

Elektrokatalyse

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16770–16776

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202005445

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202005445

Al₂Pt für die Sauerstoffentwicklungsreaktion bei der Wasserspaltung: eine Strategie zur Erzeugung von Multifunktionalität in der Elektrokatalyse

Iryna Antonyshyn,* Ana M. Barrios Jiménez, Olga Sichevych, Ulrich Burkhardt, Igor Veremchuk, Marcus Schmidt, Alim Ormeci, Ioannis Spanos, Andrey Tarasov, Detre Teschner, Gerardo Algara-Siller, Robert Schlögl und Yuri Grin*

Abstract: Die Herstellung von Wasserstoff durch Wasserelektrolyse ist nur möglich, wenn wirksame und stabile Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (Oxygen Evolution Reaction, OER) verfügbar sind. Intermetallische Verbindungen mit genau definierter Kristallstruktur und elektronischen Eigenschaften sowie besonderer chemischer Bindung werden als Vorstufe für neue Werkstoffe vorgeschlagen, die interessante katalytische Eigenschaften aufweisen. Al₂Pt kristallisiert im Anti-Fluorit-Kristallstrukturtyp und zeigt eine stark polare chemische Bindung. Platin ist hierbei katalytisch aktiv und wird auch unter den Bedingungen der Sauerstoffentwicklungsreaktion vergleichsweise wenig aus der Katalysatoroberfläche herausgelöst. Im Folgenden wird die unerwartete Leistungsfähigkeit einer Oberflächen-Nanokomposit-Architektur beschrieben, die aus der selbstorganisierten Umwandlung der intermetallischen Vorstufe Al₂Pt resultiert. Hierbei wird insbesondere das Langzeitverhalten der katalytischen Aktivität und Stabilität unter den Bedingungen der Sauerstoffentwicklungsreaktion untersucht.

Einführung

Bei der weltweiten Nachfrage nach erneuerbaren Energiequellen steht Wasserstoff als universell einsetzbares Pro-

dukt der chemischen Energieumwandlung und -speicherung an erster Stelle.^[1–7] Technisch relevante Methoden wie die Herstellung von Wasserstoff bei der Elektrolyse müssen global dimensionierbar sein. Dies birgt große Herausforderungen, weil das katalytische Material den dynamischen Belastungen bei der Erzeugung erneuerbarer Elektrizität standhalten muss.^[8–10] Die Protonen-Austausch-Membran-(PEM-)Elektrolyse hat gegenüber der etablierten alkalischen Variante eine Vielzahl von Vorteilen wie den Betrieb bei hohen Stromdichten, den geringen Gasübergang und ein kompaktes Systemdesign.^[8] Eine der wichtigsten Herausforderungen für die weitere Entwicklung der PEM-Elektrolyse ist die Minimierung des Einsatzes von Iridiumverbindungen als Anodenmaterial. Trotz des zunehmenden Interesses an natürlich vorkommenden Katalysatoren auf der Basis von Manganoxiden^[11–18] ist die Zahl der wirksamen Katalysatoren für saure Medien hauptsächlich auf Edelmetalle und deren Oxide beschränkt.^[19–21] Der Hauptgrund dafür ist die Elektrodienstabilität unter den aggressiven Oxidationsbedingungen der OER (Entwicklung reaktiver Formen von Sauerstoff, Anwesenheit von sauren Elektrolyten, angelegtes Potential). Ein Hauptziel ist daher die Suche nach einem zu Iridium alternativen Katalysator, der Aktivität und Stabilität kombiniert.


Es gibt zwei grundlegende Strategien zur Verbesserung der Elektrokatalysator-Aktivität: zum einen die Erhöhung der Anzahl der aktiven Stellen (z. B. durch Nanostrukturierung, Formgebung oder Verwendung von Trägern) und zum anderen die Erhöhung der intrinsischen Aktivität des Elektrokatalysators (z. B. Legierung, Synthese von Kern-Schale-Katalysatoren).^[22] Die Möglichkeiten, die intrinsische Aktivität eines Katalysators durch Optimierung der elektronischen Struktur maßzuschneidern, sind unbegrenzt.^[23] Das Legieren ist eine gängige Methode, um die elektronische Struktur eines Materials zu beeinflussen. Diese Methode hat jedoch auch Nachteile, da unter Umständen komplexe Entmischungsvorgänge auftreten können, bei denen ungeordnete lokale Atomanordnungen entstehen. Im Unterschied zu metallischen Mischkristallen bieten sich intermetallische Verbindungen aufgrund ihrer wohldefinierten Kristallstruktur und ihrer chemischen Bindung für grundlegende katalytische Studien an.^[24–26] Hier wird eine neuartige Strategie beschrieben, die den Widerspruch bei der Materialentwicklung zwischen hoher Aktivität in der OER und hoher Stabilität unter aggressiven oxidativen Bedingungen löst.


[*] Dr. I. Antonyshyn, Dipl.-Eng. A. M. Barrios Jiménez, Dr. O. Sichevych, Dr. U. Burkhardt, Dr. I. Veremchuk, Dr. M. Schmidt, Dr. A. Ormeci, Prof. Yu. Grin

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
E-Mail: Iryna.Antonyshyn@cpfs.mpg.de
grin@cpfs.mpg.de

Dr. I. Spanos, Dr. D. Teschner, Prof. Dr. R. Schlögl
Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

Dr. A. Tarasov, Dr. D. Teschner, Dr. G. Algara-Siller, Prof. Dr. R. Schlögl
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummern (ORCID) mehrerer Autoren sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.202005445> 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.

Dazu wird die Zustandsdichte am Fermi-Niveau von Platin durch Kombination mit einem Hauptgruppenelement verringert, das mit Platin eine starke kovalente Bindung aufweist. Hierdurch wird die chemische Stabilität – besonders gegen Oxidation – erhöht. Dies ist der Leitgedanke, um eine kontinuierliche Segregation und Zersetzung des intermetallischen Materials zu verhindern. Gegenüber reinem Platin weist die intermetallische Verbindung eine verringerte spezifische Aktivität auf. Ein Ausgleich hierzu wird durch die Erzeugung einer größeren Oberfläche angestrebt, die durch einen selbstgesteuerten Prozess entsteht, bei dem das Hauptgruppenelement aus der Oberfläche herausgelöst wird. Teile der hierdurch entstehenden Oberfläche sollten unter den bei der Katalyse bestehenden Bedingungen einen amphoteren Charakter haben. Dies führt zu einer Passivierungsschicht, die den Auflösungsprozess auf den oberflächennahen Bereich beschränkt. Dadurch verbleibt hinter der Passivierungsschicht ein Stromkollektor, ohne dass ein zusätzlicher, chemisch empfindlicher Rückkontakt notwendig ist, der dem Elektrolyten ausgesetzt ist.

Elementares Platin wurde als Katalysator für die OER prinzipiell ausgeschlossen, denn es hat eine der höchsten Überspannungen (730 mV bei einer Stromdichte von 5 mA cm^{-2}) im Vergleich mit anderen Edelmetallen wie Iridium (370 mV) und Ruthenium (220 mV). Andererseits erwies sich Platin als hochstabiler Katalysator mit der niedrigsten Auflösungsrate unter den Edelmetallen.^[20,27,28] Das Ersetzen von elementarem Platin durch eine Platin-haltige intermetallische Verbindung ebnet einen neuen Weg zur Reduzierung der OER-Überspannung bei gleichzeitiger Beibehaltung der Stabilität. Die Auswahl von Al_2Pt aus einer Vielzahl Platin-basierter intermetallischer Verbindungen erfolgte aufgrund der ausgeprägten kovalenten Wechselwirkungen in Al_2Pt . Diese werden durch den signifikanten Ladungstransfer von Aluminium zu Platin ergänzt,^[29] der Einfluss auf das elektrochemische Verhalten haben kann.

Ergebnisse und Diskussion

Die intermetallische Verbindung Al_2Pt kristallisiert in der kubischen Struktur des Anti-Fluorit-Typs (anti- CaF_2 oder Na_2O).^[30–33] Hierbei befinden sich die Aluminiumatome auf den Fluorpositionen, und die Platinatome besetzen die Calciumpositionen. Jedes Platinatom ist von acht Aluminiumatomen umgeben, die einen Würfel bilden. Jedes Aluminiumatom hat vier Platinatome als Nachbarn, die einen Tetraeder bilden. Acht vierfach gebundene Aluminiumatome und vier achtfach gebundene Platinatome bauen ein 3D-Gerüst auf (Abbildung 1 a). Die quantenchemischen Rechnungen zeigen Platinatome mit negativen QTAIM-Ladungen (-3.52), die mit früheren veröffentlichten Ergebnissen weitgehend übereinstimmen.^[29] Es findet ein Ladungstransfer von 1.76 Elektronen von jedem Aluminiumatom zu den Platinatomen statt (Abbildung 1 b). Die Positionsraum-Analyse der chemischen Bindung unter Anwendung des Elektronenlokalisierbarkeit-Indikators (ELI-D; Abbildung 1 c) zeigt nur einen Typ von Al-Pt-Wechselwirkungen mit 1.14 Elektronen pro Bindung. Diese Wechselwirkung ist stark polar:

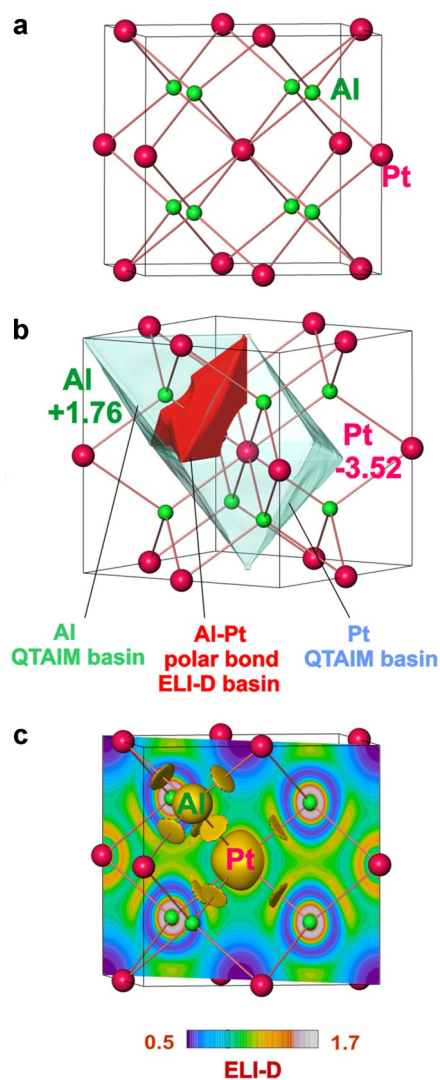


Abbildung 1. Kristallstruktur und chemische Bindung in Al_2Pt : a) Kristallstruktur mit den kürzesten Al-Pt-Abständen; b) atomare QTAIM-Bassins für Platin und Aluminium (transparent) und das ELI-D-Bassin für die Al-Pt-Bindung (rot); c) Verteilung von ELI-D in einer (110)-Ebene und Isofläche mit $\text{ELI-D} = 1.13$ zur Visualisierung der Al-Pt-Bindung im Positionsraum.

0.84 Elektronen werden von Platin beigetragen und nur 0.30 Elektronen vom Bindungspartner Aluminium, wie die kombinierte Analyse der atomaren QTAIM- und ELI-D-Bindung-Einzugsbereiche (Bassin) zeigt. In Bezug auf die chemische Bindung ist Platin in Al_2Pt nicht äquivalent zu Platin in der Elementstruktur. Es ist daher nicht überraschend, dass die OER-Überspannung solcher modifizierter Platinzustände bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} erheblich auf 580 mV absinkt.

Einphasiges Material für die elektrochemischen Studien wurde ausgehend von der nominellen Zusammensetzung $\text{Al}_{68}\text{Pt}_{32}$ mit der Lichtbogenschmelztechnik synthetisiert (siehe Hintergrundinformationen, SI). Die goldmetallisch schimmernde, spröde Probe wurde mit volumenempfindlichen Methoden charakterisiert (Abbildung 2). Das Röntgen-Pulverdiffraktogramm wurde unter Verwendung der kubisch-

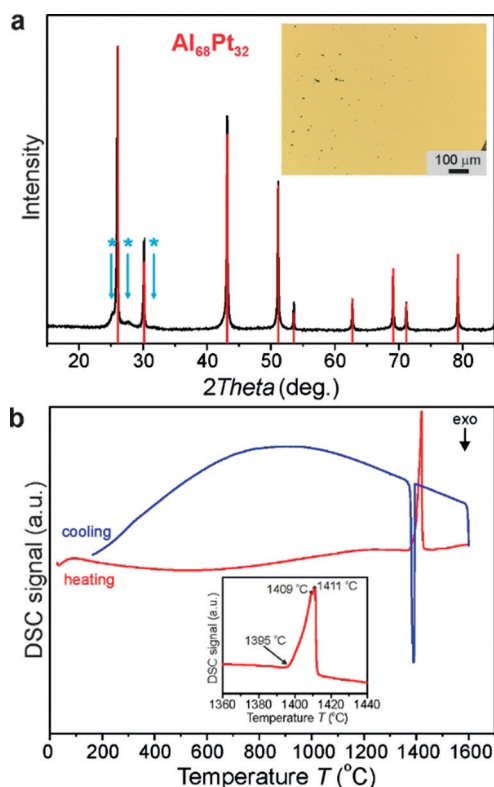


Abbildung 2. Charakterisierung der Probe $\text{Al}_{68}\text{Pt}_{32}$: a) Pulverdiffraktogramm (rote Linien: Positionen und relative Intensitäten der Al_2Pt -Phase, blaue Pfeile: Peaks, die möglicherweise durch eine Modulation der Kristallstruktur verursacht werden), Einschub: einphasiges Gefüge (Lichtmikroskopie; Hellfeldkontrast). b) Thermisches Verhalten unter Ar (Einschub: Temperaturbereich der peritektischen Reaktion).

flächenzentrierten Elementarzelle mit einem Gitterparameter $a = 5.9190(2)$ Å indiziert (Abbildung 2a). Die metallographische Analyse der $\text{Al}_{68}\text{Pt}_{32}$ -Probe schließt Sekundärphasen im synthetisierten Material ebenso aus wie chemische Verunreinigungen mit anderen Elementen (Abbildungen 2a und S1, Hintergrundinformationen). Basierend auf der Untersuchung mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDXS) wurde festgestellt, dass das Stoffmengenverhältnis $\text{Al}/\text{Pt} = 68.07(2):31.93(2)$ nahe an der nominalen Zusammensetzung liegt. Die Differential-Scanning-Kalorimetrie (DSC) bestätigte die Phasenreinheit (Abbildung 2b): Das einzige Signal wurde mit einer Onset-Temperatur von 1395°C detektiert. Es liegt nahe an den berichteten Temperaturen von $1400\text{--}1406^\circ\text{C}$ für die peritektische Reaktion $\text{Al}_2\text{Pt} \rightarrow \text{Al}_3\text{Pt}_2 + \text{L}$.^[33] In Übereinstimmung mit dem Al-Pt-Phasendiagramm^[33] repräsentiert das breite DSC-Signal sowohl die peritektische Reaktionstemperatur als auch die Durchgangstemperatur durch Liquiduskurve.

Vor den elektrochemischen Aktivitätsmessungen wurde eine zyklische Voltammetrie (CV) an den Platin- und Al_2Pt -Katalysatoren durchgeführt, um die Oberfläche von organischen Verunreinigungen zu befreien und die Platin-Redox-Merkmale zu überprüfen (Abbildung S2). Die elektrochemische Aktivität von Al_2Pt in der OER wurde auf der Grundlage der linearen Sweep-Voltammetrie (LSV) abgeschätzt, die mit bis zu $2.1 V_{\text{RHE}}$ durchgeführt wurde. Die OER-

Aktivitäten wurden anhand der Überspannungswerte bei einer Stromdichte von 10 mA cm^{-2} bestimmt.^[34,35] Der Vergleich solcher Überspannungswerte von Al_2Pt und elementarem Platin als Anodenmaterial zeigt einen Unterschied von 170 mV zugunsten von Al_2Pt (Abbildung 3a). Nach 2 h des Chronopotentiometrie-(CP-) Experiments bei 10 mA cm^{-2} (Abbildung 3b) werden zwei bemerkenswerte Veränderungen beobachtet: Zum einen ändert sich die Steigung der LSV-Kurve stark aufgrund des verbesserten Massentransports nach der Entfernung einer Passivierungsschicht, die vermutlich aus Aluminiumoxid bestand (Abbildung 3a).^[36–39] Zum anderen verschiebt sich die OER-Überspannung in Richtung niedrigerer Potentialwerte von 580 auf 450 mV bei 10 mA cm^{-2} (Abbildung 3a, vgl. 750 mV für elementares Platin) infolge laufender Veränderungen des Katalysatorma-

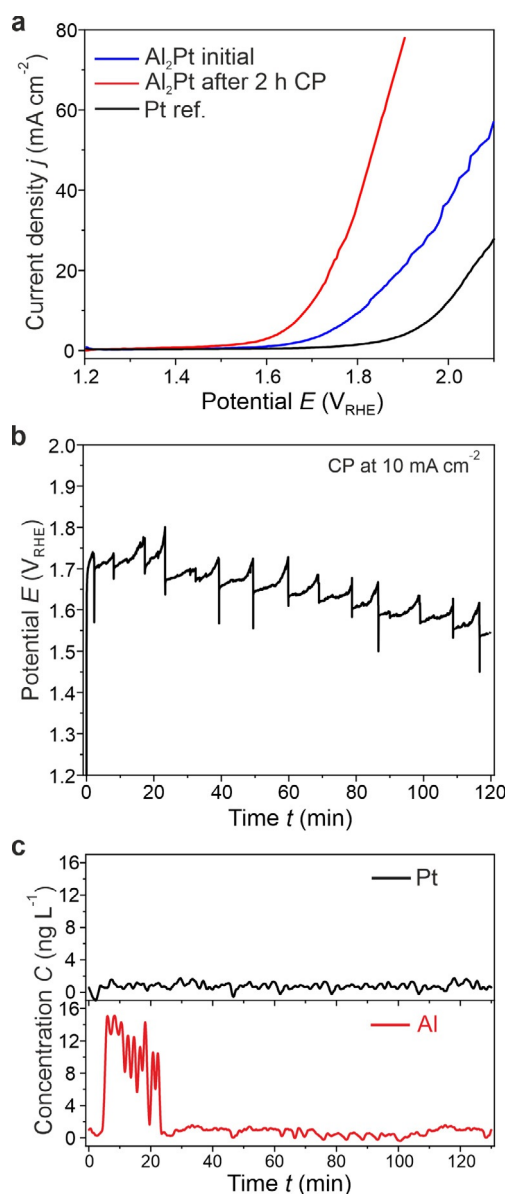


Abbildung 3. Elektrochemisches Verhalten von Al_2Pt in 0.1 M HClO_4 : a) lineare Sweep-Voltammetrie des präparierten Materials (blau) und nach 2 h bei 10 mA cm^{-2} (rot) im Vergleich mit einer Pt-Referenz (schwarz); b) Chronopotentiometrie für 2 h bei 10 mA cm^{-2} , begleitet von c) Elementaranalyse des abfließenden Elektrolyts.

terials (Abbildung 3b). Trotz der beachtlichen Stromdichten, die durch Veränderungen der elektrochemisch aktiven Oberfläche nach Entfernung des Oberflächen-Aluminiumoxids beeinflusst werden können, ist das Anfangspotential der Sauerstoffentwicklung bei Al_2Pt nach 2 h CP immer noch etwa 18% niedriger als beim elementaren Platin (Abbildung 3a).

Die Elementaranalyse des Abflusselektrolyten zeigt keine Platinauflösung ($< 0.05 \text{ mg L}^{-1}$) und nur eine geringe Menge an gelöstem Aluminium während der ersten Minuten des CP-Experiments (Abbildung 3c). Für elementares Platin wurde nur ein Standard-(Kurzzeit-)EC-Experiment durchgeführt, um die elektrochemische Aktivität von Al_2Pt mit der von Platin zu vergleichen.

Um die Zusammensetzung und den elektronischen Zustand der Oberflächenatome zu untersuchen, wurde das Material mit der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) in drei Zuständen charakterisiert: direkt nach der Synthese, nach Ar-Sputtern mit sanfter Erwärmung und nach der OER-Reaktion (Abbildung 4 und Tabelle 1). Der oberflächennahe Bereich des Materials enthält direkt nach der

Tabelle 1: Stoffmengenverhältnisse von Al_2Pt -basiertem Material im oberflächennahen Bereich (XPS-Daten).

Zustand	Al/Pt	O/(Pt+Al)	C/(Pt+Al)
Unbehandelt	5.0	1.11	1.21
Gesputtert	6.2	0.83	0.37
Nach OER-Experiment	0.47	1.19	1.32

Synthese Al_2Pt mit etwas Aluminiumoxid und Kohlenstoff, der auf das Polieren des Materials zurückzuführen ist. Durch das Sputtern wird ein beträchtlicher Teil des Kohlenstoffs entfernt, während sich der Sauerstoffgehalt nur geringfügig ändert. Dies stimmt mit dem Aluminium-2s-Spektrum überein, was darauf hindeutet, dass selbst nach dem Sputtern der größte Teil des oberflächlichen Aluminiums oxidiert ist und die erwartete Aluminiumoxid-Deckschicht bildet. Das Verhältnis beträgt ungefähr $\frac{2}{3}$ oxidiertes und $\frac{1}{3}$ metallisches Aluminium. Das Al/Pt-Verhältnis weicht von der idealen Zusammensetzung ab (Tabelle 1), aber nach dem Abzug des Aluminiumoxidanteils sinkt das Verhältnis von Al/Pt auf 2.1:1. Dies entspricht im Wesentlichen der idealen Zusammensetzung der Verbindung Al_2Pt . Unter Verwendung der Al-2s-Anpassung ($\frac{2}{3}$ oxidierte Komponente), beträgt das berechnete Al/O-Verhältnis für oxidiertes Aluminium 1:1.45 und liegt damit sehr nahe am Wert von Al_2O_3 . Die Platin-4f-Kernpegelverschiebung beträgt +1.0 eV für die Probe direkt nach der Synthese und +1.2 eV für die gesputterte Probe im Vergleich zu metallischem Platin. Dies offenbart den stark veränderten elektronischen Zustand von Platin in der intermetallischen Verbindung. Dichtefunktionaltheoretische (DFT-) Rechnungen (siehe Materialien und Methoden in SI) sagen einen Verschiebungswert von 1.47 eV voraus, der nahe am beobachteten Wert liegt. Die Merkmale des Valenzbandes – eine stark reduzierte Zustandsdichte an der Fermikante und die Verringerung der Breite des Platin-d-Bandes – weisen auf die beabsichtigte Modifizierung der kollektiven metallischen elektronischen Struktur des Platins in Richtung eines mehr atomaren Zustands hin (Abbildung 4f). Wenngleich die DFT-Rechnungen ergeben, dass sich die d-Bänder aus mindestens drei im Experiment nicht aufgelösten Peaks zusammensetzen (Abbildung S3), werden die Verschiebungen der d-Bänder sowie die verringerte Bandbreite recht gut wiedergegeben.

Die XPS-Analyse der Probe nach einem Standard-OER-Experiment (LSV, gefolgt von 2 h CP und anschließender LSV-Messung) zeigt deutlich, dass die Probe unter den Bedingungen der OER einer Aluminium-Verarmung unterliegt. Das Al/Pt-Verhältnis (0.47:1) ist weitaus niedriger als im Ausgangszustand, wobei das Aluminium sowohl im metallischen als auch im oxidierten Zustand vorliegt. Die Platin-4f-Hauptlinie dieser Probe ist sehr breit und asymmetrisch in Richtung höherer Bindungsenergien. Dies könnte entweder auf einen signifikanten Pt^{2+} -Beitrag oder auf den Beitrag der Al_2Pt -Volumenphase zurückzuführen sein. Die Probe enthält zusätzlich Pt^{4+} -Beiträge und Chlorverunreinigungen. Erstere sind auf eine gewisse Oxidation von Platin während des Experiments zurückzuführen (siehe Langzeitexperiment unten). Letztere können durch den Elektrolyten entstehen.

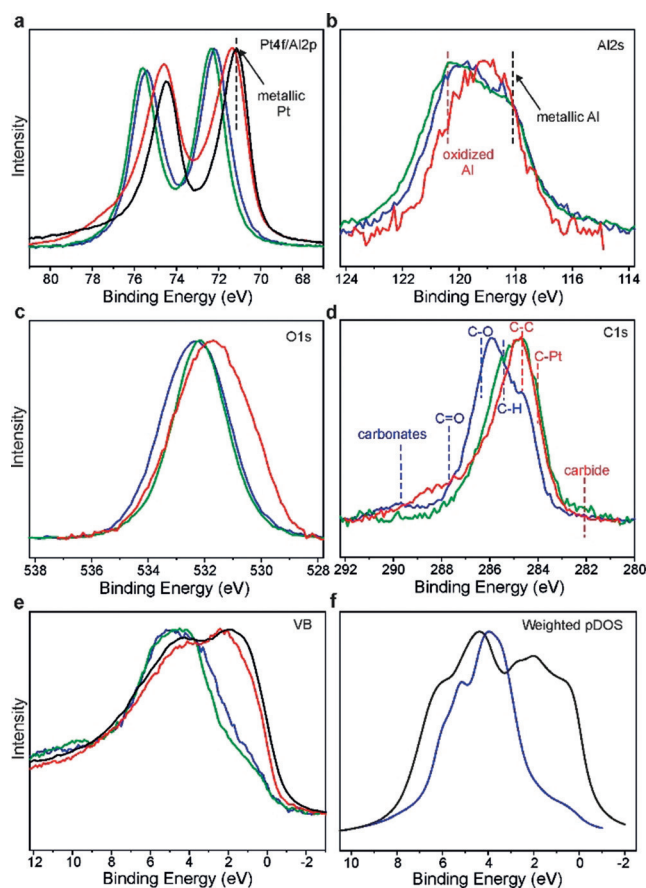


Abbildung 4. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie an Al_2Pt in verschiedenen Zuständen (direkt nach der Synthese (blau), gesputtert (grün) und nach OER-Experiment (rot)) im Vergleich mit elementarem Pt (schwarz). Die Ergebnisse werden dargestellt über a) Pt 4f, b) Al 2s-, c) O 1s-, d) C 1s-XPS-Kernpegel sowie e) experimentelle Valenzbänder und f) Summe der berechneten gewichteten und verbreiterten partiellen Zustandsdichte (DOS) für Al_2Pt . Die Intensitäten aller XP-Spektren wurden normiert.

Um die Stabilität des Systems^[40–42] nach der Umwandlung in die aktivierte Form zu beurteilen, wurde ein Langzeittest durchgeführt, der die Widerstandsfähigkeit gegen ein kontinuierlich weiterlaufendes Herauslösen von Al aus der Verbindung untersuchte.^[43–47] Die Langzeit-CP-Messung (456 h bei 90 mA cm^{-2}) wurde zur zusätzlichen Überwachung der OER-Aktivität alle 24 h mit LSV-Messungen begleitet (Abbildung 5). Die Chronopotentiometrie zeigt deutlich eine anfängliche Aktivierung des Materials während der ersten 96 h der CP, gefolgt von der kontinuierlichen Verringerung der katalytischen Aktivität für die verbleibende Zeit des Experiments (Abbildung 5 a). Die LSV-Kurven spiegeln diese Ergebnisse wider (Abbildung 5 b).

Auf die höhere Aktivität, die nach den ersten 24 h erzielt wurde und weitere 72 h andauert, folgt eine Änderung, die

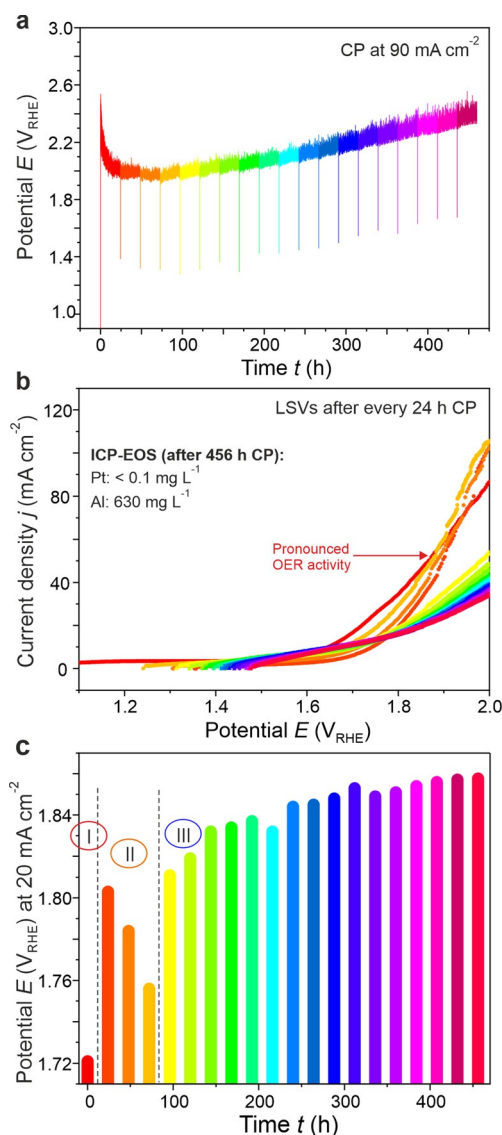


Abbildung 5. Langzeitexperiment an Al_2Pt unter OER-Bedingungen: a) Chronopotentiometrie bei einer Stromdichte von 90 mA cm^{-2} für 456 h, zusammen mit b) Serien von LSV-Kurven, aufgezeichnet nach jeweils 24 h CP. c) Variation des Potentials, das notwendig zum Erreichen von 20 mA cm^{-2} ist, als Funktion der CP-Laufzeit. Die Farben bezeichnen die 24-h-Intervalle während des Langzeitexperiments in 0.1 M HClO_4 .

auf eine verstärkte Transporteinschränkung hinweist. Die Umwandlung der anfänglich Gel-artigen, aktiven Schicht^[48] in eine kristalline Platinverbindung^[49,50] und/oder eine wieder ausgefällte Aluminiumoxid-Oberflächenphase stellt ein Szenario der Bildung und allmählichen Passivierung einer aktiven OER-Terminierungsschicht dar. Wichtig ist, dass die Degradation nicht zur Deaktivierung der Schicht über lange Zeiträume führt und die gesamte komplexe Struktur (siehe Details unten) immer noch eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweist, um die elektrochemische Leistung zu gewährleisten. Das Aktivitätsverhalten während des Langzeitstabilitätsexperiments ist in Abbildung 5c zusammengefasst, wobei Potentialwerte bei der Stromdichte von 20 mA cm^{-2} als Marker für eine erhöhte elektrochemische Aktivität verwendet werden. Die langsam abnehmende Aktivität nach 100 Betriebsstunden (außergewöhnliche Dauer des Stabilitätstests in Grundlagenstudien!) bei relativ hoher Stromdichte (90 mA cm^{-2} statt der üblicherweise verwendeten 10 mA cm^{-2}) ist hauptsächlich auf die verringerte Leitfähigkeit der Oberflächenschicht infolge der PtO_x -Bildung und der Wiederausfällung von Aluminiumoxid zurückzuführen.

Die Ex-situ-Elementaranalyse des Arbeitselektrolyten nach dem Langzeitexperiment weist eine signifikante Menge Aluminium (630 mg dm^{-3}) nach, während in Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen kein Platin verloren ging.^[27,51] Diese Befunde lassen insgesamt auf eine Umwandlung – ausgehend von der Oberfläche – der ursprünglichen intermetallischen Verbindung in den beabsichtigten Verbundwerkstoff schließen.

Um einen Einblick in die morphologischen Aspekte der selbstorganisierten Umwandlung zu erhalten, wurden Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) an Querschliffen senkrecht zu elektrochemisch behandelter Oberfläche der Elektrode durchgeführt (Abbildung 6).

Die komplexe Struktur der Probe von ihrer Oberfläche bis ins Innere ist in den Abbildungen 6a und S4 dargestellt. Die Oberfläche der Probe ist durch eine signifikante Anzahl von Rissen gekennzeichnet, die bis in das Innere der Probe hineinreichen. Sie sind Reste aus dem Kompaktierungsschritt bei der Al_2Pt -Probenherstellung durch Spark-Plasma-Sinterverfahren (SPS; Hintergrundinformation S1.1). Solche Risse bieten einen Zugang für den Elektrolyten in das Massivmaterial und fungieren als Weg für das Herauslösen von Aluminium. Die Tiefe der Aluminium-Verarmungszone ist sichtbar, wenn eine Phase heller Intensität beobachtet wird, die sich mit einer komplexen und dichten Struktur aus dunklen Kontrastkörnern bei etwa $400 \mu\text{m}$ vermischt (Abbildung 6b). Um die Al-Verarmung zu bestätigen, wurden die chemischen Zusammensetzungen der beiden unterschiedlichen Phasen mittels EDX-Spektroskopie bestimmt (Abbildung 6c). Dementsprechend haben die dunklen Bereiche, d. h. die Körner im BSE-Bild (Abbildung 6b), eine durchschnittliche Zusammensetzung von $67 \pm 3 \text{ at. \% Al}$ und $33 \pm 1 \text{ at. \% Pt}$, und die hellen Bereiche entsprechen dem an Aluminium verarmtem Material ($12 \pm 1 \text{ at. \% Al}$ und $88 \pm 3 \text{ at. \% Pt}$). Die Al-Verarmung findet entweder an der Oberfläche der Probe oder um die Risse und Hohlräume im Material statt (Abbildungen S5 und S6). Innerhalb der

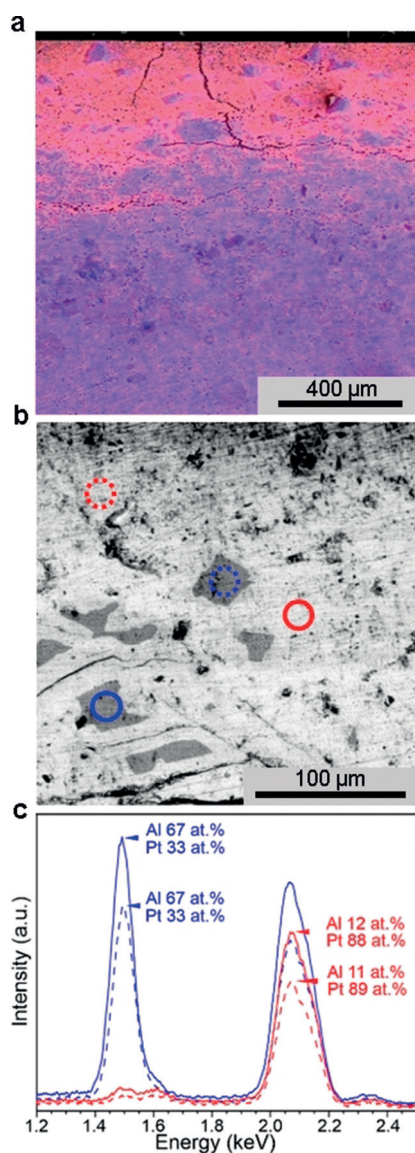


Abbildung 6. SEM-Charakterisierung von Al_2Pt nach elektrochemischem Langzeitexperiment (siehe Abbildung 5). a) Elementverteilungsbild (EDX-Messung) der oberen 1.2 mm der Probe (Querschnittsansicht; Al-reiche Domänen in Blau, Pt-angereicherte Körner in Rot). Der obere Teil im Bild entspricht der mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden Bereich. b) Rückstreuungsbild (BSE) mit Bereichen, die den in (c) gezeigten EDX-Spektren entsprechen. Für die ortsaufgelöste Analyse der chemischen Zusammensetzung in Proben nach Langzeitexperimenten siehe Abbildung S7.

Schicht wird keine Ausscheidung von Platinnanopartikeln beobachtet.

Fasst man die elektrochemischen, XPS- und SEM-Ergebnisse zusammen, führt die Einwirkung anodischer Potentiale auf Al_2Pt zu einer merklichen Verarmung von Aluminium mit Bildung von metallischem Platin auf der Oberfläche (diese Phase neigt dazu, nach mehr als 100 h CP oxidiert zu werden) und einem Verbundwerkstoff aus Aluminium-verarmten Phasen mit einem Rest Al_2Pt im Probeninneren.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der intermetallischen Verbindung Al_2Pt als Elektrokatalysator für OER zeigt Folgendes:

- 1) Das Material erfährt während der ersten 100 h der Sauerstoffentwicklungsreaktion im oberflächennahen Bereich eine Restrukturierung.
- 2) Das restrukturierte Volumen enthält eine platinreiche Phase (z.B. feste Lösung von Al in Pt) sowie oxidiertes Platin und Aluminiumoxid als mineralischer Abstandhalter.
- 3) Die Kristallstruktur und die chemische Zusammensetzung des Massivmaterials bleiben nach 456 h anodischen Betriebs bei 90 mA cm^{-2} erhalten.
- 4) Es wird eine reduzierte elektrische Leitfähigkeit wegen der Bildung von Oxidprodukten an der Oberfläche beobachtet (neben der aktiven Gelschicht, die nach 100 h OER voll funktionsfähig ist), die für den Aktivitätsverlust während des Langzeitexperiments verantwortlich gemacht werden kann.

Diese Befunde bestätigen die vorgeschlagene Materialentwicklungsstrategie. Es ist notwendig, mit einer intermetallischen Verbindung zu beginnen, um die grundlegende Volumenstabilität des Systems zu gewährleisten. Ferner ist es wichtig, eine höhere Konzentration des Hauptgruppenelements zu verwenden, um die elektronischen Eigenschaften von Platin zu modifizieren. Diese Modifikation ermöglicht seine Umwandlung in eine teilweise oxidierte, hydratisierte Gelpase, die in einer porösen Struktur optimal mit Wasser reagiert. Es ist auch wichtig, die Kristallisation des Gels zu verhindern, indem es mit einem mineralischen Abstandhalter (hydratisierte Tonerde) vermischt wird, der nicht dicht sein darf, da sonst die Diffusion von Reaktanten und Produkten gehemmt würde. Der Abstandhalter fungiert zusätzlich als Passivierungsschicht, um die kontinuierliche Auflösung der unedlen Komponente in der Oberflächenphase kinetisch zu hemmen. Das System ist elektrokatalytisch aktiv, da es ein Material darstellt, das sich in einem gehemmten Übergang mit seiner oxidativen Zersetzung befindet. Diese Funktionen wurden bei der Auswahl der Ausgangsverbindung berücksichtigt. In Kombination mit der bekannten Aktivität von Platin und Platin-basierten intermetallischen Verbindungen in Wasserstoffentwicklungsreaktionen (HER)^[52,53] eröffnet dies eine neue Strategie in der Entwicklung bifunktioneller Elektrokatalysatoren. Dünnschichttechniken und die Auswahl einer (weniger kostspieligen) Massivmaterialphase als Träger sind Wege zur Weiterentwicklung der Strategie. Auch andere intermetallische Verbindungen mit amphoteren Nichtedelmetallen in großen Anteilen sind mögliche Kandidaten für eine Erweiterung der Materialbasis dieses Konzepts.

Danksagung

Wir danken S. Kostmann (metallographische Präparationen und Lichtmikroskopie), M. Eckert (WDXS-Analyse), S. Hückmann (Pulverröntgendiffraktometriemessungen), S.

Scharsach (thermische Analyse), U. Schmidt, A. Völzke und G. Auffermann (Elementaranalyse). Die Studie wurde im Rahmen des inter-institutionellen MAXNET Energy-Konsortiums der Max-Planck-Gesellschaft durchgeführt. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Elektrokatalyse · Intermetallische Phasen · Wasserspaltung

- [1] B. Johnston, M. C. Mayo, A. Khare, *Technovation* **2005**, *25*, 569–585.
- [2] R. Schlögl, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 209–222.
- [3] O. Ehret, K. Bonhoff, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 5526–5533.
- [4] R. Schlögl, *Top Catal.* **2016**, *59*, 772–786.
- [5] K. T. Möller, T. R. Jensen, E. Akiba, H. Li, *Prog. Nat. Sci.* **2017**, *27*, 34–40.
- [6] I. Dincer, C. Acar, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 8579–8599.
- [7] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K. R. Ward, *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 463–491.
- [8] M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901–4934.
- [9] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, *29*, 573–588.
- [10] M. Schalenbach, G. Tjarks, M. Carmo, W. Lueke, M. Mueller, D. Stolten, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, F3198–F3208.
- [11] M. Huynh, D. K. Bediako, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6002–6010.
- [12] M. Huynh, C. Shi, S. J. L. Billinge, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14887–14904.
- [13] R. Frydendal, E. A. Paoli, I. Chorkendorff, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens, *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5*, 1500991.
- [14] P. P. Patel, M. K. Datta, O. I. Velikokhatnyi, R. Kuruba, K. Damodaran, P. Jampani, B. Gattu, P. Murugavel Shanthi, S. S. Damlé, P. N. Kumta, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 28367.
- [15] M. Huynh, T. Ozel, C. Liu, E. C. Lau, D. G. Nocera, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4779–4794.
- [16] Z. M. Chan, D. A. Kitchev, J. N. Weker, C. Schnedermann, K. Lim, G. Ceder, W. Tumas, M. F. Toney, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2018**, *115*, E5261–E5268.
- [17] A. Li, H. Ooka, N. Bonnet, T. Hayashi, Y. Sun, Q. Jiang, C. Li, H. Han, R. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5054–5058; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 5108–5112.
- [18] T. Hayashi, N. Bonnet-Mercier, A. Yamaguchi, K. Suetsugu, R. Nakamura, *R. Soc. Open Sci.* **2019**, *6*, 190122.
- [19] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765–1772.
- [20] N. Danilovic, R. Subbaraman, K.-C. Chang, S. H. Chang, Y. J. Kang, J. Snyder, A. P. Paulikas, D. Strmcnik, Y.-T. Kim, D. Myers, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2474–2478.
- [21] Y. Cheng, S. P. Jiang, *Prog. Nat. Sci.* **2015**, *25*, 545–553.
- [22] Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, T. F. Jaramillo, *Science* **2017**, *355*, eaad4998.
- [23] V. Stamenkovic, B. Simon Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2897–2901; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2963–2967.
- [24] M. Armbrüster, R. Schlögl, Yu. Grin, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2014**, *15*, 034803.
- [25] S. Furukawa, T. Komatsu, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 735–765.
- [26] A. P. Tsai, S. Kameoka, K. Nozawa, M. Shimoda, Y. Ishii, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 2879–2885.
- [27] S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, A. A. Topalov, N. Kulyk, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2219–2223.
- [28] T. Reier, H. N. Nong, D. Teschner, R. Schlögl, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* **2017**, *7*, 1601275.
- [29] A. Baranov, M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, W. Bronger, *Z. Kristallogr.* **2007**, *222*, 527–531.
- [30] E. Zintl, A. Harder, W. Haucke, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1937**, *35*, 354–362.
- [31] P. Guex, P. Peschotte, *J. Less-Common Met.* **1976**, *46*, 101–116.
- [32] M. Ellner, U. Kattner, B. Predel, *J. Less-Common Met.* **1982**, *87*, 305–325.
- [33] A. J. McAlister, D. J. Kahan in *Binary Alloys Phase Diagrams, Bd. 1* (Hrsg.: T. B. Massalski), ASM International, Materials Park, Ohio, **1990**, S. 195–197.
- [34] C. C. L. McCrory, S. Jung, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16977–16987.
- [35] I. Spanos, A. A. Auer, S. Neugebauer, X. Deng, H. Tüysüz, R. Schlögl, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 3768–3778.
- [36] F. Keller, M. S. Hunter, D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.* **1953**, *100*, 411–419.
- [37] R. K. Hart, *Trans. Faraday Soc.* **1957**, *53*, 1020–1027.
- [38] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, NACE International, Houston, **1974**, S. 551.
- [39] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 2188.
- [40] G. N. Martelli, R. Ornelas, G. Fanta, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1551–1558.
- [41] J. C. Meier, I. Katsounaros, C. Galeano, H. J. Bongard, A. A. Topalov, A. Kostka, A. Karschin, F. Schüth, K. J. J. Mayrhofer, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9319–9330.
- [42] C. Spöri, J. T. H. Kwan, A. Bonakdarpour, D. P. Wilkinson, P. Strasser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5994–6021; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6088–6117.
- [43] S. Koh, P. Strasser, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12624–12625.
- [44] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2770–2778.
- [45] R. Yang, P. Strasser, M. E. Toney, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 9074–9080.
- [46] A. Pavlišić, P. Jovanović, V. S. Šelih, M. Šala, M. Bele, G. Dražić, I. Arčon, S. Hočevar, A. Kokalj, N. Hodnik, M. Gaberšček, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 5530–5534.
- [47] I. Weber, J. Solla-Gullón, S. Brimaud, J. M. Feliu, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *793*, 164–173.
- [48] R. Mom, L. Frevel, J.-J. Velasco-Vélez, M. Plodinec, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6537–6544.
- [49] A. E. Bolzán, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *375*, 157–162.
- [50] B. Johnson, C. Ranjan, M. Greiner, R. Arrigo, M. E. Schuster, B. Höpfner, M. Gorgoi, I. Laueremann, M. Willinger, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 1634–1646.
- [51] A. A. Topalov, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, J. C. Meier, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 631–638.
- [52] L. Rößner, M. Armbrüster, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2018–2062.
- [53] Y. Zhu, M. Yuan, L. Deng, R. Ming, A. Zhang, M. Yang, B. Chai, Z. Ren, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 1553–1560.

Manuskript erhalten: 14. April 2020

Veränderte Fassung erhalten: 12. Mai 2020

Akzeptierte Fassung online: 22. Mai 2020

Endgültige Fassung online: 10. Juli 2020