



Selbstoptimierende Kobalt Wolframoxid Elektrokatalysatoren zur verbesserten Sauerstoffentwicklung in alkalischen Medien

Christean Nickel, David Leander Troglauer, Zsolt Dallos, Dhouha Abid, Kevin Sowa, Magdalena Ola Cichocka, Ute Kolb, Boris Mashtakov, Bahareh Feizi Mohazzab, Shikang Han, Leon Prädel, Lijie Ci, Deping Li, Xiaohang Lin, Minghao Hua,* Rongji Liu,* und Dandan Gao*

Abstract: Selbstoptimierende Mischmetalloxide stellen eine neue Klasse von Elektrokatalysatoren für die fortgeschrittene Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) dar. Hier berichten wir über selbstorganisierte Kobalt-Wolframoxid-Nanostrukturen auf einem im Labor synthetisierten Kupferoxidsubstrat mittels eines einstufigen Depositionsansatz. Das entstandene Komposit weist ein bemerkenswertes Selbstoptimierungsverhalten auf, das sich in deutlich reduzierten Überspannungen und erhöhten Stromdichten zeigt, begleitet von einer erheblichen Steigerung der OER-Kinetik, der elektrokatalytisch aktiven Oberfläche, der Oberflächenbenetzbarkeit und der elektrischen Leitfähigkeit. Unter Betriebsbedingungen erweisen sich die in situ gebildeten oxidierten Kobalt-Spezies durch eine Grenzflächenumstrukturierung des Elektrokatalysators als die eigentlichen aktiven Zentren. Ergänzende Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen (DFT) zeigen außerdem die Bildung von *OOH-Zwischenprodukten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der OER und heben die adaptive Bindung von Sauerstoffzwischenprodukten hervor, die während des OER-Prozesses von Wolfram zu Kobalt-Zentren übergeht. Unsere Studie liefert ein grundlegendes Verständnis des Selbstoptimierungsmechanismus und fördert das wissensbasierte Design effizienter wasserspaltender Elektrokatalysatoren.

Einleitung

Die elektrochemische Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ist ein entscheidender Prozess für die Erreichung einer klimaneutralen Energieerzeugung. In Kombination mit erneuerbaren „grünen“ Stromquellen kann dieser Ansatz die Grundlage für ein vollständig nachhaltiges Energiesystem bilden.^[1,2] Es gibt jedoch noch erhebliche Herausforderungen, darunter die stark oxidativen Bedingungen, die langsame Kinetik des protonengekoppelten Multielektronentransfers und die erheblichen energetischen Aktivie-

rungsbarrieren im Zusammenhang mit der unverzichtbaren Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER).^[3–5] Traditionell sind Edelmetalloxide wie RuO₂^[6] und IrO₂^[7] die für ihre hohe Aktivität in Bezug auf OER bekannt sind, die Referenzelektrokatalysatoren. Dennoch wird die großflächige Nutzung dieser Materialien stark durch ihre Seltenheit, hohen Kosten und Anfälligkeit für Zersetzung in sauren und alkalischen Umgebungen eingeschränkt.^[8]

Als Reaktion auf die Forderung nach nachhaltigeren Elektrokatalysatoren hat sich die Forschung zunehmend auf die Entwicklung industriell nutzbarer Alternativen auf der

[*] M. Sc. C. Nickel, M. Sc. D. L. Troglauer, Dr. Z. Dallos, Dr. D. Abid, M. Sc. K. Sowa, Dr. U. Kolb, M. Sc. B. Mashtakov, Dr. B. Feizi Mohazzab, B. Sc. S. Han, Dr. R. Liu, Dr. D. Gao
Fachbereich Chemie, Johannes Gutenberg Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, Mainz 55128, Deutschland
E-mail: rongji.liu@uni-mainz.de
dandan.gao@uni-mainz.de

Dr. M. O. Cichocka, Dr. U. Kolb
Forschungsabteilung für Elektronen-Kristallographie, Technische Universität Darmstadt
Schnittspahnstr. 9, 64287 Darmstadt, Deutschland

L. Prädel
Abteilung für Molekülspektroskopie, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Ackermannweg 10, 55128 Mainz, Deutschland

Prof. Dr. L. Ci, Prof. Dr. D. Li
Staatliches Schlüssel-Labor für fortgeschrittenes Schweißen und Fügen, Fakultät für Materialwissenschaften und Werkstofftechnik
Harbin Institute of Technology (Shenzhen), Shenzhen 518055, Volksrepublik China

Prof. Dr. X. Lin
Schlüssellabor für Flüssig-Fest-Strukturentwicklung und Materialverarbeitung, Bildungsministerium, Fakultät für Materialwissenschaften und Ingenieurwesen
Shandong-Universität, Jinan 250061, Volksrepublik China

Dr. M. Hua
Fakultät für Energie- und Energietechnik, Shandong-Universität, Jinan 250061, Volksrepublik China
E-mail: huaminghao@mail.sdu.edu.cn

© 2025 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.

Grundlage kostengünstiger und reichlich vorhandener Metallverbindungen konzentriert. Insbesondere 3d- bis 5d-Übergangsmetalloxide, speziell solche, die Co, Ni, Fe, Cu und W enthalten,^[9–13] haben aufgrund ihrer beeindruckenden katalytischen Aktivität und robusten Langzeitbeständigkeit große Aufmerksamkeit erregt, insbesondere wenn sie als Mischmetall-Oxide vorliegen (z. B., Ni–Co,^[14,15] Ni–Fe,^[15] Co–Fe,^[16,17] Cu–Co,^[18,19] Cu–W,^[20] Ni–W,^[21,22] Fe–W,^[23] Co–W,^[24] Fe–Ni–W,^[25] Co–Ni–Fe,^[26] Co–Ni–W,^[27] Co–Fe–W,^[28,29] Co–Cu–W^[30,31]). In dieser Hinsicht sind zugrunde liegenden Synergieeffekte innerhalb dieser Mischmetalloxide entscheidend für die Verbesserung der OER-Leistung, die auf angereicherten reaktionsaktiven Zentren, erhöhter chemischer/struktureller Stabilität oder optimierten elektronischen Strukturen beruht^[32–36] und dadurch einen effizienteren Prozess der Wasserspaltung ermöglicht.

Insbesondere selbstoptimierende Mischmetalloxide wurden als eine neuartige Klasse von OER-Elektrokatalysatoren anerkannt, die sich durch eine kontinuierliche Leistungssteigerung während des Betriebs auszeichnen. Zum Beispiel synthetisierten Yamada et al. ein vierwertiges Perowskitoxid, $\text{CaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, und zeigten in über 100 zyklischen Voltammetrie-Tests (CV) eine gesteigerte OER-Aktivität, die auf reduzierte Ladungstransferenergien und die Bildung gemischter $\text{Fe}^{4+}/\text{Co}^{4+}$ -Aktivzentren zurückzuführen ist.^[37] In einem anderen Beispiel entwickelten Nguyen et al. einen mit Wolfram dotierten Elektrokatalysator aus Kobaltoxidfilm, der eine verbesserte OER-Aktivität und Kinetik aufwies. Diese Verbesserungen wurden auf eine erhöhte Oberflächenbenetzbarkeit sowie eine vergrößerte elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) unter O_2 -Entwicklungspotentialen zurückgeführt.^[38] In jüngster Zeit haben einige von uns molekulare Metalloxide (Polyoxometallate, POMs) als genau definierte Single-Source-Vorläufer für OER-Elektrokatalysatoren verwendet. Dabei wurde kobaltfunktionalisiertes Polyoxowolframat ($[\text{CoII}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$, Co_4POM) unter Verwendung des kationischen Polymers Polyethylenimin (PEI) als Bindemittel auf handelsüblichem TiO_2 immobilisiert.^[39] Das resultierende OER-Elektrokatalysator-Komposit zeigte ein einzigartiges Selbstaktivierungsverhalten aufgrund der Umstrukturierung des Co_4POM -Präelektrokatalysators. Dies führte zur in situ-Bildung hochaktiver Co^{III} -Oxid- und/oder -Hydroxid-Anteile, was mit einer Zunahme sowohl der ECSA als auch der elektrischen Leitfähigkeit einherging.

Trotz der Förderung nachhaltiger OER befindet sich die Entwicklung der gewünschten Katalysatoren, die eine verbesserte OER-Elektrokatalyse ermöglichen, noch in den Anfängen. Darüber hinaus sind die chemischen Anpassungen während der Selbstoptimierung, die eine Oberflächenumstrukturierung, die Erzeugung neuer Phasen und die Änderung der Metalloxidationsstufe umfassen, weitgehend unbekannt.^[40] Um diese kritischen Herausforderungen anzugehen, sind Fortschritte in der experimentellen und berechnungsgestützten elektrochemischen Oberflächenanalyse dringend erforderlich, um den Selbstoptimierungsmechanismus aufzudecken und so die wissensbasierte Entwicklung selbstoptimierender OER-Elektrokatalysatoren der nächsten Generation voranzutreiben.^[41,42] Darüber hinaus ist die

Entwicklung tragfähiger und skalierbarer Depositionssansätze von größter technologischer, wirtschaftlicher und ökologischer Bedeutung, da sie eine stabile Anlagerung von OER-Präkatalysatoren auf ausgewählten vielversprechenden Substraten mit hoher mechanischer Integrität ermöglichen.^[43]

In dieser Arbeit berichten wir über eine einfache und robuste Abscheidung von selbstorganisierten gemischten L–W-Oxiden auf einem im Labor synthetisierten CuO ($\text{L}=\text{CuO}$)-Mikroblütensubstrat unter Verwendung unterschiedlicher Molverhältnisse von $\text{Co}^{2+}/[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ -Vorläufern von 1:1 (Komposit **1**), 2:1 (Komposit **2**), 3:1 (Komposit **3**) und 4:1 (Komposit **4**) aufweisen. Bei Betrieb in 1,0 M wässriger KOH weist das resultierende **3** eine höchst bemerkenswerte selbstoptimierende katalytische Leistung mit progressiv abnehmenden Überspannungen und Tafelneigungen sowie erhöhten maximalen Stromdichten, ECSA, Oberflächenbenetzbarkeit und elektrischer Leitfähigkeit auf. Explizit wurde durch postkatalytische Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) der oxidierte Oxidationszustand des Co- und W-Metallzentrums nachgewiesen. Darüber hinaus zeigten OER-prozessabhängige Messungen der Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FTIR) und Raman-Spektroskopie die dynamischen Grenzflächenprozesse/Oberflächenumstrukturierungen auf, die die gesteigerte katalytische Leistung auf molekularer Ebene steuern. Auf atomarer Ebene lieferten Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) wichtige Erkenntnisse über den Selbstoptimierungsmechanismus der OER. Die Bildung des $^*\text{OOH}$ -Zwischenprodukts wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion identifiziert. Zusätzlich zeigten die DFT-Berechnungen die dynamische Umwandlung aktiver Zentren während des OER-Prozesses auf, begleitet von einer signifikanten Verringerung des Überpotenzials sowie einer verbesserten elektrischen Leitfähigkeit infolge der Selbstoptimierung von **3**.

Dieser erste konzeptionelle Nachweis ebnet den Weg für die Entwicklung selbstorganisierender, leistungsfähiger Elektrokatalysatoren, bei denen molekulare Vorläufer in selbstoptimierende Nanostrukturen umgewandelt werden, um die Mehrelektronen-Elektrokatalyse zu fördern.

Ergebnisse und Diskussion

Herstellung und Charakterisierung der Elektrokatalysatoren

Hier präsentieren wir eine skalierbare Herstellungsmethode für Mischmetalloxide mittels eines einfachen nasschemischen „One-Pot“-Abscheidungsprozesses (Abbildung 1a). Dieser Ansatz führt zu einem hochgradig nanostrukturierten Komposit, das als vielversprechender selbstoptimierender Elektrokatalysator für eine verbesserte alkalische OER dient. Das Design des Elektrokatalysators basiert auf dem in unserer vorherigen Arbeit dokumentierten L–CuO.^[44] Entsprechende Herstellungsverfahren sind in den unterstützenden Informationen (SI) verfügbar. Wie in der Rasterelektronenmikroskopie (REM, Abbildungen 1b

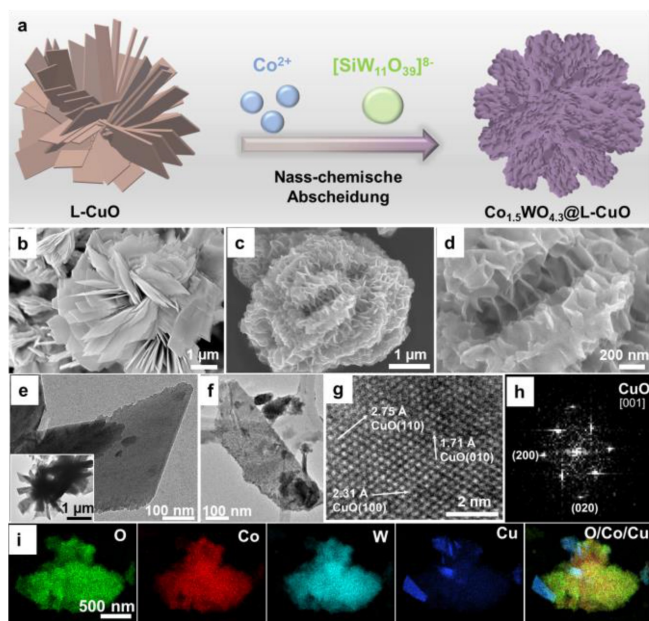


Abbildung 1. Synthetische Darstellung, Struktur- und Elementanalyse von **3**. (a) Schematischer Ansatz für Materialdesign und -herstellung, der zu einem Mischmetalloxid-Verbundwerkstoff führt. (b) REM-Aufnahme von L-CuO, (c–d) REM-Aufnahmen von **3**. (e) TEM-Aufnahme von L-CuO-Nanopetal und -Mikroblüte (kleines Bild). (f) TEM-Bild von **3**. (g) HRTEM und (h) schnelle Fourier-Transformation (FFT) von **3**, die eine passende Reflexion des kristallinen CuO-Substrats zeigen. (i) STEM-EDX-Elementverteilungsbilder, die die Elementverteilung von O, Co, W und Cu zeigen (für das HAADF-STEM-Bild des Partikels siehe SI, **Abbildung S8**).

und S1) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, **Abbildung 1e** und **Einschub, Abbildung S2**) dargestellt, weist L-CuO eine Blütenstruktur mit einem Durchmesser von 3–5 µm auf. Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) zeigte eine gleichmäßige Verteilung der Bestandteile Cu und O (**Abbildung S3**). Die Röntgenpulverdiffraktometrie (pXRD, **Abbildung S4**) zeigte das Auftreten charakteristischer kristalliner CuO-Phasen, eines bekannten Halbleiters mit hoher elektronischer Mobilität,^[45] der kürzlich in der OER-Elektrokatalyse eingesetzt wurde.^[44,46,47] Darüber hinaus wurden durch ATR-FTIR-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie weitere charakteristische Cu-O-Schwingungsmoden identifiziert (**Abbildungen 2e–f**). Die anschließende Modifizierung des L-CuO wurde durch eine einstufige hydrothermale Abscheidung unter Verwendung der molekularen Ausgangsstoffe $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_8\text{[SiW}_{11}\text{O}_{39}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (Molverhältnis $\text{Co}^{2+} / \text{[SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ von 3:1) bei 180 °C für 8 Stunden erreicht. Dies führte zur Bildung selbstorganisierter Co-W-Oxid-Nanostrukturen, die auf einem L-CuO-Substrat fixiert sind (Komposit **3**). Die erfolgreiche Strukturierung wurde mittels REM (**Abbildungen 1c–d** und **S5**) sowie TEM (**Abbildung 1f**) nachgewiesen. Hochauflösende TEM (HR TEM, **Abbildung 1g**) und eine schnelle Fourier-Transformation-Analyse desselben Bereichs (**Abbildung 1h**) zeigen, dass **3** auf einem kristallinen CuO-Substrat basiert. Diese Beobachtung deutet auf die amorphe Beschaffenheit des abgeschiedenen Co-W-

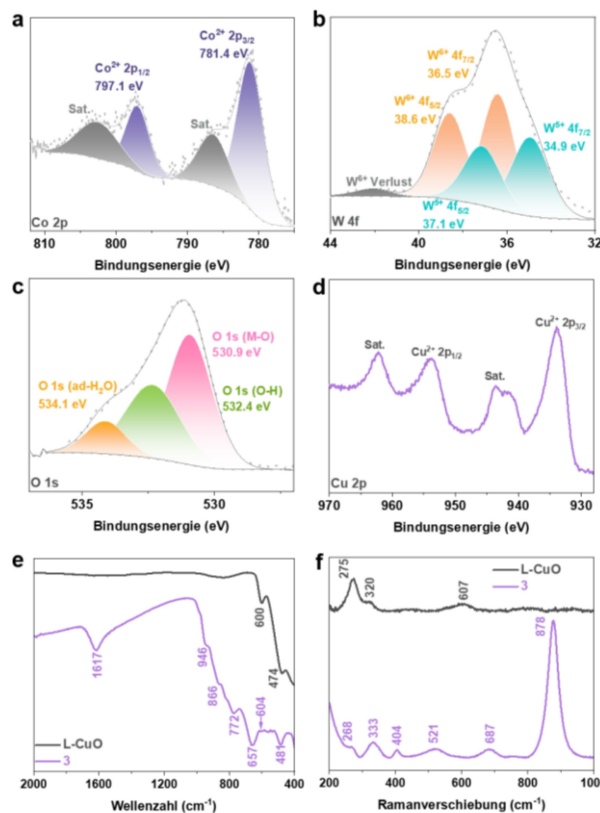


Abbildung 2. XPS-Spektren für (a) Co 2p, (b) W 4f, (c) O 1s und (d) Cu 2p von **3**. (e) ATR-FTIR-Spektren und (f) Raman-Spektren von **3** und L-CuO.

Mischoxids hin (**Abbildung S6**), was mit dem Pulver-Diffraktogramm (**Abbildung S7a**) übereinstimmt. Darüber hinaus zeigen EDX-Elementverteilungen aus der scanning-TEM (STEM)-Analyse, dass der abgeschiedene Katalysator O, Co und W enthält, während das Vorhandensein von Cu-Nanopetalen den Signalen des L-CuO-Substrats zugeordnet wird (**Abbildungen 1i** und **S8**).

Zudem wurde XPS eingesetzt, um detailliertere chemische Strukturen und die Oberflächenoxidationszustände von **3** zu untersuchen. Das XPS-Spektrum bestätigt das Vorhandensein von Co, W, Cu und O (**Abbildung S9**). Im Detail zeigt die Co 2p-Region die Anwesenheit von Co^{2+} (**Abbildung 2a**), während die W 4f-Region die Koexistenz von W^{5+} und W^{6+} in einem Verhältnis von etwa 1:1,3 aufzeigt (**Abbildung 2b**).^[48] Die O 1s-Region zeigt drei verschiedene Signale, die Metall-Sauerstoff-Bindungen (M–O, einschließlich Co–O, W–O und Cu–O), Hydroxylgruppen (O–H) und physikalisch adsorbiertem Wasser (ad- H_2O) entsprechen (**Abbildung 2c**).^[30,49] Darüber hinaus bestätigt die Cu-2p-Region das Vorkommen von Cu^{2+} , das aus dem L-CuO-Substrat stammt (**Abbildung 2d**).^[50] Das Vorkommen des gemischten Metalloids wurde durch ATR-FTIR- (**Abbildung 2e**) und Raman-Spektroskopie (**Abbildung 2f**) weiter bestätigt. Insbesondere zeigte das ATR-FTIR-Spektrum einen Peak bei 946 cm^{-1} , der der W=O-Bindung entspricht, während die Peaks bei 866 cm^{-1} und 772 cm^{-1} auf W–O-W-Bindungen zurückzuführen sind.^[51,52] Zusätzlich wurde der

Schwingungsmodus Co–O bei 657 cm^{-1} nachgewiesen.^[53] Die charakteristischen Banden, die mit Cu–O assoziiert sind, wurden bei 604 cm^{-1} und 481 cm^{-1} identifiziert,^[30] die im Vergleich zu denen von L–CuO (600 cm^{-1} und 474 cm^{-1}) eine Blauverschiebung aufwiesen. Dies deutet auf eine Wechselwirkung zwischen Co–W-Oxid und L–CuO-Substrat hin.^[54] Ergänzend wurden die charakteristischen Schwingungsmoden von **3** auch in den Raman-Spektren beobachtet (W=O: 878 cm^{-1} , W–O–W: 687 cm^{-1} , 333 cm^{-1} ,^[55] Co–O: 521 cm^{-1} , 404 cm^{-1} ,^[30] Cu–O: 268 cm^{-1} ^[56]). Darüber hinaus wurden durch ATR-FTIR-Spektroskopie O–H-Schwingungen identifiziert und die thermogravimetrische Analyse (TGA) ergab einen Hydratationswassergehalt von ca. 6,7 Gew.-% (**Abbildung S10**). Die induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES) bestimmte das Atomverhältnis von Co:W in **3** zu 1,5:1 (**Abbildung S11**). Zusammenfassend lässt sich der synthetisierte Komposit **3** am besten als ein auf L–CuO abgeschiedenes Co–W-Mischoxid mit der Formel $\text{Co}_{1,5}\text{WO}_{4,3}\text{@L–CuO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ beschreiben. Um die Rolle der Co/W-Vorläufer bei der Synthese zu bewerten, führten wir identische Synthesen mit unterschiedlichen Molverhältnissen von $\text{Co}^{2+}/[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ auf dem L–CuO-Substrat durch (**Tabelle S1**). Dabei wurden 1:1 (Komposit **1**), 2:1 (Komposit **2**) und 4:1 (Komposit **4**) sowie Synthesen in Gegenwart von nur Co^{2+} (Komposit **5**) bzw. nur $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ (Komposit **6**) untersucht. Um die Rolle der Trägersubstanz CuO zu klären, wurde zusätzlich kommerzielles CuO (C–CuO) für die Synthese in einem Molverhältnis von $\text{Co}^{2+}/[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ von 3:1 verwendet, was zu Komposit **7** führte (**Tabelle S1**). Alle resultierende Komposite wurden als Referenz verwendet, um die elektrokatalytische Leistung von **3** zu vergleichen.

Basierend auf dem ICP-OES-Ergebnis (**Abbildung S11**) wurden die Atomverhältnisse von Co/W in **1**, **2**, **4** und **7** mit 0,1:1, 0,3:1, 1,9:1 bzw. 0,2:1 bestimmt. ATR-FTIR-Daten zeigen, dass zusätzlich zu dem charakteristischen Cu–O-Schwingungsmodus, das vom L–CuO- oder C–CuO-Substrat stammt, die Koexistenz von W–O- und Co–O-Vibrationsmoden für **2**, **3**, **4** und **7** beobachtet wurde (während dies für **1** eher weniger beobachtbar ist, **Abbildungen S12a, c**). Wie erwartet weisen **5** und **6** Co–O- bzw. W–O-Schwingungsmoden auf (**Abbildung S12b**). Darüber hinaus zeigen pXRD-Daten, dass **1** und **6** die Struktur des L–CuO-Substrats beibehalten, während **2–4** eine verringerte Kristallinität aufweisen und der Komposit **5** auf einem neu gebildeten Cu–Co-Oxidkristall auf dem L–CuO-Substrat basiert (**Abbildung S7a**). Bemerkenswerterweise wird bei **7** im Vergleich zum C–CuO-Substrat keine wesentliche Änderung der Struktur beobachtet (**Abbildung S7b**), was auf die amorphe Struktur des abgeschiedenen Co–W-Oxid-Katalysators hindeutet. Zusätzlich werden die Oxidationsstufen der Metallzentren durch XPS-Analyse bestimmt, welche die Anwesenheit von Co^{2+} und W^{6+} bestätigt (**Abbildung S13**). Zusammen mit den ICP-Daten (**Abbildung S11**) kann der Komposit **7** als $\text{Co}_{0,2}\text{WO}_{3,2}\text{@C–CuO}$ indiziert werden.

Zudem zeigten sowohl die spezifische Oberfläche gemäß der Brunauer–Emmett–Teller-Methode (BET) als auch die Porengrößenverteilung nach Barrett–Joyner–Halenda (BJH) (**Abbildungen S14S16** und **Tabelle S2**) bei **3** im

Vergleich zum L–CuO-Substrat ($11,16\text{ m}^2/\text{g}$ und $11,42\text{ nm}$) eine deutliche Steigerung. Diese Verbesserungen führen zu einer gesteigerten elektrokatalytischen OER-Aktivität, da die aktiven Zentren stärker exponiert sind und der Massentransfer von Elektrolyten verbessert wird.^[18] Interessanterweise weisen **1** und **2** im Vergleich zu **3** relativ geringere Oberflächen auf, während **4–6** unerwartet niedrigere Werte als das L–CuO-Substrat aufweisen. Es ist zu beachten, dass **7** eine größere Oberfläche ($26,505\text{ m}^2/\text{g}$) und eine geringere Porengröße ($12,232\text{ nm}$) als **3** aufweist. Außerdem zeigt die Porengrößenverteilung eine dynamische Variation. Ergänzend zeigen die REM-Daten von **1**, **2**, **4**, **5** und **6** unterschiedliche Morphologien im Vergleich zu **3** (**Abbildung S17**), während eine Oberflächenaggregation speziell für **5** beobachtet wurde, welches die geringste Oberfläche aufweist (**Tabelle S2**). Darüber hinaus weist C–CuO als Substrat mit Partikeln im Mikromaßstab und einer viel geringeren Oberfläche im Vergleich zu L–CuO (**Abbildung S18a**, **Tabelle S2**) eine nicht assoziierte Oberflächenmorphologie auf, die **7** von **3** unterscheidet (**Abbildung S18b**), was auf die entscheidende Rolle der CuO-Mikrostruktur für die Abscheidung selbstorganisierter Co–W-Oxid-Nanostrukturen hinweist.

Elektrokatalytische OER-Leistung

Im nächsten Schritt untersuchten wir die elektrokatalytische OER-Leistung der Mischmetalloxid-Komposite in alkalischen Medien (1,0 M wässrige KOH, pH 13,8, Raumtemperatur) durch Verwendung einer H-Zelle mit Standard-Drei-Elektroden-Konfiguration. Alle Potentiale wurden zur Referenz in die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) umgewandelt. Die elektrokatalytische Aktivität der Komposite **1–6** und L–CuO wurden zunächst mittels linearer Scan-Voltammetrie (LSV) bewertet. Wie in **Abbildung 3a** dargestellt, weist L–CuO eine minimale OER-Aktivität auf. Im Gegensatz dazu zeigen **1–4** ein vergleichbares Verhalten, das durch eine erhöhte, aber immer noch relativ begrenzte OER-Aktivität sowie ähnliche Tafelneigungen gekennzeichnet sind (**Abbildung S19**). Bemerkenswerterweise weist **5** die höchste OER-Aktivität und die niedrigste Tafelneigung auf, was auf die Bildung von Cu–Co-Oxidkristallen auf dem CuO-Substrat zurückzuführen ist, während **6** die niedrigste OER-Aktivität mit einer ähnlichen Tafelneigung wie **1–4** aufweist (**Abbildung S19**).

Anschließend wurde die Selbstoptimierung von **1–6** in Richtung einer verstärkten OER-Aktivität durch aufeinanderfolgende LSV-Scans beobachtet (**Abbildungen 3b** und **S20a–e**). Insbesondere zeigten **1** und **5** ein endliches Selbstoptimierungsverhalten und erreichten nach LSV2 bzw. LSV8 eine stabilisierte OER-Aktivität. Im Gegensatz dazu zeigen **2**, **3**, **4** und **6** über 10 LSV-Scans hinweg einen anhaltenden Anstieg der OER-Aktivität. Es ist zu beachten, dass das Selbstoptimierungsverfahren für L–CuO (**Abbildung S20f**) ausbleibt, was die entscheidende Rolle des abgeschiedenen Co–W-Mischoxids bei der Verbesserung der OER-Leistung unterstreicht. Die LSV-Kurven für aktivierte **1–6** und L–CuO sind in **Abbildung 3c** dargestellt.

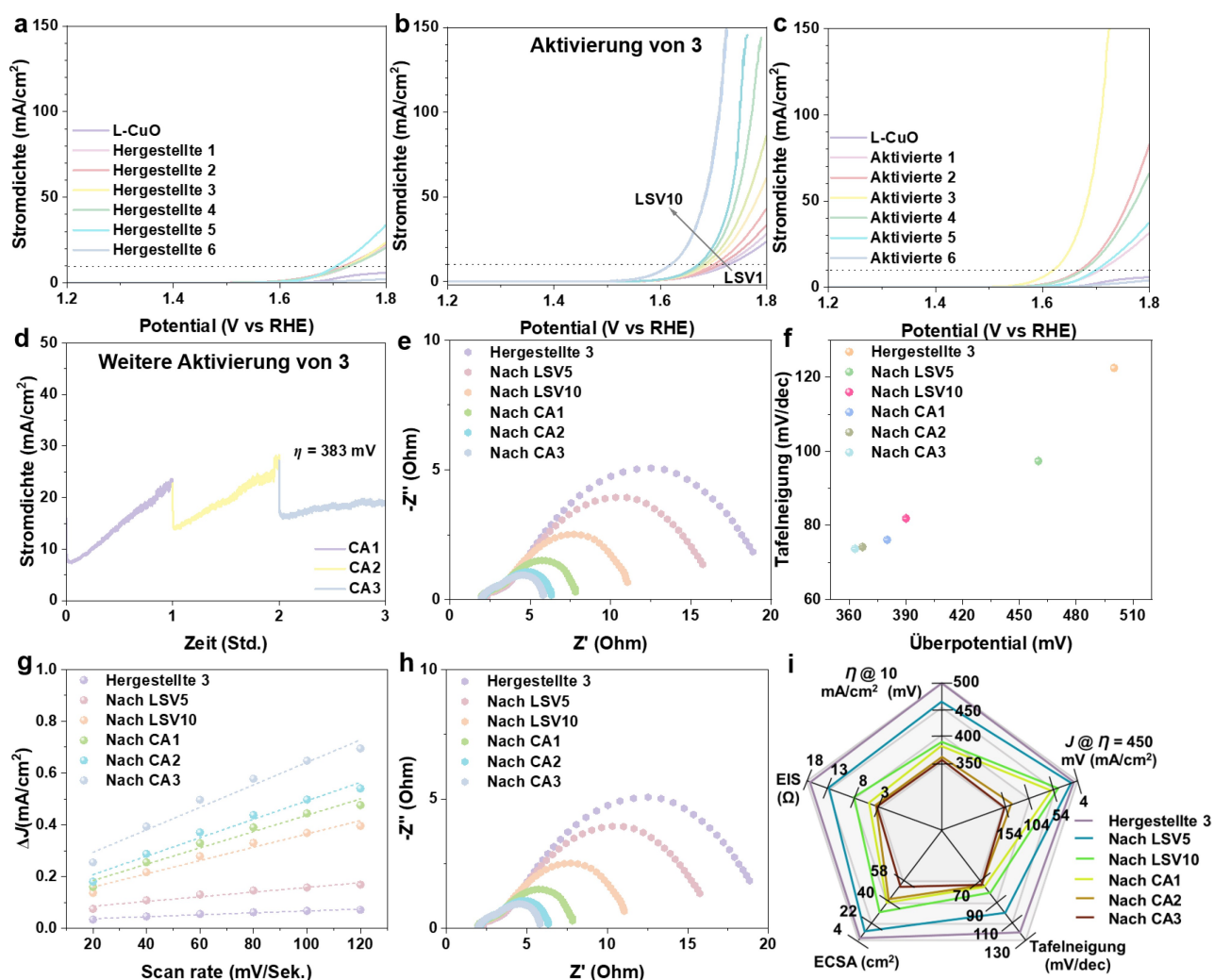


Abbildung 3. Elektrokatalytische OER-Leistung von 1–6 und L–CuO in 1,0 M wässriger KOH. (a) LSV-Kurven von 1–6 und L–CuO im Ausgangszustand (erster Scan, LSV1). (b) Aktivierungsprozess von 3 durch zehn aufeinanderfolgende LSV-Scans (LSV1 – LSV10). (c) LSV-Kurven von aktivierten 1–6 (nach den jeweiligen aufeinanderfolgenden LSV-Scans) und L–CuO. (d) Gestufter Chronoamperometrie-Test (CA) von 3 über einen Zeitraum von 3 Stunden. (e) LSV-Kurven von aktiviertem 3 vor und nach CA-Tests. (f) Tafelneigungen und Überpotentiale von 3 während des untersuchten OER-Prozesses. (g) ECSA-Studie von 3, die die entsprechenden linearen Anpassungen zeigt. (h) Elektrochemische Impedanzspektroskopie (Nyquist-Diagramme) von 3, gemessen bei der Überspannung $\eta = 400$ mV. (i) Zusammenfassung der Leistungsparameter für 3 während des untersuchten OER-Prozesses.

Bemerkenswerterweise wies aktiviertes **3** das niedrigste Onset-Potential, die höchste Stromdichte und die niedrigste Tafelneigung auf (**Abbildung S21 a**), was auf das optimale molare Verhältnis von $\text{Co}^{2+} / [\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ der Vorläuferlösung zurückzuführen ist (**Tabelle S1**). Es ist zu beachten, dass Komposite **1–4** (Co–W-Oxid enthaltend) und **6** (W-Oxid enthaltend) deutlich geringere Tafelneigungen aufwiesen, d. h. eine verbesserte OER-Kinetik, während aktiviertes **5** (Co-Oxid enthaltend, W-Oxid frei) eine geringfügige Abnahme der Tafelneigung aufwies (**Abbildung S21b**). Dies deutet auf die entscheidende Rolle der W-Oxide bei der Verbesserung der OER-Kinetik während des aufeinanderfolgenden LSV-Scanprozesses hin.

Die weitere Selbstoptimierung von **3** wurde als Nächstes untersucht und durch gestufte Chronoamperometrie (CA, bei einem Überpotential $\eta = 383$ mV) über einen Zeitraum

von 3 Stunden verifiziert. Wie in **Abbildung 3d** dargestellt, wurde eine erhebliche Steigerung der Stromdichte für CA1 (von 7,5 mA/cm² auf 23,2 mA/cm²) und CA2 (von 14,0 mA/cm² auf 27,6 mA/cm²) erreicht, während für CA3 eine nahezu stabile Leistung beobachtet wurde (von 16,5 mA/cm² auf 18,5 mA/cm²). Entsprechend zeigen die LSV-Kurven (**Abbildung 3e**) nach CA1 und CA2 eine weitere Steigerung der OER-Aktivität im Vergleich zu den Messungen vor der CA, während die maximale OER-Aktivität nach CA3 erreicht wurde, mit dem niedrigsten Überpotential $\eta = 363$ mV (bei $J = 10$ mA/cm²) und der höchsten Stromdichte von 149,6 mA/cm² (bei $\eta = 450$ mV). In diesem Prozess wurden auch weiter reduzierte Tafelneigungen (ein Hinweis auf erhöhte OER-Kinetik) erzielt (**Abbildung 3f** und **Abbildung S22**). Der Selbstoptimierungsprozess von **3** ist in **Abbildung 3i** und **Tabelle S3** zusammengefasst. Noch interes-

santer ist, dass die maximale OER -Aktivität über einen Zeitraum von 15 Stunden aufrechterhalten wurde (**Abbildung S23**), obwohl ein merklicher Abfall der Stromdichte während der Langzeit-CA aufgrund der Ansammlung von O₂-Bläschen auf der Elektrodenoberfläche, die die aktiven Zentren blockierten, zu verzeichnen war. Zum Vergleich wurde eine CA-Messung (bei $\eta = 570$ mV, < 3 h, **Abbildung S24a**) für das L- CuO-Substrat durchgeführt, das jedoch eine verminderte OER -Aktivität aufweist (**Abbildung S24b**).

In Bezug auf das Referenzkomposit **7** (mit selbstoptimierungsfreiem C- CuO als Substrat, **Abbildung S25a**) wurde im Vergleich zu **3** (mit selbstoptimierungsfreiem L- CuO als Substrat, **Abbildung S20f**) ein unbefriedigendes Selbstoptimierungsverhalten beobachtet. Es zeigt sich nur eine sehr geringe Aktivierung während aufeinanderfolgender LSV-Scans, während nach gestuften CA-Tests eine beträchtliche Aktivierung erzielt werden kann (**Abbildungen S25b-d**). Interessanterweise weist das hergestellte **7** eine höhere Aktivität auf als das hergestellte **3**. Dennoch übertrifft das nach CA3 aktivierte **3** das nach CA3 aktivierte **7** deutlich (**Abbildung S25e**). Dies unterstreicht die Überlegenheit von L- CuO als bevorzugtes Trägermaterial für die Abscheidung selbstorganisierter Co- W-Oxide, die einen signifikanten Selbstoptimierungsprozess antreiben. Interessanterweise kann keine Selbstoptimierung bei denselben Betriebsbedingungen erzielt werden, wenn kommerzielles Co-Oxid und W-Oxid physikalisch mit dem L- CuO gemischt werden (**Abbildung S25f**), was ein weiterer Hinweis auf das unverzichtbare Selbstoptimierungsverhalten der abgeschiedenen Co- W-Oxide in **3** ist.

Elektrochemische Mechanismus Studien

Um mechanistische Einblicke in den einzigartigen Selbstoptimierungsprozess der OER von **3** zu gewinnen, führten wir weitere elektrochemische Analysen durch, um die ECSA und den Ladungstransferwiderstand (R_{ct}) an der Elektroden/Elektrolyt-Grenzfläche zu bestimmen. Insbesondere analysierten wir die ECSA auf der Grundlage der elektrochemischen Doppelschichtkapazität (C_{dl}) unter Verwendung einer scanratenabhängigen CV (für Details siehe **Abbildung S26**). Wie in den Abbildungen 3g, **3i**, **S27a** und **Tabelle S3** dargestellt, wird eine kontinuierliche Zunahme der ECSA (von $4,6 \pm 0,4$ cm² auf $54,4 \pm 0,4$ cm²) beobachtet, was einer fast zwölfwachen Erhöhung nach CA3 entspricht. Diese signifikante Zunahme der Oberfläche wird auf die intensive Bildung von O₂-Blasen sowie die Entwicklung der Elektrokatalysator-Grenzfläche zurückgeführt, wodurch möglicherweise eine größere Anzahl zugänglicher aktiver Zentren freigelegt wird, die zum Selbstoptimierungsprozess der OER beitragen. Ergänzend dazu zeigte die Analyse der Hydrophilie der Elektrodenoberfläche (**3** beschichtetes Kohlenstoffpapier) mit der Sessile-Drop-Methode (1,0 M KOH als Medium) eine allmähliche Abnahme des Wasserkontaktwinkels (von 122,0° auf 64,9°, **Abbildung S28**), was auf eine erhöhte Oberflächenbenetzbarkeit und damit auf einen besseren Kontakt zwischen Elektrolyt und Katalysator hin-

weist. Desweiteren zeigte die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) eine stufenweise Abnahme des R_{ct} (von 17,0 Ω auf 3,5 Ω). Dies deutet darauf hin, dass die maximale Optimierung nach CA3, die durch den niedrigsten R_{ct} gekennzeichnet ist, den effizientesten Elektronentransfer an der Grenzfläche ermöglicht (**Abbildungen 3h**, **3i**, **S27b** und **Tabelle S3**). Im Vergleich zu **3** weist das L-CuO-Substrat eine wesentlich geringere ECSA ($2,7 \pm 0,1$ cm², **Abbildung S29**) und einen deutlich höheren R_{ct} (191,8 Ω , **Abbildung S30**) auf. Darüber hinaus zeigen die entsprechenden Studien zu **7** im Ausgangszustand im Vergleich zu **3** im Ausgangszustand eine höhere ECSA und Leitfähigkeit, während nach CA3 niedrigere Werte beobachtet wurden (**Abbildung S31**), was mit dem zuvor beobachteten Vergleich der OER-Aktivität korreliert (**Abbildung S25e**).

Untersuchung von Elektrokatalysator-Grenzflächen

Um die Ursachen des selbstoptimierenden Verhaltens von **3** zu klären, wurden verschiedene spektroskopische Ansätze verwendet, um die Elektrokatalysator-Grenzflächen während des untersuchten OER-Prozesses zu untersuchen. Die postkatalytischen XPS-Analysen deckten die zugrunde liegenden Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung und den Oxidationsstufen der Elemente auf. Während des gesamten untersuchten OER-Prozesses wurde die Bildung höher oxidierten Metallspezies beobachtet, einschließlich der Entstehung von Co³⁺ [57] mit einem erhöhten Verhältnis zu Co²⁺ (**Abbildung S32** und **Tabelle S5**) sowie eines steigenden Anteils von W⁶⁺ im Vergleich zu W⁵⁺ (**Abbildung S33** und **Tabelle S5**). Bemerkenswert ist, dass nach LSV5 und LSV10 die Metall-Sauerstoff-Bindungen (M-O) und Hydroxylgruppen (O-H) in Komposit **3** vorhanden blieben, während auch Sauerstoffatome in der Sulfonsäuregruppe von Nafion nachgewiesen wurden (**Abbildung S34**). [58] Mit fortschreitendem OER-Prozess (CA1-CA3) wurde ein zunehmender Anteil von Metallhydroxid-(M-OH) und Oxyhydroxid-(M-OOH)-Spezies [59,60] zu Metall-Sauerstoff (M-O)-Spezies (SI, **Tabelle S5**) beobachtet.

Darüber hinaus zeigen die OER-prozessabhängigen ATR-FTIR-Spektren von **3** (nach LSV5) das Auftreten eines neuen Signals bei ~ 2980 cm⁻¹, das H-gebundenen Hydroxylgruppen (O-H) zugeordnet wird [61] und das sich über die nachfolgenden OER-Prozesse (LSV10-CA3) verstärkte. Bemerkenswert ist, dass nach CA1 eine Streckschwingung des M-OOH beobachtet wurde, die durch einen zunehmenden Peak bei ~ 1020 cm⁻¹ belegt wurde [62,63] und auf seine entscheidende Rolle als aktive Substanz hinweist, die für die zunehmend verbesserte OER-Elektrokatalyse verantwortlich ist. [64,65] Ergänzend zu diesen Ergebnissen nahmen die Raman-Peaks, die der Co-O-Charakteristik bei 404 cm⁻¹ [30] zugeschrieben werden, allmählich ab (wie hergeleitet—LSV10). Stattdessen wurden die neuen Peaks bei 456 und 508 cm⁻¹ mit fortschreitendem OER-Prozess zunehmend ausgeprägt (CA1-CA3), die mit den Streckschwingungen von Co-OOH assoziiert sind. [66-68] Darüber hinaus erfuhr der W-O-W-Schwingungsmodus bei 687 cm⁻¹ nach LSV5 eine Rotverschiebung zu einer niedrigeren Streckfre-

quenz bei 663 cm^{-1} , was dem oxidierten W-Valenzzustand (SI, **Tabelle S4**) zugeschrieben wird und zu einer veränderten elektronischen Struktur und Stärkung der W–O-Wechselwirkung führt.^[69] Basierend auf diesen Erkenntnissen schlagen wir vor, dass das bemerkenswerte Selbstoptimierungsverhalten wahrscheinlich auf die in situ-Bildung von OER-aktiven Co-OOH-Spezies auf dem CuO-Substrat während der OER-Elektrokatalyse in alkalischen Medien zurückzuführen ist, begleitet von Veränderungen in der elektronischen Struktur von W-Oxid mit höherem Oxidationszustand.

Um die potenzielle Zersetzung von **3** und das Freisetzen seiner Bestandteile zu beurteilen, wurde während der gestuften CA-Tests eine ICP-OES-Analyse des Elektrolyts durchgeführt. Die Analyse ergab, dass die Konzentrationen der Metallbestandteile (Co, W und Cu) unterhalb der Nachweisgrenze lagen, was darauf hindeutet, dass kein Metall freigesetzt wurde. Diese Ergebnisse unterstreichen die außergewöhnliche mechanische Stabilität von **3** während des sich schrittweise selbst optimierenden Prozesses, trotz signifikanter chemischer Anpassungen, die an der Elektrokatalysator-Grenzfläche unter rauen oxidativen und alkalischen Bedingungen auftraten.

Theoretische Berechnungen

Zusätzlich zu den oben erwähnten Erkenntnissen auf molekularer Ebene wurden DFT-Berechnungen durchgeführt, um den katalytischen Mechanismus von **3** auf atomarer Ebene zu beleuchten. Aufbauend auf den experimentellen XR D-, TEM-, XPS- und ICP-OES-Daten wurden zwei amorphe Oberflächenmodelle, nämlich **3** in der hergestellten Form und **3** nach CA3 aktiviert (**Abbildung S35**), auf der Grundlage von Ab-initio-Molekulardynamik-Berechnungen (AIMD) und der schmelzgequenchten Methode erstellt (Einzelheiten siehe Abschnitt 2 im SI). Insbesondere enthält das Oberflächenmodell von aktiviertem **3** nach CA3 zusätzliche Sauerstoffatome, um die chemische Anpassung, z. B. in Oxidationsstufen und Elementverhältnissen, nachzubilden.

Konkret simulierten wir die Adsorptionskonfigurationen der Reaktionszwischenprodukte und die OER-Gibbs-Profile der freien Energie bei $U=0\text{ V}$ bzw. $U=1,23\text{ V}$. Wie aus **Abbildung 5a** hervorgeht, adsorbierten alle sauerstoffhaltigen Zwischenprodukte (*OH, *O und *OOH) auf der W-Stelle der hergestellten **3** Oberflächen, was auf ihre vorläufige Rolle als reaktive Stelle hindeutet. Interessanterweise neigten die sauerstoffhaltigen Zwischenprodukte (*OH, *O und *OOH) bei des aktivierten **3** nach CA3 dazu, sich an der Co-Stelle zu adsorbieren (**Abbildung 5b**), die als neues aktives Zentrum gilt und für die optimierte OER-Leistung verantwortlich ist. Trotz der Anpassung der Adsorptionszentren bestätigten die OER-Energieprofile beider, dass die Bildung des *OOH-Zwischenprodukts aus *O der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) ist, der die höchste Energiebarriere überwand (**Abbildungen 5a, b, Tabelle S6 und Tabelle S7**), was gut mit den experimentellen ATR-FTIR- und Raman-Spektroskopie-Ergebnissen überein-

stimmte (**Abbildung 4**). Dementsprechend beträgt das berechnete OER-Überpotenzial (η) für das unbehandelte **3** $0,72\text{ V}$, während es für das aktivierte **3** nach CA3 $0,44\text{ V}$ beträgt, was niedriger ist als das berechnete Überpotenzial von $0,66\text{ V}$ für das kommerzielle IrO_2 .^[70] Die deutliche Verringerung des berechneten Überpotenzials deutet auf eine erhöhte intrinsische Aktivität nach der Aktivierung hin. Diese theoretische Erkenntnis stimmt hervorragend mit der beobachteten selbstoptimierenden elektrochemischen Leistung überein (**Abbildung 3i, Tabelle S3**), bei der das experimentelle Überpotenzial von 500 mV auf 363 mV (bei $J=10\text{ mA/cm}^2$) verringert wurde.

Darüber hinaus zeigen die Differenzladungsdichte-Diagramme, dass an der Grenzfläche zwischen dem abgeschiedenen Co–W-Oxid und dem L–CuO-Substrat eine signifikante Ladungsübertragung stattfindet, was auf Grenzflächenwechselwirkungen hindeutet, die zuvor durch die Blauverschiebung des Cu–O-Schwingungsmodus beobachtet wurden (**Abbildung 2e**). Im Vergleich zum hergestellten **3** (**Abbildung 5c**) ist der Elektronentransfer an den Grenzflächen des aktivierten **3** nach CA3 homogener und ausgeprägter (**Abbildung 5d**). Weiterhin wurde die projizierte Zustandsdichte (PDOS) analysiert (**Abbildung 5e**), um die elektronischen Eigenschaften der beiden Oberflächen zu untersuchen. Der relative Anstieg der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus für das aktivierte **3** nach CA3 führt zu effizienteren Wechselwirkungen mit den umgebenden Elektronen, was die oben erwähnte erhöhte elektrische Leitfähigkeit (dargestellt in **Abbildung 3h, Abbildung S27b und Tabelle S3**) und damit die deutlich gesteigerte OER-Leistung zusätzlich belegt.^[71]

Um den zugrunde liegenden Selbstaktivierungsmechanismus für OER zu untersuchen, berechneten wir die Differenzladungsdichte für adsorbiertes O-Atom (O_{ad}) auf den Oberflächen von **3** im Ausgangszustand (**Abbildung 5f**) und aktiviertem **3** nach CA3 (**Abbildung 5g**). Bemerkenswert ist, dass beide Oberflächen eine beträchtliche Ladungsübertragung aufweisen, was durch die Bader-Ladungsanalyse bestätigt wird. Insbesondere erhält das an die W-Stelle auf der Oberfläche von **3** in der ursprünglichen Form gebundene O_{ad} einen Wert von $0,88\text{ e}$, während das an die

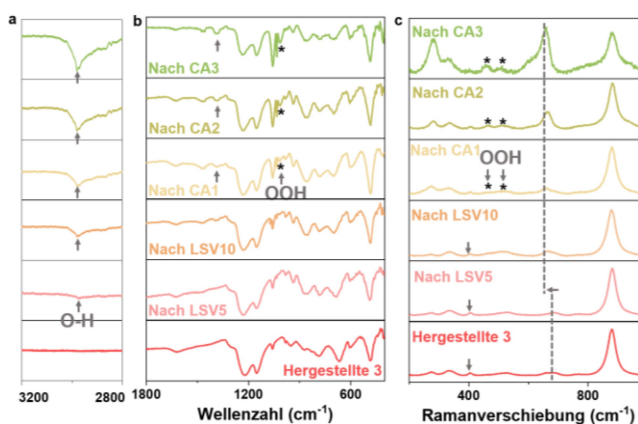


Abbildung 4. OER-Prozessabhängige ATR-FTIR- (a, b) und Raman-Spektren (c) von **3**.

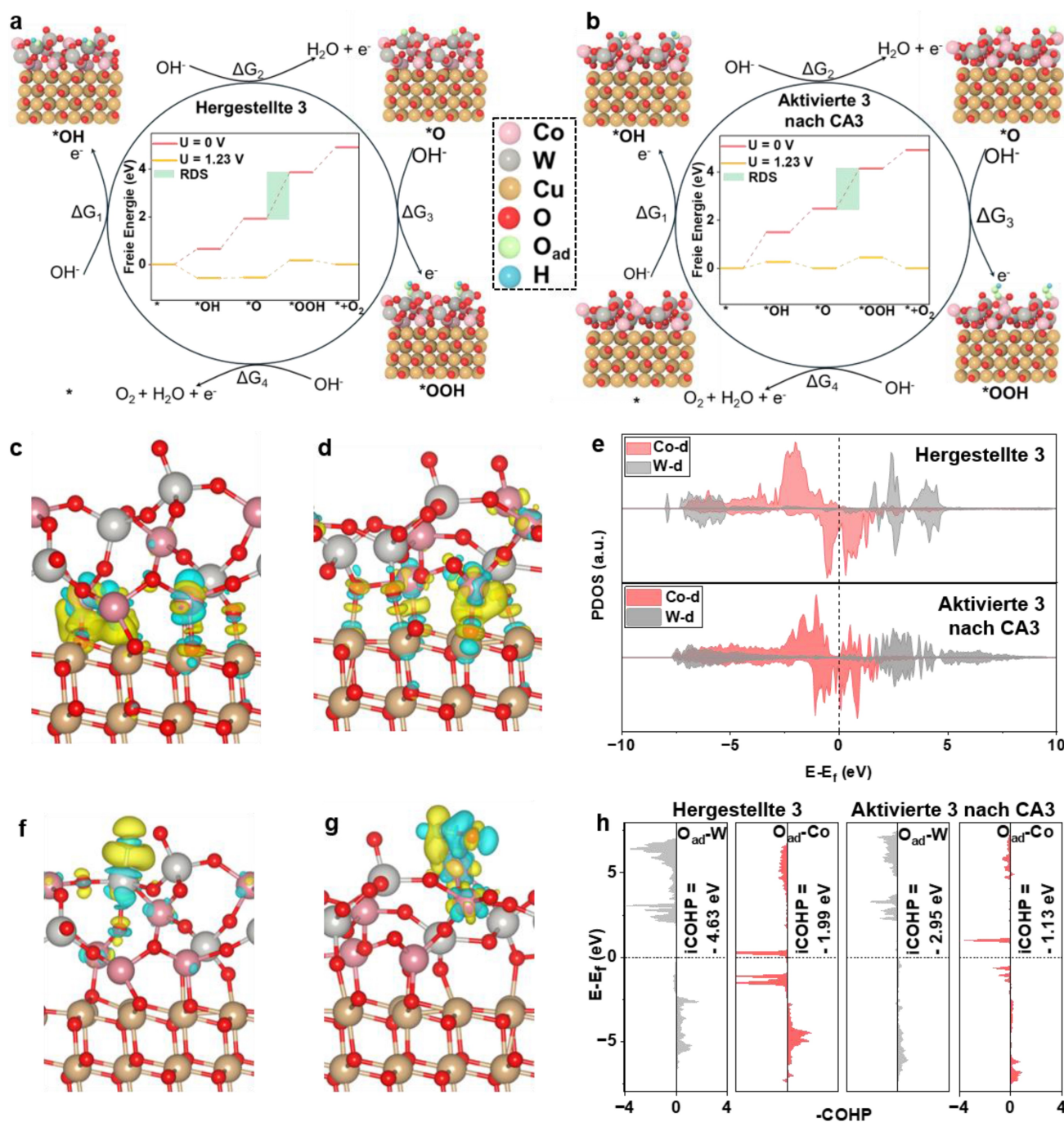


Abbildung 5. DFT-Berechnungen zum intrinsischen Mechanismus. Schema des gesamten OER-Mechanismus an hergestelltem **3** (a) und aktiviertem **3** nach CA3 (b) im alkalischen Elektrolyten (RDS: geschwindigkeitsbestimmender Schritt). Der Einschub zeigt das freie Energieprofil bei $U = 0$ V und $U = 1,23$ V. Unterschiedliche Ladungsdichte von hergestelltem **3** (c) und aktiviertem **3** nach CA3 (d). Gelbe und cyanfarbene Bereiche stellen die Zunahme bzw. Abnahme der Elektronendichte dar. Die Isoflächen sind bei einem Wert von $\pm 0,006 \text{ e}|\text{\AA}^{-3}$ aufgetragen. (e) Projizierte Zustandsdichte (PDOS) von d-Orbitalen für das hergestellte **3** und das aktivierte **3** nach CA3. Diagramme der Differenzladungsdichte von hergestelltem **3** (f) und aktiviertem **3** nach CA3 (g) nach O-Adsorption auf der Oberfläche. (h) COHP-Analysen (Crystal Orbital Hamilton Population) von O_{ad}-W- und O_{ad}-Co-Bindungen von hergestelltem **3** und aktiviertem **3** nach CA3.

Co-Stelle auf der Oberfläche von **3** nach CA3 gebundene O_{ad} einen Wert von $0,31 \text{ e}$ erhält. Diese Ergebnisse unterstreichen die ausgeprägte Ladungstransferdynamik, die mit dem Selbstoptimierungsprozess verbunden ist. Daraufhin wurden die Berechnungen der Kristallorbital-Hamilton-Po-

pulation (COHP) unter O_{ad}-W- bzw. O_{ad}-Co-Bindungsumgebungen durchgeführt. Es ist zu beachten, dass die freien Adsorptionsenergien von O_{ad} auf der W-Stelle und der Co-Stelle auf der Oberfläche von hergestelltem **3** mit $1,91 \text{ eV}$ und $2,52 \text{ eV}$ (**Abbildung S36**) bestimmt wurden, während

die freien Adsorptionsenergien auf. Diese Ergebnisse unterstreichen die ausgeprägte Ladungstransferdynamik, die mit dem Selbstoptimierungsprozess verbunden ist.

Daraufhin wurden die Berechnungen der Kristallorbital-Hamilton-Population (COHP) unter O_{ad} -W- bzw. O_{ad} -Co-Bindungsumgebungen durchgeführt. Es ist zu beachten, dass die freien Adsorptionsenergien von O_{ad} auf der W-Stelle und der Co-Stelle auf der Oberfläche von hergestelltem **3** mit 1,91 eV und 2,52 eV (Abbildung S36) bestimmt wurden, während die freien Adsorptionsenergien auf der Oberfläche von aktiviertem **3** nach CA3 2,62 eV und 2,47 eV (**Abbildung S37**) betrugen. Hier dient der integrierte COHP-Wert (iCOHP), der bis zum Fermi-Niveau berechnet wird, als effektives Maß für die Bindungsstärke, wobei negativere iCOHP-Werte eine stärkere Wechselwirkung anzeigen.^[72]

Wie in Abbildung 5h dargestellt, lagen die iCOHP-Werte für O_{ad} -W und O_{ad} -Co auf der Oberfläche von hergestelltem **3** bei $-4,63$ eV und $-1,99$ eV. Nach CA3 sanken diese Werte auf $-2,95$ eV und $-1,13$ eV, was eine Verringerung der Bindungsstärke darstellt. Die anfänglich stärkeren Wechselwirkungen zwischen O_{ad} -W sorgten in den frühen Phasen des OER-Prozesses für eine größere Menge an O_{ad} -Atomen. Nach dem Selbstaktivierungsprozess schwächte die Anlagerung von O_{ad} -Atomen jedoch die Adsorptionsstärke. In diesem Zusammenhang wurde die moderate Bindungsstärke von O_{ad} -Co erreicht, wodurch Co als primäre aktive Stelle ermöglicht wurde. Dies unterstreicht die entscheidende Rolle der W-Stelle als Vorläufer des aktiven Zentrums, das sich an die Co-Stelle anpasste und so zu einer deutlich optimierten katalytischen Leistung der OER beitrug. Diese theoretische Erkenntnis wird durch experimentelle Ergebnisse vollständig bestätigt, insbesondere durch den W-oxidfreien Komposit **5** mit begrenzter OER-Selbstoptimierungsleistung (**Abbildung S20d** und **Abbildung S21b**).

Zusammenfassung

Insgesamt ist es uns gelungen, hoch nanostrukturierte Mischmetalloxide auf der Basis eines im Labor synthetisierbaren Substrats zu entwickeln, die mit einem einfachen nasschemischen Abscheidungsverfahren zugänglich sind. Der daraus resultierende Komposit-Elektrokatalysator weist ein einzigartiges und ausgeprägtes selbstoptimierendes Verhalten auf, das zu einer erheblich verbesserten OER-Leistung führt. Schwingungsspektroskopische Methoden und DFT-Berechnungen offenbaren die dynamische Adsorptionsstelle der beteiligten Zwischenprodukte sowie die Natur der tatsächlichen aktiven Zentren. Diese Arbeit lieferte wesentliche experimentelle und theoretische Erkenntnisse über den Selbstoptimierungsmechanismus von Mehrkomponenten-Kompositkatalysatoren und bot einen vielversprechenden Ansatz für die Entwicklung robuster Elektrokatalysatoren für die industrielle alkalische OER.

Unterstützende Informationen

Die Autoren haben in den unterstützenden Informationen zusätzliche Quellen aufgeführt.^[73–91]

Danksagung

Die Johannes Gutenberg-Universität Mainz wird für die finanzielle Unterstützung dankbar anerkannt. D.G. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für ein Walter Benjamin-Stipendium (Projekt Nr. 510966757). C.N. und D.G. danken der Carl-Zeiss-Stiftung für die finanzielle Unterstützung (Halocycles Nr. P2021-10-007). R.L., D.A., B.F.M. danken der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Postdoc-Stipendium (Projekt Nr. 1186323, 1235340 und 1231127). R.L. und D.G. danken dem Spitzenforschungsbereich SusInnoScience des Landes Rheinland-Pfalz für die finanzielle Unterstützung. Der DFG wird für die experimentelle Unterstützung und den Zugang zu TEM über den SFB1548 (Projekt-Nr. 463184206) gedankt. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie stützen, sind auf Zenodo.org unter 10.5281/zenodo.14290873 frei verfügbar.

Stichwörter: Elektrokatalyse · Metalloxe · Selbstoptimierung · Sauerstoffentwicklungsreaktion · Aktive Zentren

- [1] Z. P. Izkovits, J. M. Evans, M. C. Meier, K. M. Papadantonakis, N. S. Lewis, *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 4740–4759.
- [2] P. Lamers, T. Ghosh, S. Upasani, R. Sacchi, V. Daioglou, *Environ. Sci. Technol.* **2023**, 57, 2464–2473.
- [3] Z. Y. Yu, Y. Duan, X. Y. Feng, X. Yu, M. R. Gao, S. H. Yu, *Adv. Mater.* **2021**, 33, 2007100.
- [4] B. F. Mohazzab, K. Torabi, D. Gao, *Sustain. Energy Fuels* **2024**, 8, 5620–5637.
- [5] H. Li, Y. Lin, J. Duan, Q. Wen, Y. Liu, T. Zhai, *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53, 10709–10740.
- [6] S. Cherevko, S. Geiger, O. Kasian, N. Kulyk, J. P. Grote, A. Savan, B. R. Shrestha, S. Merzlikin, B. Breitbach, A. Ludwig, K. J. J. Mayrhofer, *Catal. Today* **2016**, 262, 170–180.
- [7] T. Naito, T. Shinagawa, T. Nishimoto, K. Takanabe, *Inorg. Chem. Front.* **2021**, 8, 2900–2917.
- [8] Z. Ma, Y. Zhang, S. Liu, W. Xu, L. Wu, Y. C. Hsieh, P. Liu, Y. Zhu, K. Sasaki, J. N. Renner, K. E. Ayers, R. R. Adzic, J. X. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 819, 296–305.
- [9] Y. C. Zhang, C. Han, J. Gao, L. Pan, J. Wu, X. D. Zhu, J. J. Zou, *ACS Catal.* **2021**, 11, 12485–12509.
- [10] Y. Li, Y. Deng, D. Liu, Q. Ji, X. Cai, *Mater. Chem. Front.* **2023**, 8, 880–902.

- [11] M. Yu, E. Budiyanto, H. Tüysüz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202103824.
- [12] X. Chen, J. Yang, Y. Cao, L. Kong, J. Huang, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 4427–4440.
- [13] T. H. Wondimu, A. W. Bayeh, D. M. Kabtamu, Q. Xu, P. Leung, A. A. Shah, *Int. J. Hydrogen Energy* **2022**, *47*, 20378–20397.
- [14] C. Xiao, Y. Li, X. Lu, C. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 3515–3523.
- [15] S. Jung, C. C. L. McCrory, I. M. Ferrer, J. C. Peters, T. F. Jaramillo, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 3068–3076.
- [16] F. Waag, B. Gökce, C. Kalapu, G. Bendt, S. Salamon, J. Landers, U. Hagemann, M. Heidelmann, S. Schulz, H. Wende, N. Hartmann, M. Behrens, S. Barcikowski, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 13161.
- [17] D. Gao, R. Liu, S. Liu, S. Greiner, M. Anjass, J. Biskupek, U. Kaiser, H. Braun, T. Jacob, C. Streb, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 19048–19054.
- [18] M. Kuang, P. Han, Q. Wang, J. Li, G. Zheng, *Adv. Funct. Mater.* **2016**, *26*, 8555–8561.
- [19] T. Chen, H. Ren, L. Li, W. Tan, H. He, *Mater. Chem. Phys.* **2024**, *313*, 128689.
- [20] J. Ahmed, N. Alhokbany, T. Ahamad, S. M. Alshehri, *New J. Chem.* **2022**, *46*, 1267–1272.
- [21] X. Yue, Y. Zheng, Y. Chen, S. Huang, *Electrochim. Acta* **2020**, *333*, 135554.
- [22] Z. Xi, A. Mendoza-Garcia, H. Zhu, M. F. Chi, D. Su, D. P. Erdosy, J. Li, S. Sun, *Green Energy & Environ.* **2017**, *2*, 119–123.
- [23] Z. L. Wang, K. A. Wang, X. Xiao, H. Bin Zhu, *Chem. Eng. J.* **2024**, *496*, 154218.
- [24] R. Gong, D. Gao, R. Liu, D. Sorsche, J. Biskupek, U. Kaiser, S. Rau, C. Streb, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 12671–12676.
- [25] Z. N. Zahran, E. A. Mohamed, Y. Tsubonouchi, M. Ishizaki, T. Togashi, M. Kurihara, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 1410–1420.
- [26] S. Si, H. S. Hu, R. J. Liu, Z. X. Xu, C. Bin Wang, Y. Y. Feng, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, *45*, 9368–9379.
- [27] W. Luo, J. Hu, H. Diao, B. Schwarz, C. Streb, Y. F. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 4941–4944.
- [28] M. Nakayama, A. Takeda, H. Maruyama, V. Kumbhar, O. Crosnier, *Electrochem. Commun.* **2020**, *120*, 106834.
- [29] N. Krishankant, N. Aashi, S. Ahmed, S. Alagar, A. Gaur, R. Kaur, V. Bagchi, *Sustain. Energy Fuels* **2022**, *6*, 4429–4436.
- [30] D. Gao, R. Liu, J. Biskupek, U. Kaiser, Y. F. Song, C. Streb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4644–4648.
- [31] N. Gupta, C. Segre, C. Nickel, C. Streb, D. Gao, K. D. Glusac, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 35793–35804.
- [32] P. He, X. Y. Yu, X. W. D. Lou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3897–3900.
- [33] P. Zhang, X. F. Lu, J. Nai, S. Q. Zang, X. W. Lou, *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1900576.
- [34] Y. Li, C. Zhao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5659–5666.
- [35] T. Kang, K. Kim, M. Kim, J. Kim, *J. Catal.* **2021**, *404*, 80–88.
- [36] X. Zhang, L. Zhang, Y. Zhu, Z. Li, Y. Wang, T. Wågberg, G. Hu, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 467–478.
- [37] I. Yamada, M. Kinoshita, S. Oda, H. Tsukasaki, S. Kawaguchi, K. Oka, S. Mori, H. Ikeno, S. Yagi, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 3893–3903.
- [38] L. N. Nguyen, U. T. D. Thuy, Q. D. Truong, I. Honma, Q. L. Nguyen, P. D. Tran, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1530–1534.
- [39] R. Gong, D. Gao, R. Liu, D. Sorsche, J. Biskupek, U. Kaiser, S. Rau, C. Streb, *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4*, 12671–12676.
- [40] J. Zhang, Q. Zhang, X. Feng, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1808167.
- [41] K. J. Lee, N. Elgrishi, B. Kandemir, J. L. Dempsey, *Nat. Chem. Rev.* **2017**, *1*, 39.
- [42] J. Li, J. Gong, *Energy Environ. Sci.* **2020**, *13*, 3748–3779.
- [43] H. Xu, H. Shang, C. Wang, Y. Du, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *418*, 213374.
- [44] D. Gao, S. Liu, R. Liu, C. Streb, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 11109.
- [45] Y. Du, X. Gao, X. Meng, *Phys. Condens. Matter* **2019**, *560*, 37–40.
- [46] Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, B. S. Yeo, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2473–2481.
- [47] P. Muthukumar, M. Pannipara, A. G. Al-Sehemi, S. P. Anthony, *New J. Chem.* **2020**, *44*, 11993–12001.
- [48] S. Corby, L. Francàs, A. Kafizas, J. R. Durrant, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 2907–2914.
- [49] Y. Li, Y. Wang, J. Lin, Y. Shi, K. Zhu, Y. Xing, X. Li, Y. Jia, X. Zhang, *Front. Energy Res.* **2022**, *10*, 924515.
- [50] M. C. Biesinger, *Surf. Interface Anal.* **2017**, *49*, 1325–1334.
- [51] Y. Shimoyama, N. Ogiwara, Z. Weng, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 2980–2986.
- [52] F. Jafari, M. B. Gholivand, *Mater. Today Chem.* **2023**, *29*, 101432.
- [53] W. Iqbal, M. Mekki, W. Rehman, B. Shahzad, U. Anwar, S. Mahmood, M. E. Talukder, *Dig. J. Nanomater. Biostructures* **2023**, *18*, 403–410.
- [54] C. Yang, C. Wöll, *Adv. Phys. X* **2017**, *2*, 373–408.
- [55] X. Xiao, R. Ma, D. Li, M. Yang, Y. Tong, Z. Qiu, B. Jing, T. Yang, R. Hu, Y. Yang, L. Huang, *J. Alloys Compd.* **2023**, *968*, 171910.
- [56] Y. Deng, A. D. Handoko, Y. Du, S. Xi, B. S. Yeo, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2473–2481.
- [57] C. Luan, J. Angona, A. Bala Krishnan, M. Corva, P. Hosseini, M. Heidelmann, U. Hagemann, E. Batsa Tetteh, W. Schuhmann, K. Tschulik, T. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202305982.
- [58] L. Yang, L. Zhang, Y. Li, B. H. Lee, J. Kim, H. S. Lee, J. Bok, Y. Ma, W. Zhou, D. Yuan, A. L. Wang, M. S. Bootharaju, H. Zhang, T. Hyeon, J. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 12556–12564.
- [59] Y. C. Zhang, M. Zhao, J. Wu, Y. Wang, L. Zheng, F. Gu, J. J. Zou, J. Gao, X. D. Zhu, *ACS Catal.* **2024**, *14*, 7867–7876.
- [60] X. Gao, Y. Yu, Q. Liang, Y. Pang, L. Miao, X. Liu, Z. Kou, J. He, S. J. Pennycook, S. Mu, J. Wang, *Appl. Catal. B* **2020**, *270*, 118889.
- [61] A. D. Jagadale, D. P. Dubal, C. D. Lokhande, *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 672–676.
- [62] Y. Lin, Z. Liu, L. Yu, G. R. Zhang, H. Tan, K. H. Wu, F. Song, A. K. Mechler, P. P. M. Schlexer, Q. Lu, B. Zhang, S. Heumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3299–3306.
- [63] Q. Ji, Y. Kong, H. Tan, H. Duan, N. Li, B. Tang, Y. Wang, S. Feng, L. Lv, C. Wang, F. Hu, W. Zhang, L. Cai, W. Yan, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 4318–4326.
- [64] M. Retuerto, L. Pascual, J. Torrero, M. A. Salam, Á. Tolosana-Moranchel, D. Gianolio, P. Ferrer, P. Kayser, V. Wilke, S. Stiber, V. Celorrio, M. Mokhtar, D. G. Sanchez, A. S. Gago, K. A. Friedrich, M. A. Peña, J. A. Alonso, S. Rojas, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7935.
- [65] F. Song, L. Bai, A. Moysiadou, S. Lee, C. Hu, L. Liardet, X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7748–7759.
- [66] M. Wang, Q. Wa, X. Bai, Z. He, W. S. Samarakoon, Q. Ma, Y. Du, Y. Chen, H. Zhou, Y. Liu, X. Wang, Z. Feng, *JACS Au* **2021**, *1*, 2216–2223.
- [67] H. Jia, N. Yao, Z. Liao, L. Wu, J. Zhu, Y. Lao, W. Luo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202408005.
- [68] Y. Chen, Z. Yu, R. Jiang, J. Huang, Y. Hou, J. Chen, Y. Zhang, H. Zhu, B. Wang, M. Wang, *Small* **2021**, *17*, 2100219.
- [69] E. Cazzanelli, C. Vinegoni, G. Mariotto, A. Kuzmin, J. Purans, *Solid State Ionics* **1999**, *123*, 67–74.

- [70] F. Liao, K. Yin, Y. Ji, W. Zhu, Z. Fan, Y. Li, J. Zhong, M. Shao, Z. Kang, Q. Shao, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1248.
- [71] R. Urrego-Ortiz, S. Builes, F. Calle-Vallejo, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 4784–4791.
- [72] Q. Liu, L. Yang, Z. Mei, Q. An, K. Zeng, W. Huang, S. Wang, Y. Sun, H. Guo, *Energy Environ. Sci.* **2024**, *17*, 780–790.
- [73] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [74] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [75] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [76] K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Arias, R. G. Hennig, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 84106.
- [77] K. Nishio, T. Miyazaki, H. Nakamura, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 155502.
- [78] V. Wang, N. Xu, J.-C. Liu, G. Tang, W.-T. Geng, *Comput. Phys. Commun.* **2021**, *267*, 108033.
- [79] M. Yu, D. R. Trinkle, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 64111.
- [80] S. Maintz, V. L. Deringer, A. L. Tchougréeff, R. Dronskowski, *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1030–1035.
- [81] E. O. Oseghe, F. Guba, A. Misra, R. Gong, R. Liu, S. R. Waldvogel, D. Ziegenbalg, C. Streb, D. Gao, *Device* **2023**, *1*, 100020.
- [82] A. Misra, I. Franco Castillo, D. P. Müller, C. González, S. Eyssautier-Chuine, A. Ziegler, J. M. de la Fuente, S. G. Mitchell, C. Streb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14926–14931.
- [83] J. Kibsgaard, T. F. Jaramillo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14433–14437.
- [84] S. M. AlShehri, J. Ahmed, T. Ahamad, P. Arunachalam, T. Ahmad, A. Khan, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 45615–45623.
- [85] D. Tantraviwat, S. Anuchai, K. Ounnunkad, S. Saipanya, N. Aroonyadet, G. Rujijanagul, B. Inceesungvorn, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 13103–13111.
- [86] M. A. Hunter, J. M. T. A. Fischer, Q. Yuan, M. Hankel, D. J. Searles, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7660–7667.
- [87] I. C. Man, H. Y. Su, F. Calle-Vallejo, H. A. Hansen, J. I. Martínez, N. G. Inoglu, J. Kitchin, T. F. Jaramillo, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1159–1165.
- [88] X. Wang, B. Liu, S. Ma, Y. Zhang, L. Wang, G. Zhu, W. Huang, S. Wang, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 2600.
- [89] L. Zhang, N. Zhang, H. Shang, Z. Sun, Z. Wei, J. Wang, Y. Lei, X. Wang, D. Wang, Y. Zhao, et al., *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 9440.
- [90] Q. Liang, G. Brocks, A. Bieberle-Hütter, *J. Phys. Energy* **2021**, *3*, 26001.
- [91] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.

Manuskript erhalten: 9. Dezember 2024

Akzeptierte Fassung online: 5. Februar 2025

Endgültige Fassung online: 12. Februar 2025