Check for updates

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202318692
doi.org/10.1002/anie.202318692

Oxygen Evolution | Hot Paper

Li^+ Kationen aktivieren NiFeOOH für die Sauerstoffentwicklung in Natrium- und Kaliumhydroxid

*Onno van der Heijden, Jordy J. J. Eggebeen, Hanna Trzesniowski, Nipon Deka, Ronny Golnak, Jie Xiao, Maartje van Rijn, Rik V. Mom, und Marc T. M. Koper**

Abstract: Die Effizienz der Elektrolyse wird durch die träge Sauerstoffentwicklung (OER) verringert. Neben den Katalysatoreigenschaften hängt die elektrokatalytische Aktivität auch von der Interaktion des Elektrokatalysators mit dem Elektrolyten ab. Hier zeigen wir, dass die Zugabe kleiner Mengen Li^+ zu eisenfreien NaOH- oder KOH-Elektrolyten NiFeOOH für die OER aktiviert, verglichen mit monokationischen Elektrolyten. Außerdem blieb der aktivierte Zustand erhalten, wenn zu reiner NaOH zurück gewechselt wurde. Wichtig ist, dass wir zeigen, dass der Ursprung der Aktivierung durch Li^+-Kationen in erster Linie nicht-kinetischer Natur ist, da sich der Beginn der OER für den gemischten Elektrolyten nicht ändert und die Tafelsteigung bei niedriger Stromdichte in beiden Elektrolyten ~30 mV/dec beträgt. Der Anstieg der Tafelsteigung bleibt jedoch bei steigenden Stromdichten in Gegenwart von Li^+ geringer. Basierend auf elektrochemischen Quarzkristall-Mikrowaagen- und In situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie-Messungen zeigen wir, dass diese Verringerung der nichtkinetischen Effekte auf eine verstärkte Interkalation von Natrium, Wasser und Hydroxid zurückzuführen ist. Diese verstärkte Elektrolytpenetration erleichtert die OER, insbesondere bei höheren Stromdichten und bei erhöhter Katalysatorbeladung. Unsere Arbeit zeigt, dass gemischte Elektrolyte, in denen verschiedene Kationen unterschiedliche Rollen einnehmen können, eine einfache und vielversprechende Strategie zur Verbesserung der OER-Raten darstellen.

[*] O. van der Heijden, J. J. J. Eggebeen, N. Deka, M. van Rijn, R. V. Mom, M. T. M. Koper
Leiden Institut für Chemie, Universität Leiden, Einsteinweg 55, 2333 CC, Leiden, Niederlande
E-mail: m.koper@chem.leidenuniv.nl

H. Trzesniowski
Abteilung für atomare Dynamik in Licht-Energie-Umwandlung, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Deutschland

R. Golnak, J. Xiao
Abteilung für hochempfindliche Röntgenspektroskopie, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 14109 Berlin, Deutschland

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. 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.

Einleitung

Die Wasserstofferzeugung durch alkalische Wasserelektrolyse ist seit vielen Jahrzehnten ein ausgereiftes Verfahren im industriellen Maßstab. Trotz ihrer Reife ist die Technologie nach wie vor relativ energieineffizient, was eine große Hürde für die Energiewende in der chemischen Industrie darstellt, die große Mengen an grünem Wasserstoff als Ausgangsstoff benötigen wird. Die Effizienz der Wasserspaltung wird durch die kinetisch träge Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) limitiert, die die Komplementärreaktion zur Wasserstoffentwicklung ist. Unter alkalischen Bedingungen hat sich $Ni_{1-x}Fe_xOOH$ als einer der aktivsten Katalysatoren für die Sauerstoffentwicklungsreaktion erwiesen,[1] sowohl als synthetischer Katalysator als auch als In-Situ-Phase, die sich bei jedem Katalysator auf Nickelbasis in einem Elektrolyten bildet, der nicht von Eisen befreit wurde. Bei diesen Katalysatoren handelt es sich um Layered Double Hydroxides (LDH), bei denen in der Oxyhydroxidphase Kationen, Anionen und Wasser zwischen den Oxyhydroxidschichten eingelagert sind.[2] Um die elektrokatalytische Leistung zu verbessern, wurden viele verschiedene Katalysatorzusammensetzungen und Morphologien untersucht.[3] Neben den Katalysatoreigenschaften ist jedoch auch die Optimierung des Elektrolyten ein vielversprechender, aber wenig untersuchter Weg zur Verbesserung der OER-Aktivität. Elektrolyteigenschaften wie der pH-Wert,[4] Eisenverunreinigungen[5] und die Wahl des Kations haben einen deutlichen Einfluss auf die beobachtete OER-Aktivität. Werden diese Parameter kombiniert, ist die Auswirkung auf die OER-Aktivität interessanterweise nicht additiv, sondern folgt eher einem schlecht verstandenem Muster.

In eisenfreiem Elektrolyt beispielsweise ist der kationenabhängige Aktivitätstrend $CsOH > KOH \approx NaOH > LiOH$,[6] während in eisengesättigtem Elektrolyt der Trend $KOH \approx NaOH > CsOH > LiOH$[5a] lautet. Dies unterstreicht die Notwendigkeit eines besseren Verständnisses des Ursprungs von Elektrolyteffekten um diese in vollem Umfang nutzen zu können.

Eine weitere rätselhafte, aber vielversprechende Richtung Elektrolyteigenschaften einzustellen ist die Verwendung von Mischelektrolyten, die mehrere Spezies enthalten. So hat sich z. B. gezeigt, dass ein Mischelektrolyt mit NaCl das Eindringen des Elektrolyten bei moderatem pH-Wert verbessert, was wiederum die Aktivität erhöht.[7] Obwohl es nur wenige Studien über gemischte Elektrolyte gibt, wurden auch einige interessante Beobachtungen über NiFe-Batterien gemacht, die auch Nickeloxyhydroxid-Elektroden

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

(NiOOH) verwenden. In NiFe-Batterien lagern sich die Elektrolytkationen beim Laden in das Oxyhydroxid ein und werden beim Entladen wieder verdrängt.[8] Es wurde festgestellt, dass die Zugabe von LiOH zum KOH-Elektrolyten die Kapazität dieser NiFe-Batterien,[9] sowie ihren Coulomb-Wirkungsgrad verbessert.[10] Darüber hinaus führt der Zusatz von LiOH zum Elektrolyten zu einer Verbesserung der Reversibilität der Redox-Peaks.[11] Die verbesserte Reversibilität der Ni-Redox-Peaks hängt mit einer leichteren Hydroxiddiffusion zwischen den Schichten zusammen.[12] Für den sogenannten Battolyser-Aufbau, der eine Kombination aus einer NiFe-Batterie und einem Wasserelektrolyseur in einem einzigen System ist, wurde festgestellt, dass das Gesamtzellenpotential bei einem mit 0,05 M LiOH gemischten 6,45 M KOH-Elektrolyten im Vergleich zu 6,5 M KOH niedriger ist.[11] Die genaue Ursache dieser Misch-Elektrolyteffekte ist jedoch noch nicht bekannt.

Um den Ursprung des Li^+-Effekts in gemischten Elektrolyten zu erfassen und für die OER nutzbar zu machen, untersuchten wir den Einfluss des Mischens kleiner Mengen von LiOH mit (eisenfreien) NaOH- und KOH-Elektrolyten auf die NiFeOOH-katalysierte OER bei konstantem pH. Wir stellten fest, dass die Zugabe von LiOH zu einer deutlich erhöhten Aktivität führte. Genauer gesagt, reduzierte die Zugabe von Li^+ den nicht-kinetischen Beitrag zur OER-Überspannung, was durch die Abschwächung des Anstiegs der Tafelsteigungswerte bei steigenden Stromdichten belegt wird. Mit Hilfe von elektrochemischen Quarzkristallmikrowaagen-Messungen (eQCM) und Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) kann die verbesserte Aktivität auf eine erhöhte Masseneinlagerung in die poröse Katalysatorschicht zurückgeführt werden. Dieser Anstieg ist auf eine ausgeprägtere Natrium- und Wasser-/Hydroxidaufnahme in der porösen Katalysatorschicht in Gegenwart geringer Li^+-Mengen zurückzuführen. Diese erhöhte Elektrolytpenetration führt zu mehr zugänglichen redoxaktiven Stellen, wie ein ausgeprägteres Ni^{4+}-Signal bei relevanten OER-Potentialen zeigt. Unsere Arbeit zeigt, dass die Optimierung der Elektrolyt-Elektroden-Grenzfläche ein vielversprechender Ansatz ist, um die elektrokatalytische Leistung eines bestimmten Elektrokatalysators zu verbessern, und dass diese Optimierung der OER von der Zugänglichkeit des porösen Katalysators bestimmt wird. Diese Forschung eröffnet neue Strategien, bei denen verschiedene Kationen unterschiedliche Rollen zur Optimierung der elektrokatalytischen Leistung spielen können.

Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 1A zeigt die CVs von NiFeOOH in 0,1 M XOH (LiOH, NaOH, KOH und CsOH) für einen galvanisch abgeschiedenen Katalysator ($Ni_{80}Fe_{20}OOH$), der unter den folgenden Bedingungen für die kathodische Abscheidung hergestellt wurde: 5 s bei −8 mA pro cm^2 pro echter Goldpberfläche (−8 mA/cm^2_{Au}). Die hier verwendeten Bedingungen für die kathodische Abscheidung ähneln jenen, die bereits für diesen gängigen OER-Katalysator berichtet wurden.[13] Unter dem angelegten anodischen Potential formiert sich das Material zu γ-NiFeOOH,[14] ähnlich wie bei Co-(Fe)OOH.[15] Die Massenzunahme während der Abscheidung der Katalysatorschicht wurde mit eQCM verfolgt (Abbildung S1) und die daraus resultierende Morphologie der Katalysatorschicht wurde mit SEM analysiert (Abbildung S2). Darüber hinaus wurde mittels ICP-MS bestätigt, dass die endgültige Katalysatorschicht tatsächlich etwa 80 % Nickel und 20 % Eisen enthält (Tabelle S1). Um zu bestätigen, dass die Elektrolyte ausreichend eisenfrei sind, wurde NiOOH galvanisch abgeschieden und im Elektrolyten zykliert, um die (fehlende) Eisenverunreinigung zu überprüfen (siehe Abbildung S3). Die Daten zeigen, dass in einem eisenfreien 0,1 M XOH-Elektrolyten die Aktivität in der Reihenfolge $Cs > K \approx Na > Li$ verläuft (Abbildung 1A), wie bereits berichtet.[6] Der Grund für diesen Kationeneffekt wird noch diskutiert. Es wurde vermutet, dass er durch die lokale Kation/OH^--Konzentration,[6b] durch die Unterschiede im pH-Wert[16] oder durch die direkte Aktivierung des aktiven Zentrums[6a] verursacht wird. Um sicherzustellen, dass der hier gemessene Effekt nicht auf Unterschiede im pH-Wert zurückzuführen ist, wurden die Lösungen sorgfältig vorbereitet, indem der pH-Wert kontrolliert wurde. Der pH-Wert wurde durch Titration gemessen (Tabelle S2), da der pH-Wert von LiOH mit einem pH-Meter aus Glas nicht genau gemessen werden kann.[16] Darüber hinaus wurden

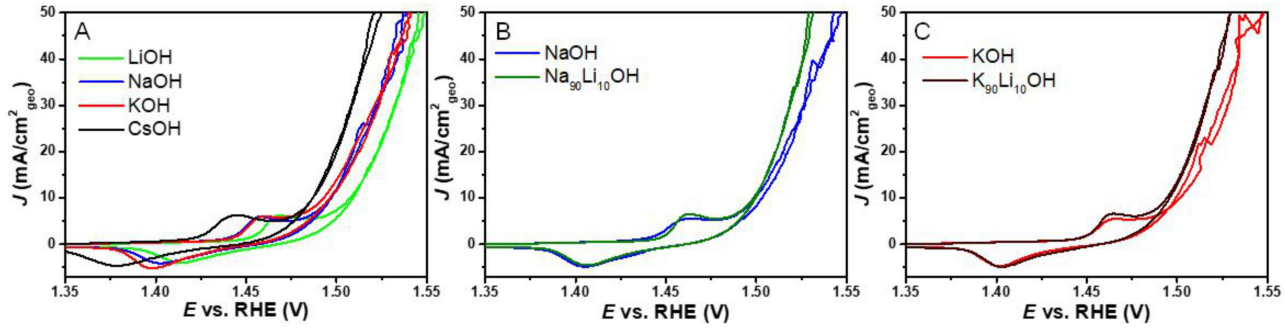

Abbildung 1. (A) CVs von frisch abgeschiedenem NiFeOOH in 0.1 M LiOH, NaOH, KOH and CsOH, (B) CVs von frisch galvanisch abgeschiedenen NiFeOOH-Schichten gemessen in 0,1 M KOH and 0,1 M $K_{90}Li_{10}OH$. Alle CVs wurden bei 10 mV/s und 2500 U/min aufgenommen und 100 % iR-korrigiert (85 % in situ, 15 % manuell danach).

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2024, 18, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202318692 by Helmholtz-Zentrum Berlin Für, Wiley Online Library on [17/10/2025]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

tagtägliche Schwankungen umgangen, indem nur Messungen, die am selben Tag mit demselben Messaufbau durchgeführt wurden, verglichen werden. Darüber hinaus werden nur Katalysatoren, die unter exakt denselben Abscheidungsbedingungen auf demselben Substrat hergestellt wurden, innerhalb einer Grafik verglichen.

Wenn LiOH, der am wenigsten aktive Monokationenelektrolyt, in kleinen Mengen mit NaOH gemischt wurde (10 mM LiOH, 90 mM NaOH), erhöhte sich die Aktivität, während der pH-Wert konstant blieb (Abbildung 1B). Darüber hinaus hat LiOH, das KOH zugesetzt (0,1 M XOH), eine ähnliche Wirkung (Abbildung 1C). Die ermittelte optimale Li^+-Konzentration liegt bei ~10 mM LiOH (Abbildung S4). Neben der verbesserten Aktivität ändert sich das Verhalten des Nickeloxidationspeaks geringfügig, während sich der Nickelreduktionspeak nicht wesentlich ändert. Die Unterschiede im Nickeloxidationsverhalten waren mit zunehmender Scangeschwindigkeit ausgeprägter, was sich in der geringeren Einschränkung der Nickeloxidation in $Na_{90}Li_{10}OH$ im Vergleich zu NaOH zeigt (Abbildung S5 und S6). Unterschiede im Nickeloxidationspeakpotential wurden auch in reinem LiOH, NaOH, KOH und CsOH (Abbildung 1A) und bei unterschiedlichen pH-Werten beobachtet, wie vergangene Forschung gezeigt hat.[11, 12] Interessanterweise scheint die Zugabe von LiOH zu CsOH nicht die gleiche Wirkung zu haben wie bei NaOH und KOH (Abbildung S7).

Um zu untersuchen, ob dieser Li^+-Aktivierungseffekt über einen breiteren pH-Bereich auftritt, wurden Experimente sowohl in 0,05 M als auch in 0,5 M XOH durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Li^+-Aktivierungseffekt immer noch bei der gleichen Li^+-Konzentration von 10 mM Li^+ beobachtet wird (Abbildung S8). Darüber hinaus wurde die Aktivität in reinem NaOH nach der Aktivierung durch Li^+ beibehalten und war ähnlich wie die in $Na_{90}Li_{10}OH$ (Abbildung S9). Die (semi-)permanente Veränderung durch die Li^+-Aktivierung wurde auch im Battolyser festgestellt, wo der Effekt in bis zu 30 Zyklen nach dem Wechsel von 6,45 M KOH + 0,05 M LiOH zurück zu 6,5 M KOH beobachtet wurde.[11] Diese Irreversibilität bietet die Möglichkeit für die Voraktivierungsbehandlungen, obwohl die Langzeitstabilität ohne LiOH im Elektrolyten hier nicht untersucht wurde. Eine verbesserte Aktivität wurde auch nach dem Wechsel des Elektrolyten von NaOH zu $Na_{90}Li_{10}OH$ unter Verwendung desselben Katalysators beobachtet (Abbildung S10), was zeigt, dass der Li^+-Aktivierungseffekt robust reproduzierbar ist. Darüber hinaus wurden LSVs in einer Hochgeschwindigkeits-RDE bei 4000 U/min mit höherer Stromdichte ausgenommen, was die Robustheit des Li-Aktivierungseffekts bei bis zu 250 mA/cm^2_{geo} und während 3-minütiger Chronopotentiometrie (CP) bei 100 mA/cm^2_{geo} zeigt, was bestätigt, dass die Aktivitätssteigerung nicht auf die dynamische Natur von CVs oder LSCs zurückzuführen ist (Abbildung S11).

Einblicke in die genaue Art des Aktivierungseffekts von Li^+ können aus den Tafelsteigungswerten bei niedriger Stromdichte gewonnen werden, bevor nichtkinetische Effekte einen großen Einfluss gewinnen,[17] sowie aus dem Beginn der OER-Aktivität. Um die Tafelsteigung bei niedriger Stromdichte zu erhalten, wurde der Großteil des Beitrags der Nickeloxidation durch ein CV–CA-LSV-Programm entfernt. Bei diesem Ansatz wird ein CV bis zu einem Potential aufgezeichnet, das bei etwas höheren Potentialen als der Ni-Oxidationspeak (1.525 V vs. RHE) liegt und zurück zu einem Potential gescannt, das kurz vor der Nickelreduktion (1.455 V vs. RHE) liegt, dann wird ein CA bei diesem Potential für 10 s ausgenommen (1.455 V vs. RHE), woraufhin ein LSV im OER-Potentialbereich gemessen wird (das Verfahren ist in Abbildung S12 dargestellt). In Abbildung 2A zeigt das LSV eine ähnliche Aktivität bei niedriger Stromdichte (<2 mA/cm^2_{geo}) in beiden Elektrolyten, und aus diesem LSV wurden die Tafelsteigungen in kleinen Intervallen (20 mV) berechnet. Die Tafelsteigungen wurden dann gegen die durchschnittliche Stromdichte aufgetragen, wie in Abbildung 2B dargestellt. In dieser Abbildung ist zu sehen, dass bei niedrigen Stromdichten der Wert der Tafel-

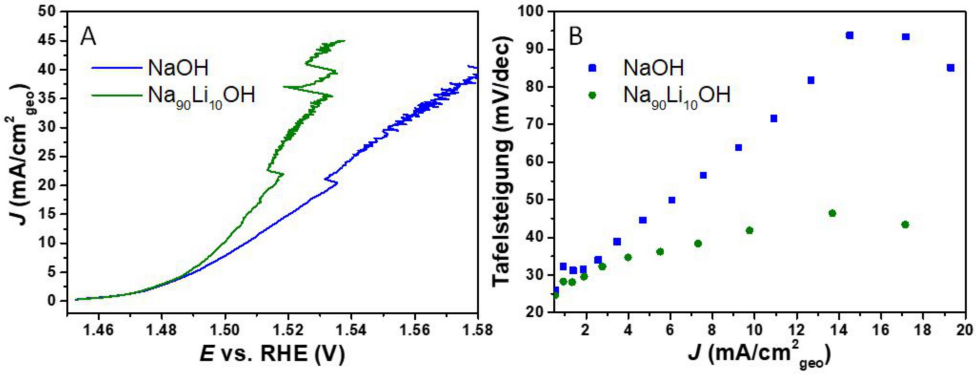

Abbildung 2. (A) 100% iR-korrigiertes LSV, gemessen bei 5 mV/s und 2500 U/min mit reduziertem Ni-Oxidationsbeitrag (Blasenfreisetzungen in Verbindung mit der iR-Korrektur verursachen die Spitzen im LSV), (B) entsprechendes Tafelsteigungsverhalten, berechnet in 20 mV-Intervallen und aufgetragen gegen den Durchschnittsstrom zwischen 0 und 20 mA/cm^2_{geo}. Der Anstieg der Tafelsteigung ist im gemischten Elektrolyten stark verringert, beträgt aber anfangs ~30 mV/dec für beide Elektrolyte. Reingezoomte LSVs im Bereich geringer Stromdichten und die entsprechenden Tafelsteigungswerte sind in der Abbildung S14 dargestellt. Eine ähnliche Darstellung, jedoch für KOH und $K_{90}Li_{10}OH$, ist in Abbildung S15 zu sehen.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2024, 18, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202318692 by Helmholtz-Zentrum Berlin Für, Wiley Online Library on [17/10/2025]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

steigung is ~30 mV/dec beträgt, ähnlich wie bei KOH,[17] als auch für NaOH als auch für $Na_{90}Li_{10}OH$. Der Anstieg der Tafelsteigung wurde jedoch mit Li^+ in der Lösung stark reduziert. Der Anstieg der Tafelsteigung wurde früher mit nichtkinetischen Effekten in Verbindung gebracht, wie z. B. Blasenbildung und Massentransporteffekte[17] innerhalb des Katalysators oder im externen Elektrolyten.[18] Interne Massentransporteffekte sind hier wahrscheinlicher als Blasenbildung, da die Blasenbildung und -freisetzung für beide Elektrolyte bei konstantem Strom recht ähnlich ist (Abbildung S13). Das Einsetzen der OER und die Tafelsteigung von ~30 mV/dec bei niedriger Stromdichte ändern sich zwischen den Elektrolyten nicht wesentlich. Daher deutet Abbildung 2 stark darauf hin, dass die Zugabe kleiner Mengen von Li^+ keine intrinsische Auswirkung auf die OER-Kinetik haben, wie z. B. eine Änderung der Tafelsteigung aufgrund eines anderen geschwindigkeitsbestimmenden Schritts oder ein früheres Einsetzen aufgrund von Änderungen der Energie der Zwischenprodukte. Vielmehr trägt sie dazu bei, die nichtkinetischen Limitierungen bei steigenden Stromdichten abzuschwächen. Wir betonen, dass es derzeit kein einfaches Modell gibt, das das in Abbildung 2 gezeigte Verhalten der Tafelsteigung erklären kann, obwohl klar ist, dass schwer zu entfernende Massentransporteffekte eine wichtige Rolle spielen.

Um die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Elektrode weiter zu untersuchen, wurden eQCM-Messungen durchgeführt. NiFeOOH nimmt bei der Oxidation von Nickel durch Interkalation Masse auf und verdrängt bei der Reduktion Masse.[2d,19] Eine Massenzunahme in der eQCM zeigt sich in einer Abnahme der Δ Frequenz. Diese Massenzunahme ist stark von der Kationenidentität abhängig und skaliert mit der molaren Masse des Kations, wie in Abbildung S16 gezeigt. Interessanterweise ist die gesamte interkalierte Masse in 0,1 M $Na_{90}Li_{10}OH$ größer als in 0,1 M NaOH (Abbildung 3), obwohl die durchschnittliche Kationenmasse abnimmt, wenn 10 % des Na^+ durch Li^+ ersetzt werden. Das Vorhandensein von LiOH in der Lösung führt also zu einer verstärkten Masseneinlagerung innerhalb der geschichteten NiFeOOH-Struktur. Obwohl die NiFeOOH-LDH-Schicht möglicherweise nicht starr genug ist, damit die Sauerbrey-Gleichung für die Bestimmung der genauen Massenänderung angewendet werden kann,[20] kann die relative Massenänderung dennoch qualitativ verglichen werden, wenn man annimmt, dass beide Schichten eine ähnliche Steifigkeit aufweisen. Darüber hinaus kann der Beitrag spezifischer Spezies mit eQCM nicht entschlüsselt werden, z. B. könnten Carbonat-Spezies, die wahrscheinlich im LDH vorhanden sind, auch bei der Nickelreduktion oder -oxidation interkaliert bzw. deinterkaliert werden. Die plausibelste Erklärung für die Beobachtung in Abbildung 3 ist jedoch, dass das Vorhandensein von Li^+ die Interkalation von Na^+ verstärkt, da die Massenzunahme mit der molaren Masse des Kations für die reinen Elektrolyte skaliert und Li^+ eine geringere Masse hat (Abbildung S16).

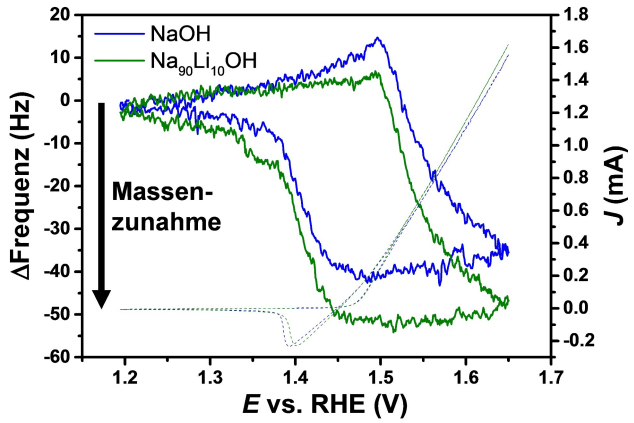

Abbildung 3. eQCM und CV in 0,1 M NaOH (blau) and $Na_{90}Li_{10}OH$ (grün), zeigt eine erhöhte Masseneinlagerung für den $Na_{90}Li_{10}OH$ Elektrolyten. Das Potential wurde nicht um den ohmischen Abfall korrigiert.

Um zu klären, welche Spezies sich in die poröse Katalysatorschicht einlagern und welche weiteren Auswirkungen dies auf die elektronische Struktur des Katalysators und die lokale Umgebung hat, wurde In situ-XAS an der Na K-Kante, O K-Kante und Ni L-Kante durchgeführt. Wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, können die spektralen Merkmale der Na K-Kante dazu verwendet werden, die Natriumeinlagerung in den Katalysator dynamisch zu verfolgen. Darüber hinaus sehen wir in Übereinstimmung mit früheren Messungen eine beträchtliche Menge an eingelagertem Natrium vor der Nickeloxidation (z. B. bei 1,0 V).[21] Abbildung S17 zeigt, dass das Natriumsignal den Nickeloxidations- und -reduktionsmerkmalen folgt, ähnlich wie bei den eQCM-Messungen, und somit die in eQCM beobachtete Massenänderung mit der mittels XAS beobachteten Einlagerung von Na^+ zusammenhängt. Wichtig ist, dass das XAS-Signal zu Beginn und am Ende des Potentialzyklus den exakt gleichen Wert aufweist (ähnlich wie bei eQCM). Dies zeigt, dass das Strahlrohr ausreichend stabil war, um die absoluten XAS-Signale zwischen verschiedenen Spektren zu vergleichen, was wir in der folgenden Analyse tun.

Um zu bestätigen, dass die Zunahme der Masseneinlagerung in 0,1 M $Na_{90}Li_{10}OH$ (zumindest teilweise) durch Na^+ verursacht wird, wurden die Spektren an der Natrium K-Kante in den verschiedenen Elektrolyten bei 1,0, 1,45 und 1,7 V (nicht iR-korrigiert) verglichen. Zunächst wurde 0,1 M NaOH verwendet, dann wurde der Elektrolyt zu 0,1 M $Na_{90}Li_{10}OH$ gewechselt, woraufhin zu 0,1 M NaOH zurück gewechselt wurde. Die Spektren (Abbildung 4) zeigen, dass in $Na_{90}Li_{10}OH$ eine erhöhte Aufnahme von Natriumkationen innerhalb der porösen Katalysatorschicht stattfindet, obwohl 10 % weniger Na^+ in der Lösung vorhanden ist. Die erhöhte Natriumaufnahme stimmt mit den in Abbildung 3 gezeigten eQCM-Messungen überein und bestätigt, dass die Einlagerung von Na^+ durch das Vorhandensein geringer Mengen Li^+ im Elektrolyten gefördert wird. Dieser Anstieg des Na-Signals ist bei allen gemessenen Potentialen zu beobachten. Als der Elektrolyt wieder zu NaOH gewechselt wurde, blieb die Na^+-Aufnahme erhöht, was mit dem irreversiblen Anstieg der OER-Rate übereinstimmt, der nach der Behandlung in $Na_{90}Li_{10}OH$ beobachtet wurde (Abbildung S9). Dieser irreversible Anstieg der Aktivität wurde in der Tat während des In situ-XAS-Experiments

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2024, 18, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202318692 by Helmholtz-Zentrum Berlin Für, Wiley Online Library on [17/10/2025]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

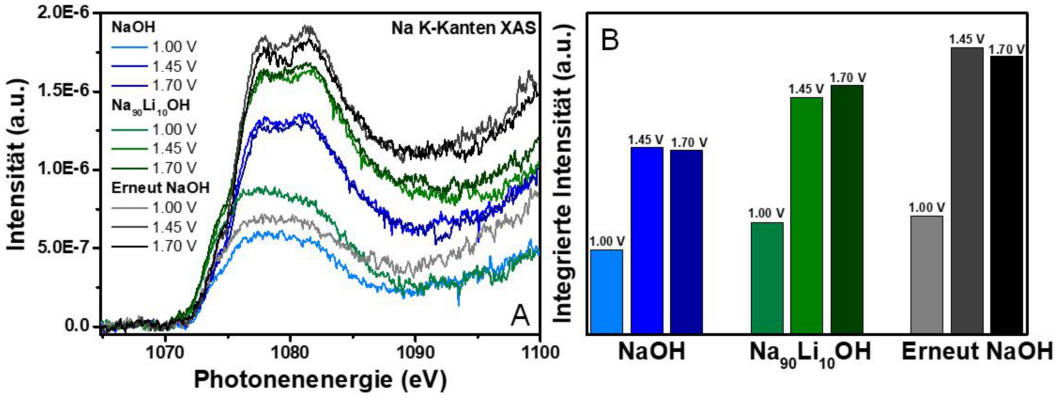

Abbildung 4. (A) Na K-Kantenspektren (absolute Intensität), das eine erhöhte Einlagerung von Na^+ in $Na_{90}Li_{10}OH$ in Vergleich zu reinem NaOH zeigt. Ein Wechsel des Elektrolyten zurück zu 0,1 M NaOH zeigt sogar noch mehr Na^+, was darauf hindeutet, dass diese erhöhte Natriumaufnahme auf eine (semi-)permanente Veränderung der Katalysatorschicht zurückzuführen ist. (B) Balkendiagramm des integrierten Natrium-XAS-Signals in den verschiedenen Elektrolyten. Der während dieser Messungen aufgezeichnete Strom ist in Abbildung S18 dargestellt.

reproduziert, wie in der Abbildung S18 zu sehen ist. Als erneut reines NaOH verwendet wurde, war das Natriumsignal im Vergleich zu $Na_{90}Li_{10}OH$ etwas höher, wahrscheinlich aufgrund von vermehrtem Vorhandensein von Na^+ in der Lösung und weil die durch Li^+ induzierte Veränderung des Katalysators beibehalten wurde.

Ergänzend zu den Na K-Kantenspektren wurde auch die Sauerstoff K-Kante gemessen. Dieses Signal ermöglicht es uns, die Sauerstoffspezies des $NiFeO_x$ sowie des Wassers und/oder OH^- in der porösen Katalysatorschicht zu untersuchen. Man beachte, dass die Signale von Wasser und Hydroxid nicht getrennt werden können, obwohl Wasser in viel höherer Konzentration vorhanden sein dürfte. In Abbildung 5A ist zu beobachten, dass die Intensität des Wasser-/Hydroxidpeaks (535–545 eV) in $Na_{90}Li_{10}OH$ ansteigt, was auf das vermehrte Vorhandensein von H_2O und OH^- im

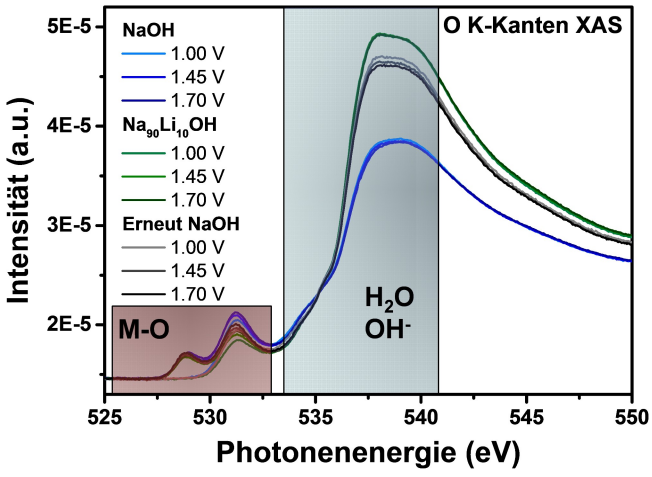

Abbildung 5. Sauerstoff K-Kantenspektren (absolute Intensität), mit ausgeprägterer Wasser/Hydroxid-Interkalation bei 10 mM LiOH in Lösung, wie an der stark erhöhten Signalintensität zwischen 535 und 545 eV zu erkennen ist. Die Gittersauerstoffspezies werden in Abbildung S19 gezeigt und diskutiert.

Katalysator hinweist. Dieser Anstieg von Wasser/Hydroxid ist nicht stark vom angelegten Potential abhängig, was ein weiterer Hinweis darauf sein könnte, dass das Signal hauptsächlich von Wasser stammt. Dies zeigt, dass die Zugabe von LiOH das Eindringen des Elektrolyten in die poröse Katalysatorschicht verbessert, was wahrscheinlich mit der erhöhten Aktivität zusammenhängt, wie in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Auch hier ist der Li^+-Effekt (semi-)permanent, wie das ausgeprägtere H_2O/OH^--Signal zeigt, wenn erneut 0,1 M NaOH als Elektrolyt dient, wobei die Intensität des H_2O/OH^--Peaks immer noch deutlich ausgeprägter ist als bei der ursprünglichen NaOH-Messung. Für die M–O-Spezies wird die Intensität mit zunehmender Wasser- und Hydroxideinlagerung geringer. Dies lässt sich durch die Ausdehnung der Metalloxidschicht aufgrund des Eindringens des Elektrolyten erklären, was dazu führt, dass innerhalb der Eindringtiefe der Röntgenstrahlen eine geringere Menge an Metalloxid vorhanden ist. Dass dieser Effekt nicht auf das Ablösen des Katalysators zurückzuführen ist, wurde anhand der Ni L-Kante bestätigt, wie in Abbildung S19 gezeigt.

In Abbildung 6 sind die Spektren an der Ni L-Kante für die verschiedenen Elektrolyte dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung sind die Referenzen für Ni in den Oxidationsstufen 2+, 3+ oder 4+ angegeben. Es lässt sich feststellen, dass während und nach der Verwendung von $Na_{90}Li_{10}OH$ ein deutlicher Anstieg des Ni^{4+} Peaks bei 1,7 V (nicht iR-korrigiert) im Vergleich zu Ni^{2+} zu verzeichnen ist. Wir führen dies auf die höhere Zugänglichkeit der redoxaktiven Stellen in (und nach) 0,1 M $Na_{90}Li_{10}OH$ zurück, was an der verbesserten Elektrolytdurchdringung liegt, wie in Abbildungen 3, 4 und 5 dargestellt. Auch hier ist zu beobachten, dass Li^+ eine (semi-)permanente Veränderung des Katalysators bewirken kann. Um sicher zu gehen, dass diese hier beobachteten Veränderungen zwischen den Elektrolyten nicht auf ein Ablösen des Katalysators zurückzuführen sind, wurden die absoluten Intensitäten der Ni-Spektren bei 1,0 V vergleichen und bei den XAS-Messungen wurde keine signifikante Verschlechterung festgestellt (Abbildung S19).

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2024, 18, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202318692 by Helmholtz-Zentrum Berlin Für, Wiley Online Library on [17/10/2025]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

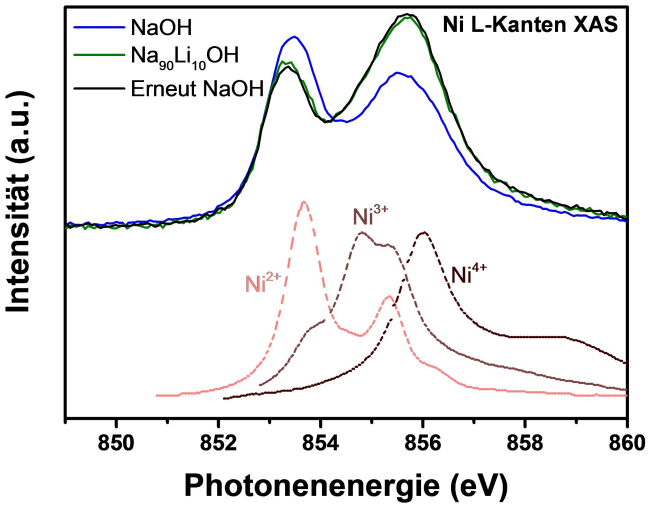

Abbildung 6. Ni L-Kanten XAS-Messungen (absolute Intensität) bei 1,7 V gegen RHE (icht iR-korrigiert) in NaOH, $Na_{90}Li_{10}OH$ and erneut NaOH, darunter sind die Referenzspektren für Ni in den Oxidationsstufen 2+, 3+ und 4+ angegeben[36]. Mehr Ni4+ wird in und nach $Na_{90}Li_{10}OH$ beobachtet.

Ähnlich wie bei den erhöhten Ni-Oxidationsstufen wurden in den O K-Kantenspektren mehr reaktive Sauerstoffspezies beobachtet,[22] wenn die Spektren auf den Gittersauerstoffpeak bei 531,1 eV normiert wurden, was wir wiederum mit der verbesserten Elektrolytzugänglichkeit in Verbindung bringen (Abbildung S20).

Um weiter zu bestätigen, dass die verbesserte Aktivität auf einen verbesserten Transport in der Katalysatorschicht zurückzuführen ist, wurde ein Katalysator mit einer ~4-fach geringeren Massenbeladung gemessen und verglichen, da ein Katalysator mit sehr geringer Beladung viel weniger durch die Elektrolytpenetration limitiert sein sollte. Der LiOH-Effekt auf OER mit dieser Katalysatorschicht ist viel geringer, was damit übereinstimmt, dass die Li^+-Aktivierung mit der Elektrolytpenetration zusammenhängt (Abbildung 7). Es lässt sich feststellen, dass die Unterschiede in der OER-Aktivität bei niedriger Stromdichte vernachlässigbar sind, während bei zunehmender Stromdichte immer noch eine leichte Steigerung der OER durch Li^+ in Lösung beobachtet werden kann. Wenn die Stromdichte auf die geometrische Stromdichte normiert wird, haben die Katalysatoren mit niedriger Beladung bereits eine viel höhere spezifische Stromdichte bei gleicher geometrischer Stromdichte. Daher wurde in Abbildung 7B der Strom auf die während der galvanischen Abscheidung durchgelassenen Gesamtladung normiert, die mit der Menge des abgeschiedenen Katalysators zusammenhängt. Daran ist zu erkennen, dass bei etwa ähnlichen spezifischen Stromdichten der Aktivierungseffekt von Li^+ bei höheren Beladungen viel ausgeprägter ist. Für industrielle Anwendungen werden in der Regel hohe Beladungen und hohe Stromdichten (0.5–2 A/cm^2_{geo}) verwendet, so dass eine Verbesserung des Transports innerhalb der Katalysatorschicht hier definitiv von Vorteil ist.

Nachdem die Art der Aktivierung durch Li^+ geklärt ist, kann sie nun im Zusammenhang mit den umfassenderen Bemühungen zur Verbesserung der Diffusion zwischen den Schichten der LDH-Materialien gesehen werden. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich der Schichtabstand des LDHs, der hier als „Pore“ betrachtet wird, vergrößern muss, um das gemessene Natrium, Wasser und Hydroxid aufnehmen zu können, obwohl eine direkte Messung des Schichtabstands nicht durchgeführt wurde. Diese Bemühungen um eine Verbesserung der Diffusion zwischen den Schichten sind durch die Beobachtungen motiviert, dass eine limitierte Diffusion durch die LDH-Schichten sich nachteilig auf das elektrochemische Verhalten von NiOOH[12] auswirkt und die Stabilität des NiFe-LDH bei steigender Stromdichte verringert.[24] Die Stabilität von voluminöserem NiFe-LDH ist aufgrund des sinkenden lokalen pH-Werts schlechter (saurer), was zu einer erhöhten Katalysatorauflösung führt.[24] Um die Auswirkung der OH^--Transportlimitierungen innerhalb des Oxyhydroxids abzuschwächen, wurden Anstrengungen unternommen, den Abstand zwischen den LDH-Schichten durch die Einlagerung verschiedener Anionen,[2c,25a] organischer Stoffe[25] oder durch Abtragen der Schichten[26] zu vergrößern. Die meisten Anionen neigen jedoch dazu, durch Carbonat ersetzt zu werden, wenn sie

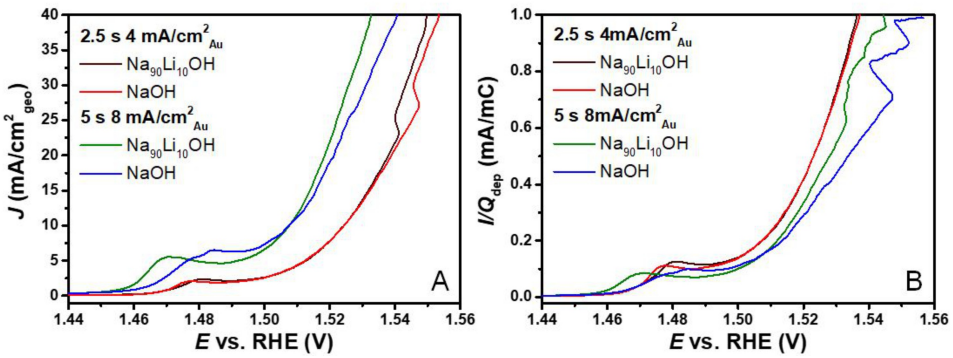

Abbildung 7. (A) LSVs von NiFeOOH-Schichten mit zwei verschiedenen Beladungen, 2.5 s −4 mA/cm^2_{Au} und 5 s −8 mA/cm^2_{Au} in 0,1 M NaOH und $Na_{90}Li_{10}OH$ bei 2500 U/min, (B) LSV desselben Experiments, jedoch mit einem auf die während der galvanischen Abscheidung durchgelassenen Ladung normierten Strom (Q_{dep}), um die spezifische Stromdichte abzuschätzen.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2024, 18, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202318692 by Helmholtz-Zentrum Berlin Für, Wiley Online Library on [17/10/2025]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

CO_2 in der Luft ausgesetzt sind,[25b] und könnten für die Anwendung nicht sehr nützlich sein. Hier haben wir gezeigt, dass gemischte Elektrolyte, die Li^+ in Kombination mit anderen Kationen enthalten, eine alternative Strategie darstellen.

Unsere Beobachtungen können auch Aufschluss über die Rolle von Lithium in Katalysatoren geben, bei denen das Lithium während der Synthese eingebaut wurde. Ein Beispiel hierfür ist Fe-substituiertes $LiNiO_2$, das sich als aktiver OER-Katalysator erwiesen hat.[27] Kürzlich wurde berichtet, dass $LiNiO_2$ aktiver als NiOOH ist und noch aktiver wird, wenn Fe dem teilweise delithiierten $LiNiO_2$ hinzugefügt wird.[28] Die Zugabe von Li während der Katalysatorsynthese erhöht nachweislich auch die Aktivitäten von (Li)$CoFeO_2$[29] und (Li)IrOx.[30] Wir können spekulieren, dass die In situ-Struktur dieser Katalysatoren während der OER der hier beobachteten Struktur sehr ähnlich ist, wobei das Li^+ als „Porenöffner" dient. Wenn das stimmt, dann könnten ähnliche Ergebnisse für diese Materialien durch die Zugabe von Li^+ zum Elektrolyten statt während der Synthese erzielt werden. Li^+ als Zusatzstoff im Anolyt könnte die Zugänglichkeit der aktiven Zentren erleichtern und somit die Leistungsfähigkeit des Elektrokatalysators verbessern, während gleichzeitig Probleme hinsichtlich des Auswaschens vermieden werden.

Generell zeigen unsere Daten, dass in gemischten Elektrolyten verschiedene Kationen unterschiedliche Rollen spielen können. Während die Details der Li-Aktivierung weitere Forschung erfordert, postulieren wir, dass Lithium als Porenöffner in NiFeOOH-LDH wirkt. Andererseits wirkt sich zu viel Lithium nachteilig auf die OER-Aktivität an den aktiven Zentren aus (siehe Abbildung 1A und Abbildung S4). Daher wird ein anderes Kation benötigt, das als Hauptgegenion für das in der Reaktion verwendete OH^- dient. Infolgedessen wurde eine niedrige Konzentration an Li^+ in Kombination mit größeren Mengen an Na^+ und K^+ für optimal befunden (Abbildung S4). Dieses Konzept, bei dem verschiedene Ionen zusammenwirken, um eine optimale Leistung zu erzielen, unterstreicht das Potential gemischter Elektrolyte in der Elektrokatalyse und könnte auf ein breites Spektrum von Katalysatoren und Reaktionen angewendet werden.

Schlussfolgerung

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass die Zugabe kleiner Mengen von Li^+ zu eisenfreien NaOH- oder KOH-Elektrolyten bei gleichbleibendem pH-Wert NiFeOOH für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) aktiviert. Dieser Effekt ist unter verschiedenen Synthese- und Versuchsbedingungen robust reproduzierbar. Der Beginn der OER-Reaktion ist ähnlich, und der anfängliche Wert der Tafelsteigung beträgt 30 mV/dec sowohl in NaOH als auch in $Na_{90}Li_{10}OH$, was keine Veränderung der Kinetik oder des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts bedeutet. Der Anstieg der Tafelsteigung ist jedoch mit zunehmender Stromdichte geringer, was darauf hindeutet, dass die Aktivierung mit der Abschwächung nichtkinetischer Effekte zusammenhängt. eQCM- und In situ-XAS-Experimente gingen dem Ursprung des Aktivierungseffekts von Li^+ auf den Grund, in dem sie zeigten, dass sich mehr Natrium, Wasser und Hydroxid in der porösen Katalysatorschicht befindet, wenn Li^+ im Elektrolyten vorhanden ist. Wir vermuten, dass dieses bessere Eindringen des Elektrolyten in die poröse Katalysatorschicht zu einer vermehrten Anzahl an zugänglichen aktiven Zentren führt, was bei relevanten OER-Potentialen zu mehr Ni^{4+} führt. Generell zeigt unsere Arbeit, dass Kationen in gemischten Elektrolyten unterschiedliche Funktionen haben können: Li^+ induziert die Porenöffnung, aber Na^+- oder K^+-Kationen sind weiterhin für eine hohe Aktivität erforderlich. Besonders wichtig ist, dass die aktivierende Wirkung von Li^+ bei höherer Massenbeladung und steigenden Stromdichten ausgeprägter ist, was für industrielle Elektrolyseursysteme von Bedeutung ist. Unsere Arbeit zeigt, dass die spezifische Anpassung der Elektrolytzusammensetzung an de Elektrokatalysator eine wichtige Strategie zur Optimierung der elektrokatalytischen Leistung sein kann.

Acknowledgements

OvdH und MTMK bedanken sich für die Finanzierung durch den niederländischen Forschungsrat (NWO) im Rahmen des Konsortiums Reversible Large-scale Energy Storage (RELEASE) (Projektnummer 17621). Diese Arbeit wurde auch vom Europäischen Forschungsrat (ERC) durch den Advanced Grant Nr. 101019998 "FRUMKIN" gefördert. RVM und ND danken dem Niederländischen Forschungsrat (NWO) für die Finanzierung unter der Fördernummer ECCM.TT.ECCM.001. HT bedankt sich für die Unterstützung durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen des Projekts Catlab (03EW0015A/B). Wir danken dem Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) für die Bereitstellung des Zugangs zu Strahlrohr U49-2_PGM-1 an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II. Wir danken Dr. Sipeng Zheng für die Durchführung der ICP-MS-Analyse.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich.

Stichwörter: Sauerstoffentwicklungsreaktion · Kationeneffekt · Lithium · Elektrolyt · Interkalation · XAS · eQCM

[1] D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 377–384.

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2024, 18, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202318692 by Helmholtz-Zentrum Berlin Für, Wiley Online Library on [17/10/2025]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License

[2] a) S. Anantharaj, K. Karthick, S. Kundu, *Mater. Today Energy* **2017**, *6*, 1–26; b) F. Dionigi, P. Strasser, *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600621; c) B. M. Hunter, W. Hieringer, J. R. Winkler, H. B. Gray, A. M. Müller, *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1734–1743; d) M. Wehrens-Dijksma, P. H. L. Notten, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3609–3621.
[3] a) M. Gong, H. Dai, *Nano Res.* **2014**, *8*, 23–39; b) J. Mohammed-Ibrahim, *J. Power Sources* **2020**, *448*, 227375.
[4] O. Diaz-Morales, D. Ferrus-Suspedra, M. T. M. Koper, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 2639–2645.
[5] a) J. D. Michael, E. L. Demeter, S. M. Illes, Q. Fan, J. R. Boes, J. R. Kitchin, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11475–11481; b) L. Trotochaud, S. L. Young, J. K. Ranney, S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6744–6753; c) R. Farhat, J. Dhainy, L. I. Halaoui, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 20–35; d) D. Y. Chung, P. P. Lopes, P. F. B. D. Martins, H. He, T. Kawaguchi, P. Zapol, H. You, D. Tripkovic, D. Strmcnik, Y. Zhu, S. Seifert, S. Lee, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Nat. Energy* **2020**, *5*, 222–230.
[6] a) A. C. Garcia, T. Touzalin, C. Nieuwland, N. Perini, M. T. M. Koper, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 12999–13003; b) J. Huang, M. Li, M. J. Eslamibidgoli, M. Eikerling, A. Groß, *JACS Au* **2021**, *10*, 1752–1765.
[7] S. Dresp, F. Dionigi, M. Klingenhof, T. Merzdorf, H. Schmies, J. Drnec, A. Poulain, P. Strasser, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6800–6809.
[8] J. O. G. Posada, A. J. R. Rennie, S. P. Villar, V. L. Martins, J. Marinaccio, A. Barnes, C. F. Glover, D. A. Worsley, P. J. Hall, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68*, 1174–1182.
[9] a) D. M. Constantin, E. M. Rus, L. Oniciu, L. Ghergari, *J. Power Sources* **1998**, *74*, 188–197; b) D. Lei, D. C. Lee, A. Magasinski, E. Zhao, D. Steingart, G. Yushin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 2088–2096.
[10] E. M. Rus, D. M. Constantin, L. Oniciu, L. Ghergari, *Croat. Chem. Acta* **1999**, *72*, 25–41.
[11] A. Mangel Raventos, R. Kortlever, *Electrochim. Acta* **2022**, *415*, 140255.
[12] R. D. L. Smith, R. S. Sherbo, K. E. Dettelbach, C. P. Berlinguette, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5635–5642.
[13] P. Chakthranont, J. Kibsgaard, A. Gallo, J. Park, M. Mitani, D. Sokaras, T. Kroll, R. Sinclair, M. B. Mogensen, T. F. Jaramillo, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5399–5409.
[14] a) F. Dionigi, Z. Zeng, I. Sinev, T. Merzdorf, S. Deshpande, M. B. Lopez, S. Kunze, I. Zegkinoglou, H. Sarodnik, D. Fan, A. Bergmann, J. Drnec, J. F. de Araujo, M. Gliech, D. Teschner, J. Zhu, W. X. Li, J. Greeley, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–10; b) S. Z. Oener, A. Bergmann, B. Roldan Cuenya, *Nat. Synth.* **2023**, *2*, 817–827.
[15] A. Bergmann, E. Martinez-Moreno, D. Teschner, P. Chernev, M. Gliech, J. F. de Araujo, T. Reier, H. Dau, P. Strasser, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8625 .
[16] M. Görlin, J. H. Stenlid, S. Koroidov, H. Y. Wang, M. Börner, M. Shipilin, A. Kalinko, V. Murzin, O. V. Safonova, M. Nachtegaal, A. Uheida, J. Dutta, M. Bauer, A. Nilsson, O. Diaz-Morales, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6181 .
[17] O. van der Heijden, S. Park, J. J. J. Eggebeen, M. T. M. Koper, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216477.
[18] M. T. M. Koper, *J. Solid State Electrochem.* **2023**, .
[19] P. Bernard, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 743–746.
[20] N. Shpigel, M. D. Levi, S. Sigalov, L. Daikhin, D. Aurbach, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 69–79.
[21] H. Trzesniowski, N. Deka, O. van der Heijden, R. Golnak, J. Xiao, M. T. M. Koper, R. Seidel, R. V. Mom, *J. phys. Chem. Lett.* **2023**, *14*, 545–551.
[22] a) V. Pfeifer, T. E. Jones, J. J. Velasco Vélez, R. Arrigo, S. Piccinin, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2143–2149; b) D. Drevon, M. Görlin, P. Chernev, L. Xi, H. Dau, K. M. Lange, *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 1532; c) L. J. Frevel, R. Mom, J. J. Velasco-Vélez, M. Plodinec, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, T. E. Jones, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 9146–9152; d) V. Pfeifer, T. E. Jones, S. Wrabetz, C. Massué, J. J. Velasco Vélez, R. Arrigo, M. Scherzer, S. Piccinin, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6791–6795.
[23] R. Qiao, L. A. Wray, J. H. Kim, N. P. W. Pieczonka, S. J. Harris, W. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 27228–27233.
[24] R. Chen, S. F. Hung, D. Zhou, J. Gao, C. Yang, H. Tao, H. B. Yang, L. Zhang, L. Zhang, Q. Xiong, H. M. Chen, B. Liu, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1903909.
[25] a) L. Li, Y. Daib, Q. Xua, B. Zhanga, F. Zhanga, Y. Youa, D. Maa, S. S. Lia, Y. X. Zhang, *J. Alloys Compd.* **2021**, *882*, 160752; b) L. Huang, J. Jiang, L. Ai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 7059–7067; c) L. Dang, H. Liang, J. Zhuo, B. K. Lamb, H. Sheng, Y. Yang, S. Jin, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 4321–4330; d) J. A. Carrasco, R. Sanchis-Gual, A. Seijas-Da Silva, G. Abellan, E. Coronado, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 6798–6807.
[26] F. Song, X. Hu, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4477.
[27] K. Zhu, T. Wu, Y. Zhu, X. Li, M. Li, R. Lu, J. Wang, X. Zhu, W. Yang, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1654–1660.
[28] H. Huang, Y. C. Chang, Y. C. Huang, L. Li, A. C. Komarek, L. H. Tjeng, Y. Orikasa, C. W. Pao, T S. Chan, J. M. Chen, S. C. Haw, J. Zhou, Y. Wang, H. J. Lin, C. T. Chen, C. L. Dong, C. Y. Kuo, J. Q. Wang, Z. Hu, L. Zhang, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2112.
[29] Y. Zhu, W. Zhou, Y. Chen, J. Yu, M. Liu, Z. Shao, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 7150–7155.
[30] J. R. Esquius, D. J. Morgan, G. A. Siller, D. Gianolio, M. Aramini, L. Lahn, O. Kasian, S. A. Kondrat, R. Schlögl, G. J. Hutchings, R. Arrigo, S. J. Freakley, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 6398–6409.

Manuskript erhalten: 6. Dezember 2023
Akzeptierte Fassung online: 7. Februar 2024
Endgültige Fassung online: 22. März 2024

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

15213757, 2024, 18, Downloaded from https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202318692 by Helmholtz-Zentrum Berlin Für, Wiley Online Library on [17/10/2025]. See the Terms and Conditions (https://onlinelibrary.wiley.com/terms-and-conditions) on Wiley Online Library for rules of use; OA articles are governed by the applicable Creative Commons License