abbildung 2e) zeigt Strukturdefekte im Graphengitter auf N- und S-Plätzen. Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) ergab, dass die N- und S-Atome im nanoporösen Graphen homogen verteilt sind (Abbildung 2 f).

Für die HER hat das optimale NG-800 ein Onset-Überpotential von 130 mV, eine Tafel-Steigung in saurem Elektrolyt von 80.5 mV dec^{-1} , und das für 10 mA cm^{-2} notwendige Überpotential betrug 280 mV (Abbildung 2g). Dieser Wert entspricht etwa dem von MoS_2 -Nanoblättern, die den besten bekannten Pt-freien HER-Katalysator darstellen. DFT-Rechnungen ergaben, dass die Kohlenstoffdefekte im Graphengitter nicht von sich aus für die HER katalytisch aktiv sind, während die Kopplung der Dotierstoffe S und N mit den geometrischen Defekten des Graphengitters einen synergistischen Effekt erzeugt, der die freie Enthalpie der H^* -Absorption verändert und zu einer hervorragenden HER-Katalyse führt (Abbildung 2h). Durch thermische Zersetzung von Wurzelknöllchen der Erdnusspflanze, einem in großen Mengen vorhandenen Bioabfall, wurden mit N und S eigenständigte Kohlenstoff-Nanoblätter erzeugt, die sich als effiziente metallfreie Katalysatoren für die HER erwiesen.^[75] Die mit N und S eigendotierten Kohlenstoff-Nanoblätter zeigten eine effektive elektrokatalytische Aktivität für die HER in 0.5M H_2SO_4 mit einem Überpotential von nur 0.027 V und einer Tafel-Steigung von 67.8 mV dec^{-1} bei guter katalytischer Stabilität. DFT-Rechnungen bestätigten, dass sich die elektronische Struktur der Kohlenstoff-Katalysatoren sowohl infolge der S- als auch der N-Dotierung wesentlich verändert. Man fand, dass das Dotieren mit S die elektrische Dichte benachbarter S-Atome und C-Atome erhöhte, während das Dotieren mit N nur jene der C-Atomen erhöhte (Abbil-

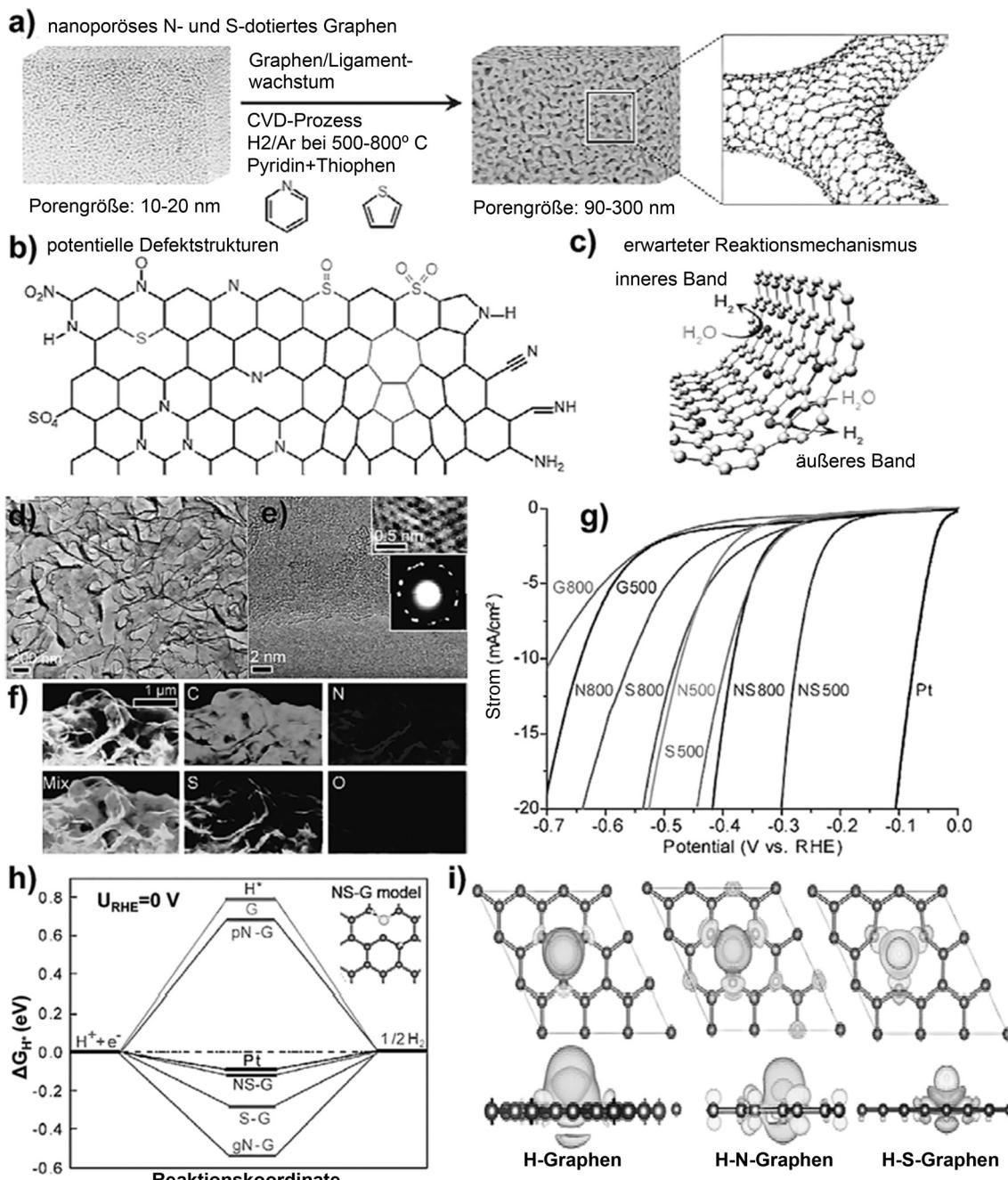


Abbildung 2. a–c) Herstellung von NS-G. a) Erzeugung von nanoporösem, mit N und S dotiertem Graphen durch CVD. b) Mögliche Defektstrukturen in nanoporösem, mit N und S dotiertem Graphen. c) Erwarteter Reaktionsmechanismus auf dem nanoporösen Graphen. d,e) TEM-Aufnahme von NS-800 bei verschiedenen Vergrößerungen mit den entsprechenden Elektronenbeugungsmustern ausgewählter Bereiche (unterer rechter Einschub). Der obere rechte Einschub zeigt eine Defektstruktur, die zu einem Pyridin-N oder einem S-Platz gehören könnte. f) EELS-Mapping für C, N, S und O in NS-800. g) Kurven der Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) für Proben bei verschiedenen CVD-Temperaturen im Vergleich mit dem undotierten nanoporösen Graphen. h) Aus DFT-Rechnungen erhaltene HER-Aktivitäten chemisch dotierter nanoporöser Graphene mit geometrischem Gitterdefekt. Berechnete freie Energie der HER bei Gleichgewichtspotential für einen Pt-Katalysator sowie für NS-G-Proben nach dem Dotieren mit Pyridin (pN-G), Graphit (gN-G) oder Schwefel (S-G). Der Einschub zeigt ein NS-G-Modell mit einem Stickstoff-, Schwefel- bzw. Wasserstoffatom (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [74]. Copyright 2015 Wiley-VCH). i) Strukturmodelle und Ladungsdichte für H, wenn es auf der Oberfläche von Graphen, N-dotiertem sowie S-dotiertem Graphen adsorbiert ist (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [75]. Copyright 2015 Elsevier B.V.).

dung 2i). Daraus kann man schließen, dass die Dotierung mit S eine wichtigere Rolle für die HER-Aktivität spielt als die Dotierung mit N. Liu et al. entwickelten eine einfache und skalierbare Herstellungsmethode für poröse Kohlenstoffma-

terialien mit N/S-Kodotierung, bei der sie menschliches Haar, eine reichlich verfügbaren Biomasse, die zahlreiche chemische Elemente enthält, als Vorstufe einsetzen. Die erzeugten Materialien zeichneten sich durch eine hohe katalytische

Aktivität und Stabilität für die HER aus, und das Onsetpotential betrug 0.012 V, die Stromdichte war 10 mA cm^2 bei 0.097 V und die Tafel-Steigung 57.4 mV dec^{-1} . Die festgestellte hohe Leistung der mit N und S kodotierten porösen Kohlenstoffmaterialien für die HER wurde auf synergistische Wechselwirkungen zwischen dem Dotierungsstoff N und den C-S-C-Einheiten des Graphitgerüsts zurückgeführt.^[76]

Als Element der V. Hauptgruppe hat Phosphor (P) die gleiche Valenzelektronenzahl wie Stickstoff, besitzt aber einen größeren Atomradius und eine geringere Elektronegativität, was das Entstehen einer defektinduzierten aktiven Oberfläche für die O^{*}-Adsorption ermöglicht. Außerdem kann P durch sein freies Elektronenpaar im 3p-Orbital lokale Ladungsdichte induzieren, die freien Elektronenpaare des O^{*}

aufnehmen und so den OER-Prozess eröffnen.^[77] Auf der Basis der Populationsanalyse natürlicher Bindungssorbitale (NBO) und von DFT-Rechnungen (Abbildung 3a und b) untersuchten Zheng et al. Modelle für Graphen mit einer Dotierung oder Kodotierung mit diversen Heteroatomen (N, B, O, S, P und/oder F). Dabei wurde vorausgesagt, dass die Kodotierung mit N und P eine optimale HER-Aktivität mit $|\Delta G_H| \approx 0.08 \text{ eV}$ ergibt.^[78] Für eine Verifizierung dieser Aussage hat man mit N und P kodotiertes Graphen durch Wärmebehandlung von chemisch exfoliertem Graphenoxid-pulver mit einem Gemisch aus Melamin und Triphenylphosphin bei 950°C hergestellt. Das Endprodukt enthielt 4.6 Atom-% N sowie 1.63 Atom-% P. Die eingebauten N- und P-Heteroatome konnten das in der Graphenmatrix benachbarte

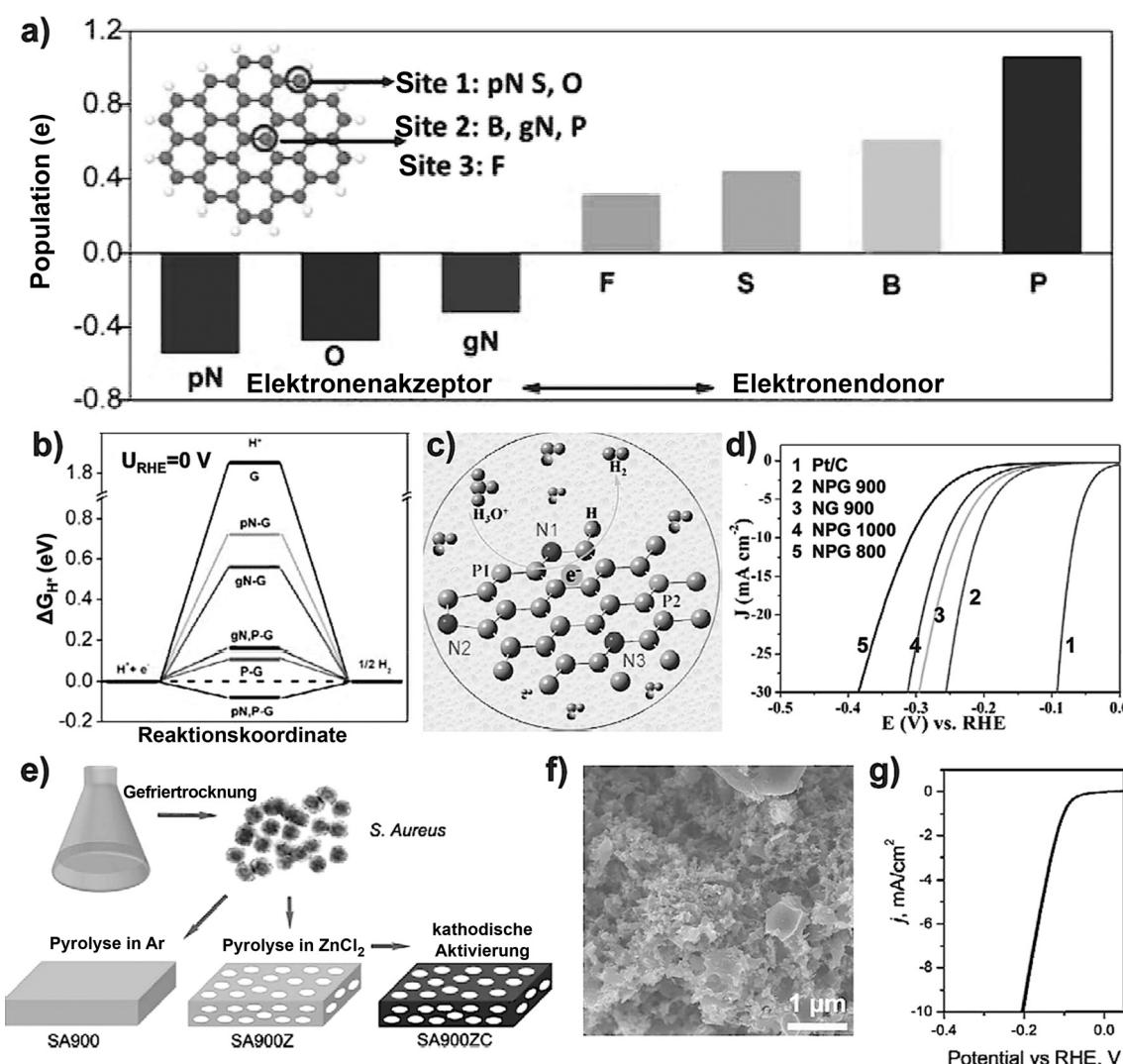


Abbildung 3. a) NBO-Populationsanalyse für sechs verschiedene Nichtmetall-Heteroatome in der Graphenmatrix. pN und gN repräsentieren N-Plätze vom Pyridin- bzw. Graphit-Typ. Der Einschub zeigt die für die einzelnen Elemente vorgeschlagenen Dotierplätze: Es befinden sich Platz 1 auf der Kante des Graphens, Platz 2 im Zentrum des Graphens und in der Ebene und Platz 3 gleichfalls im Zentrum, aber außerhalb der Ebene. b) Das berechnete Diagramm der freien Energie (ΔG_{H^+}) für die HER bei Gleichgewichtspotential ($U_{RHE} = 0 \text{ V}$) für Graphenmodelle mit N- und/oder P-Dotierung (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [78]). Copyright 2014 American Chemical Society. c) Das Strukturmodell von stark kodotiertem nanoporösem Graphen. d) Polarisationsskurven für verschiedene Proben mit unterschiedlichen Sintertemperaturen (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [79]). Copyright 2015 Royal Society of Chemistry). e) Illustration der Synthese des von *S. aureus* abgeleiteten HER-Kohlenstoffkatalysators (SA900ZC). g) SEM-Aufnahme von SA900ZC. h) LSV-Kurven für SA900ZC vor und nach 5000 Zyklovoltammetrizyklen (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [80]). Copyright 2015 Elsevier B.V.).

C-Atom durch die Beeinflussung der Energieniveaus seines Valenzorbitals koaktivieren und auf diese Weise eine synergistisch verstärkte Reaktivität für die HER induzieren. Das mit N und P kodotierte Graphen zeigte eine Tafel-Steigung von 91 mV dec^{-1} und benötigte in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ein Überpotential von -420 mV für 10 mA cm^{-2} . Theoretische und experimentelle Ergebnisse zeigen eindeutig, dass kodotierte Kohlenstoff-Nanomaterialien, ähnlich wie Edelmetalle, vielversprechende Kandidaten für hocheffiziente HER-Katalysatoren sind. Weiterhin wurde mit N und P kodotiertes nanoporöses Mehrschicht-Graphen, das sich als ein effizienter metallfreier HER-Elektrokatalysator erwies, in einer einstufigen Festkörperreaktion mit Harnstoff, Glucose und Phosphorsäure hergestellt. Diese Bottom-up-Strategie ergab geknüllte und vernetzte Graphenblätter mit hohem Dotierstoffgehalt und ausgeprägter Porosität (Abbildung 3c). Nach einer Wärmebehandlung bei 900°C (NPG900) stellte man fest, dass die Werte des Onset-Überpotentials (-0.12 V), der Tafel-Steigung (79 mV dec^{-1}) und der Austauschstromdichte ($0.0243 \text{ mA cm}^{-2}$) etwa den jeweiligen Werten herkömmlicher Metall-Katalysatoren entsprachen, und das erhaltene Material erwies sich auch als außerordentlich beständig (Abbildung 3d).^[79] Ein anderes hocheffizientes HER-Katalysatormaterial auf Kohlenstoffbasis mit N und P wurde aus einem gewöhnlichen Bakterienstamm (*S. aureus*) abgeleitet (Abbildung 3e).^[80] Mit ZnCl_2 -Salz und durch kathodische Aktivierung erzeugte man eine mesoporöse Struktur (Abbildung 3f). Die mit N und P kodotierte Probe (SA900ZC) ergab ein Onset-Überpotential von nur 76 mV , eine Tafel-Steigung von 58.4 mV dec^{-1} und eine hohe normalisierte Austauschstromdichte von $1.72 \times 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$, zeigte hohe Stabilität (Abbildung 3g) und war den besten metallfreien HER-Katalysatoren ebenbürtig.

In einer neuen Arbeit entwickelten Zhang et al. eine templatfreie Methode für die skalierbare Fertigung von N/P- kodotierten mesoporösen Nanokohlenstoff-(NPMC)-Schäumen durch die Pyrolyse von Polyanilin(PANI)-Aerogelen, deren Herstellung zuvor in der Gegenwart von Phytinsäure

erfolgt war (Abbildung 4a-c).^[81] Die erzeugten NPMCs haben eine große spezifische Oberfläche von $1663 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ und zeigen bifunktionelle katalytische Aktivitäten für die ORR und die OER in 0.1 M KOH . Die guten katalytischen Aktivitäten der NPMCs für die OER äußerten sich in ihren im Vergleich zum Pt/C geringeren Onsetpotentialen und höheren Strömen (Abbildung 4d). Die gleichen Autoren verwendeten eine moderne OER-Elektrode auf der Basis von RuO_2 -Nanopartikeln als Referenz und stellten fest, dass das NPMC-

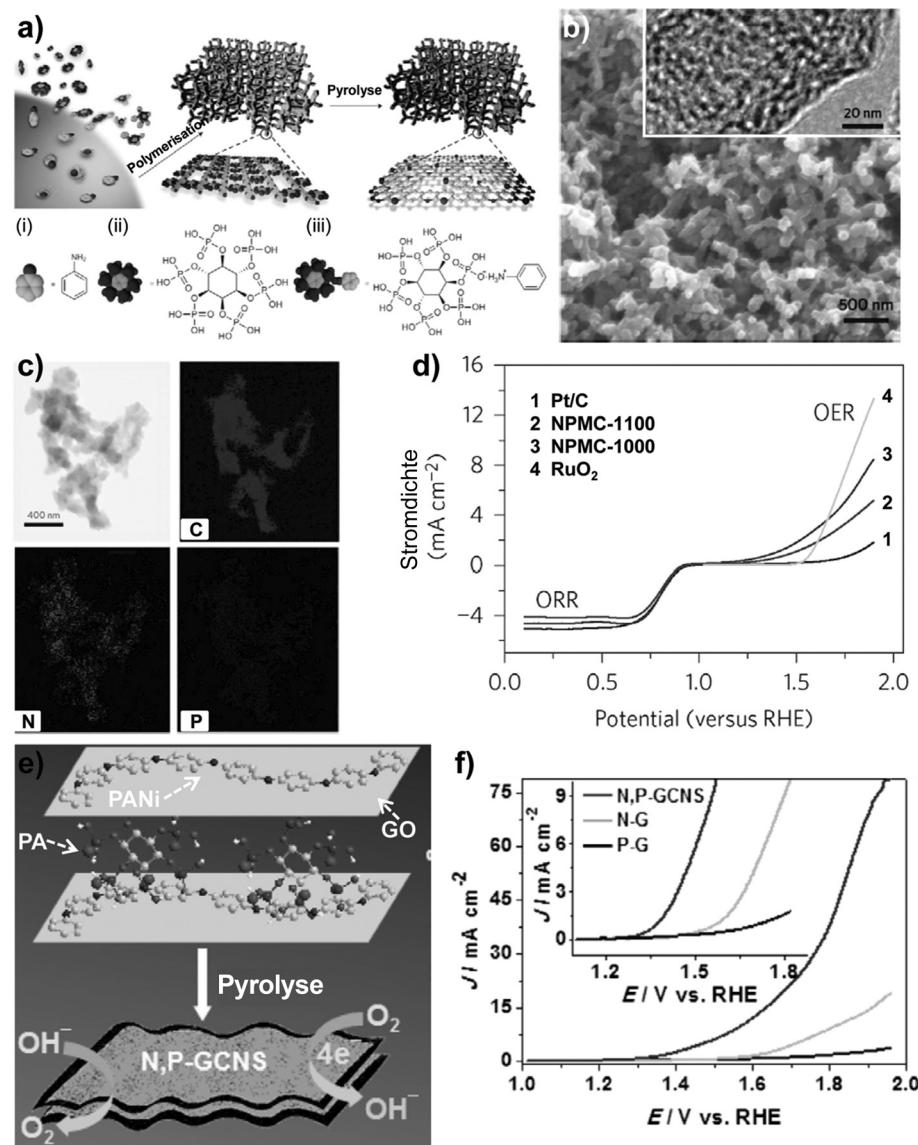


Abbildung 4. a) Schema der Herstellung von NPMC-Schäumen. Aus Anilin (i) und Phytinsäure (ii) entsteht ein Komplex (iii), gefolgt von oxidativer Polymerisation unter Bildung eines PANi-Hydrogelnetzwerks. Das PANi-Hydrogel wird im Anschluss gefriergetrocknet und unter Ar zu NPMC pyrolysiert. b) SEM-Aufnahme von NPMC-1000. Einschub: hochauflösende TEM-Aufnahme. c) TEM-Aufnahme von NPMC-1000 und das entsprechende Mapping für die einzelnen Elemente. d) LSV-Kurven für NPMC-1000, NPMC-1100, RuO₂ und den kommerziellen Pt/C-Katalysator für eine RDE in einer 0.1 M KOH -Lösung, die die elektrokatalytischen Aktivitäten für die ORR und die OER zeigen (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [81]. Copyright 2015 Nature Publishing Group). e) Schema des Herstellungsprozesses und der Struktur eines mit N und P dotierten bifunktionellen GCNS-Sauerstoffelektrokatalysators. f) Vergleich der durch LSV-Tests in einer 0.1 M KOH -Lösung ermittelten OER-Aktivitäten verschiedener Katalysatoren. Einschub: vergrößerte Ansicht (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [82]. Copyright 2015 American Chemical Society).

Material ein geringeres Onsetpotential als die RuO₂-Nanopartikel hatte, allerdings mit etwas geringeren Stromdichten bei höheren Potentialen. Später stellten Li et al. mit N und P kodotierte Graphen/Kohlenstoff-Nanoblätter (N,P-GCNS) durch die Pyrolyse eines getrockneten Hydrogels aus Graphenoxid (GO), PANi und Phytinsäure (PA) her. Wie in Abbildung 4e gezeigt, dienten die GO-Nanoblätter als Graphenvorläufer und als Templat für die konforme Beschichtung der PANi- und PA-Moleküle bei der Polymerisation des Anilinmonomers. Die so hergestellten N,P-GCNS eignen sich als bifunktionelle Elektrokatalysatoren für eine reversibel katalysierte OER. Sie zeigen eine viel bessere katalytische Leistung als die mit nur einem Heteroatomtyp dotierten entsprechenden Spezies (Abbildung 4f) und sogar als die meisten bekannten Metall-Elektrokatalysatoren.^[82] Das (Ko-)Dotieren ist somit eine leistungsfähige Methode für das Design und die Entwicklung metallfreier Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für die Wasserspaltung.

3.4. Zusammenwirken von Dotieren und Struktur

Die vorausgegangene Diskussion hat aufgezeigt, dass der Einbau von Heteroatomen in ein Kohlenstoffgerüst die elektronischen Strukturen der umgebenden Kohlenstoffatome und die lokale Ladungsdichtevertteilung modifizieren kann, was zu höherer chemischer Reaktivität und katalyti-

scher Aktivität führt. Andererseits hängt die katalytische Aktivität eines Katalysators wesentlich von der Dichte der dem Elektrolyten ausgesetzten aktiven Zentren ab. Die katalytische Leistung für die Wasserspaltung lässt sich daher auch durch eine bessere Exposition der aktiven Zentren infolge einer Modifikation der Mikro/Makrostruktur des Kohlenstoff-Nanomaterials erzielen. So können im Zusammenspiel mit dem gesteuerten Dotieren synergetische Effekte generiert werden.

3.4.1. Größeneffekte, Mikrostruktureffekte und Effekte der Dotierstoffslokalisierung

Die katalytische Leistung metallfreier Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis hängt wesentlich von ihrer Struktur ab. Nach Cheng et al. hat zum Beispiel die Kurve, welche die Abhängigkeit der elektrokatalytischen Aktivitäten intakter CNTs für die OER der Wasserelektrolyse in alkalischen Lösungen von der Größe und/oder der Anzahl der Wände der CNTs beschreibt, eine typische Vulkanform.^[83] Wie in Abbildung 5a und b dargestellt, haben CNTs mit 2–4 Wänden und einem Außendurchmesser von etwa 2–5 nm eine ausgezeichnete Aktivität und schnelle Kinetik. Ihre Energiebarriere für die OER liegt tiefer als jene der einwandigen CNTs (SWCNTs) sowie der MWCNTs (CNTs mit 6–7 Wänden). Insbesondere beträgt die mit dreiwandigen CNTs für die OER bei 1.8 V gemessene Stromdichte von 56 mA cm^{−2} etwa

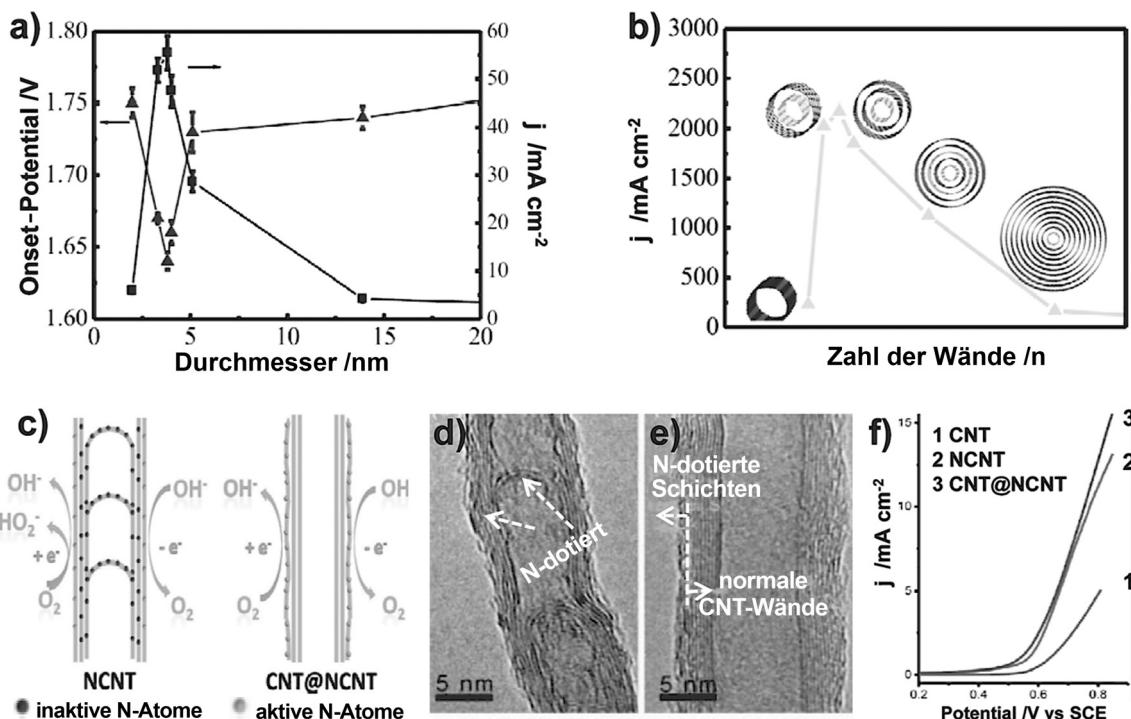


Abbildung 5. a) Graphische Darstellung der bei 1.8 V gemessenen Stromdichte sowie des Onsetpotentials von CNTs als Funktionen ihres Außen-durchmessers. b) Graphische Darstellung der Aktivität von CNTs für die OER in 1 M KOH-Lösungen als Funktion der Anzahl der Wände. Die spezifische Aktivität wurde bei 1.8 V mit einer Scanrate von 1 mVs^{−1} und einer Rotationsgeschwindigkeit von 2000 U min^{−1} gemessen (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [83]. Copyright 2015 Elsevier B.V.). c) Prinzip der vollständigen Exposition „aktiver Zentren“ auf der Oberfläche: Darstellungen für NCNTs mit einer Bulk-Dotierung durch N-Atome sowie für koaxiale CNT@NCNT-Nanokabeln, in deren Oberfläche Stickstoffatome eingelagert sind. TEM-Aufnahme von d) NCNTs und e) koaxialen CNT@NCNT-Nanokabeln. f) OER-Ströme der CNT-, NCNT- und CNT@NCNT-Katalysatoren in einer 0.1 M KOH-Lösung; die Scanrate war 5 mVs^{−1} (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [84]. Copyright 2014 Wiley-VCH).

das 10fache des Wertes der SWNTs (5.9 mA cm^{-2}) und das 35fache des Wertes der MWNTs (1.6 mA cm^{-2}). Die MWCNTs könnten in einer Doppelfunktion auftreten, indem ihre Außenwand Reaktionszentren für die Adsorption und Dissoziation der OH^- - und OOH^* -Spezies bietet, während die intakte Innenröhre als Pfad für den effektiven Ladungstransferprozess der Reaktion dient. Der Elektronentransfer von der Außenwand in das Röhreninnere könnte dabei durch Tunneln erfolgen. Dieser Transfer war umso geringer je mehr Wände die untersuchten MWCNTs besaßen und je geringer demzufolge die Triebkraft für die Wanddurchquerung war. Da SWCNTs keine solche Doppelfunktion ausüben können, ist ihre katalytische Leistung relativ schwach.

Bei der heterogenen Katalyse befinden sich die aktiven Zentren des Katalysators auf der Oberfläche, und für eine hohe katalytische Effizienz müssen sie den Reaktionspartnern möglichst gut zugänglich sein. Aktive Zentren, die aus den Atomen des Dotierstoffs im Bulkmaterial resultieren, sind jedoch unzugänglich und tragen kaum zur katalytischen Aktivität bei. CNTs bieten eine Plattform, um die Konsequenzen des Ortsunterschieds zwischen diesen sowie den „aktiven Zentren“ auf der Kohlenstoffoberfläche zu demonstrieren (Abbildung 5c).^[84] Die bambusartige Struktur herkömmlicher, mit N dotierter CNTs (NCNT) führt zu einer komplexen Packung von Graphenschichten, die den schnellen Elektronentransport entlang der Graphenschichten oftmals behindert. Im Gegensatz dazu ist das neue koaxiale Nanokabel mit N-dotiertem Kohlenstoff (CNT@NCNT, Abbildung 5d) ein idealer metallfreier Katalysator. Eine intakte CNT stellt den Kern dar, die N-dotierten Kohlenstoffschichten bilden die Schale (Abbildung 5e). Diese besondere Kern-Schale-Struktur ermöglicht eine effiziente Ausnutzung der eingebauten, auf der Oberfläche zugänglichen N-Atome. Im Zusammenspiel mit den intakten inneren Wänden ergibt sich eine stark verbesserte elektrokatalytische Aktivität und eine hohe elektrische Leitfähigkeit (3.3 S cm^{-1}). Das CNT@NCNT-Material ermöglichte somit einen höheren Sauerstoffreduktionsstrom, eine geringere Peroxidbildung, ein kleineres Überpotential sowie einen höheren Strom für die OER als NCNTs unter den gleichen Bedingungen (Abbildung 5f).

3.4.2. Der Makrostruktureffekt

Um eine hohe Exposition aktiver Zentren, d.h. hohe HER- und OER-Aktivitäten, zu erzielen, werden Katalysatoren mit geeigneten Makrostrukturen benötigt. Bei einer typischen heterogenen Katalyse mit Gasentwicklung können poröse Strukturen mit ihren Porenkanten die katalytische Grenzflächenreaktion und anschließende Desorption des Gases begünstigen.^[85] Für Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis ist die Porosität ein weiterer entscheidender Faktor für die Steuerung der katalytischen Aktivität, und hochporöse Makrostrukturen mit einer großen spezifischen Oberfläche sind sehr erstrebenswert.

Der Aufbau poröser Grapheneinheiten, die den Stofftransfer begünstigen, hat große Aufmerksamkeit erfahren.^[86] Die Vorteile poröser Strukturen für die Elektrokatalyse gegenüber Einheiten aus Graphenflakes wurden anhand ge-

knüllter Graphenblätter, die zwischen ihren Schichten zahlreiche Nanoporen aufweisen, demonstriert. Die katalytische Leistung der geknüllten Graphenblätter kann durch die Schaffung von Nanolöchern in den einzelnen Graphenschichten noch wesentlich erhöht werden (Abbildung 6a). So wurde N-dotiertes Graphen mit relativ einheitlichen Mesoporen (MPG) synthetisiert, das ein effektiver Katalysator für die HER war.^[60] Außerdem wurde mesoporöses Graphen (Abbildung 6b) mit großer Oberfläche ($927 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), großem Porenvolumen ($3.29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) und steuerbaren Porengrößen erzeugt. Bei der Synthese dienten Mizellen als Templat, und das N-Dotieren ergab eine hohe elektrokatalytische Effizienz für die Wasserstoffherstellung. Das Überpotential von 239 mV bei 10 mA cm^{-2} ist einer der geringsten für metallfreie HER-Katalysatoren gemessenen Werten dieser Art (Abbildung 6c).

In einer anderen Studie schlugen Ge et al. eine Herstellungsmethode für N-reiche löschrige Graphenmonolithe (Nr-HGM) mittels Pyrolyse von GO und Ammoniumsulfat vor.^[87] Die besondere poröse Struktur des Nr-HGM bietet „Fenster“ für den Stofftransfer des Elektrolyten und/oder von Wasserstoff (Abbildung 6d und e). Durch die stärker exponierten Kanten auf beiden Seiten des löschrigen Graphens waren wesentlich mehr aktive Zentren für elektrokatalytische Reaktionen vorhanden als dies bei Katalysatoren der Fall ist, die aus nichtporösem Graphen (NG) mit großer spezifischer Oberfläche aufgebaut sind. Außerdem ist es möglich, dass die poröse Struktur den Stofftransfer aufgrund stärkerer Wechselwirkungen zwischen den Feststoffoberflächen und den Wassermolekülen noch zusätzlich erleichtert, woraus eine höhere HER-Aktivität resultiert. Die Untersuchung mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) (Abbildung 6f) zeigte einen besseren Ionentransfer über die Nr-HGM und bei geringer Frequenz eine im Vergleich zum NG steilere Kurve. Eine schlechte Transfereffizienz von Reaktionspartnern (z.B. H^+ -Ionen) über die NG-Blätter würde als ein Haupthindernis für die HER angesehen. Die außerordentlichen HER-Aktivitäten von Nr-HGM sowohl in sauren als auch in basischen Elektrolyten weisen auf die große Bedeutung offener poröser Struktur für eine außergewöhnliche und stabile HER-Aktivität hin.

3.4.3. Effekte der Elektrodenarchitektur

Für gängige Katalysatorelektroden für die Elektrokatalyse werden diverse Substrate wie glasartige 2D-Kohlenstoffmaterialien und 3D-Metallschäume verwendet.^[39b, 88] Wenn die Herstellung des Elektrokatalysators in einer planaren 2D-Form durch das Überziehen von glasartigem Kohlenstoff mit der aktiven Spezies unter Verwendung eines Polymerbinders erfolgt, so hat die resultierende Elektrode den Nachteil einer kleinen Katalysator/Elektrolyt-Kontaktfläche, und die Agglomeration des Pulvers lässt sich nicht vermeiden. Häufig erhöht der Polymerbinder den Serienwiderstand,^[89] er kann aktive Zentren blockieren und die Diffusion behindern, was alles zur Verminderung der katalytischen Aktivität beiträgt.^[90] Demgegenüber besitzen 3D-strukturierte Nickelschäume eine hohe Makroporosität, und als Trägermaterial für Elektroden ermöglichen sie einen

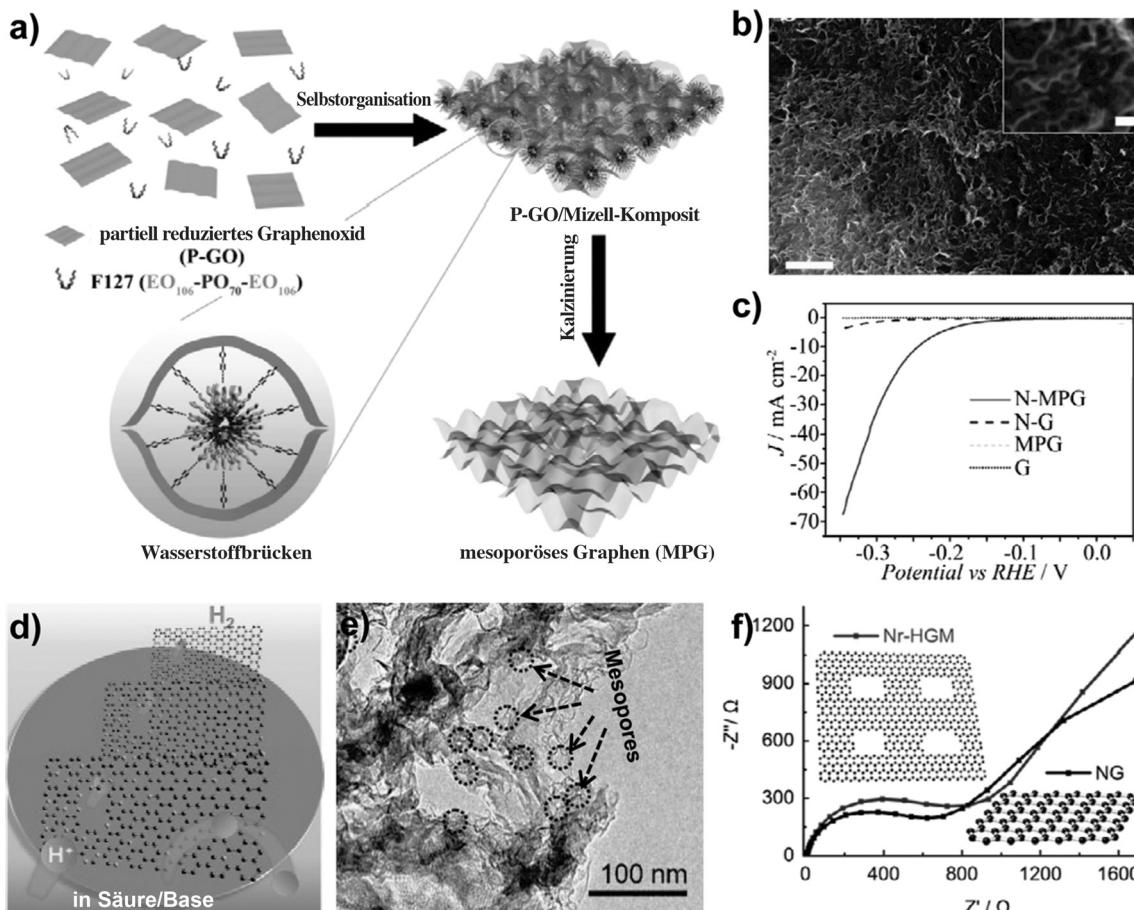


Abbildung 6. a) Schema der Erzeugung von mesoporösem Graphen. Selbstorganisation von teilweise reduziertem GO und F127-Mizellen mit anschließender Kalzination zu MPG. b) SEM-Aufnahme von MPG. c) Polarisationskurven für Elektroden aus N-MPG, N-dotiertem intaktem Graphen (N-G) oder intaktem Graphen (G) in $0.5 \text{ M } \text{H}_2\text{SO}_4$; die Scanrate war 5 mVs^{-1} (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [60]. Copyright 2014 Nature Publishing Group). d) Darstellung der HER auf Nr-HGM. e) TEM-Aufnahme von Nr-HGM; Mesoporen sind durch Kreise hervorgehoben. f) EIS-Daten für bei 900°C erzeugtes typisches Nr-HGM- sowie NG-Material (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [87]. Copyright 2015 Elsevier B.V.).

leichten Gastransport innerhalb der Elektrode. Die Beständigkeit der 3D-strukturierten Katalysatorelektrode muss allerdings weiter verbessert werden. Bei der Bildung großer Gasmengen neigt die Katalysatorschicht dazu, sich vom Schaum, der als Träger dient, abzulösen. Dieser Nachteil lässt sich vermeiden, wenn man die katalytisch aktiven Phasen direkt auf dem Stromsammler aufwachsen lässt.^[88,91]

Die Herstellungsmethode von Zhao et al. für einen mit N und O dotierten Graphen-CNT(NG-CNT)-Hydrogelfilm-Elektrokatalysator beinhaltete den schichtweisen Aufbau von chemisch umgewandeltem Graphen (CCG) und CNTs mithilfe eines Filtrationsverfahrens und das anschließende N-Dotieren mit Ammoniak (Abbildung 7 a und b).^[88] Infolge starker elektrostatischer Abstoßung lagen die einzelnen Graphenblätter des Katalysators weitgehend voneinander getrennt und nicht dicht gepackt vor. Hohlräume zwischen den einzelnen CCG-Blättern ermöglichen die Ausbildung großer Poren sowie den leichten Gastransport innerhalb der Elektrode. Die orientierte Anordnung der CCG-Blätter mit starken π - π -Wechselwirkungen zwischen benachbarten Blättern ergab außerdem eine bemerkenswerte mechanische Flexibilität und hohe elektrische Leitfähigkeit (Abbildung 7c).

und d). Weiterhin sind selbsttragende Hydrogelfilm-Elektrokatalysatoren möglich, die direkt als Elektrode verwendet werden können. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für die Optimierung von Mikrostrukturen und mechanischen Eigenschaften mit dem Ziel eines leichten Gastransports. Die katalytische Aktivität konnte noch weiter durch die Kodierung mit den Heteroatomen N und O und die Hybridisierung mit N-dotierten CNTs verbessert werden. Insgesamt ergaben diese besonderen Strukturmerkmale mit synergistischen Effekten eine überraschend hohe OER-Aktivität, die selbst die von Edelmetall(IrO_2)- und einigen Übergangsmetall-Katalysatoren übertraf (Abbildung 7e und f).

Chen et al. stellten einen N-dotierten 3D-Kohlenstofffilm her, indem sie Graphen und ultradünne Nanoblätter aus graphitischem C_3N_4 (gC_3N_4) (bezeichnet als G- C_3N_4 , Abbildung 7g-i) auf Gerüsten aus Zellulosefaser(CF)-Papier herstellten.^[92] Shalom et al. demonstrierten eine generische Methode für die Herstellung von geordnetem g- C_3N_4 auf verschiedenen Elektroden durch Pulverbeschichtung mit dem Molekülkomplex Cyanursäure/Melamin.^[93] Die erhaltene Kohlenstoffnitrid-Elektrode war für die HER mit einem Überpotential von ca. 100 mV und Stromdichten von ca.

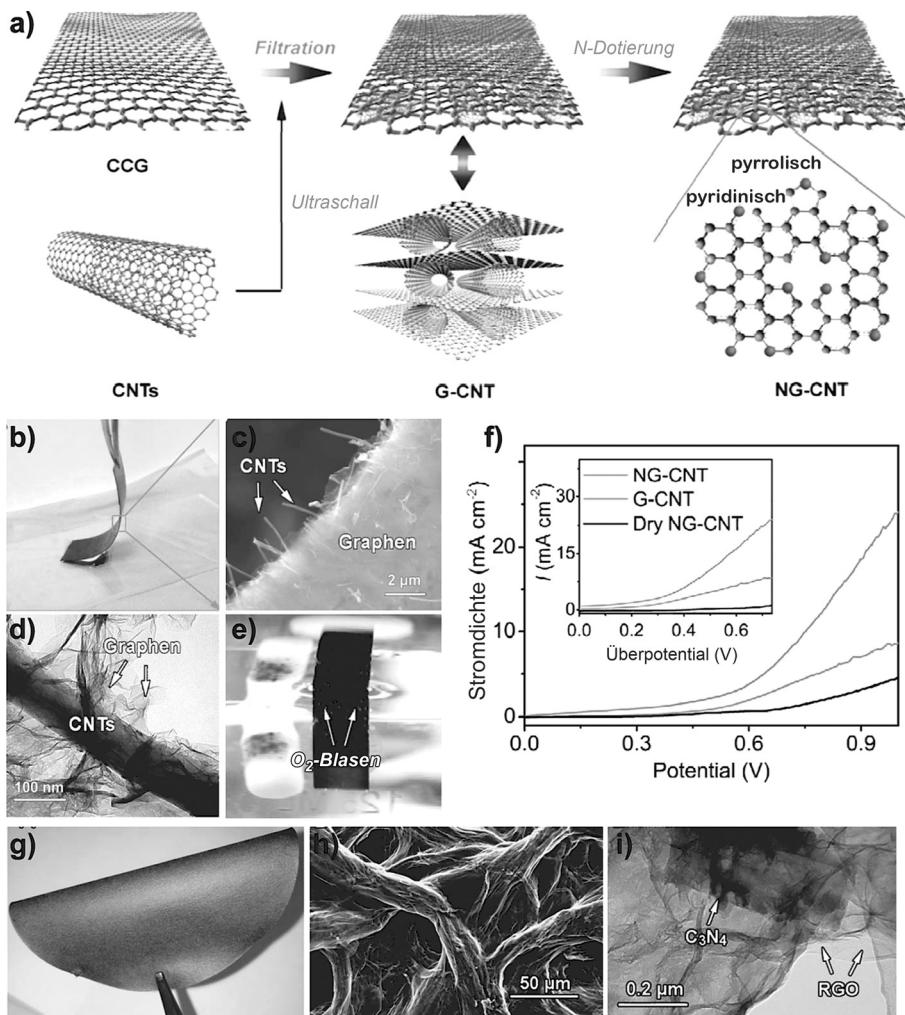


Abbildung 7. a) Syntheseverfahren für NG-CNT. b) Lichtmikroskopische Aufnahme, c) SEM-Aufnahme und d) TEM-Aufnahme von NG-CNT. e) Lichtmikroskopische Aufnahme der Sauerstoffbläschen auf der Katalysatorelektrode. f) LSV-Plots für NG-CNT, G-CNT und trockenes NG-CNT, aufgenommen bei 30 mVs^{-1} in einem 0.1 M KOH-Elektrolyt; Einschübe: die gleichen Daten, aufgetragen als Stromdichte gegen Überpotential (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [88]). Copyright 2014 Wiley-VCH). g–i) Lichtmikroskopische, SEM- sowie TEM-Aufnahme von G-gC₃N₄ (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [92]). Copyright 2015 Wiley-VCH).

250 mV in alkalischen und neutralen Medien aktiv, wobei die Stromdichte wegen der intrinsisch schwachen Leitfähigkeit und geringen spezifischen Oberfläche (ca. $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) des g-C₃N₄ eher schwach ausfiel.

Zheng et al. kombinierten g-C₃N₄ mit N-dotiertem Graphen (NG) und synthetisierten einen verbesserten metallfreien g-C₃N₄-Katalysator (Abbildung 8 a und b), bei dem das g-C₃N₄ die hochaktiven Zentren für die Wasserstoffadsorption lieferte, während das N-Graphen den Elektronentransfer für die Protonenreduktion ermöglichte. Es wurde ein vorteilhaftes Adsorptions-/Desorptionsverhalten mit einem $|\Delta G_H|$ nahe 0 beobachtet (Abbildung 8c).^[3b] Der erzeugte g-C₃N₄/NG-Hybridkatalysator zeigte gegenüber dem reinen g-C₃N₄ eine Verschiebung des Überpotentials von > 700 mV auf ca. 250 mV, eine Stromdichte von 10 mA cm^{-2} bei $\eta = 240 \text{ mV}$ und eine gute Zyklusbeständigkeit in $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Das Überpotential und die Tafel-Steigung entsprachen den

Werten bekannter, ausgereifter nanostrukturierter MoS₂-Materialien (Abbildung 8d). Das g-C₃N₄@NG-Hybrid ergab einen höheren Protonenreduktionstrom und eine größere elektrische Leitfähigkeit als das g-C₃N₄/NG-Gemisch, was auf synergistische Wechselwirkungen zwischen g-C₃N₄ und dem mit N dotierten Graphen schließen lässt. DFT-Rechnungen zeigten, dass auf dem g-C₃N₄@NG eine potentialabhängige Selektivität für Reaktionspfade existiert. Bei kleinen Überpotentialen ist der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus, dessen geschwindigkeitsbestimmender Schritt die elektrochemische Desorption ist, am günstigsten, während es bei hohen Überpotentialen der Volmer-Tafel-Mechanismus ist (Abbildung 8e). Unter der Annahme, dass für jeden Reaktionsschritt die Energiebarrieren des g-C₃N₄@NG denen auf der Pt-Oberfläche entsprechen, fand man, dass der Volmer-Tafel-Mechanismus bei kleinen Überpotentialen viel schneller ist als der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus, und dass sie beide bei etwa -1.0 V gleich schnell sind.

Wie bei anderen gut untersuchten Elektrokatalysatoren (z.B. MoS₂) sind die Defekte und Kanten auf dem g-C₃N₄ wichtige, für die Dissoziation des Wassers aktive katalytische Zentren für die HER. Ein Aufbau aus N-dotiertem Graphen sowie porösen C₃N₄(PCN)-Nanoschichten, der einen selbsttragenden 3D-Film ergibt, könnte

zu einer neuen Klasse effizienter Elektrokatalysatoren für die HER führen. Duan et al. erzeugten einen solchen selbsttragenden 3D-Hybridfilm durch das Kombinieren von PCN-Nanoschichten mit N-dotierten Graphenblättern (PCN@N-Graphen-Film) unter Verwendung einer einfachen Vakuumfiltrationsmethode (Abbildung 9a–d).^[94] Viele spezielle Besonderheiten dieser 3D-Heterostruktur, z.B. ihre stark exponierten katalytischen Zentren, hierarchischen Poren und hohe mechanische Flexibilität, tragen zu einer gegenüber der 2D-Spezies verbesserten Katalyse bei (Abbildung 9e). Elektrochemische Messungen (Abbildung 9f) zeigten eine überlegene katalytische Aktivität für die HER mit einem niedrigen Überpotential (besser als die bekannten Nichtmetall-Elektrokatalysatoren, > 200 mV), eine hohe Austauschstromdichte von 0.43 mA cm^{-2} sowie eine bemerkenswerte Beständigkeit. Qu et al. stellten eine 3D-Architektur aus 1D-g-C₃N₄-Nanobändern mit 2D-Graphenblättern (G) vor, deren

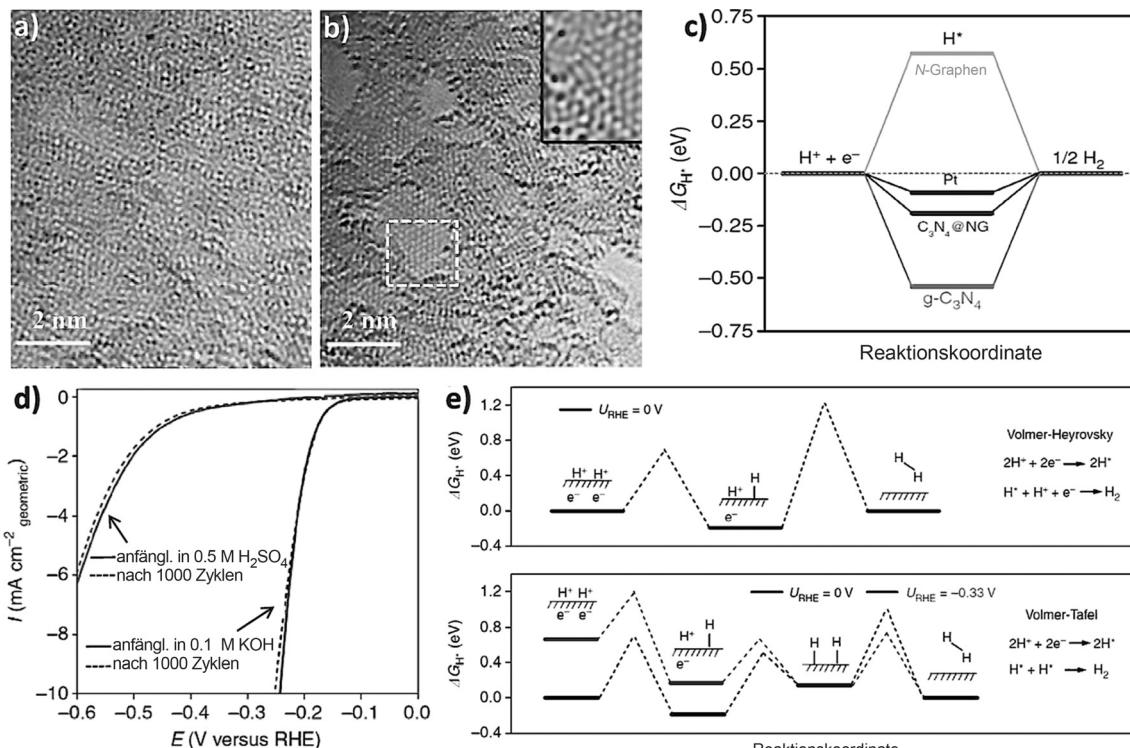


Abbildung 8. a) Hochauflösende TEM-Aufnahme (aberrationskorrigierte TEM, monochromatischer Modus) eines C_3N_4 @NG-Hybrids. b) Hochauflösende TEM-Aufnahme des gleichen Bereichs wie in (a) nach Entfernung der $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Schicht durch Elektronenbestrahlung. c) Diagramm mit den berechneten freien Energien der HER bei Gleichgewichtspotential für drei metallfreie Katalysatoren sowie für Pt als Referenz. d) Polarisationskurven für das C_3N_4 @NG-Hybrid unter sauren und basischen Bedingungen, aufgenommenen vor Beginn und nach dem Abschluss von 1000 Sweeps. e) Die Reaktionspfade der HER auf C_3N_4 @NG nach dem Volmer-Heyrovsky-Modell (oben) und dem Volmer-Tafel-Modell (unten). Die gestrichelte Linien stellen die Aktivierungsbarrieren der einzelnen Reaktionsschritte dar (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [3b]. Copyright 2014 Nature Publishing Group).

Aufbau in einem hydrothermalen einstufigen Verfahren erfolgte (Abbildung 9g und h).^[95] Dieses Material zeichnet sich aus durch eine große zugängliche Oberfläche, einen Kanal für den Mehrelektronentransport sowie kurze Diffusionslängen, die eine exzellente Ladungstrennung und einen exzellenten Ladungstransfer ermöglichen. Diese strukturellen und elektronischen Eigenarten tragen zu einer hohen elektrokatalytischen Fähigkeit für die HER mit einem niedrigen Onset-Überpotential von 80 mV, 10 mA cm^{-2} bei 207 mV und einer Tafel-Steigung von 54 mV dec^{-1} bei. Shinde et al. verwendeten ein skalierbares Verfahren (Abbildung 9i),^[96] um $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sowie mit S und Se kodotiertes poröses Graphen (pGr) miteinander zu kombinieren. Das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ lieferte hier die hochaktiven Zentren für die Wasserstoffadsorption, während das mit S und Se kodotierte poröse Graphen den Elektronentransfer für die Protonenreduktion ermöglichte (Abbildung 9j). Die hohe Leistung dieses $\text{g-C}_3\text{N}_4$ @S/SepGr-Katalysators in der HER und seine robuste Stabilität über einen weiten pH-Bereich resultierten aus der effektiven chemischen und elektronischen Kopplung, welche die Adsorption von Protonen und die Reduktionskinetik begünstigt. Die gleichen Autoren setzten ihre Synthese metallfreier Hybride fort, indem sie $\text{g-C}_3\text{N}_4$ mit nanoporösen Graphenblättern kombinierten, die mit N sowie P kodotiert worden waren.^[97] Zu den 3D-Kohlenstoffarchitekturen zählen auch HER/OER-Katalysatoren auf der Grundlage von 2,5-Dibrom-3,4-

dinitrothiophen(PDNT)/SWCNT-Kompositen,^[98] 3D- $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /CNT,^[99] $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /Graphen-Komposite^[100] und P-dotiertes $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (PCN) auf selbsttragendem CF-Papier.^[101] CFP-Papiere besitzen ein Vielzahl funktioneller Gruppen (-OH und -OCO-) sowie ein 3D ausgedehntes poröses Gerüst, und für die Herstellung von 3D-Elektroden sind sie das Substrat der Wahl. Die ultradünnen $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoblätter bieten stark exponierte aktive Zentren für die Elektrokatalyse, und die Graphenstruktur hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit, die für schnellen Ladungstransport sorgt. Im Zusammenspiel mit dem porösen Charakter des CF-Papiers ergibt sich eine gegenüber dem IrO_2 -Elektrokatalysator für die OER stark verbesserte katalytische Aktivität, eine schnellere elektrokatalytische Kinetik und eine viel größere Beständigkeit.

Allgemein lässt sich sagen, dass nanoporöse 3D-Kohlenstoffarchitekturen mit großer spezifischer Oberfläche die Beschränkungen umgehen, mit denen die 1D-Nanoröhren und 2D-Graphenblättern behaftet sind. Sie ermöglichen einstellbare mechanische und elektrische Eigenschaften, die für viele potentielle Anwendungen, z. B. die Elektrokatalyse, interessant sind.^[6, 102] Tatsächlich fanden Wen et al., dass eine mit N dotierte 3D-Kohlenstoffnanoarchitektur aus N-Graphen/CNT-Hybriden eine ausgezeichnete elektrokatalytische Aktivität für die OER besitzt.^[103]

Mit N dotierte CNTs (NCNTs) wurden mithilfe eines Injektions-CVD-Verfahrens auf thermisch reduziertem Gra-

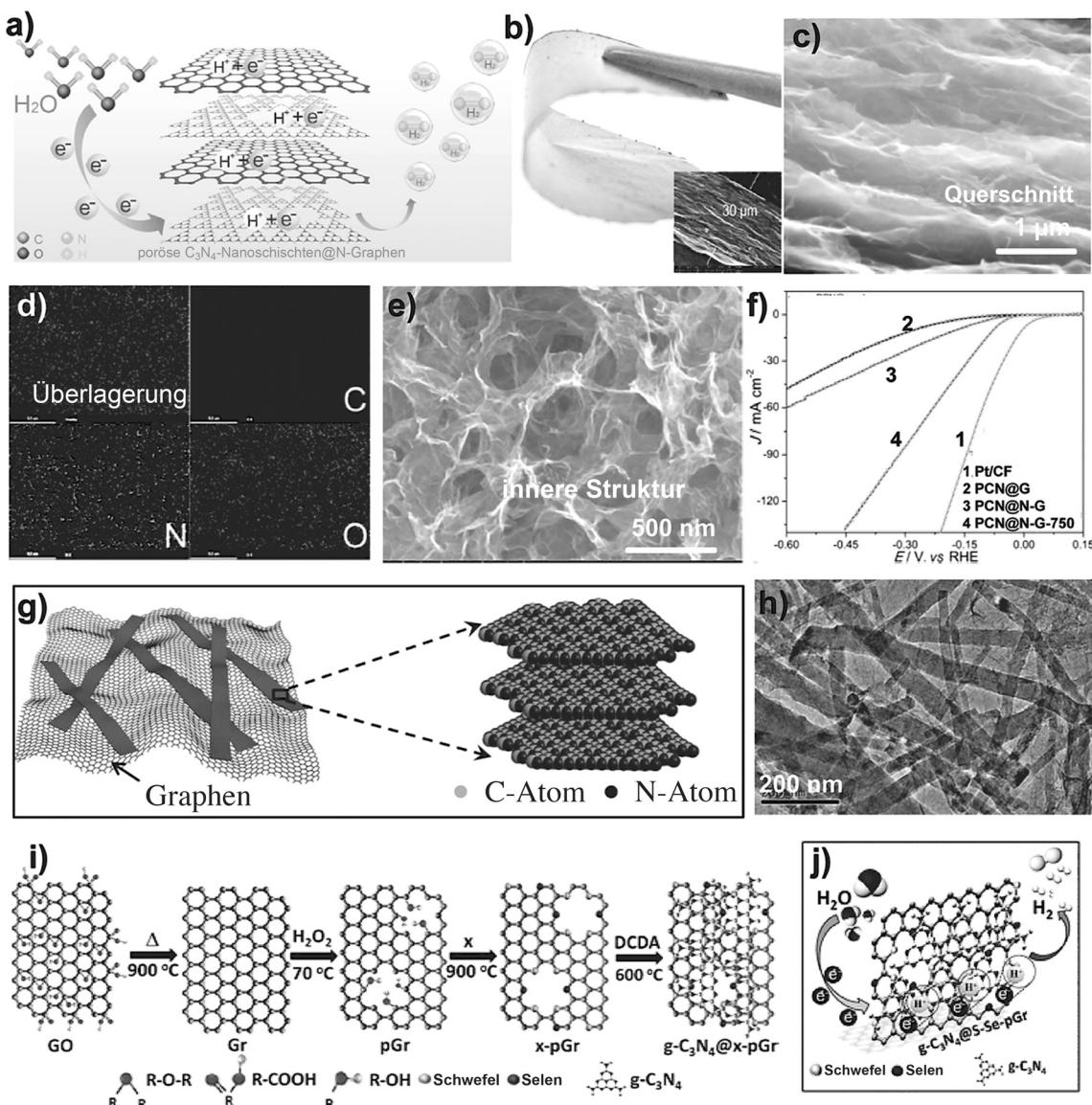


Abbildung 9. a) Schema des HER-Prozesses auf einem PCN@N-Graphen-Film. b) Foto des PCN@N-Graphen-Films. Der Einschub zeigt eine SEM-Aufnahme des Querschnitts. c) SEM-Aufnahme des Querschnitts. d) EDS-Mapping für C, N und O in Superposition sowie für jedes Element einzeln (c). e) Innenstruktur des PCN@N-Graphen-Films. f) Polarisationskurven für PCN@Graphen-, PCN@N-Graphen- und PCN@N-Graphen750-Filme sowie für Pt/CF; der Einschub zeigt Polarisationskurven mit einer Stromdichte von weniger als 10 mA cm^{-2} (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [94]). Copyright 2015 American Chemical Society). g) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoband/G und ein mögliches Strukturmodell für das $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoband. h) TEM-Aufnahme des $\text{g-C}_3\text{N}_4$ -Nanoband/G-Materials (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [95]. Copyright 2015 Wiley-VCH). i) Schema des Wachstums von $\text{g-C}_3\text{N}_4@x\text{-pGr}$ ($x = \text{S}, \text{Se}, \text{S-Se}$). j) Schema der HER auf $\text{g-C}_3\text{N}_4@S\text{-Se-pGr}$ (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [96]. Copyright 2015 Wiley-VCH).

phenoxid (TRGO) synthetisiert. Im erhaltenen 3D-TRGO/NCNT-Komposit (Abbildung 10a und b)^[104] dienen die NCNTs als Brücken, welche die einzelnen Graphenblätter elektrisch miteinander verbinden, die elektrische Leitfähigkeit über die gesamte Elektrode gewährleisten und eine Umordnung der Graphenblätter verhindern. Weiterhin können NCNTs auch katalytisch aktive Zentren für eine effiziente OER bereitstellen. Mithilfe eines geschichteten Doppelhydroxid-Templats stellten Tian et al. ein Hybrid aus N-dotiertem Graphen und SWCNT (NGSHs) durch In-situ-Dotieren während des CVD-Prozesses her (Abbildung 10c).^[105]

Das gleichzeitige Wachstum des Graphens und der SWCNTs führte zur Ausbildung eines 3D-vernetzten Gerüsts (Abbildung 10d-f) mit großer spezifischer Oberfläche ($812.9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) und hoher elektrischer Leitfähigkeit (53.8 S cm^{-1}). Trotz ihres relativ kleinen N-Gehalts (0.53 Atom-%) ergaben die 3D-NGSHs eine OER-Stromdichte von 10 mA cm^{-2} bei einem Potential von 1.63 V (Abbildung 10g) sowie eine Tafel-Steigung von ca. 83 mV dec^{-1} , die unter den entsprechenden Werten von undotierten GSHs und kommerziellem Pt/C liegt. Diese Ergebnisse demonstrierten die hohe katalytische Aktivität der 3D-NGSHs für die OER.

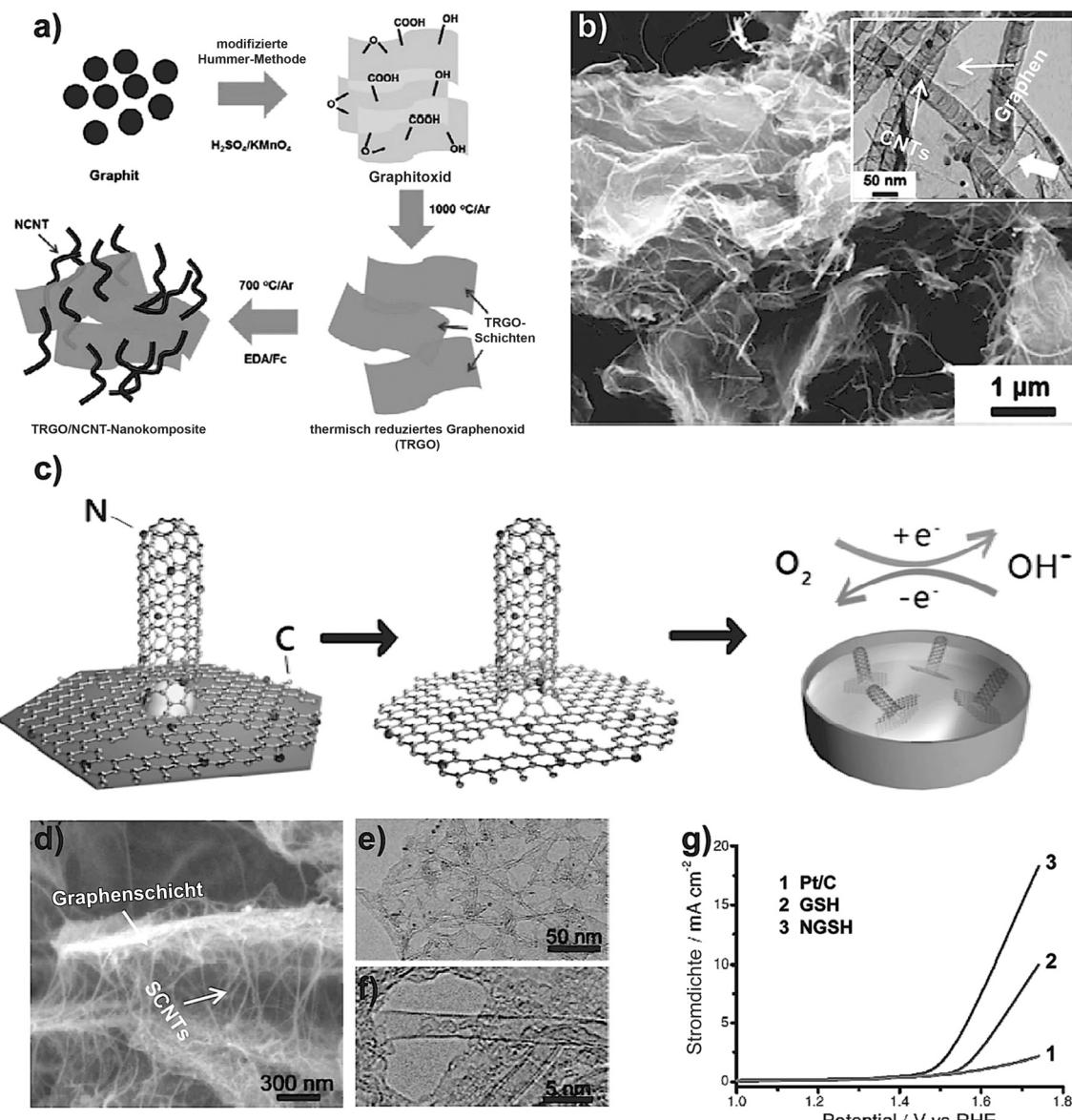


Abbildung 10. a) Schema der Synthese des TRGO/NCNT-Komposit. b) SEM-Aufnahme von TRGO/NCNT; der Einschub zeigt eine TEM-Aufnahme von TRGO/NCNT (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [104]. Copyright 2013 ECS, The Electrochemical Society). c) Das Wachstum von NGSHs für die ORR und OER in einem Einzelschritt. d) SEM-, e) TEM- und f) hochauflöste TEM-Aufnahme von NGSHs. g) OER-Ströme von Pt/C, GSH- und NGSH-Elektroden in einer 0.1 mol L^{-1} KOH-Lösung; die Scanrate war 5 mVs^{-1} (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [105]. Copyright 2013 Wiley-VCH).

4. Metallfreie OER-Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für Metall-Luft-Batterien

Abseits der oben erörterten Systeme für die Wasserspaltung spielen metallfreie Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis eine entscheidende Rolle auch für wiederaufladbare Metall-Luft-Batterien, deren Funktionsweise auf der OER beruht.^[106] Nach der Art des Elektrolyts lassen sich Metall-Luft-Batterien in zwei Gruppen unterteilen, nämlich in Zellen mit einem wässrigen (z. B. Zn-Luft) und in solche mit einem organischen Elektrolyten (z. B. nichtwässrige Li-Luft-Systeme) (Abbildung 11a).^[107] Für beide Gruppen hat die Elektrokatalyse der ORR (Entladung) bzw. OER (Ladung) eine Schlüsselrolle, weil sie die Leistung, die Energiedichte

und den Wirkungsgrad der Batterie bestimmt.^[107,108] Deshalb sind metallfreie bifunktionelle ORR/OER-Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für Metall-Luft-Batterien sehr erstrebenswert. Interessanterweise wurde gezeigt, dass Kohlenstoffmaterialien eine ausreichende katalytische Aktivität für die ORR in nichtwässrigen Elektrolyten liefern können.^[6,107a] Eine ideale Sauerstoffelektrode für Metall-Luft-Batterien sollte eine hochleitfähige poröse Struktur, die den Elektronen- und Sauerstofftransport ermöglicht, sowie eine große spezifische Oberfläche, die viel Li_2O_2 aufnehmen kann, aufweisen. Nach Yoo und Zhou zeigten metallfreie Graphen-Nanoblätter eine gute Leistung als Sauerstoffelektroden in Li-Luft-Batterien mit einem Hybridelektrolyten, obwohl ihre Zyklenleistung noch weiter verbessert werden muss.^[109] Das

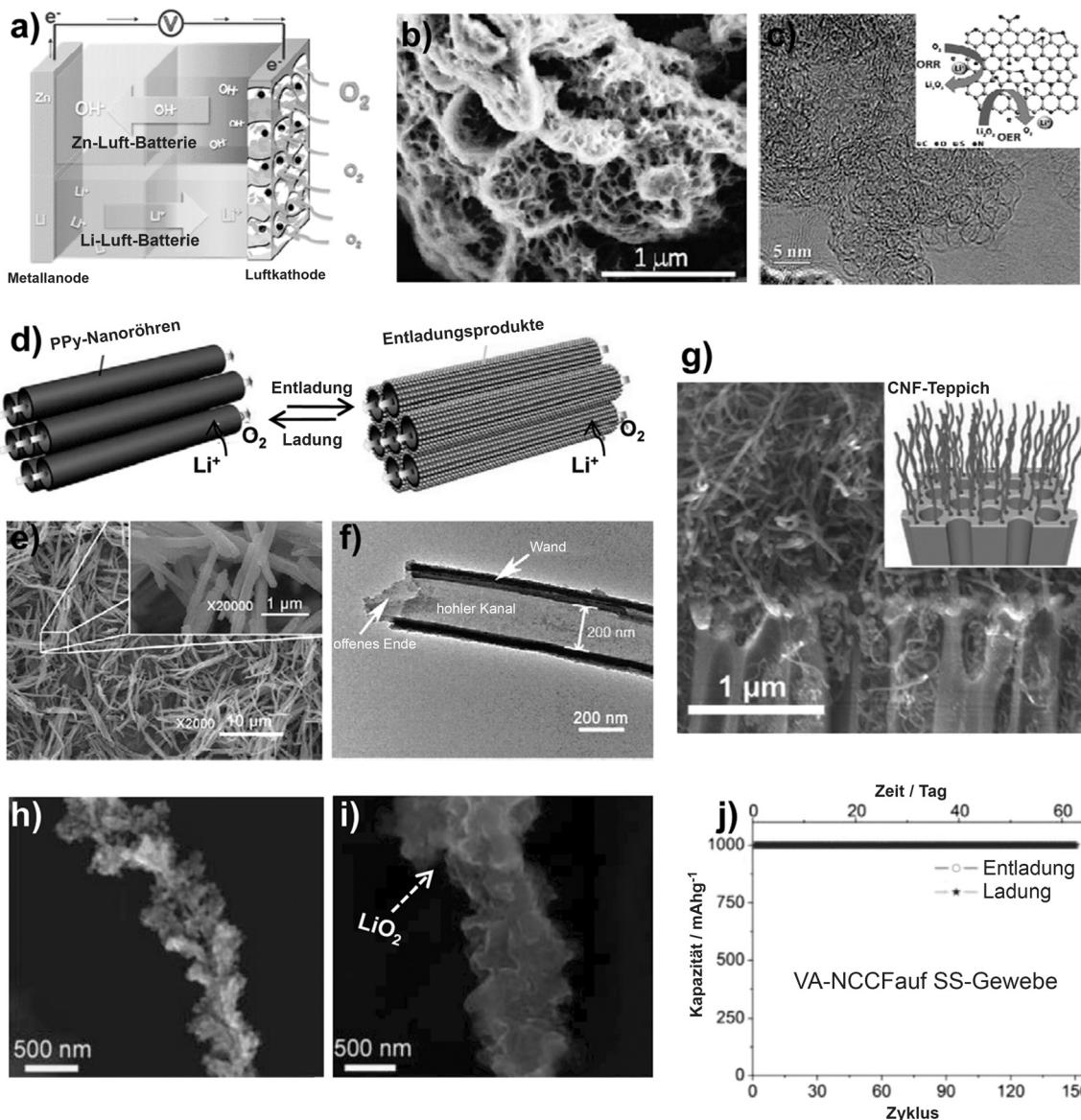


Abbildung 11. a) Aufbau einer Metall-Luft-Batterie (wässrig: Zn-Luft, nichtwässrig: Li-Luft) (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [107a]. Copyright 2014 Royal Society of Chemistry). b) SEM-Aufnahmen von FGS(C/O=14)-Luft-Elektroden (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [111]. Copyright 2011 American Chemical Society). c) Hochauflösende TEM-Aufnahme von NSGC, die die mesoporöse Morphologie auf der rGO-Oberfläche zeigt. Die Grafik (Einschub) illustriert den bifunktionellen Charakter von NSGC für die Katalyse der ORR und der OER (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [113]. Copyright 2015 Royal Society of Chemistry). d) Schema der Entladung und Ladung auf hydrophilen PPy-Nanoröhren. e) SEM- und f) TEM-Aufnahme des erzeugten TPPy (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [114]. Copyright 2012 Royal Society of Chemistry). g) SEM-Aufnahme des Querschnitts (Neigung 70°) des AAO-Filters nach dem Wachstum der Nanofasern. Einschub: Schema der Elektrode nach dem katalysierten Wachstum von Kohlenstoff-Nanofasern (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [108a]. Copyright 2011 Royal Society of Chemistry). Die Bildung/Auflösung von Li₂O₂ während des Entlade-/Ladezyklus auf einer VA-NCCF-Faser: SEM-Aufnahmen h) der intakten Faser, i) der entladenen Faser. j) Zyklenleistung einer VA-NCCF-Struktur auf einem SS-Tuch als Substrat (genehmigte Wiedergabe aus Lit. [116]. Copyright 2014 American Chemical Society).

Überpotential war aufgrund der hohen elektronischen Leitfähigkeit der Graphenblätter gering, während die aus den sp³-gebundenen Kohlenstoffatomen resultierenden Defekte im Graphen als aktive Zentren für die ORR und OER dienten.

Sakaushi et al. zeigten, dass mesoporöser N-dotierter Kohlenstoff, für dessen Herstellung eine ionische Flüssigkeit als Vorstufe verwendet wurde, die effiziente metallfreie bifunktionelle ORR- und OER-Katalyse erlaubt.^[110] Als Kathode in einem Li-O₂-System zeigte dieses Material eine gute Entladungsrate mit einer spezifischen Entladungskapazität

von 1280 mAh g⁻¹ selbst bei einer hohen Stromdichte von 200 mA g⁻¹. Hierarchisch poröses Graphen (Abbildung 11b) jedoch lieferte eine außerordentlich hohe Kapazität von 15 000 mAh g⁻¹ in Li-O₂-Batterien,^[111] die vermutlich aus der besonderen bimodalen porösen Struktur dieser Elektrode resultiert. Ihre mikroporösen Kanäle ermöglichen die schnelle Diffusion von O₂, während stark vernetzte nanoskaligen Poren eine hohe Dichte an reaktiven Zentren für Li₂O₂-Reaktionen bieten. Mithilfe von LiI als Redoxmediator erreichten Liu et al. jüngst eine hohe Kapazität (typischer-

weise zwischen 25 000 und 40 000 mAh g^{-1}) für eine RGO-Gerüstelektrode, die nahe am theoretischen Wert für Li-O₂-Batterien lag.^[112]

Hybride aus mesoporösem Kohlenstoff auf mit N und S kodotierten Graphen-Nanoblättern (NSGC) besitzen eine große aktive Oberfläche sowie eine hohe Elektronen-/Elektrolytleitfähigkeit und wurden ebenfalls als Luftkathoden verwendet (Abbildung 11c).^[113] Hier kann die mesoporöse Struktur das bei der Entladung entstandene unlösliche Li₂O₂ aufnehmen. Bei seinem Einsatz als Luftkathode in Li-O₂-Batterien zeigte das synthetisierte NSGC-Material verbesserte bifunktionelle katalytische Aktivitäten für die ORR und die OER sowie eine hohe Anfangsentladungskapazität von 11 431 mAh g^{-1} und gute Zyklusfestigkeit. Stark hydrophiles Polypyrrol mit röhrenförmiger Morphologie (TPPy), welches Netzwerke mit guter Leitfähigkeit ausbildet, wurde ebenfalls als Luft-Kathode in Li-O₂-Batterien untersucht.^[114] Wie in Abbildung 11d–f dargestellt, sorgte die starke Hydrophilie des TPy dafür, dass die hohlen Poren der Nanoröhren geöffnet blieben und ausreichend Pfade für den freien Transfer des O₂ ins Innere bzw. aus dem Inneren der Kathode zur Verfügung standen (Abbildung 11d). Dies sicherte eine einheitliche Sauerstoffverteilung und die Abscheidung von Entladungsprodukten. Weiterhin ermöglichte die passende Benetzbarkeit der Pyrrol-Oberfläche die Ausbildung einer organischen Elektrolytschicht mit einer für die Kathodenreaktion günstigen Dicke. Somit zeigte die TPy-Luftelektrode eine höhere reversible Kapazität, einen höheren Wirkungsgrad sowie eine bessere Zyklusfestigkeit und Entladungsrate als ein konventionelles System aus Acetylen und Carbon Black.

Der bessere Kontakt zwischen der Elektrode und dem Li₂O₂ könnte zu einem niedrigen Überpotential führen, und der vollständige Einschluss der Elektrode durch Li₂O₂ ist ein weiterer Vorteil für die nachfolgende OER.^[115] In diesem Zusammenhang berichteten Mitchell et al. von Kohlenstoff-Nanofasern mit einem Durchmesser von ca. 30 nm, die auf einem porösen Aluminiumoxidsubstrat aufgewachsen waren und als vielversprechende Materialien für die O₂-Elektroden in Li-O₂-Batterien gelten.^[108a] Die ausgerichteten Kohlenstoff-Nanofasern ermöglichen eine klare Visualisierung des Li₂O₂-Wachstums als Funktion des Entladungsgrades sowie des entgegengesetzten Vorgangs beim Laden. Diese Kohlenstoff-Nanofaser-Elektroden lieferten eine hohe gravimetrische Energiedichte ($\approx 2500 \text{ Wh kg}_{\text{discharged}}^{-1}$) in Li-O₂-Zellen, die etwa dem vierfachen des jeweiligen Wertes modernster Lithium-Interkalationselektroden (z.B. LiCoO₂) entspricht. Diese hohe gravimetrische Energiedichte wurde der lockeren Packung des Kohlenstoffs in den Kohlenstoff-Nanofaser-Elektroden, der effizienten Nutzung der vorhandenen Kohlenstoffmasse und dem für die Li₂O₂-Bildung zur Verfügung stehenden Hohlraumvolumen zugeschrieben. Shui et al. stellten Strukturen aus vertikal ausgerichteten, mit Stickstoff dotierten korallenförmigen Kohlenstoff-Nanofasern (VA-NCCF) vor. Ihre Herstellung beinhaltete einen CVD-Prozess und daran unmittelbar anschließend die Übertragung der VA-NCCF auf ein Stück eines mikroporösen Tuchs aus rostfreiem Stahl (SS), wodurch eine binderfreie bifunktionelle ORR/OER-Elektrode für Li-O₂-Batterien

entstand.^[116] Die korallenartige Struktur ermöglichte eine effektive kontinuierliche Beschichtung des Elektrodenmaterials mit Li₂O₂ (Abbildung 11h und i). Die Spannungslücke zwischen den Ladungs- und Entladungsplateaus war dadurch extrem klein (0.3 V), und es wurde ein ungewöhnlich hoher Wirkungsgrad von 90 % erreicht. Durch das geringe Überpotential der VA-NCCF-Elektrode wurde die Zersetzung des Elektrolyts minimiert, und es wurden lange Lebenszyklen erreicht. Um die Stabilität der VA-NCCF-Elektrode auf dem SS-Träger zu untersuchen, wurden innerhalb von ca. 2 Monaten 150 fortlaufende Lade-/Entladezyklen einer entsprechenden Zelle gefahren (Abbildung 11j), deren Kapazität von ca. 1000 mAh g^{-1} dabei fast unverändert blieb. Die hohe Leistung der VA-NCCF-Sauerstoffelektrode resultierte aus dem Wechselspiel zwischen der hohen katalytischen Aktivität infolge des Dotierens mit N, der korallenartigen Mikrostruktur sowie dem Träger aus hochleitfähigem mikroporösem SS-Tuch.

Eine weitere Neuheit ist ein mit N und P kodotierter mesoporöser Nanokohlenstoff(NPMC)-Schaum (ein bifunktioneller Katalysator für die ORR und OER), der als Luftelektrode für Primärzellen und wiederaufladbare Zn-Luft-Batterien eingesetzt wurde.^[81] Primärzellen zeigten ein Leerlaufpotential von 1.48 V, eine spezifische Kapazität von 735 $\text{mAh g}_{\text{Zn}}^{-1}$, eine Spitzenleistungsdichte von 55 mW cm^{-2} und einen stabilen Betrieb über 240 h nach mechanischem Wiederaufladen. Wiederaufladbare Batterien mit zwei Elektroden waren über 180 Zyklen stabil bei 2 mA cm^{-2} . Diese Diskussion hat deutlich gemacht, dass rational gestaltete bifunktionelle ORR/OER-Elektroden mit einer definierten hierarchischen Struktur und einer aus einer Heteroatomdotierung resultierenden katalytischen Aktivität effiziente Luft-Kathoden ergeben, die die Leistung von Metall-Luft-Batterien erheblich verbessern.

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

Metallfreie Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis sind aussichtsreiche Kandidaten für den Ersatz von Edelmetallen in effizienten HER- und OER-Katalysatoren für saubere Energietechnologien, bei der Wasserspaltung und in Metall-Luft-Batterien. Allgemeine Designstrategien für überlegene Katalysatoren sind das Dotieren mit Fremdelementen, das Defekt-Engineering, die Oberflächenmodifikation und die Erzeugung von mehrdimensionalen Architekturen. Materialien, Eigenschaften, Herstellungsmethoden und spezifische Leistungen von metallfreien Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für die HER und OER werden in den Tabellen 1 bzw. 2 miteinander verglichen.

Bei den metallfreien Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis für die Wasserspaltung gab es zwar bereits signifikante Fortschritte, die Erforschung von Anwendungen jenseits der ORR ist aber noch im Anfangsstadium und trifft auf zahlreiche Herausforderungen. Erstens muss die katalytische Leistung metallfreier Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis noch weiter verbessert werden, um den Anforderungen praktischer Anwendungen gerecht zu werden. Zweitens zielen die meisten Studien auf die Erhöhung der elektroka-

Tabelle 1: Vergleich von Materialien, Eigenschaften, Herstellungsmethoden und spezifischen Leistungen metallfreier HER-Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis.^[a]

Probe	Eigenschaften	Herstellungs-methoden	Elektrolyt	Onset-Potential [V]	Potential bei 10 mAcm ⁻² [V]	Tafel-Steigung [mVdec ⁻¹]	Lit.
N-dotiertes mesoporöses Graphen	N-dotierte poröse Struktur	Mizelle-Templat-Strategie	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.15	−0.24	109	[60]
B-substituiertes Graphen	Dotierung mit B	nasschemische Synthese	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.22	−0.47	99	[69]
aktivierte CNTs	Dotierung mit O	saure Oxidation und kathodische Vorbehandlung	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.05	−0.22	71.3	[71]
N+S-kodotiertes nanoporöses Graphen	Kodotierung mit N und S	CVD	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.14	−0.39	80.5	[74]
N+S-kodotierte CNTs	Kodotierung mit N und S	thermische Zersetzung von Wurzelknöllchen der Erdnusspflanze	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.05	−0.12	67.8	[75]
N+S-kodotierte poröse Kohlenstoffe	Kodotierung mit N und S	thermische Zersetzung von Haar	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.012	−0.097	57.4	[76]
N+P-kodotiertes Graphen	Kodotierung mit N und P	Pyrolyse von GO mit Melamin und Triphenylphosphin	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.2	−0.42	91	[77]
N+P-kodotiertes nanoporöses Graphen	Kodotierung mit N und P	Bottom-up-Methode (Tempern)	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.12	−0.213	79	[78]
N+P-kodotierter nanoporöser Kohlenstoff	Kodotierung mit N und P	ZnCl ₂ -Salz und kathodische Aktivierung	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.076	−0.204	58.4	[79]
N-reiche löchrige Graphenmonolithen	Dotierung mit N, löchrige Struktur	Pyrolyse	0.5 M H ₂ SO ₄ 0.1 M KOH	−0.18 −0.30	−0.34 −0.51	99 157	[87]
geordnete g-C ₃ N ₄ -Stäbe auf FTO	Strukturkontrolle	Substratkontrolle	0.1 M KOH 0.1 M Phosphatpuffer	0.0 −0.1	— —	— —	[93]
g-C ₃ N ₄ @N-dotiertes Graphen	g-C ₃ N ₄ /Graphen-Komposite; Dotierung mit N	Lyophilisierung und Pyrolyse	0.5 M H ₂ SO ₄ 0.1 M KOH	−0.12 −0.35	−0.24 —	51.5 —	[3b]
poröse C ₃ N ₄ -Nanoschichten@N-Graphen-Filme	g-C ₃ N ₄ /Graphen-Komposite; poröse Struktur; Elektrodenstruktur	Vakuumfiltration	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.008	−0.08	49.1	[94]
g-C ₃ N ₄ -Nanoband-Graphen	g-C ₃ N ₄ /Graphen-Komposite	Hydrothermalprozess	0.5 M H ₂ SO ₄	−0.08	−0.20	54	[95]
g-C ₃ N ₄ - sowie S+Se-kodotiertes Graphen	g-C ₃ N ₄ /Graphen-Komposite; Kodotierung mit S und Se	Lyophilisierung und Pyrolyse	0.5 M H ₂ SO ₄ 0.1 M KOH	−0.096 −0.45	−0.3 −1.1	86 93	[96]
g-C ₃ N ₄ sowie N+P-kodotiertes Graphen	g-C ₃ N ₄ /Graphen-Komposite; Kodotierung mit N und P	Lyophilisierung und Pyrolyse	0.5 M H ₂ SO ₄ 0.1 M KOH	−0.076 −0.45	−0.34 −0.58	90 129	[97]
Poly(3,4-dinitrothiophen)/SWCNTs	Polymer/CNT-Komposite	Yamamoto-Polymerisation	1 M H ₂ SO ₄	−0.032	−0.12	—	[98]

[a] —: Keine Werte angegeben. FTO: Fluordotiertes Zinnoxid. Alle in dieser Arbeit aufgeführten Potentiale wurden kalibriert und beziehen sich auf die reversible Wasserstoffelektrode.

Tabelle 2: Vergleich von Materialien, Eigenschaften, Herstellungsmethoden und spezifischen Leistungen metallfreier OER-Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis.^[a]

Probe	Eigenschaften	Herstellungs-methode	Elektrolyt	Onset-Potential [V]	Potential bei 10 mA cm ⁻² [V]	Tafel-Steigung [mV dec ⁻¹]	Lit.
C-N-Nanoröhren	Dotierung mit N	CVD mit direkter Flüssigkeitseinspritzung	0.1 M KOH	1.50	1.68	383	[61]
N-dotiertes Graphit	Dotierung mit N	Pyrolyse Melamin/Formaldehyd-Polymer	0.1 M KOH	1.52	1.61	–	[62]
N-dotiertes Graphen (NG)	Dotierung mit N	Pyrolyse von GO und Polyanilin	0.1 M KOH	1.41	1.62	–	[63]
N-dotiertes Graphen	Dotierung mit N	Hydrothermalmethode	0.1 M KOH	1.3	–	–	[64]
N-dotierte Kohlenstoffblätter	Dotierung mit N	Pyrolyse von Chitin	0.1 M KOH	1.06	1.64	116	[65]
B-dotierte MWCNTs	Dotierung mit B	CVD	1 M KOH	1.65	1.83	–	[70]
Oxidiertes Aktivkohletuch	Dotierung mit O	saure Oxidation	0.1 M KOH	1.45	1.72	82	[72]
N+P-kodotierter mesoporöser Nanokohlenstoff	Kodotierung mit N und P; poröse Struktur	Pyrolyse	0.1 M KOH	1.30	–	–	[81]
N+P-kodotierte Graphen/Kohlenstoff-Nanoblätter	Kodotierung mit N und P	Pyrolyse	0.1 M KOH	1.32	1.57	70	[82]
CNTs mit 2–4 Wänden und 2–5 nm Außendurchmesser	Wände und Durchmesser steuerbar	CVD	1 M KOH	1.64	1.68	60/120	[83]
N-dotierte koaxiale Kohlenstoffnanokabel	Verteilung der N-Atome steuerbare	CVD	0.1 M KOH	1.48	1.75	–	[84]
N+O-kodotierter Kohlenstoff-Hydrogelfilm	Elektrodenstruktur; Kodotierung mit N und O	schichtweiser Aufbau	0.1 M KOH	1.31	1.63	141	[91]
N-dotierter Kohlenstofffilm	Elektrodenstruktur; Dotierung mit N	Assemblierung	0.1 M KOH	1.38	1.42	128	[92]
g-C ₃ N ₄ und CNTs	Komposite aus g-C ₃ N ₄ und CNTs	Selbstorganisation	0.1 M KOH	1.45	1.58	83	[99]
g-C ₃ N ₄ /Graphen	Komposite aus g-C ₃ N ₄ und Graphen	Ultraschallbehandlung	0.1 M KOH	1.58	1.81	68.5	[100]
P-dotiertes g-C ₃ N ₄ auf CFP	Komposite aus g-C ₃ N ₄ und Kohlenstoff; Dotierung mit P	Hydrothermalprozess	0.1 M KOH	1.53	1.63	61.6	[101]
N-Graphen/CNT-Hybride	Komposite aus Kohlenstoffallotropen; Dotierung mit N	CVD	0.1 M KOH	1.50	1.65	–	[106]
N-dotiertes CNT/Graphen-Komposit	Komposite aus Kohlenstoffallotropen; Dotierung mit N	Injektions-CVD	0.1 M KOH	1.48	1.65	–	[107]
N-dotierte Graphen/CNT-Hybride	Komposite aus Kohlenstoffallotropen; Dotierung mit N	CVD	0.1 M KOH	1.45	1.63	83	[108]
Hybride aus Graphen und Kohlenstoffnanoröhren	Komposite aus Kohlenstoffallotropen	CVD	0.1 M KOH	1.52	1.74	97	[108]

[a] GO: Graphenoxid. Kohlenstoff-Stickstoff-Nanoröhren: CNNTs. Kohlenstoff-Faserpapier: CPF.

talytischen Aktivität für die HER oder die OER und ignorieren dabei aber, dass ein bifunktioneller Elektrokatalysator benötigt wird, der sowohl für die HER als auch für die OER aktiv ist. Die meisten der zurzeit in der Entwicklung befindlichen Elektrokatalysatoren für die HER sind für saure Elektrolyten ausgelegt. Wegen der ineffizienten Dissoziation von Wasser für den Start der Volmer-Reaktion zeigen sie aber eine signifikant schwächere HER-Leistung in alkalischen Elektrolyten. Alle derzeit verfügbaren OER-Elektrokatalysatoren sind ausschließlich unter alkalischen oder neutralen Bedingungen wirksam. Dies kann problematisch sein, wenn die HER bei der Gesamtwasserspaltung mit der OER gekoppelt ist. Die Erzeugung von OER/HER-Katalysatoren, die über einen weiten pH-Bereich hinweg effizient arbeiten, ist in diesem Zusammenhang das ultimative Ziel, und HER-Katalysatoren mit hoher Leistung in alkalischen Medien sind sehr erstrebenswert. Die gesteuerte Kopplung von HER- und OER-Katalysatoren zu einem einzigen nanostrukturierten metallfreien Katalysator mit hoher elektrokatalytischer Aktivität sowohl für die HER als auch für die OER ist kompliziert, wenn nicht gar unmöglich. Herausforderungen eröffnen immer auch neue Chancen, und wir glauben, dass metallfreie Katalysatoren auf Kohlenstoffbasis schon bald für praktische Anwendungen reif sein werden, insbesondere vor dem Hintergrund des großen allgemeinen und nachhaltigen Interesses an der metallfreien Katalyse.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11736–11758
Angew. Chem. **2016**, *128*, 11910–11933

- [1] a) M. Cabán-Acevedo, M. L. Stone, J. R. Schmidt, J. G. Thomas, Q. Ding, H. C. Chang, M. L. Tsai, J. H. He, S. Jin, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 1245–1251; b) J. Q. Tian, Q. Liu, N. Y. Cheng, A. M. Asiri, X. P. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9577–9581; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 9731–9735; c) W. F. Chen, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8896–8909; d) J. D. Benck, T. R. Hellstern, J. Kibsgaard, P. Chakraborty, T. F. Jaramillo, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3957–3971.
- [2] K. P. Gong, F. Du, Z. H. Xia, M. Durstock, L. M. Dai, *Science* **2009**, *323*, 760–764.
- [3] a) J. Liu, Y. Liu, N. Y. Liu, Y. Z. Han, X. Zhang, H. Huang, Y. Lifshitz, S. T. Lee, J. Zhong, Z. H. Kang, *Science* **2015**, *347*, 970–974; b) Y. Zheng, Y. Jiao, Y. H. Zhu, L. H. Li, Y. Han, Y. Chen, A. J. Du, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3783; c) S. Zhang, P. Kang, S. Ubnoske, M. K. Brennaman, N. Song, R. L. House, J. T. Glass, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7845–7848; d) B. Kumar, M. Asadi, D. Pisasale, S. Sinha-Ray, B. A. Rosen, R. Haasch, J. Abiade, A. L. Yarin, A. Salehi-khojin, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2819; e) Y. H. Xue, J. Liu, H. Chen, R. G. Wang, D. Q. Li, J. Qu, L. M. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12124–12127; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12290–12293.
- [4] a) B. C. H. Steele, A. Heinzel, *Nature* **2001**, *414*, 345–352; b) B. Winther-Jensen, O. Winther-Jensen, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Science* **2008**, *321*, 671–674; c) G. Khelashvili, S. Behrens, C. Weidenthaler, C. Vetter, A. Hinsch, R. Kern, K. Skupien, E. Dinjus, H. Bonnemann, *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 342–348; d) A. Goux, T. Pauporte, D. Lincot, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3168–3172.
- [5] a) Y. Zheng, Y. Jiao, L. Ge, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3110–3116; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3192–3198; b) J. Liang, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11496–11500; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11664–11668; c) R. L. Liu, D. Q. Wu, X. L. Feng, K. Mullen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2565–2569; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2619–2623.
- [6] L. M. Dai, Y. H. Xue, L. T. Qu, H. J. Choi, J. B. Baek, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4823–4892.
- [7] a) H. N. Nong, H. S. Oh, T. Reier, E. Willinger, M. G. Willinger, V. Petkov, D. Teschner, P. Strasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2975–2979; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3018–3022; b) R. Forgie, G. Bugosh, K. C. Neyerlin, Z. C. Liu, P. Strasser, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2010**, *13*, B36–B39; c) T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765–1772; d) A. Bergmann, I. Zaharieva, H. Dau, P. Strasser, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2745–2755.
- [8] a) J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Longadottir, J. R. Litchin, J. G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, J23–J26; b) Y. Zheng, Y. Jiao, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 52–65; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 52–66.
- [9] a) J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, S. Bahn, H. B. Hansen, M. Bollinger, H. Bengaard, B. Hammer, Z. Sljivancanin, M. Mavrikakis, Y. Xu, S. Dahl, C. J. H. Jacobsen, *J. Catal.* **2002**, *209*, 275–278; b) Y. Jiao, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2060–2086.
- [10] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901–4934.
- [11] a) J. Rossmeisl, A. Logadottir, J. K. Nørskov, *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 178–184; b) L. L. Chen, A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 3460–3465.
- [12] J. Wu, L. W. Zhu, D. Deng, L. F. Zhu, L. Gu, X. B. Cao, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 11040–11047.
- [13] N. Zhang, W. G. Ma, T. S. Wu, H. Y. Wang, D. X. Han, L. Niu, *Electrochim. Acta* **2015**, *180*, 155–163.
- [14] D. S. Kong, J. J. Cha, H. T. Wang, H. R. Lee, Y. Cui, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3553–3558.
- [15] X. Long, G. X. Li, Z. L. Wang, H. Y. Zhu, T. Zhang, S. Xiao, W. Y. Guo, S. H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11900–11903.
- [16] H. L. Fei, Y. Yang, X. J. Fan, G. Wang, G. D. Ruan, J. M. Tour, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 5798–5804.
- [17] L. Yang, X. L. Wu, X. S. Zhu, C. Y. He, M. Meng, Z. X. Gan, P. K. Chu, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *341*, 149–156.
- [18] Q. F. Gong, L. Cheng, C. H. Liu, M. Zhang, Q. L. Feng, H. L. Ye, M. Zeng, L. M. Xie, Z. Liu, Y. G. Li, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2213–2219.
- [19] X. B. Chen, Y. Gu, G. H. Tao, Y. L. Pei, G. J. Wang, N. Cui, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18898–18905.
- [20] X. W. Zhang, F. Meng, S. Mao, Q. Ding, M. J. Shearer, M. S. Faber, J. H. Chen, R. J. Hamers, S. Jin, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 862–868.
- [21] P. Jiang, Q. Liu, Y. Liang, J. Tian, A. M. Asiri, X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12855–12859; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 13069–13073.
- [22] a) E. J. Popczun, J. R. McKone, C. G. Read, A. J. Baciotti, A. M. Wiltrout, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9267–9270; b) Z. Huang, Z. Chen, Z. Chen, C. Lv, H. Meng, C. Zhang, *ACS Nano* **2014**, *8*, 8121–8129; c) A. B. Larsen, K. R. Patraju, M. J. Whitaker, M. Retuerto, T. Sarkar, N. Yao, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, G. C. Dismukes, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 1027–1034.
- [23] a) A. Lu, Y. Chen, H. Li, A. Dowd, M. B. Cortie, Q. Xie, H. Guo, Q. Qi, D. L. Peng, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 18919–18928; b) E. J. Popczun, C. G. Read, C. W. Roske, N. S. Lewis, R. E. Schaak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5427–5430; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5531–5534; c) Q. Liu, J. Tian, W. Cui, P. Jiang, N. Cheng, A. M. Asiri, X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6710–6714; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6828–6832.

- [24] P. Xiao, M. A. Sk, L. Thia, X. Ge, R. J. Lim, J. Y. Wang, K. H. Lim, X. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2624–2629.
- [25] F. Rosalbino, S. Delsante, G. Borzone, E. Angelini, *Int. J. Hydrogen Energy* **2008**, *33*, 6696–6703.
- [26] P. P. Li, Z. Y. Jin, D. Xiao, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 18420–18427.
- [27] D. Gopalakrishnan, D. Damien, M. M. Shaijumon, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5297–5303.
- [28] S. J. Xu, Z. Y. Lei, P. Y. Wu, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 16337–16347.
- [29] P. Zhang, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7187–7190.
- [30] M. K. Bates, Q. Y. Jia, N. Ramaswamy, R. J. Allen, S. Mukerjee, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5467–5477.
- [31] A. Le Goff, V. Artero, B. Jousselme, P. D. Tran, N. Guillet, R. Métayé, A. Fihri, S. Palacin, M. Fontecave, *Science* **2009**, *326*, 1384–1387.
- [32] X. Liu, S. S. Cui, Z. J. Sun, P. W. Du, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12954–12957.
- [33] J. S. Qin, D. Y. Du, W. Guan, X. J. Bo, Y. F. Li, L. P. Guo, Z. M. Su, Y. Y. Wang, Y. Q. Lan, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7169–7177.
- [34] a) Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 780–786; b) Y. Sun, S. Gao, F. Lei, J. Liu, L. Liang, Y. Xie, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3976–3982; c) R. D. Smith, M. S. Prévot, R. D. Fagan, Z. Zhang, P. A. Sedach, M. K. J. Siu, S. Trudel, C. P. Berlinguet, *Science* **2013**, *340*, 60–63; d) A. Grimaud, K. J. May, C. E. Carlton, Y. L. Lee, M. Risch, W. T. Hong, J. Zhou, Y. Shao-Horn, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2439; e) Z. Peng, D. Jia, A. Al-Enizi, A. Elzatahry, G. Zheng, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1402031; f) R. Subbaraman, D. Trippkovic, K. C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chan, J. Greeley, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 550–557; g) T. L. Wee, B. D. Sherman, D. Gust, A. L. Moore, T. A. Moore, Y. Liu, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16742–16745; h) J. Rosen, G. S. Hutchings, F. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4516–4521; i) J. Ryu, N. Jung, J. H. Jang, H. J. Kim, S. J. Yoo, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4066–4074; j) Y. R. Zheng, M. R. Gao, Q. Gao, H. H. Li, J. Xu, Z. Y. Wu, S. H. Yu, *Small* **2015**, *11*, 182–188.
- [35] L. H. Wu, Q. Li, C. H. Wu, H. Y. Zhu, A. Mendoza-Garcia, B. Shen, J. H. Guo, S. H. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7071–7074.
- [36] a) V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7238–7266; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7376–7405; b) J. A. Koza, Z. He, A. S. Miller, J. A. Switzer, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3567–3573.
- [37] a) G. S. Hutchings, Y. Zhang, J. Li, B. T. Yonemoto, X. G. Zhou, K. K. Zhu, F. Jiao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4223–4229; b) M. Hamdani, R. Singh, P. Chartier, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, *5*, 556–577; c) X. Lu, C. Zhao, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 12053–12059.
- [38] C. Z. Zhu, D. Wen, S. Leubner, M. Oschatz, W. Liu, M. Holzschuh, F. Simon, S. Kaskel, A. Eychmüller, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 7851–7854.
- [39] a) Y. Li, P. Hasin, Y. Wu, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1926–1929; b) S. Chen, J. J. Duan, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13567–13570; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13812–13815.
- [40] J. Wang, T. Qiu, X. Chen, Y. L. Lu, W. S. Yang, *J. Power Sources* **2014**, *268*, 341–348.
- [41] a) L. Trotochaud, J. K. Ranney, K. N. Williams, S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17253–17261; b) C. C. L. McCrory, S. H. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.
- [42] M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science* **2008**, *321*, 1072–1075.
- [43] Y. C. Wang, K. Jiang, H. Zhang, T. Zhou, J. W. Wang, W. Wei, Z. Q. Yang, X. H. Sun, W. B. Cai, G. F. Zheng, *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1500003.
- [44] I. Nikolov, R. Darkaoui, E. Zhecheva, R. Stoyanova, N. Dimitrov, T. Vitanov, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *429*, 157–168.
- [45] Z. B. Zhuang, W. C. Sheng, Y. S. Yan, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3950–3955.
- [46] M. Gong, W. Zhou, M. C. Tsai, J. Zhou, M. Guan, M. C. Lin, B. Zhang, Y. Hu, D. Y. Wang, J. Yang, S. J. Pennycook, B. J. Hwang, H. J. Dai, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4695.
- [47] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science* **2011**, *334*, 1383–1385.
- [48] R. D. L. Smith, M. S. Prévot, R. D. Fagan, S. Trudel, C. P. Berlinguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11580–11586.
- [49] W. Zhou, X. J. Wu, X. Cao, X. Huang, C. Tan, J. Tian, H. Liu, J. Wang, H. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 2921–2924.
- [50] M. Ledendecker, S. Krick Calderón, C. Papp, H. P. Steinrück, M. Antonietti, M. Shalom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12361–12365; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12538–12542.
- [51] M. R. Gao, X. Cao, Q. Gao, Y. F. Xu, Y. R. Zheng, J. Jiang, S. H. Yu, *ACS Nano* **2014**, *8*, 3970–3978.
- [52] D. Merki, S. Fierro, H. Vrubel, X. Hu, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1262–1267.
- [53] a) Q. Li, P. Xu, B. Zhang, H. Tsai, J. Wang, H. L. Wang, G. Wu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10838–10840; b) Q. G. He, Q. Li, S. Khene, X. M. Ren, F. E. Lopez-Suarez, D. Lozano-Castello, A. Bueno-Lopez, G. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8697–8707; c) 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.
- [54] a) S. Chen, J. J. Duan, J. R. Ran, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3693–3699; b) M. Gong, Y. G. Li, H. L. Wang, Y. Y. Liang, J. Z. Wu, J. G. Zhou, J. Wang, T. Regier, F. Wei, H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8452–8455; c) X. Long, J. K. Li, S. Xiao, K. Y. Yan, Z. L. Wang, H. N. Chen, S. H. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7584–7588; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7714–7718; d) X. E. Liu, W. Liu, M. Ko, M. Park, M. G. Kim, P. Oh, S. Chae, S. Park, A. Casimir, G. Wu, J. Cho, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 5799–5808; e) X. J. Fan, Z. W. Peng, R. Q. Ye, H. Q. Zhou, X. Guo, *ACS Nano* **2015**, *9*, 7407–7418; f) M. Tavakkoli, T. Kallio, O. Reynaud, A. G. Nasibulin, C. Johans, J. Sainio, H. Jiang, E. I. Kauppinen, K. Laasonen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4535–4538; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4618–4621; g) T. N. Ye, L. B. Lv, M. Xu, B. Zhang, K. X. Wang, J. Su, X. H. Lin, J. S. Chen, *Nano Energy* **2015**, *15*, 335–342.
- [55] C. G. Hu, Y. Xiao, Y. Zhao, N. Chen, Z. P. Zhang, M. H. Cao, L. T. Qu, *Nanoscale* **2013**, *5*, 2726–2733.
- [56] a) Q. Wen, W. Z. Qian, J. Q. Nie, A. Y. Cao, G. Q. Ning, Y. Wang, L. Hu, Q. Zhang, J. Q. Huang, F. Wei, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1867–1871; b) R. F. Zhang, Y. Y. Zhang, Q. Zhang, H. H. Xie, W. Z. Qian, F. Wei, *ACS Nano* **2013**, *7*, 6156–6161; c) C. Li, G. Q. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3992–4012; d) C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, *Science* **2008**, *321*, 385–388; e) R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, *Science* **2008**, *320*, 1308–1308; f) L. T. Qu, Y. Liu, J. B. Baek, L. M. Dai, *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321–1326; g) C. G. Hu, L. Song, Z. P. Zhang, N. Chen, Z. H. Feng, L. T. Qu, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 31–54; h) X. Wang, L. J. Zhi, N. Tsao, Z. Tomovic, J. L. Li, K. Mullen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2990–2992; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3032–3034; i) C. G. Hu, H. H. Cheng, Y. Zhao, Y. Hu, Y. Liu, L. M. Dai, L. T. Qu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5493–5498.
- [57] a) L. M. Dai, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 31–42; b) J. T. Zhang, L. M. Dai, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 7244–7253; c) X. Sun, P. Song, Y. Zhang, C. Liu, W. Xu, W. Xing, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2505; d) Z. Liu, F. Peng, H. Wang, H. Yu, J. Tan, L. Zhu, *Catal. Commun.*

- 2011**, *16*, 35–38; e) D. Geng, Y. Chen, Y. Chen, Y. Li, R. Li, X. Sun, S. Ye, S. Knights, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 760–764.
- [58] a) R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **1997**, *388*, 255–257; b) P. Avouris, Z. H. Chen, V. Perebeinos, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 605–615; c) J. J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5207–5234.
- [59] a) K. N. Wood, R. O’Hayre, S. Pylypenko, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1212–1249; b) X. Lepró, R. Ovalle-Robles, M. D. Lima, A. L. Elias, M. Terrones, R. H. Baughman, *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1069–1075.
- [60] X. D. Huang, Y. F. Zhao, Z. M. Ao, G. X. Wang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 7557.
- [61] R. M. Yadav, J. J. Wu, R. Kochandra, L. Ma, C. S. Tiwary, L. H. Ge, G. L. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P. M. Ajayan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 11991–12000.
- [62] Y. Zhao, R. H. Nakamura, K. Kamiya, S. J. Nakanishi, K. Hashimoto, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2390.
- [63] Z. Y. Lin, G. H. Waller, Y. Liu, M. L. Liu, C. P. Wong, *Carbon* **2013**, *53*, 130–136.
- [64] L. Wang, F. X. Yin, C. X. Yao, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 15913–15919.
- [65] H. R. Yuan, L. F. Deng, X. X. Cai, S. G. Zhou, Y. Chen, Y. Yuan, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 56121–56129.
- [66] a) P. Redlich, J. Loeffler, P. M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Ruhle, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 465–470; b) W. Q. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 368–373.
- [67] B. Q. Wei, R. Spolenak, P. Kohler-Redlich, M. Ruhle, E. Arzt, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3149–3151.
- [68] K. C. Mondal, A. M. Strydom, R. M. Erasmus, J. M. Keartland, N. J. Coville, *Mater. Chem. Phys.* **2008**, *111*, 386–390.
- [69] B. R. Sathe, X. X. Zou, T. Asefa, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2023–2030.
- [70] Y. H. Cheng, Y. Y. Tian, X. Z. Fan, J. G. Liu, C. W. Yan, *Electrochim. Acta* **2014**, *143*, 291–296.
- [71] N. Y. Cheng, Q. Liu, J. Q. Tian, Y. R. Xue, A. M. Asiri, H. F. Jiang, Y. Q. Hee, X. P. Sun, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9340–9342.
- [72] N. Y. Cheng, Q. Liu, J. Q. Tian, Y. R. Xue, A. M. Asiri, H. F. Jiang, Y. Q. Hee, X. P. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 1616–1619.
- [73] a) X. Gong, S. Liu, C. Ouyang, P. Strasser, R. Yang, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 920–927; b) C. H. Choi, M. W. Chung, S. H. Park, S. I. Woo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1802–1805; c) C. H. Choi, M. W. Chuang, H. C. Kwon, S. H. Park, S. I. Woo, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3694–3699.
- [74] Y. Ito, W. T. Cong, T. Fujita, Z. Tang, M. W. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2131–2136; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2159–2164.
- [75] Y. C. Zhou, Y. H. Leng, W. J. Zhou, J. L. Huang, M. W. Zhao, J. Zhan, C. H. Feng, Z. H. Tang, S. W. Chen, H. Liu, *Nano Energy* **2015**, *16*, 357–366.
- [76] X. J. Liu, W. J. Zhou, L. J. Yang, L. G. Li, Z. Y. Zhang, Y. T. Ke, S. W. Che, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8840–8846.
- [77] a) Z. W. Liu, F. Peng, H. J. Wang, H. Yu, W. X. Zheng, J. A. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3257–3261; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 3315–3319; b) Y. Zheng, Y. Jiao, S. Z. Qiao, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 5372–5378.
- [78] Y. Zheng, Y. Jiao, L. H. Li, T. Xing, Y. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *ACS Nano* **2014**, *8*, 5290–5296.
- [79] H. L. Jiang, Y. H. Zhu, Y. H. Su, Y. F. Yao, Y. Y. Liu, X. L. Yang, C. Z. Li, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12642–12645.
- [80] L. Wei, H. E. Karahan, K. Goh, W. C. Jiang, D. S. Yu, Ö. Birer, R. R. Jiang, Y. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 7210–7214.
- [81] J. T. Zhang, Z. H. Zhao, Z. H. Xia, L. M. Dai, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 444–452.
- [82] R. Li, Z. D. Wei, X. L. Gou, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 4133–4142.
- [83] Y. Cheng, C. W. Xu, L. C. Jia, J. L. D. Gale, L. L. Zhang, C. Liu, P. K. Shen, S. P. Jiang, *Appl. Catal. B* **2015**, *163*, 96–104.
- [84] G. L. Tian, Q. Zhang, B. S. Zhang, Y. G. Jin, J. Q. Huang, D. S. Su, F. Wei, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 5956–5961.
- [85] a) G. C. Xie, K. Zhang, B. D. Guo, Q. Liu, L. Fang, J. R. Gong, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3820–3839; b) I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 102–121; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 104–124.
- [86] P. F. Zhang, Z. A. Qiao, Z. Y. Zhang, S. Wan, S. Dai, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12262–12269.
- [87] J. M. Ge, B. Zhang, L. B. Lv, H. H. Wang, T. N. Ye, X. Wei, J. Su, K. X. Wang, X. H. Lin, J. S. Chen, *Nano Energy* **2015**, *15*, 567–575.
- [88] S. Chen, J. J. Duan, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2925–2930.
- [89] Y. Luo, J. Jiang, W. Zhou, H. Yang, J. Luo, X. Qi, H. Zhang, D. Y. W. Yu, C. M. Li, T. Yu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8634–8640.
- [90] J. D. Roy-Mayhew, G. Boschloo, A. Hagfeldt, I. A. Aksay, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 2794–2800.
- [91] Z. Zhao, H. Wu, H. He, X. Xu, Y. Jin, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 4698–4705.
- [92] S. Chen, J. J. Duan, J. R. Ran, S. Z. Qiao, *Adv. Sci.* **2015**, *2*, 1400015.
- [93] M. Shalom, S. Gimenez, F. Schipper, I. Herranz-Cardona, J. Bisquert, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3654–3658; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3728–3732.
- [94] J. J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *ACS Nano* **2015**, *9*, 931–940.
- [95] Y. Zhao, F. Zhao, X. P. Wang, C. Y. Xu, Z. P. Zhang, G. Q. Shi, L. T. Qu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13934–13939; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14154–14159.
- [96] S. S. Shinde, A. Sami, J. H. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 12810–12819.
- [97] S. S. Shinde, A. Sami, J. H. Lee, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3873–3880.
- [98] K. Xie, H. P. Wu, Y. N. Meng, K. Lu, Z. X. Wei, Z. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 78–82.
- [99] T. Y. Ma, S. Dai, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7281–7285; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 7409–7413.
- [100] J. Q. Tian, Q. Liu, A. M. Asiri, K. A. Alamry, X. P. Sun, *ChemSusChem* **2014**, *7*, 2125–2132.
- [101] T. Y. Ma, J. R. Ran, S. Dai, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4646–4650; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4729–4733.
- [102] W. Wei, Y. Tao, W. Lv, F. Y. Su, L. Ke, J. Li, D. W. Wang, B. H. Li, F. Y. Kang, Q. H. Yang, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6289.
- [103] Z. H. Wen, S. Q. Ci, Y. Hou, J. H. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6496–6500; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6614–6618.
- [104] H. W. Park, D. U. Lee, Y. L. Liu, J. Wu, L. F. Nazar, Z. W. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160*, A2244–A2250.
- [105] G. L. Tian, M. Q. Zhao, D. S. Yu, X. Y. Kong, J. Q. Huang, Q. Zhang, F. Wei, *Small* **2014**, *10*, 2251–2259.
- [106] Q. Li, R. G. Cao, J. Cho, G. Wu, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301415.
- [107] a) Z. L. Wang, D. Xu, J. J. Xu, X. B. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7746–7786; b) S. M. Zhu, Z. Chen, B. Li, D. Higgins, H. J. Wang, H. Li, Z. W. Chen, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5080–5084.
- [108] a) R. R. Mitchell, B. M. Gallant, C. V. Thompson, Y. Shao-Horn, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2952–2958; b) Y. C. Lu, Z. C. Xu, H. A. Gasteiger, S. Chen, K. Hamad-Schifferli, Y. Shao-Horn, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12170–12171; c) Q. Li, R. G. Cao, J. Cho, G. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13568–13582.
- [109] E. Yoo, H. S. Zhou, *ACS Nano* **2011**, *5*, 3020–3026.

- [110] K. Sakaushi, T. P. Fellinger, M. Antonietti, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 1156–1160.
- [111] J. Xiao, D. H. Mei, X. L. Li, W. Xu, D. Y. Wang, G. L. Graff, W. D. Bennett, Z. M. Nie, L. V. Saraf, I. A. Aksay, J. Liu, J. G. Zhang, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5071–5078.
- [112] T. Liu, M. Leskes, W. J. Yu, A. J. Moore, L. N. Zhou, P. M. Bayley, G. W. Kim, C. P. Grey, *Science* **2015**, *350*, 530–533.
- [113] J. H. Kim, A. G. Kannan, H. S. Woo, D. G. Jin, W. Kim, K. Ryu, D. W. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 18456–18465.
- [114] Y. M. Cui, Z. Y. Wen, X. Liang, Y. Lu, J. Jin, M. F. Wu, X. W. Wu, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7893–7897.
- [115] a) E. Yilmaz, C. Yogi, K. Yamanaka, T. Ohta, H. R. Byon, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4679–4684; b) H. D. Lim, H. Song, H. Gwon, K. Y. Park, J. Kim, Y. Bae, H. Kim, S. K. Jung, T. Kim, Y. H. Kim, X. Lepro, R. Ovalle-Robles, R. H. Baughman, K. Kang, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 3570–3575.
- [116] J. L. Shui, F. Du, C. M. Xue, Q. Li, L. M. Dai, *ACS Nano* **2014**, *8*, 3015–3022.

Eingegangen am 26. Oktober 2015

Online veröffentlicht am 27. Juli 2016

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck