

Wasserelektrolyse

Zitierweise:

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202000383

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202000383

Aktivitätssteigerung der Wasserstoffentwicklung von Platinelektroden in alkalischen Medien unter Verwendung von Ni-Fe-Clustern

Song Xue, Richard W. Haid, Regina M. Kluge, Xing Ding, Batyr Garlyyev, Johannes Fichtner, Sebastian Watzela, Shujin Hou und Aliaksandr S. Bandarenka*

Abstract: In dieser Arbeit zeigen wir eine einfache Möglichkeit, die Aktivität der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) von Pt-Elektroden in alkalischen Medien durch Auftragen von Ni-Fe-Clustern zu verbessern. Dabei wird die benötigte Überspannung, um eine Stromdichte von 10 mA cm^{-2} in H_2 -gesättigtem 0.1 M KOH zu erreichen, für Modell-Einkristallelektroden auf $\approx 70 \text{ mV}$ reduziert. Nach unserem Wissen übertreffen diese modifizierten Elektroden die Leistung aller bisher gezeigten Elektrokatalysatoren, die unter ähnlichen Bedingungen getestet wurden. Darüber hinaus wurde der Einfluss i) des Ni:Fe-Verhältnisses, ii) der Clusterbedeckung und iii) der Art der im Elektrolyten vorhandenen Alkalimetallkationen auf die HER-Aktivität untersucht. Die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit der katalysierten Reaktion stammt wahrscheinlich sowohl von der verbesserten Wasserdissoziation an den Ni-Fe-Clustern, als auch von der anschließenden optimierten Wasserstoffadsorption und -rekombination an den Pt-Atomen der Ni-Fe/Pt-Grenzfläche.

Die Wasserspaltung in alkalischen Medien hat viele Vorteile gegenüber der Reaktion im Sauren, wie z. B. eine erhöhte Stabilität der Elektrokatalysatoren sowie eine höhere Kosteneffizienz.^[1–4] Die Verbesserung der trägen Kinetik der Wasserstoffentwicklungsreaktion (hydrogen evolution reaction, HER) bei hohen pH-Werten ist jedoch immer noch eine Hürde zur Kommerzialisierung von alkalischen Elektrolyseuren. Verschiedene Hypothesen wurden entwickelt, um die langsame HER-Kinetik in alkalischen Medien zu erklären. Die Gruppen von Trasatti^[5] und Norskov^[6] schlugen insbesondere für saure Medien vor, dass die Beziehung zwischen den experimentell ermittelten HER-Stromdichten und den theoretischen Wasserstoff-Adsorptionsenergien einem Vol-

cano-Plot gleicht. Basierend auf der Beobachtung positiver Peak-Verschiebungen im Bereich der Unterpotentialanlage von Wasserstoff auf Pt(100)- und Pt(110)-Elektroden schlugen Sheng et al.^[7] vor, dass die durch Hydroxid-Anionen verstärkten Wasserstoffbindungsenergien für die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit in alkalischer Umgebung verantwortlich sind. Diese Verschiebungen könnten jedoch auch auf geschwächte OH-Adsorptionsenergien durch die umgebenden Alkalimetallkationen zurückgeführt werden.^[8–10] Offensichtlich lässt sich die träge Reaktionskinetik bei höheren pH-Werten nicht ausschließlich durch die Wasserstoffadsorptionsenergien erklären. Die Verbesserung der Kinetik des geschwindigkeitslimitierenden Schrittes der Wasserdissoziation, die mit der OH-Adsorptionsenergie korreliert, wird heute als eine vielversprechende Strategie zur Steigerung der HER-Aktivität in alkalischen Lösungen angesehen.^[4,11] Zudem berichteten Koper et al.^[12] kürzlich, dass das an der elektrochemischen Grenzfläche gebildete elektrische Feld in alkalischer Umgebung “verstärkt” wird. In der Folge erhöht sich die Energiebarriere für den Ladungsaustausch durch die elektrische Doppelschicht und begrenzt die HER-Kinetik. Obwohl diese Beobachtungen immer noch zur Debatte stehen, dominieren sie kollektiv die aktuellen Entwicklungsansätze für alkalische HER-Katalysatoren.

Auf Grundlage dieser Überlegungen wurden Pt-Oberflächen, die mit Clustern unedler Metallhydroxide modifiziert wurden, untersucht: Die Pt-Oberflächen bieten eine optimale Wasserstoff-Adsorptionsenergie, während die Hydroxidcluster unedler Metalle die Wasserdissoziation unterstützen.^[13,14] Nach dem Brønsted-Evans-Polanyi-Prinzip korreliert die Fähigkeit eines Katalysators Wasser zu dissoziieren mit der OH-Adsorptionsenergie.^[13] Eine zu starke OH-Adsorption ist jedoch zweifellos kontraproduktiv, da aktive Zentren blockiert werden könnten.^[14] Gegenwärtig gelten mit Ni-Hydroxid-Clustern modifizierte Pt-Oberflächen als die aktivsten HER-Elektrokatalysatoren. Das derzeitige Verständnis des Ursprungs dieser hohen Aktivität besteht darin, dass die Ni-Hydroxide eine optimale Fähigkeit zur Wasserdissoziation bieten, während Pt gleichzeitig die H_2 -Erzeugung fördert.^[14] Darüber hinaus haben verschiedene Studien über Ni-Fe-Hydroxide, die zu den besten Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (oxygen evolution reaction, OER) gehören, gezeigt, dass die Zugabe von Fe im Vergleich zu reinen Ni-Hydroxid-Filmen deren Leitfähigkeit um mehr als das 30-fache steigern kann.^[15] Des Weiteren zeigten Röntgenabsorptionsspektroskopie und Coulometrische Titration, dass die Zugabe von Fe den Oxidationszustand der Ni-Atome in seiner Umgebung erhöhen kann,^[16,17] was eine verbesserte Wasserdissoziationsfähigkeit aufgrund der erhöh-

[*] S. Xue, R. W. Haid, R. M. Kluge, X. Ding, Dr. B. Garlyyev, J. Fichtner, S. Watzela, S. Hou, Prof. Dr. A. S. Bandarenka
Physics of Energy Conversion and Storage, Physik-Department,
Technische Universität München
James-Franck-Str. 1, 85748 Garching (Deutschland)
E-Mail: bandarenka@ph.tum.de
Prof. Dr. A. S. Bandarenka
Catalysis Research Center TUM
Ernst-Otto-Fischer-Straße 1, 85748 Garching (Deutschland)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202000383> zu finden.

 © 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

ten *OH-Bindungsenergie (* entspricht einer Adsorptionsstelle) impliziert.^[18] In dieser Arbeit haben wir sowohl Fe- als auch Ni-Cluster auf eine Pt-Oberfläche aufgebracht und die resultierende HER-Aktivität in verschiedenen alkalischen Elektrolyten untersucht. Die höchste Aktivität wurde in wässrigem KOH beobachtet. Die Überspannung, die zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erforderlich ist, betrug $\approx 70 \text{ mV}$, was der höchsten berichteten Aktivität für die HER in alkalischen Medien unter ähnlichen Bedingungen entspricht.

Wir beginnen unsere Analyse mit der Beobachtung, dass das Aufbringen von Ni und Fe auf die Pt(111)-Oberfläche (NiFe@Pt(111)) die HER-Aktivität im Vergleich zu einer unmodifizierten Pt(111)-Oberfläche verbessert und das Potenzial des OH-Adsorptionspeaks in negative Richtung verschiebt, wie es in den Polarisationskurven und Zyklovoltammogrammen (cyclic voltammograms, CVs) in Abbildung 1 gezeigt wird. In Einklang mit früheren Studien zeigen Ni-modifizierte Pt(111)-Elektroden (Ni@Pt(111)) eine verbesserte Leistung im Vergleich zu reinem Pt(111). Dabei betrug die Überspannung bei 10 mA cm^{-2} etwa 128 mV , vergleichbar mit den von Felio et al.^[19] berichteten 130 mV und den von Yu et al.^[20] berichteten 124 mV . Die Überspannung des NiFe@Pt(111)-Katalysators ist mit 70 mV deutlich geringer und nähert sich der von Pt(111) in 0.1 M HClO_4 an (Abbildung 1 A). Die zugehörigen CVs sind in Abbildung 1 B dargestellt. Die CVs von unbehandeltem Pt(111) in sauren und alkalischen Medien können in drei Bereiche unterteilt werden: die Adsorption/Desorption von Wasserstoff

($H_{\text{ads/des}}$), die Doppelschicht und die Adsorption/Desorption von Hydroxid-Spezies ($\text{OH}_{\text{ads/des}}$). Nach der Modifikation mit den Ni-Clustern erscheint ein zusätzliches Paar von Peaks bei ca. $0.70 \text{ V}_{\text{RHE}}$ und $0.53 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Diese Peaks können der Adsorption und Desorption von OH-Spezies zugeordnet werden, die wahrscheinlich an den Ni-Zentren stattfindet, wobei ein möglicher Beitrag durch Bildung von *O nicht ausgeschlossen werden sollte.^[19] Die CVs sind identisch mit der Literatur^[12,13,19] und bestätigen die Erhaltung der Pt(111)-Oberfläche während des Modifikationsverfahrens. Charakteristische CVs der NiFe@Pt(111)-Elektroden ähneln denen von Ni@Pt(111); die OH-Adsorptionspeaks sind jedoch geringfügig ins Negative verschoben (siehe direkter Vergleich in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Diese Verschiebung impliziert, dass die Adsorption von OH im Falle der NiFe@Pt(111)-Elektroden gefördert wird. In dieser Hinsicht steigt die Bindungsenergie der OH-Spezies^[21] wenn die Clusterbedeckung auf der Pt-Oberfläche zwischen den Ni@Pt(111)- und NiFe@Pt(111)-Proben vergleichbar wird (Abbildung S2). Diese Beobachtung wird durch neuere Erkenntnisse von Zhao et al.^[18] gestützt, die die These aufstellen, dass das hinzugefügte Fe Teile der Elektronen der Ni-Zentren abzieht und seine Elektronenaffinität erhöht, wodurch die OH-Adsorption erleichtert werden könnte.

Das Ausmaß der beobachteten Aktivitätssteigerung scheint vom Ni:Fe-Verhältnis der Cluster abzuhängen (Abbildung S3 A). Um die Leistung zu optimieren, wurden mehrere dieser Verhältnisse getestet. Im Allgemeinen zeigten alle untersuchten Verhältnisse eine verbesserte HER-Performance im Vergleich zu Ni@Pt(111). Die höchste Aktivitäts-

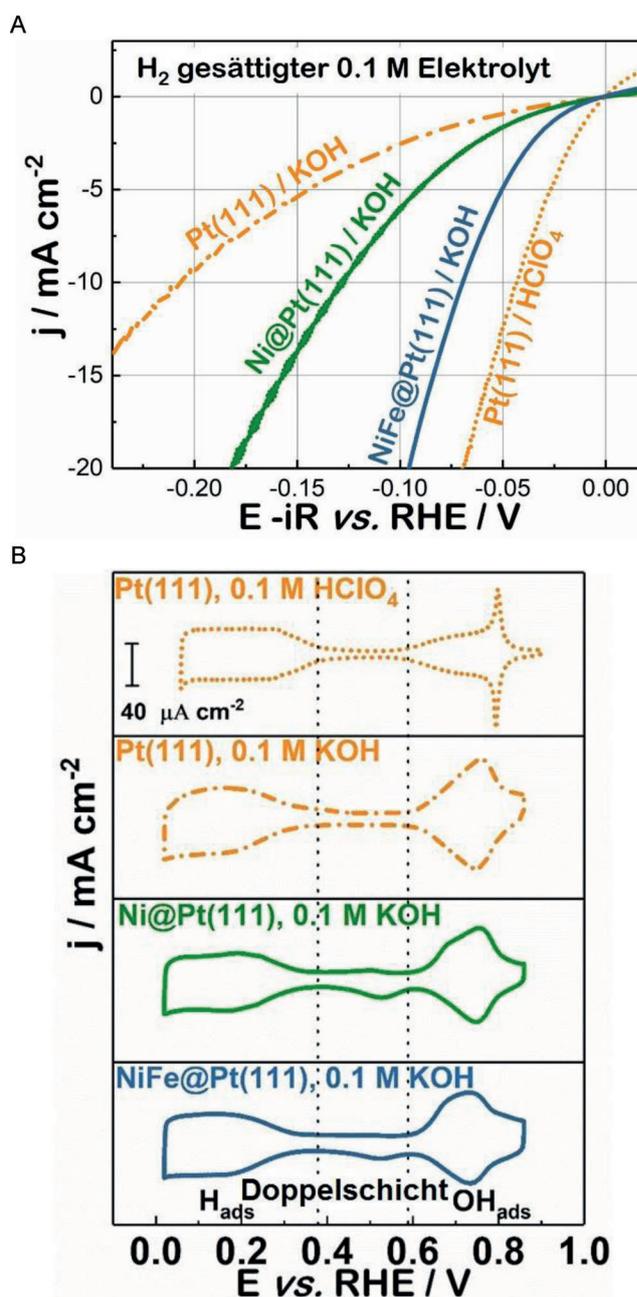
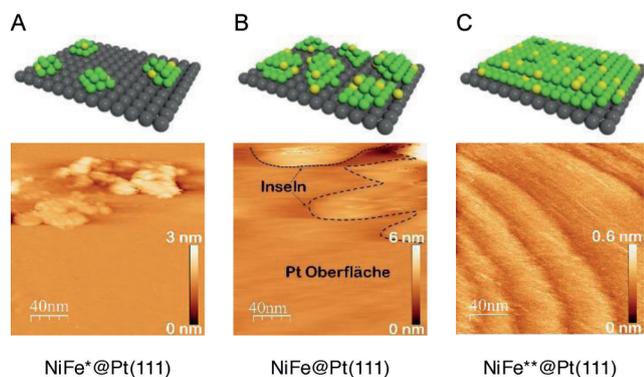


Abbildung 1. A) Charakteristische Polarisationskurven von Pt(111), Ni@Pt(111) und NiFe@Pt(111), aufgenommen in H₂-gesättigter 0.1 M wässriger KOH mit einer Scanrate von 50 mVs^{-1} und einer Drehzahl von 1600 U min^{-1} . Zum Vergleich wird die Polarisationskurve einer Pt(111)-Elektrode gezeigt, die in H₂-gesättigtem HClO₄ aufgezeichnet wurde. Alle Polarisationskurven sind zu 85% iR korrigiert. B) Zugehörige CVs von Pt(111), Ni@Pt(111) und NiFe@Pt(111), aufgezeichnet in Ar-gesättigtem Elektrolyt bei einer Scanrate von 50 mVs^{-1} . Orange: Pt(111); grün: Ni@Pt(111); marineblau: NiFe@Pt(111).

steigerung wurde bei einem Ni:Fe-Verhältnis von 3:1 beobachtet, wie durch Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ermittelt wurde (Abbildung S3 B).

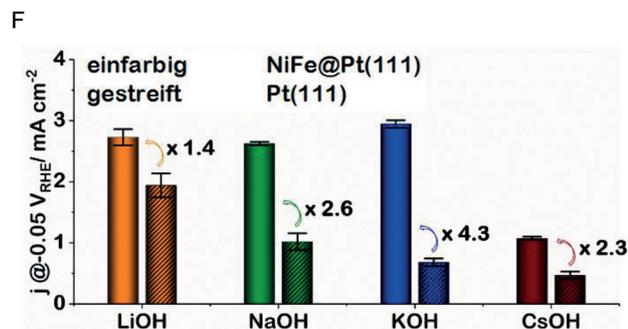
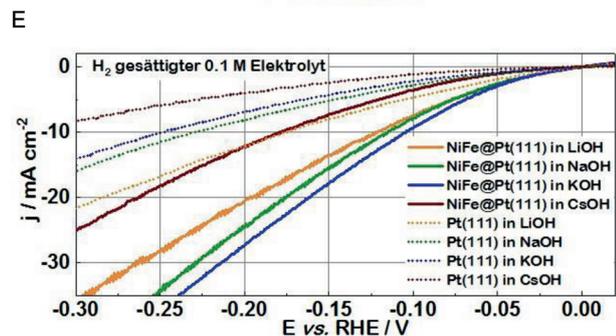
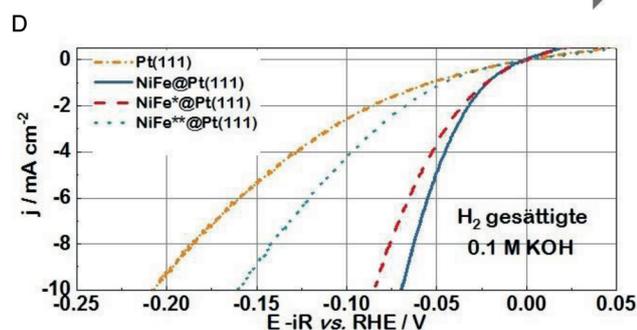
Die HER-Performance von NiFe@Pt(111) scheint auch in engem Zusammenhang mit der Bedeckung von Pt(111) durch

Ni-Fe-Cluster zu stehen. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden drei verschiedene Bedeckungsgrade durch Anpassung der Konzentration der Ausgangslösung erreicht welche mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie (scanning tunneling microscopy, STM) untersucht wurden, wie in Abbildungen 2A–C gezeigt. Bei einer relativ geringen Konzentration können Cluster von bis zu 3 nm Höhe entweder einzeln oder als Agglomerate auf der Pt-Oberfläche auftreten (siehe NiFe*@Pt(111) in Abbildung 2A und S4B). Um die Präsenz



NiFe*@Pt(111) NiFe@Pt(111) NiFe**@Pt(111)

Steigende Bedeckung durch Ni-Fe Cluster



der Ni-Fe-Cluster zu bestätigen, wurden Au-beschichtete Glasplatten unter Verwendung einer Ausgangslösung mit identischer Konzentration beschichtet und mittels Rasterelektronenmikroskopie (scanning electron microscopy, SEM) abgebildet. Ähnliche Strukturen wie in Abbildung 2A gezeigt können beobachtet werden (Abbildung S5), wenngleich die Empfindlichkeit des SEM zur Höhenmessung begrenzt ist. Zusätzlich zu diesen Mikroskopie-Bildern wird durch XPS die Existenz von Ni und Fe bestätigt (Abbildung S3 B,C). Aus diesem Grund stufen wir die Cluster als Ni-Fe und nicht als Pt ein, da reines Pt(111) eine äußerst glatte, ebene Oberfläche besitzt (Abbildung S4 A) und unedle Metalle (sowie deren Hydroxide) typischerweise dem Volmer-Weber-Wachstum folgen, welches zur Bildung von 3D-Clustern führt.^[13,19] Mit zunehmender Konzentration der Ausgangslösung folgen die Cluster einem 3D-Wachstumsmechanismus, der zu Cluster-Agglomeraten von ≈ 6 nm Höhe führt, in Abbildung 2B und S4C als NiFe@Pt(111) bezeichnet. Bei einer weiteren Konzentrationszunahme ist die Oberfläche vollständig bedeckt, was in einem glatten Ni-Fe-Film resultiert (siehe NiFe**@Pt(111) in Abbildung 2C und S4D). Die zugehörigen HER-Leistungen werden in Abbildung 2D und S6 verglichen. Die beobachtete Aktivitätsreihenfolge ist wie folgt: NiFe@Pt(111) > NiFe*@Pt(111) > NiFe**@Pt(111) > reines Pt(111). Der Rückgang der kinetischen Aktivität bei der höchsten Ni-Fe-Bedeckung könnte durch Blockade der aktiven Zentren auf der Pt-Oberfläche verursacht werden.^[22]

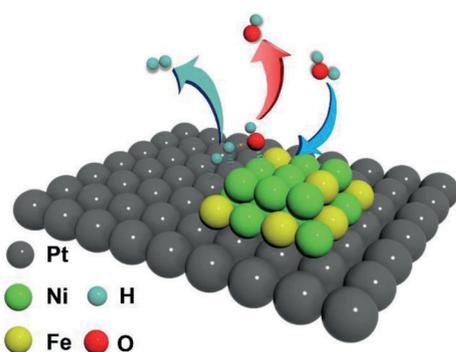
Wie bereits von unserer Gruppe berichtet, kann die HER-Aktivität verschiedener Oberflächen auf Pt-Basis durch Änderung der Art des im Elektrolyten vorhandenen Alkali-metallkationen optimiert werden.^[23–25] Um den Einfluss dieses Kationeneffekts auf die HER-Aktivität von NiFe@Pt(111) zu untersuchen, wurde die Leistung der Elektroden in LiOH, NaOH, KOH und CsOH bestimmt, wie in Abbildung 2E zusammengefasst. Tatsächlich hängt die Aktivitätssteigerung von der Elektrolytzusammensetzung ab.^[26] Die HER-Aktivität von NiFe@Pt(111) kann z. B. durch Verwendung von KOH anstelle von CsOH um einen Faktor von ≈ 3 erhöht werden. Im Vergleich zu reinem Pt(111) erhöht sich die Aktivität des

Abbildung 2. A–C) Schematische Darstellungen und STM-Bilder der NiFe@Pt(111)-Elektrodenoberfläche bei verschiedenen Bedeckungen durch Ni-Fe-Cluster (konstantes Ni:Fe Verhältnis von 3:1). D) Zugehörige HER-Kurven, aufgenommen in H₂-gesättigtem 0.1 M KOH bei einer Scanrate von 50 mV s⁻¹ und einer Rotationsgeschwindigkeit von 1600 Umin⁻¹. Alle Kurven sind um den ohmschen Abfall (85%) korrigiert. Zum Vergleich ist die Aktivität von reinem Pt(111) gezeigt. NiFe@Pt(111), NiFe*@Pt(111) und NiFe**@Pt(111) repräsentieren Proben, die jeweils aus Ausgangslösungen mit Standardkonzentration, 100-fach niedrigerer und 1000-fach höherer Konzentration hergestellt wurden (siehe Details im Experimentalabschnitt). E, F) HER-Aktivitäten von Pt(111)- und NiFe@Pt(111)-Elektroden, gemessen in je 0.1 M H₂-gesättigtem LiOH, NaOH, KOH und CsOH. Die Polarisationkurven von Pt(111)- und NiFe@Pt(111)-Elektrokatalysatoren (Ni:Fe-Verhältnis von 1:1) wurden in verschiedenen alkalischen Lösungen mit einer Rotationsrate von 1600 Umin⁻¹ und einer Scanrate von 50 mV s⁻¹ aufgezeichnet. E) Die so ermittelten Stromdichten und Verstärkungsfaktoren bei einem Potential von -0.05 V_{RHE} werden in (F) verglichen. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung aus mindestens drei unabhängigen Experimenten dar.

NiFe@Pt(111) um einen Faktor von 4.3, 2.6 und 1.4 in KOH, NaOH bzw. LiOH (Abbildung 2F). Benutzt man CsOH als Elektrolyt, verbessert sich die Aktivität um einen Faktor von 2.3; die Aktivität ist jedoch wesentlich geringer als die in anderen Elektrolyten. Der Grund für die unterschiedlichen Verstärkungsfaktoren in verschiedenen Elektrolyten kann durch unterschiedliche H- und OH-Adsorptionsenergien in Gegenwart verschiedener Alkalimetallkationen erklärt werden. Eine tiefergehende Bestätigung erfordert jedoch weitere Untersuchungen.

Um die Anwendbarkeit auf Pt-Oberflächen für industrielle Zwecke zu demonstrieren, wurden Pt/C(TKK)-Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Pt-Partikelgröße von ≈ 3 nm mit Ni-Fe-Clustern modifiziert und mit den im Experimentalabschnitt erklärten Verfahren getestet. Tatsächlich zeigte der kommerzielle Katalysator nach der "Ni-Fe-Modifikation" eine verbesserte HER-Aktivität, wie in Abbildung 3A dargestellt. Das Balkendiagramm in Abbildung 3B zeigt, dass nach der Modifikation mit Ni-Clustern die Überspannung, die zum Erreichen einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erforderlich ist, im Vergleich zum unmodifizierten kommerziellen Pt/C-Katalysator um $\approx 8\%$ sinkt. Durch Aufbringen der Ni-Fe-Cluster kann die Überspannung nochmals um $\approx 20\%$ reduziert werden. Diese Ergebnisse bestätigen, dass eine Leistungssteigerung durch Modifikation mit Ni-Fe-Clustern auch bei kommerziellen nanostrukturierten Materialien erreicht werden kann.

Offenbar kommt die gesteigerte Aktivität durch ein Wechselspiel des Pt-Katalysators mit den abgelagerten Ni-Fe-Clustern zustande und nicht von den Ni-Fe-Clustern selbst oder einer einfachen physikalischen Überlagerung ihrer HER-Aktivitäten, da in Abwesenheit von Pt eine signifikant schlechtere HER-Performance beobachtet wurde (Abbildung 4A). Wir gehen davon aus, dass Ni-Fe-Cluster auf der Grundlage der zuvor erwähnten alkalischen HER-Mechanismen^[14] für die anfängliche Wasserdissoziation vorteilhaft sind und dass Pt anschließend optimale Bedingungen für die Wasserstoff-Adsorbat-Rekombination und die Wasserstoff-Gasentwicklung bietet (Schema 1).



Schema 1. Vorgeschlagerener Mechanismus der HER an NiFe@Pt(111)-Elektroden in alkalischen Medien. Ni-Fe-Cluster begünstigen den anfänglichen Wasserdissoziationsschritt (wie durch den blauen Pfeil angezeigt) und das Pt fördert die nachfolgende Wasserstoff-Adsorbat-Rekombination und die Wasserstoff-Gasentwicklung (wie durch den jaderfarbenen Pfeil gezeigt).

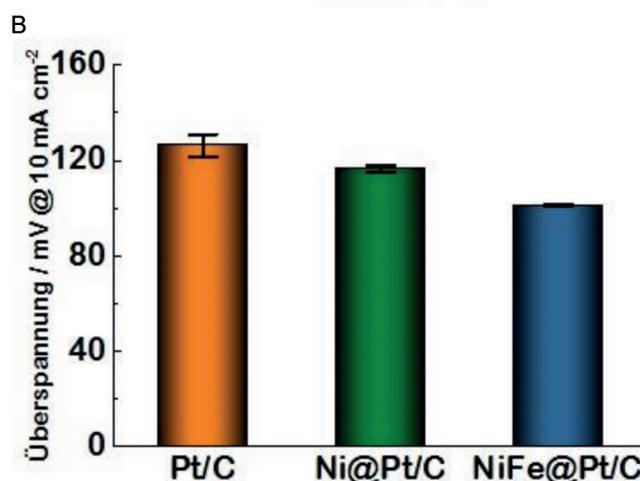
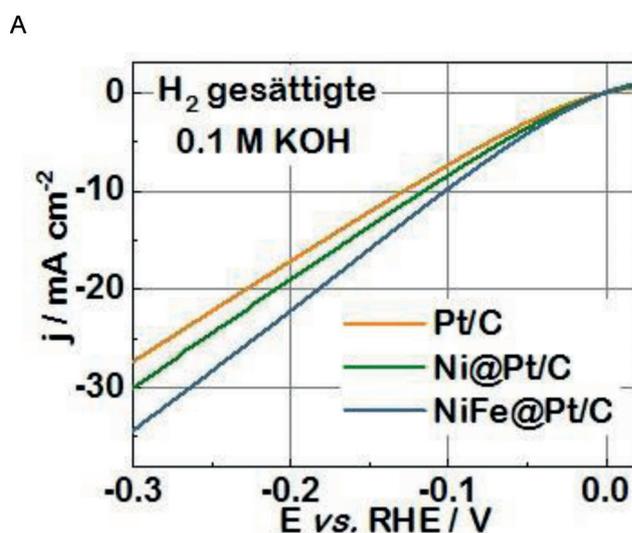


Abbildung 3. HER-Performance des kommerziellen Pt/C(TKK)-Elektrokatalysators, vor und nach der Modifikation mit Ni und Ni-Fe-Clustern (Ni@Pt/C und NiFe@Pt/C). A) Polarisationskurven von reinen Pt/C-, Ni@Pt/C- und NiFe@Pt/C-Elektroden, aufgenommen in H₂-gesättigtem KOH bei einer Drehzahl von 1600 Umin^{-1} und einer Scanrate von 10 mV s^{-1} . Beladungsmasse: $20 \mu\text{g}_{\text{Pt}} \text{ cm}^{-2}$. B) HER-Überspannungen des kommerziellen Pt/C- sowie der Ni@Pt/C- und NiFe@Pt/C-Elektrokatalysatoren bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} , ermittelt aus den in (A) gezeigten Polarisationskurven. Die Standardabweichungen wurden aus mindestens drei unabhängigen Experimenten berechnet. Alle Stromdichten für das kommerzielle Pt/C sind auf die geometrische Oberfläche der Glaskohlenstoffelektrode (0.196 cm^2) normiert.

Ein weiterer Aspekt könnte ein kooperativer Mechanismus sein, bei dem die Zugabe von Fe die Ni-Cluster bei der Wasserdissoziation unterstützt. Diese Annahme wird durch die erhöhten $^*\text{OH}$ -Bindungsenergien von Ni-Fe-Clustern gestützt, da für NiFe@Pt(111) ein früherer Beginn der OH_{ad} -Region (Abbildung S7) sowie eine entsprechend größere Bedeckung der Oberfläche (Abbildung S8) im Vergleich zu Ni@Pt(111) festgestellt wurde. Um diese Hypothese zu verifizieren, wurde die HER-Aktivität von mit Ni-Co-Clustern (NiCo@Pt(111)) modifiziertem Pt(111) unter denselben experimentellen Bedingungen wie NiFe@Pt(111) gemessen. Hierdurch wird eine weitere Verstärkung der $^*\text{OH}$ -Bindungs-

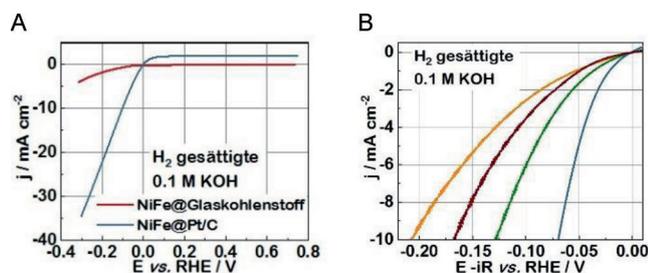


Abbildung 4. A) Polarisationskurven von NiFe@Pt/C und reinem Ni-Fe auf Glaskohlenstoff; aufgezeichnet in 0.1 M H₂-gesättigtem KOH. Scanrate: 10 mV s⁻¹. Rotationsgeschwindigkeit: 1600 U min⁻¹. B) Charakteristische Polarisationskurve von NiCo@Pt(111); aufgezeichnet in 0.1 M H₂-gesättigtem KOH. Scanrate: 50 mV s⁻¹. Rotationsgeschwindigkeit: 1600 U min⁻¹. Die Polarisationskurven von Pt(111), Ni@Pt(111) und NiFe@Pt(111) sind zum Vergleich abgebildet. Alle Kurven sind um den IR-Abfall (85 %) korrigiert.

energie an NiCo@Pt(111) erreicht (Abbildung S7 und S8). Wie in Abbildung 4B zu sehen ist, zeigt NiCo@Pt(111) jedoch eine noch schlechtere HER-Leistung als Ni@Pt(111). So kann zwar die durch die Zugabe von Co induzierte gesteigerte Adsorption von OH-Spezies zur Dissoziation des Wassers beitragen, allerdings blockiert zu starke OH-Wechselwirkung die Ni-Co-Cluster für die nachfolgenden Reaktionsschritte. Daher bietet das NiFe@Pt ein günstigeres Verhältnis zwischen der Förderung der Wasserdissoziation und der Verhinderung einer *OH-“Blockade”. Darüber hinaus bestätigen diese Experimente, dass die *OH-Bindungsenergie einer der wichtigen Parameter für die alkalische HER sein kann (Abbildung S9). Dabei bewirkt eine zu schwache *OH-Bindungsenergie eine langsame Wasserdissoziation, während eine zu starke *OH-Bindungsenergie zu einer *OH-“Blockade” führt. Um ein günstigeres Verhältnis zu finden, scheint die Anpassung der elektronischen Bandstruktur von Ni ein geeigneter Weg zu sein, um die Leistung der alkalischen HER weiter zu verbessern.

Zusammengefasst wird deutlich, dass die HER-Aktivität von Pt in alkalischen Medien durch die Modifizierung der Oberfläche mit Ni-Fe-Clustern deutlich erhöht werden kann. Der Grad dieser Verbesserung hängt vom Ni:Fe-Verhältnis, der Oberflächenbedeckung und der Elektrolytzusammensetzung ab. Wir gehen davon aus, dass die verbesserte Aktivität auf ein günstigeres Gleichgewicht zwischen der Förderung der Wasserdissoziation und der Verhinderung einer *OH “Blockade” zurückzuführen ist. Mit dieser Verbesserung steigern wir die alkalische HER-Effizienz weiter und rücken sie merklich näher an die Aktivitäten in saurer Lösung heran.

Danksagung

Wir danken der International Graduate School of Science and Engineering (IGSSE) der Technischen Universität München (Projektnummer 11.01), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unter Zuschuss Nr. 355784621, Projekt BA 5795/3-1, und unter der Exzellenzstrategie-EXC 2089/1-390776260, e-conversion für finanzielle Unterstützung. S.X., X.D. und S.H. danken sich für die finanzielle Unterstützung

durch das China Scholarship Council (201806140125, 201706170015 und 201606180040).

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

- [1] J. H. Barber, B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *461*, 80–89.
- [2] N. Danilovic, R. Subbaraman, D. Strmcnik, V. Stamenkovic, N. Markovic, *J. Serb. Chem. Soc.* **2013**, *78*, 2007–2015.
- [3] N. Mahmood, Y. Yao, J. W. Zhang, L. Pan, X. Zhang, J. J. Zou, *Adv. Sci.* **2018**, *5*, 1700464.
- [4] B. Ruqia, S. I. Choi, *ChemSusChem* **2018**, *11*, 2643–2653.
- [5] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1972**, *39*, 163–184.
- [6] J. K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J. R. Kitchin, J. G. Chen, S. Pandelov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, 23–26.
- [7] W. Sheng, Z. Zhuang, M. Gao, J. Zheng, J. G. Chen, Y. Yan, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5848.
- [8] M. J. T. C. Van der Niet, N. Garcia-Araez, J. Hernandez, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, *Catal. Today* **2013**, *202*, 105–113.
- [9] N. Garcia-Araez, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 501.
- [10] I. T. McCrum, M. J. Janik, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 457.
- [11] P. F. B. D. Martins, P. P. Lopes, E. A. Ticianelli, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, D. Strmcnik, *Electrochem. Commun.* **2019**, *100*, 30–33.
- [12] I. Ledezma-Yanez, W. D. Z. Wallace, P. Sebastián-Pascual, V. Climent, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, *Nat. Energy* **2017**, *2*, 17031.
- [13] R. Subbaraman, T. Dusan, D. Strmcnik, K. C. Chuang, U. Masanobu, A. P. Paulikas, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Science* **2011**, *334*, 1256–1260.
- [14] R. Subbaraman, D. Tripkovic, K. C. Chang, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, P. Hirunsit, M. Chen, J. Greeley, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 550.
- [15] L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6744–6753.
- [16] M. Görlin, P. Chernev, J. Ferreira de Araújo, T. Reier, S. Dresch, B. Paul, R. Krähnert, H. Dou, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5603–5614.
- [17] N. Li, D. K. Bediako, R. G. Hadt, D. Hayes, T. J. Kempa, F. Von Cube, D. C. Bell, L. X. Chen, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, *114*, 1486–1491.
- [18] Q. Zhao, J. Yang, M. Liu, R. Wang, G. Zhang, H. Wang, H. Tang, C. Liu, Z. Mei, H. Chen, F. Pan, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5621–5629.
- [19] F. J. Sarabia, P. Sebastián-Pascual, M. T. M. Koper, V. Climent, J. M. Feliu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 613–623.
- [20] X. Yu, J. Zhao, L. R. Zheng, Y. Tong, M. Zhang, G. Xu, C. Li, J. Ma, G. Shi, *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 237–244.
- [21] C. Stoffelsma, P. Rodriguez, G. Garcia, N. Garcia-Araez, D. Strmcnik, N. M. Markovic, M. T. M. Koper, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16127–16133.
- [22] G. Wang, J. Parrondo, C. He, Y. Li, V. Ramani, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, F1307–F1315.
- [23] S. Xue, B. Garlyyev, S. Watzel, Y. Liang, J. Fichtner, M. D. Pohl, A. S. Bandarenka, *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 2326–2329.
- [24] B. Garlyyev, S. Xue, M. D. Pohl, D. Reinisch, A. S. Bandarenka, *ACS Omega* **2018**, *3*, 15325–15331.

[25] B. Garlyyev, S. Xue, S. Watzele, D. Scieszka, A. S. Bandarenka, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 1927–1930.

[26] B. Garlyyev, J. Fichtner, O. Piqué, O. Schneider, A. S. Bandarenka, F. Calle-Vallejo, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8060–8075.

Manuscript received: January 8, 2020

Revised manuscript received: March 5, 2020

Accepted manuscript online: March 6, 2020

Version of record online: ■■ ■■, ■■■■

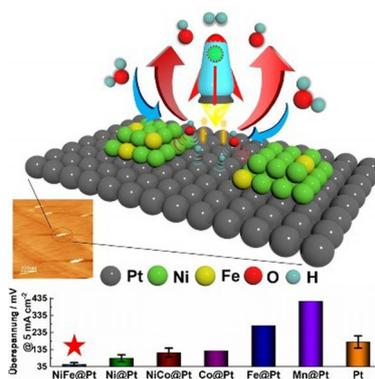
Zuschriften



Wasserelektrolyse

S. Xue, R. W. Haid, R. M. Kluge, X. Ding,
B. Garlyyev, J. Fichtner, S. Watzele,
S. Hou,
A. S. Bandarenka* ——— ■■■■-■■■■

Aktivitätssteigerung der
Wasserstoffentwicklung von
Platinelektroden in alkalischen Medien
unter Verwendung von Ni-Fe-Clustern



Die Modifizierung von Pt(111) und nanostrukturierten Pt-Elektrokatalysatoren mit Nickel-Eisen-Clustern führt zu einer gesteigerten alkalischen HER-Leistung. Die Aktivität wurde durch Variieren des Ni:Fe-Verhältnisses, der Bedeckung durch die Metall-Cluster und der Elektrolytzusammensetzung optimiert. Diese Verbesserung wird auf ein günstigeres Gleichgewicht zwischen der Förderung der Wasserdissoziation und der Verhinderung einer *OH-Blockade zurückgeführt.