

Transpassive Metallaufösung vs. Sauerstoffentwicklung: Auswirkungen auf Legierungsstabilität und Elektrokatalyse

Annica Wetzel, Daniel Morell, Marcus von der Au, Gunther Wittstock, Ozlem Ozcan, und Julia Witt*

Abstract: Multi-Hauptelement-Legierungen (MPEAs) gewinnen in der Korrosions- und Elektrokatalyseforschung aufgrund ihrer elektrochemischen Stabilität über einen breiten pH-Bereich und der Vielfalt der möglichen chemischen Zusammensetzungen zunehmend an Interesse. In unseren Untersuchungen mit der äquimolaren CrCoNi-Legierung in einem sauren Elektrolyten (0.1 M NaCl, pH 2) beobachteten wir eine signifikante Metallaufösung, die mit der Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) im transpassiven Bereich einhergeht, obwohl in zyklischen Polarisationskurven keine Hysterese auftrat oder andere offensichtliche Korrosionsindikatoren vorlagen. In diesem Artikel wird ein Charakterisierungskonzept eingeführt, das die Beiträge der OER und der Legierungsaufösung differenziert. Hierfür kommt die elektrochemische Rastermikroskopie (SECM) zum Nachweis des Beginns der OER und die quantitative chemische Analyse mit induktiv gekoppelter Massenspektrometrie (ICP-MS) und UV/Vis-Spektrometrie zur Aufklärung der Metallaufösungsprozesse zum Einsatz. Die elektrochemische In situ-Atomkraftmikroskopie (EC-AFM) zeigte, dass die intergranulare Korrosion der dominierende Mechanismus der transpassive Metallaufösung von CrCoNi ist. Diese Ergebnisse besitzen erhebliche Auswirkungen für die Beurteilung der Stabilität von MPEAs in Korrosionssystemen und der Stromausbeute von OER-Katalysatoren auf der Basis von MPEAs. Die Daten unterstreichen die Notwendigkeit der analytischen Bestimmung von Metallionen, die von MPEA-Elektroden freigesetzt werden. Die Freisetzung von Übergangsmetallionen verringert nicht nur die Stromausbeute von Elektrolyseuren, sondern kann zu einer Schädigung von Membranen in elektrochemischen Reaktoren führen.

Einleitung

Multi-Hauptelement-Legierungen (MPEAs, *multi-principal element alloys*) finden derzeit als neuartige Materialien für Strukturwerkstoffe^[1] und als Elektrokatalysatoren, insbesondere als Elektroden für die Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER, *oxygen evolution reaction*) in Wasserelektrolyseuren,^[2] große Beachtung. Ihre Attraktivität ergibt sich unter anderem aus ihren mechanischen Eigenschaften und der Korrosionsbeständigkeit bei hohen anodischen Potenzialen.^[1a,3] Aktuelle Studien zu ihren elektrokatalytischen Eigenschaften versprechen ein großes Potenzial für OER-

Anwendungen, was den MPEA-Materialien eine noch größere Bedeutung verleiht, da sie im Allgemeinen aus verfügbaren, unedlen Übergangsmetallen bestehen.^[4]

Diese vorteilhaften Eigenschaften beruhen auf dem transpassiven elektrochemischen Verhalten von MPEAs. Das transpassive Verhalten von Metallen ist im Allgemeinen komplexer als ihre elektrochemischen Eigenschaften im aktiven und passiven Zustand. Diese Komplexität ergibt sich daraus, dass sich die im externen Stromkreis messbaren Faraday-Ströme aus verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten im transpassiven Zustand ergeben, wobei insbesondere die Auflösungsreaktionen der verschiedenen Legierungsmetalle und die OER zu beachten sind.^[5] Unter der Wirkung des hohen elektrischen Feldes können Ionen (z. B. Metallkationen, O²⁻, andere Anionen) in der Passivschicht migrieren und so an Ladungstransferreaktionen teilnehmen. Die daraus resultierende Leitfähigkeit der Passivschicht wird durch verschiedene Arten von Defekten in der Passivschicht beeinflusst. Die Konkurrenz zwischen Verbrauch und Neubildung der Passivschicht kann zu einem stationären Zustand führen. Außerdem kann der Zusammenbruch der Passivschicht durch verschiedene Mechanismen erfolgen. Außerdem führt die OER zu lokalen Änderungen des pH-Werts und der ionischen Zusammensetzung der Lösung in der Nähe der Elektrodenoberfläche, was wiederum auf die Bildung und den Abbau der Passivschicht zurückwirkt. Eine grundlegende Schwierigkeit bei der Analyse dieser Szenarien ist das Fehlen von Operando-Techniken mit denen sich Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen unter den spezifischen

[*] A. Wetzel, D. Morell, Dr. M. von der Au, Dr.-Ing. O. Ozcan, Dr. J. Witt
Bundesanstalt für Materialforschung und
Prüfung (BAM) Institution
Unter den Eichen 87
12205 Berlin (Germany)
E-mail: julia.witt@bam.de

A. Wetzel, Prof. Dr. G. Wittstock
Institut für Chemie
Carl v. Ossietzky Universität Oldenburg
Ammerländer Heerstraße 114–118
26129 Oldenburg (Germany)

© 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.

Reaktionsbedingungen ermitteln ließen. Zusätzlich erschwerend ist der Umstand, dass viele der oben genannten Prozesse nicht mit der gleichen Geschwindigkeit an allen Stellen der Metalloberfläche ablaufen, sondern an lokale Defekten auf unterschiedlichen Größenskalen wie Versetzungen, Korngrenzen, Einschlüsse und Stellen mit Lochfraß gebunden sind.

Das gleichzeitige Auftreten der OER und der Metallauflösung bei Polarisation im transpassiven Potenzialbereich ist an sich ein bekanntes Phänomen, was nicht nur die Stabilität von Strukturelementen aus MPEA einschränkt,^[6] sondern auch eine Herausforderung für die Identifizierung aktiver und stabiler Elektrokatalysatoren darstellt.^[5b,7] Obwohl beide Prozesse zur experimentell beobachteten Stromdichte beitragen, widmet sich die überwiegende Mehrheit der Studien entweder der OER-Aktivität oder der Stabilität des Elektrokatalysators gegenüber Korrosion.^[2b,c,4,8] Jüngste Forschungsarbeiten deuten aber auf einen unvermeidlichen Zusammenhang zwischen der OER und der Materialauflösung hin.^[5a] Ein gründliches Verständnis des Transpassivverhaltens von metallischen Oberflächen und von nanopartikulären metallischen Elektrokatalysatoren ist von entscheidender Bedeutung, um die Leistung der Materialien zu bewerten und ein mechanistisches Verständnis der stabilitätsbestimmenden Degradationsprozesse zu erlangen.

Typische Korrosionsstudien beinhalten die Analyse von zyklischen Polarisationkurven (I vs. E bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten v), die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS), ergänzt durch Ex situ-Analysen der metallischen Oberfläche vor und nach den Korrosionsuntersuchungen. Es gibt jedoch nur eine sehr begrenzte Anzahl von Methoden für die Echtzeitanalyse von Korrosionsprozessen, insbesondere mit lateraler Auflösung. Bei Polarisationsexperimenten in wässriger Umgebung können hohe anodische Potenziale zu Stromdichten führen, die häufig nicht nur auf den Zusammenbruch der Passivität, sondern auch auf die OER zurückzuführen sind.^[5a,9] Die direkte Kopplung der Atomspektroskopie mit Polarisationsexperimenten hat sich als geeigneter Ansatz zur Untersuchung der selektiven Metallauflösung während der Korrosion herausgestellt.^[10] Bei diesem Ansatz kommen Rastertropfenzellen oder Kapillarzellen vom Durchflusstyp^[11] mit direkter Ankopplung an die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES),^[12] und/oder der ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) zum Einsatz.^[13] Cherevko und Mayrhofer et al.^[5a] wiesen mit Hilfe der ICP-MS nach, dass sogar Edelmetallkatalysatoren (z. B. Au oder Pt) bei niedrigen Überspannungen scheinbar gute OER-Aktivitäten aufweisen, sich aber bei der Polarisierung stark auflösen. Ott et al.^[13c] untersuchten mit Hilfe der Mikrokapillarplasma-Massenspektrometrie den passiven Zustand der Al–Cr–Fe γ -Phase und berichteten über eine bevorzugte überstöchiometrische Auflösung von Al- und Fe-Kationen und eine Anreicherung von Cr in der Passivschicht in einem schwefelsauren Elektrolyten. Die transpassive Auflösung von reinem Cr wurde von Birbillis und Mitarbeitenden in 0.1 M NaCl mit Hilfe der Atomspektroskopie in direkter Kombination mit Polarisationsexperimenten untersucht. Ihre Echtzeit-Auflösungsanalyse zeigte im transpassiven Potenzialbereich die

oxidative Auflösung der Cr_2O_3 -Passivschicht direkt zu Cr(VI).

Die Kopplung der Atomspektroskopie mit Polarisationsexperimenten ermöglicht eine On-line-Überwachung der Metallauflösung während der Korrosion, jedoch ist der gleichzeitige Nachweis und die Quantifizierung anderer stöchiometrisch relevanter Elektronentransferprozesse, wie der H_2 -Entwicklungsreaktion (HER) oder der OER, bisher nicht möglich. Ogle und Mitarbeitende^[15] quantifizierten die H_2 -Entwicklung während der Mg-Korrosion mithilfe der zeitaufgelösten On-line-Volumetrie und der On-line-Atomspektroskopie. Mit Hilfe der On-line-Atomspektroskopie konnten Wen et al.^[16] kürzlich eine genaue Zuordnung des anodischen Strombeitrags der OER an einem kohlenstoffgestützten Ru-Katalysator nachweisen und ihn von anderen Beiträgen unterscheiden, die durch Nebenreaktionen (wie der Auflösung des Katalysators oder dem Abbau des Trägermaterials) entstehen.

Rastersondenmikroskopische Methoden wie die elektrochemische Rasterkraftmikroskopie (EC-AFM, *electrochemical atomic force microscopy*) und die elektrochemische Rastermikroskopie (SECM, *scanning electrochemical microscopy*) sind wertvolle Werkzeuge für die Analyse lokaler Korrosionsphänomene. Die EC-AFM ist eine etablierte Technik für verschiedene Fragestellungen, die von der Beobachtung der Oberflächentopographie über die Abbildung lokaler Korrosionsstellen bis hin zum Nachweis elektrokatalytisch aktiver Stellen für die OER- oder die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) auf Elektrokatalysatoren reichen.^[17] Obwohl die EC-AFM topografische Veränderungen in der elektrochemischen Messzelle mit hoher Auflösung darstellen kann, fehlt ihr die Fähigkeit, spezifische Informationen über die Zusammensetzung zu erfassen. Sie ist zudem meist unempfindlich gegenüber Elektronentransferreaktionen. SECM im Substratgenerierungs/Sondensammel-Modus (SG/TC, *substrate-generation/tip-collection*) kann chemisch selektiv betrieben werden, indem das Sondenpotential E_T so eingestellt wird, dass nur eine bestimmte Spezies oxidiert oder reduziert wird, die an reaktiven Stellen der Probe, wie z. B. an Korngrenzen oder an aktiven lokalen Korrosionsstellen, entsteht.^[18] So setzten Souto et al.^[19] die SECM im SG/TC-Modus ein, um die Entstehung von Fe(II) und O_2 an anodischen Korrosionszonen auf beschichtetem Kohlenstoffstahl mit Hilfe von Linienscans zu überwachen. In dieser Studie verwenden wir die Sonde-Substrat-Voltammetrie (TSV, *tip-substrate voltammetry*) im SG/TC-Modus (TSV-SECM), bei der als Sonde eine Mikroelektrode (ME) der SECM verwendet wird, um an der Oberfläche entstehende Produkte zu detektieren, während ein voltammetrischer Scan an der Probe ausgeführt wird.^[18c,20] Ähnlich wie bei unserem Ansatz nutzten Matysik et al.^[21] den Vorteil der hydrodynamischen TSV-SECM, um die Entwicklung reaktiver Sauerstoffspezies (z. B. OH^\bullet , H_2O_2 oder O_2^-) auf Pt- und Bor-dotierten Diamant-Makroelektroden nachzuweisen. Zudem wurde die Kombination von EC-AFM und SECM bereits eingesetzt, um gleichzeitig lokale topografische und elektrochemische Informationen zu erhalten.^[22]

Anhand von CrCoNi als MPEA-Modellsystem stellen wir in dieser Publikation eine umfassende Methodik vor, um

das Mindestpotential für die OER zu bestimmen und sie von der Metallauflösung zu unterscheiden. Ziel ist es, ein tieferes Verständnis für die Beiträge der korrosiven und der elektrokatalytischen Reaktionen zur transpassiven Stromdichte zu erlangen. Die Untersuchungen werden in einem sauren, chloridhaltigen Elektrolyten durchgeführt. Die Ergebnisse für andere Elektrolyte werden am Ende des Manuskripts kurz behandelt. Unser Ansatz kombiniert TSV-SECM, Elementaranalyse und EC-AFM. Generell ist CrCoNi beständig gegen Flächen- und Lochfraßkorrosion.^[23] Unsere jüngsten Untersuchungen ergaben jedoch, dass die Legierung bei hohen anodischen Potentialen im transpassiven Bereich anfällig für interkristalline Korrosion ist.^[24] Weitere Analysen ergaben nur eine minimale Metallauflösung aufgrund von transpassiver Auflösung, was auf einen Beitrag der OER zur beobachteten anodischen Stromdichte hindeutet.

Ergebnisse und Diskussion

Wir verwenden TSV-SECM (Abbildung 1A), um eine Polarisationskurve der CrCoNi-Probe aufzuzeichnen und gleichzeitig die Entwicklung von O₂ an der Probe durch seine Reduktion an der ME zu detektieren. Die ME ist 5 μm über der CrCoNi-Probe positioniert und wird für den amperometrischen Nachweis von O₂ bei E_T = -0.65 V polarisiert (Abbildung 1A, oben). Alle Elektrodenpotentiale in dieser Arbeit sind gegen Ag/AgCl/3 M NaCl angegeben. Weitere experimentelle Details finden sich im Abschnitt „Experimental Methods“ in Hintergrundinformationen (SI-1, Abbil-

dungen S1–S3). Die chemische Zusammensetzung von CrCoNi ist in Tabelle S1 aufgeführt. Die Cyclovoltammetrie (CV, *cyclic voltammetry*) wird an der Legierungsprobe mit niedrigen Vorschubsgeschwindigkeiten aufgezeichnet, um stationäre Bedingungen zu gewährleisten. In der Korrosionsforschung wird dieses Experiment allgemein als zyklische potentiodynamische Polarisation (CPP, *cyclic potentiodynamic voltammetry*) bezeichnet und in semilogarithmischer Form aufgetragen (Abbildung 1B, unten). Um die Korrelation zu den ME-Strömen zu verdeutlichen, sind auch die voltammetrischen Signale in Abbildung 1A gegen die Zeit aufgetragen, wobei die Potentiale des CV-Scans in über der oberen Abszisse des Diagramms angegeben sind.

Zwei ausgeprägte Peaks (I_{T,1} and II_{T,2}) werden in der ME-Antwort bei den Probenpotentialen E_{S,1} = 1.00 V und E_{S,2} = 1.15 V beobachtet (entsprechend 1206 s bzw. 1410 s in Abbildung 1B, unten). Zum Vergleich wurden auch die entsprechenden reinen Metalle mittels TSV-SECM und ICP-MS-Quantifizierung untersucht (SI-2.1 bis SI-2.3, Abbildungen S4–S6, Tabellen S2 und S3). Die Ergebnisse zeigten, dass reines Cr ein ähnliches Verhalten wie CrCoNi besitzt (Abbildung S4), wobei die beiden Strompeaks an der ME bei reinem Cr um 0.15 V zu höheren Potentialen verschoben sind. Diese Beobachtung lässt es möglich erscheinen, dass zusätzlich zur Reduktion von O₂, die an der Probe entsteht auch aus der MPEA gelöste Cr-Ionen an der ME reduziert werden. Um dieser Möglichkeit nachzugehen, wurde eine verwandte MPEA, CrFeMnCoNi, mittels TSV-SECM untersucht (Abbildung S7). Diese Legierung zeigt eine Metallauflösung bei hohen anodischen Potentialen, was durch die ICP-MS-Quantifizierung bestätigt wurde (Tabel-

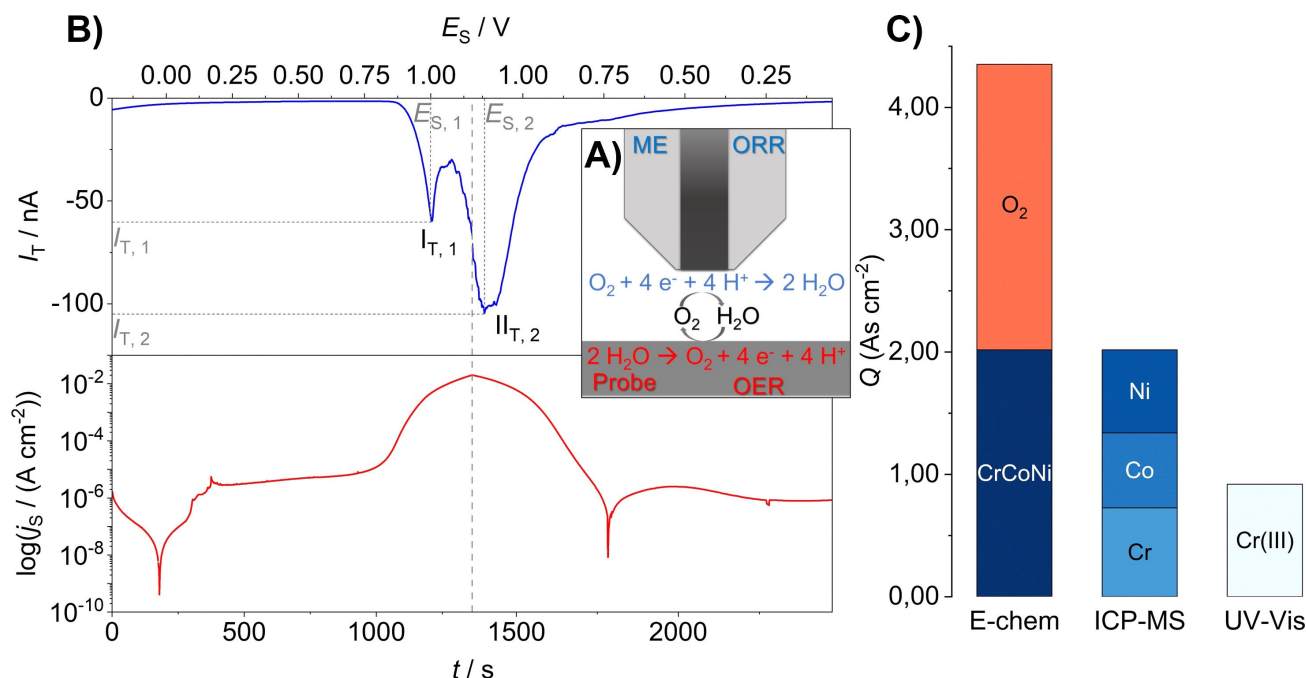


Abbildung 1. (A) Schematische Darstellung der elektrochemischen Zelle für TSV mit der ME als Sonde und CrCoNi-Probe als Substrat; (B) TSV-Scan, aufgezeichnet am CrCoNi-Substrat (unten) bei 1 mV s⁻¹ und der gleichzeitig gemessene ME-Strom (oben) bei 0.65 V gegen Ag/AgCl/3 M NaCl für die Reduktion von Sauerstoff, der an der CrCoNi-Probe in 0.1 M NaCl pH 2 entsteht; (C) umgesetzte Ladungen, normiert auf die geometrische Elektrodenfläche, wie sie in den elektrochemischen, ICP-MS- und UV/Vis-Messungen bestimmt wurden.

le S4). Es konnte jedoch keine ME-Reaktion beobachtet werden, was darauf hinweist, dass bei dem gewählten ME-Potenzial kein Cr nachgewiesen wird (Abbildung S7). Auf der Grundlage dieser Kontrollexperimente kann ausgeschlossen werden, dass die Reduktionsreaktionen von Cr(III), Ni(II) und Co(II) zu den jeweiligen Metallen wesentlich zum gemessenen ME-Strom beitragen. Zusätzliche CPP-Messungen an FeCrNi in einer 0.1 M NaCl-Elektrolytlösung zeigten, dass das elektrochemische Verhalten von FeCrNi mit dem von CrCoNi vergleichbar ist (SI-2.5, Abbildung S8). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die überlegene OER-Aktivität und die geringere Metallauflösung, die bei CrCoNi im Vergleich zum reinen Metall beobachtet wurden, nicht allein auf das Vorhandensein von CoNi zurückgeführt werden können.

Der erste Reduktionspeak $I_{T,1}$ in der TSV-ME-Antwort, der sowohl für CrCoNi ($E_{S,1} = 1.00$ V) als auch für Cr ($E_{S,1} = 1.15$ V) beobachtet wurde, ist eine außergewöhnliche Beobachtung mit ausgezeichneter Reproduzierbarkeit. Bei einem Abstand zwischen Spitze und Substrat von $d = 5$ μm beim TSV-SECM bildet sich eine lokale Dünnschichtzelle aus, in der die Diffusion von Spezies in die Zelle und aus ihr heraus behindert wird. Obwohl die Blasenbildung in der Dünnschichtzelle möglicherweise die ME-Reaktion und die lokale Stromdichteverteilung beeinträchtigen könnte, wurde eine Blasenbildung visuell nicht beobachtet. Außerdem würden Blasen einen sofortigen Abfall des ME-Stroms verursachen, was in unseren Experimenten nicht auftrat. Somit kann ein Einfluss der Blasenbildung oder -ablösung auf den Stofftransport gelöster Stoffe in der Dünnschichtzelle ausgeschlossen werden. Es wäre zu erwarten, dass die zunehmende anodische Polarisierung des Substrats im Vorwärtsscan einen einzelnen Peak des ME-Stroms am oder kurz nach dem Umkehrpunkt des TSV-Scans an der Probe hervorruft. Die Verzögerung entsteht durch die endliche Transferzeit von O_2 von der Probe zur ME, ein Faktor, der gegenüber der Zeitskala des Potenzialschans an der Probe mit 1 mVs^{-1} als vernachlässigbar gilt.^[25]

Während des Rückwärts-Scans des TSV-SECM-Experiments wird die CrCoNi-Oberfläche mit einer Stromdichte von $\sim 0.8 \mu\text{A cm}^{-2}$ effektiv repassiviert. Dieser Wert liegt deutlich unter der primären Passivierungsstromdichte von $\sim 4.0 \mu\text{A cm}^{-2}$ (Abbildung 1B). In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die UV/Vis-spektroskopische Analyse (Abbildung 1C) ergab, dass alle nach den TSV-Scans vorhandenen Chromspezies im Cr(III)-Zustand vorlagen. Dies lässt die Möglichkeit offen, dass transpassiv zunächst Cr(VI) erzeugt wurde, das aber nach der Umkehrung der Scanrichtung im TSV-Experiment wieder reduziert wurde. Betrachtet man die anodischen Tafel-Steigungen in Abbildung S9 von 42 mV dec^{-1} für Cr und 55 mV dec^{-1} für CrCoNi und vergleicht diese mit Ergebnissen, die für Edelmetallkatalysatoren erzielt wurden,^[5a] so ergibt sich eine mögliche Vorhersage für die Umwandlung von Oxiden aus der Passivschicht in Sauerstoff für die OER [Gleichung (S1)] unter gleichzeitiger Freisetzung von Metallionen. Höhere Tafel-Steigungen (ca. $> 120 \text{ mV dec}^{-1}$) können auf eine bevorzugte Oxidation von adsorbiertem Wasser hinweisen [Gleichung (S2)].^[5a,26] Im Gegensatz zur untersuchten MPEA ist Cr(VI) nach der

TSV von reinem Cr noch vorhanden (Tabelle S5), was auf einen mechanistischen Unterschied in der Beteiligung der Oxidschicht an der OER im Transpassivbereich hinweist (nähere Erläuterungen in SI-2.6).

Die Analyse der Metallionenkonzentration in den Elektrolyten nach den elektrochemischen Messungen wurde mittels ICP-MS durchgeführt (Details in SI-1.7). Um eine genaue Umrechnung der ermittelten Metallionenkonzentration in Ladungsbeiträge zu gewährleisten, muss die Anzahl der ausgetauschten Elektronen, n_{Me} (Me = Co, Ni, Cr) berücksichtigt werden. Während die Auflösungsreaktionen von Co und Ni mit $n_{\text{Co}} = n_{\text{Ni}} = 2$ erfolgt,^[27] könnte die Auflösung von Cr mit $n_{\text{Cr}} = 3$ oder $n_{\text{Cr}} = 6$ ablaufen.^[28] Bei den elektrochemischen Messungen an reinen Cr-Substraten färbte sich der Elektrolyt hellgelb. Auch die Elektrolyte der CrCoNi-Probe zeigten nach konstanter Polarisierung bei $E_{S,2} = 1.15$ V eine schwache Gelbfärbung. Bei diesem Potenzial wird der zweite ORR-Peak ($II_{T,2}$) an der ME aufgezeichnet, was auf das Vorhandensein von Cr(VI)-Spezies hindeutet. UV/Vis-Analysen der Cr(VI)-Spezies in den Elektrolyten nach TSV-SECM wurden gemäß SI-1.8 durchgeführt und sind in Tabelle S5 zusammengefasst. Die durchschnittliche Anzahl der ausgetauschten Elektronen n_{Cr} wurde nach Gleichung (S4) berechnet und dann zur Berechnung der umgesetzten Ladungsbeiträge [Gleichung (1)] für die Metallauflösung unter Verwendung der durch ICP-MS gemessenen Metallionenkonzentrationen $c_{\text{Me,ICP}}$ (Me = Co, Ni, Cr) verwendet (Daten in SI-2.8, Tabelle S6).

$$Q_{\text{Me}} = (c_{\text{Cr,ICP}}n_{\text{Cr}} + c_{\text{Co,ICP}}n_{\text{Co}} + c_{\text{Ni,ICP}}n_{\text{Ni}})FV \quad (1)$$

Dabei ist $V = 0.01$ L das Lösungsvolumen und $F = 96485$ As mol^{-1} die Faraday-Konstante. Durch Subtraktion von Q_{Me} von der Gesamtladung $Q_{\text{e-chem}}$ wird die für die OER aufgewendete Ladung Q_{O_2} in Tabelle 1 erhalten.

Unter der Annahme, dass an beiden Peaks im oberen Feld von Abbildung 1A das an der Legierungsoberfläche gebildete O_2 an der ME nachgewiesen wird, wurden chronoamperometrische Messungen mit anschließender ICP-MS-

Tabelle 1: Tabelle 1. Gesamtladungen und Anteile der Metallauflösung und OER unter konstanter Polarisierung von CrCoNi für 30 min in 0.1 M NaCl pH 2. Die dargestellten Daten sind die Mittelwerte und Standardabweichungen von 3 Wiederholungsexperimenten. Die Ladungen sind auf die geometrische Elektrodenoberfläche normiert. Für die OER ($Q_{\text{O}_2}/Q_{\text{e-chem}}$) sind die Stromausbeuten $\varepsilon(\text{O}_2)$ angegeben.

Probe	$Q_{\text{e-chem}}$ [As cm^{-2}]	$Q_{\text{Met(ICP)}}$ [As cm^{-2}]	Q_{O_2} [As cm^{-2}]	$\varepsilon(\text{O}_2) =$ $Q_{\text{O}_2}/Q_{\text{e-chem}}$ [%]
CrCoNi _{TSV}	4.35 ± 0.35	2.02 ± 0.38	2.33 ± 0.38	53.46 ± 4.36
CrCoNi _{I_{T,1}}	8.95 ± 1.54	5.71 ± 0.90	3.23 ± 0.65	36.01 ± 1.35
CrCoNi _{II_{T,2}}	34.97 ± 0.85	25.35 ± 1.16	9.62 ± 1.77	27.46 ± 4.57
Cr _{TSV}	4.35 ± 0.20	2.65 ± 0.26	1.16 ± 0.06	30.62 ± 3.25
Cr _{I_{T,1}}	10.75 ± 0.24	8.78 ± 0.43	1.97 ± 0.20	18.37 ± 2.23
Cr _{II_{T,2}}	25.60 ± 1.24	20.44 ± 0.46	5.16 ± 0.78	20.11 ± 2.09

und UV/Vis-Analyse an der CrCoNi MPEA- und der reinen Cr-Probe bei den jeweiligen Peak-Potentialen für eine Dauer von 30 min durchgeführt, um stationäre Transpassivströme zu bestimmen. Während der anodischen Polarisierung von CrCoNi wurden Stromdichten von $\sim 5 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $E_{S,1} = 1.00 \text{ V}$ und $\sim 20 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $E_{S,2} = 1.15 \text{ V}$ beobachtet (Abbildungen S10A und S10B). Bei der reinen Cr-Probe betrug die Stromdichte $\sim 6 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $E_{S,1} = 1.15 \text{ V}$ und stieg auf $\sim 15 \text{ mA cm}^{-2}$ bei $E_{S,2} = 1.30 \text{ V}$ (Abbildungen S11A und S11B). Die abgeleiteten Ladungsbeiträge für die jeweilige korrosive Metallauflösung und die katalytische OER sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die höchste Stromausbeute $\varepsilon(\text{O}_2) = 53 \%$ wird für CrCoNi nach TSV-SECM beobachtet. Abbildung 1C zeigt die umgesetzten Ladungsbeiträge (normiert auf die geometrische Probenoberfläche) für die Metallauflösung und die OER auf CrCoNi nach dem gesamten TSV-SECM-Experiment. Der $\varepsilon(\text{O}_2)$ -Wert nach der Chronoamperometrie ist beim Potential $E_{S,1}$ des ersten ME-Peaks ($I_{T,1}$) etwas höher als beim Potential $E_{S,2}$ des zweiten ME-Peaks ($I_{T,2}$). Der Hauptunterschied zwischen den chronoamperometrischen Tests und den TSV-SECM-Scans beruht wahrscheinlich auf der anodischen Passivierung während des voltammetrischen Scans. Wenn die OER vorwiegend durch die Oxidation von Passivschichtoxiden erfolgt, hemmt die Bildung einer dickeren Oxidschicht auf der CrCoNi-Oberfläche während der TSV-SECM-Experimente die Metallauflösung und steigert somit die OER-Aktivität.

In Abbildung 2A und B sind die Ergebnisse der chronoamperometrischen Messungen zusammengefasst. Die Ergebnisse für CrCoNi zeigen, dass sich während der Polarisierung bei $E_{S,1} = 1.00 \text{ V}$ eine signifikant höhere Konzentration von Cr(III) bildet als bei $E_{S,2} = 1.15 \text{ V}$. Im Falle der reinen Cr-Probe wurden nur Spuren von Cr(III) nachgewiesen; und das Konzentrationsverhältnis von Cr(III) zu Cr(VI) zeigte keinen signifikanten Unterschied zwischen einer Polarisierung bei $E_{S,1} = 1.15 \text{ V}$ und $E_{S,2} = 1.30 \text{ V}$. In Anbetracht der ähnlichen Graphen für die zeitabhängige Stromdichte der CrCoNi MPEA- und der reinen Cr-Proben während der chronoamperometrischen Scans in Abbildungen S10 und S11, ist der Anteil der Ladungsbeiträge für die Cr-Auflösung während der Polarisierung bei $E_{S,1}$ bei der reinen Cr-Probe dreimal höher als bei CrCoNi (Tabelle S7).

Die Ergebnisse der chronoamperometrischen Messungen bei $E_{S,1}$ für 10 h an CrCoNi und Cr (Abbildung S12) deuten darauf hin, dass sich auf der Cr-Probe nahezu ausschließlich die Metallauflösung abläuft, und die Oberfläche keine Langzeitstabilität aufweist (Tabelle S8). Der Stromausbeute für die OER an CrCoNi übersteigt $\varepsilon(\text{O}_2) = 20 \%$ (Table S8). In Anbetracht der Tatsache, dass die MPEA-Oberfläche 10 h ohne vorherige Passivierung polarisiert wurde, besteht ein Potenzial für eine weitere Verbesserung der Stromausbeute durch entsprechenden Vorbehandlungsschritte.

Um weitere Einblicke in die lokalen Phänomene zu gewinnen, wurden In situ-Korrosionsstudien mit EC-AFM (Abbildung 3.A) durchgeführt, um die Entwicklung der Topografie der CrCoNi-Oberfläche während der CPP (Abbildung 3B) mit intermittierender Bildaufzeichnung (I bis

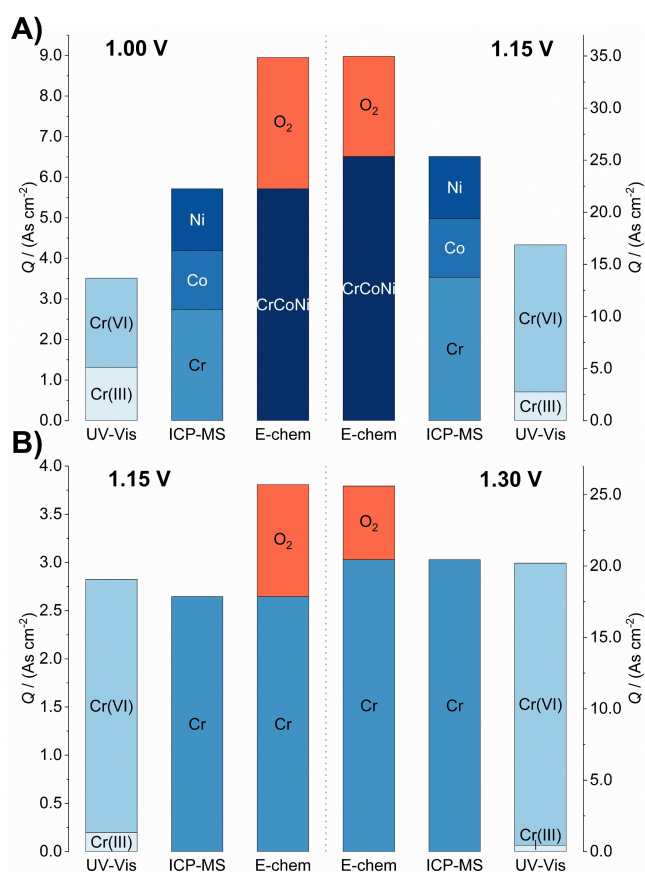


Abbildung 2. Flächenbezogene Ladungsbeiträge aus ICP-MS und UV/Vis-Spektrometrie im Vergleich zu Ladungsbeiträgen für die O₂-Entwicklung aus der chronoamperometrischen Analyse in 0.1 M NaCl pH 2 bei den angegebenen Potenzialen (A) an CrCoNi- und (B) an Cr-Proben. Es wurde die geometrische Fläche genutzt.

IV) bei den angegebenen Potenzialen von 0.00 V, 0.40 V, 0.85 V und 1.15 V zu verfolgen. Die EC-AFM-Bilder in Abbildung 3C zeigen, dass die Morphologie der CrCoNi-Oberfläche zwischen 0.00 V und 0.85 V im Wesentlichen unverändert und stabil blieb (Abbildung 3B, Felder I bis III). Signifikante topographische Veränderungen wurden weder in den Zwillingstrukturen (Abbildung 3C, Panel I, Markierung a), an den Korngrenzen (Abbildung 3C, Panel I, Markierung b) noch in der Nähe von Einschlüssen (Abbildung 3C, Panel I, Markierung c) beobachtet. Korrosionsbedingte Morphologieveränderungen wurden nur bei hohen anodischen Potenzialen (1.15 V) festgestellt, die sich vor allem durch interkristalline Korrosion (Abbildung 3C, Panel IV, Markierung e) und minimaler Lochfraßbildung (Abbildung 3C, Panel IV, Markierung d) zeigten. Die Oberflächenrauigkeit der CrCoNi-Probe nahm nach der Polarisierung bei 1.15 V zu (Abbildung S13), was auf die Bildung eines transienten Transpassivfilms hindeutet.

Zur weiteren Untersuchung der Eigenschaften der Metalloberfläche wurden EIS-Untersuchungen durchgeführt (Details in SI-2.12). Zur Modellierung des Verhaltens der CrCoNi-Elektrode wurden zwei verschiedene elektrische Ersatzschaltbilder (EECs, *electrical equivalent circuits*) ver-

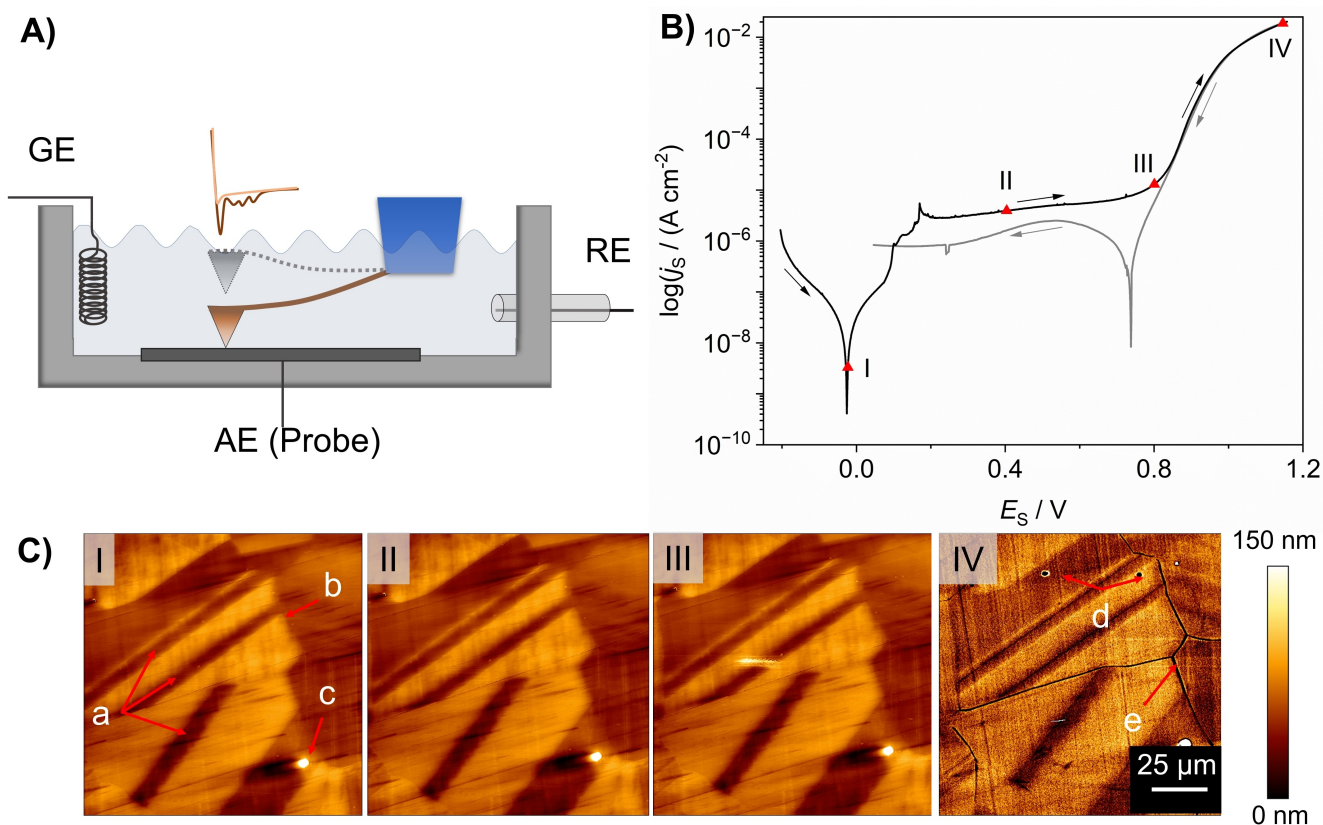


Abbildung 3. (A) Schematischer Aufbau des EC-AFM-Experiments mit der Gegenelektrode (GE), der Referenzelektrode (RE) und der Arbeitselektrode (AE); (B) CV-Scan der CrCoNi-Probe in 0.1 M NaCl pH 2 aus dem TSV-Experiment (wie in Abbildung 1 dargestellt) mit Angabe der Potentiale für die EC-AFM-Bildaufzeichnung (I, II, III und IV); (C) EC-AFM-Topographiebilder bei I) 0.00 V, II) 0.40 V, III) 0.85 V und IV) 1.15 V gegen Ag/AgCl/3 M NaCl.

wendet (Abbildung S14). Die erhaltenen Daten sind in den Abbildungen S15 bis S20 dargestellt. Ausgehend von früheren Studien über nichtrostende Stähle,^[9a,29] scheint die CrCoNi-Legierung eine hohe Korrosionsbeständigkeit aufzuweisen, ohne dass im transpassiven Bereich eine sekundäre Passivierung auftritt.^[30] Bei Polarisationen unterhalb des transpassiven Bereichs (−0.25 V bis 0.40 V) zeigen die EIS-Daten in den Abbildungen S15, S16 und S17 eine perfekt passivierte Metalloberfläche mit einer Impedanz von $|Z| = 0.25 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$ bei 0.1 Hz. Bei transpassiver Polarisation (1.00 V und 1.15 V) zeigen die Abbildungen S18C und S19 C eine induktive Schleife in den Nyquist-Diagrammen, und die Ströme werden hauptsächlich durch den Lösungswiderstand kontrolliert, was durch eine erhöhte Ionenleitfähigkeit des Oxidfilms verursacht sein kann.^[29] Außerdem nimmt die Niederfrequenz-Impedanz bei 0.01 Hz im Vergleich zur Polarisation unter 1.0 V um vier Größenordnungen ab, was auf einen geringen Ladungstransferwiderstand an der CrCoNi-Elektrode hinweist. Zusammen mit den EC-AFM-Ergebnissen sind der niedrige Ladungstransferwiderstand und das stark induktive Verhalten in den EIS-Daten Hinweise auf das Fehlen eines passiven/transpassiven Oxidfilms oder eines Oxidfilms hin, der die OER katalysiert. Eine direkte homogene Auflösung auf den Kornoberflächen kann nicht ausgeschlossen werden.

Der maximale ME-Strom des ersten Peaks ($I_{T,1}$) fällt mit dem Potenzial zusammen, bei dem eine Änderung der Steigung der Stromdichte-Potentialkurve zu beobachten ist. In Anbetracht der EC-AFM-Studien könnte eine plausible Erklärung der Übergang vom dynamischen transpassiven Filmwachstum und der Auflösung zur intergranularen Korrosion sein, bei der gelöste Cr(VI)-Spezies in Spalten an Korngrenzen nicht so schnell in die Lösung diffundieren können wie die Spezies, die von der flachen Oberfläche stammen. Der transpassive Film, der bei Potentialen unter 1.0 V wächst, scheint eine begrenzte Barrierefunktion für die Metallauflösung zu bieten, bis die interkristalline Korrosion bei Potentialen positiver als 1.0 V zur dominierenden Korrosionsform wird.

Das transpassive Verhalten von Metallen hängt nicht nur von der chemischen Zusammensetzung des Metalls, sondern auch vom Korrosionsmedium ab. Als Beispiel haben wir auch das Verhalten in künstlichem Meerwasser und in einem chloridfreien Sulfatelektrolyten getestet (siehe Diskussion in SI-2.12). In künstlichem Meerwasser zeigt die CrCoNi-MPEA eine hohe Stabilität verbunden mit hohen anodischen Strömen im transpassiven Potentialbereich. Außerdem wird ein gutes Repassivierungsverhalten beobachtet (Abbildung S21). In chloridfreiem Sulfatelektrolyt bei pH 2 verschiebt sich der Beginn der OER zu positiveren Potentialen (Abbildung S22), während die Stromausbeute für die

OER etwa $\varepsilon(\text{O}_2) = 40\%$ beträgt (Tabelle S10). Die signifikante Änderung des transpassiven Verhaltens kann auf den Einbau von Sulfat in die Passivschicht zurückgeführt werden, wodurch sich sowohl die Stabilität gegen Metallauflösung als auch die elektrokatalytischen Eigenschaften für die OER ändern.

Neben der Evaluierung der Stabilität von MPEA in korrosiven Medien oder der Bewertung der Aktivität von MPEA-Elektrokatalysatoren kann die Auflösung von MPEA-Elektroden erhebliche Auswirkungen auf Elektrolyseure haben. Die Leitfähigkeit von Protonenaustauschmembranen (PEM) in Elektrolyseuren nimmt deutlich ab, wenn die Konzentration gelöster Fe- und Cr-Ionen die Schwellenwerte von 300 ppm bzw. 200 ppm überschreiten.^[31] Darüber hinaus verringert das Vorhandensein verschiedener Metallionen die Schwellenwerte für jede einzelne Ionenart, was eine potenzielle Herausforderung für unedle Multimetall-Elektrokatalysatoren darstellt.^[2b,c,31] Mo et al.^[32] untersuchten die Migration von Übergangsmetallkationen in Membranelektrodenanordnungen unter Verwendung eines Modell-Metallnetzes aus rostfreiem Stahl AISI 316 als Flüssigkeits-/Gasdiffusionsschicht einer PEM-Elektrolysezelle und stellten fest, dass die Kationenaufnahme in der Reihenfolge $\text{Fe} \gg \text{Ni} \gg \text{Cr}$ erfolgt.^[32b] Für die CrCoNi-Legierung liegen die durchschnittlichen Gesamtkonzentrationen der gelösten Kationen in Abbildung 1B nach der Polarisierung bei $E_{S,1}$ bei 31.42 ppm und nach Polarisierung bei $E_{S,2}$ 131.47 ppm. Die entsprechenden Cr-Konzentrationen lagen bei 8.5 ppm (bei $E_{S,1}$) und 38 ppm ($E_{S,2}$) und damit unter den angegebenen Grenzwerten.

Angesichts des wachsenden Interesses an MPEAs für die OER-Elektrokatalyse sind zahlreiche Katalysatorchemien entwickelt worden.^[33] Um eine umfassende Bewertung ihres Potenzials zu ermöglichen, sollte die Erfassung der Überspannungen und elektrokatalytischen Aktivitäten durch Daten über die Metallauflösung an der Anode ergänzt werden, einem mit der OER konkurrierenden Prozess, der bisher selten in Betracht gezogen wurde.^[33c,34]

Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass in einem sauren NaCl-Elektrolyten während der anodischen Polarisierung bei für die Wasserelektrolyse relevanten Potenzialen, eine signifikante OER parallel zur Metallauflösung auf der CrCoNi MPEA-Oberfläche stattfindet. Die Legierung wurde für diese Studie aufgrund ihrer ausgezeichneten Korrosions- und Lochfraßbeständigkeit sowie der niedrigen OER-Überspannung ausgewählt. Soweit uns bekannt ist diese Studie die erste, die im Kontext der Korrosion zwischen der Metallauflösung zu Cr(III) und Cr(VI) unterscheidet sowie die Bestimmung von Metallauflösung und OER im transpassiven Bereich ermöglicht.

Die Interpretation der Ergebnisse der chemischen Analyse zusammen mit den Informationen aus TSV-SECM deutet darauf hin, dass die CrCoNi-MPEA eine hohe Korrosionsbeständigkeit ohne eine sekundäre Passivierung aufweist. Das Wachstum und die Auflösung des transpassi-

ven Films bieten einen begrenzten Widerstand gegen die Metallauflösung, bis bei höheren Potenzialen die Korngrenzenauflösung zur dominierenden Korrosionsform wird. Laufende Untersuchungen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie bei Umgebungsdruck (NAP-XPS) sollen die Bildungs- und Auflösungsmechanismen des transpassiven Films klären und Informationen über seine Entwicklung bei für die Wasserspaltung relevanten Potentialen liefern. Das Fehlen von Cr(VI) nach dem TSV-SECM deutet auf die Reduktion von transpassiv gebildetem Cr(VI) zu Cr(III) hin, was weitere eingehende Untersuchungen erfordert. Vor allem aber zeigt diese Studie, dass die Stromausbeuten von OER-Elektrokatalysatoren aus Nichtedelmetallen ohne die Analyse der im Elektrolyten gelösten Metallionen nicht korrekt bewertet werden können.

Hintergrundinformationen

Die Autoren haben in den Hintergrundinformationen zusätzliche Referenzen angegeben (Ref. [35–56]).

Danksagung

Die Autoren danken Prof. Guillaume Laplanche und seiner Arbeitsgruppe an der Ruhr-Universität Bochum für die Bereitstellung der Legierungsmaterialien. Die Autoren danken der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, Deutschland, für die Förderung im Rahmen des PhD- und PostDoc-Programms. Die BAM hat die Open-Access-Gebühren für diesen Artikel im Rahmen des DEAL-Konsortiums übernommen. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die für die vorliegende Studie verwendeten und/oder analysierten Datensätze sind auf Anfrage beim entsprechenden Autor erhältlich.

Stichwörter: Multi-Hauptelement-Legierungen · Metallauflösung · Sauerstoffentwicklungsreaktion · Zyklische potentiodynamische Polarisierung · Elektrochemische Rastermikroskopie (SECM)

[1] a) E. P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie, *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *4*, 515–534; b) W. Chen, A. Hilhorst, G. Bokas, S. Gorsse, P. J. Jacques, G. Hautier, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2856.

[2] a) T. Löffler, A. Ludwig, J. Rossmeisl, W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 26894–26903; b) J. Zhang, T. Quast,

- W. H. He, S. Dieckhofer, J. R. C. Junqueira, D. Ohl, P. Wilde, D. Jambrec, Y. T. Chen, W. Schuhmann, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2109108; c) I. A. Cechanaviciute, R. P. Antony, O. A. Krysiak, T. Quast, S. Dieckhofer, S. Saddeler, P. Telaar, Y. T. Chen, M. Muhler, W. Schuhmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e2022184; d) H. J. Qiu, G. Fang, J. J. Gao, Y. R. Wen, J. Lv, H. L. Li, G. Q. Xie, X. J. Liu, S. H. Sun, *ACS Materials Lett.* **2019**, *1*, 526–533.
- [3] L. Z. Medina, L. Molmen, E. M. Paschalidou, O. Donzel-Gargand, P. Leisner, U. Jansson, L. Nyholm, *Adv. Funct. Mater.* **2023**, 2307897.
- [4] F. D. Speck, A. Zagalskaya, V. Alexandrov, S. Cherevko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13343–13349.
- [5] a) S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, A. A. Topalov, N. Kulyk, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2219–2223; b) A. Larsson, A. Grespi, G. Abbondanza, J. Eidhagen, D. Gajdek, K. Simonov, X. Q. Yue, U. Lienert, Z. Hegedus, A. Jeromin, T. F. Keller, M. Scardamaglia, A. Shavorskiy, L. R. Merte, J. S. Pan, E. Lundgren, *Adv. Mater.* **2023**, 2304621.
- [6] S. Choudhary, S. Thomas, D. D. Macdonald, N. Birbilis, *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 051506.
- [7] a) T. Binninger, R. Mohamed, K. Waltar, E. Fabbri, P. Levecque, R. Kotz, T. J. Schmidt, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12167; b) F. M. Li, L. Huang, S. Zaman, W. Guo, H. F. Liu, X. P. Guo, B. Y. Xia, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2200840.
- [8] a) G. L. Song, *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 1953–1987; b) A. Fattah-Alhosseini, A. Saatchi, M. A. Golozar, K. Raeissi, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3645–3650.
- [9] a) M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Makela, T. Saario, G. Sundholm, K. Yliniemi, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1697–1712; b) E. Bettini, C. Leygraf, J. S. Pan, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2013**, *8*, 11791–11804.
- [10] a) S. Choudhary, K. Ogle, O. Gharbi, S. Thomas, N. Birbilis, *Electrochem. Sci. Adv.* **2022**, *2*, e2100196; b) X. J. Li, P. Zhou, H. Feng, Z. H. Jiang, H. B. Li, K. Ogle, *Corros. Sci.* **2022**, *196*.
- [11] a) J. P. Kollender, M. Voith, S. Schneiderbauer, A. I. Mardare, A. W. Hassel, *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *740*, 53–60; b) A. I. Mardare, J. P. Kollender, M. Hafner, A. W. Hassel, *Electrochem. Commun.* **2015**, *59*, 5–8.
- [12] K. Ogle, S. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 1770–1780.
- [13] a) M. M. Lohregel, C. Rosenkranz, I. Kluppel, A. Moehring, H. Bettermann, B. Van den Bossche, J. Deconinck, *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 2863–2870; b) N. Ott, P. Schmutz, C. Ludwig, A. Ulrich, *Corros. Sci.* **2013**, *75*, 201–211; c) N. Ott, A. Beni, A. Ulrich, C. Ludwig, P. Schmutz, *Talanta* **2014**, *120*, 230–238.
- [14] S. Choudhary, S. Zhang, S. Thomas, N. Birbilis, *ECS Adv.* **2022**, *1*, 011501.
- [15] S. Lebouil, A. Duboin, F. Monti, P. Tabeling, P. Volovitch, K. Ogle, *Electrochim. Acta* **2014**, *124*, 176–182.
- [16] J. H. Huang, S. B. Scott, I. Chorkendorff, Z. H. Wen, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12745–12753.
- [17] a) J. Deng, M. R. Nellist, M. B. Stevens, C. Dette, Y. Wang, S. W. Boettcher, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 6922–6926; b) J. T. Mefford, A. R. Akbashev, M. K. Kang, C. L. Bentley, W. E. Gent, H. T. D. Deng, D. H. Alsem, Y. S. Yu, N. J. Salmon, D. A. Shapiro, P. R. Unwin, W. C. Chueh, *Nature* **2021**, *593*, 67–73; c) S. H. Wang, Q. Jiang, S. H. Ju, C. S. Hsu, H. M. Chen, D. Zhang, F. Song, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6650; d) T. K. Liu, C. H. Li, M. Olszta, J. H. Tao, A. Devaraj, *npj Mater. Degrad.* **2023**, *7*, 42.
- [18] a) K. A. Lill, K. Fushimi, M. Seo, A. W. Hassel, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 1339–1345; b) M. Hampel, M. Schenderlein, C. Schary, M. Dimper, O. Ozcan, *Electrochem. Commun.* **2019**, *101*, 52–55; c) H. Bülter, G. Denuault, S. Matefi-Tempfli, M. Matefi-Tempfli, C. Dosche, G. Wittstock, *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 1326–1334.
- [19] R. M. Souto, Y. Gonzalez-Garcia, S. Gonzalez, *Corros. Sci.* **2005**, *47*, 3312–3323.
- [20] X. X. Chen, A. J. R. Botz, J. Masa, W. Schuhmann, *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20*, 1019–1027.
- [21] C. Iffelsberger, T. Raith, P. Vatsyayan, V. Vyskocil, F. M. Matysik, *Electrochim. Acta* **2018**, *281*, 494–501.
- [22] C. Kranz, G. Friedbacher, B. Mizaikoff, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 2491–2500.
- [23] F. G. Coury, G. Zepon, C. Bolfarini, *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *15*, 3461–3480.
- [24] A. Wetzel, M. von der Au, P. M. Dietrich, J. Radnik, O. Ozcan, J. Witt, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *601*, 154171.
- [25] Y. Shen, M. Träuble, G. Wittstock, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 750–759.
- [26] T. Shinagawa, A. T. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13801.
- [27] a) B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corros. Sci.* **1997**, *39*, 969–980; b) E. M. Garcia, J. S. Santos, E. C. Pereira, M. B. J. G. Freitas, *J. Power Sources* **2008**, *185*, 549–553.
- [28] B. Beverskog, I. Puigdomenech, *Corros. Sci.* **1997**, *39*, 43–57.
- [29] I. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, K. Makela, P. Pohjanne, T. Saario, *Corros. Sci.* **2002**, *44*, 2675–2697.
- [30] A. I. Karayan, E. Maya-Visuet, H. Castaneda, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 3191–3202.
- [31] H. L. Wang, J. A. Turner, *J. Power Sources* **2008**, *183*, 576–580.
- [32] a) J. K. Mo, S. M. Steen, F. Y. Zhang, T. J. Toops, M. P. Brady, J. B. Green, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 12506–12511; b) J. K. Mo, S. Steen, Z. Y. Kang, G. Q. Yang, D. A. Taylor, Y. F. Li, T. J. Toops, M. P. Brady, S. T. Retterer, D. A. Cullen, J. B. Green, F. Y. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 27343–27349.
- [33] a) B. N. Khirak, M. Mojaddami, Z. Z. Faradonbeh, A. O. Zekiy, A. Simchi, *Energy Fuels* **2022**, *36*, 4502–4509; b) W. W. Cao, X. Y. Yang, W. J. Dai, B. Wu, Y. D. Zhang, C. J. Zhao, Y. W. Sui, S. F. Huang, *New J. Chem.* **2023**, *47*, 12670–12677; c) A. Kumar, M. Mucalo, L. Bolzoni, Y. M. Li, Y. D. Qu, F. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48*, 25755–25769; d) M. Mucalo, L. Bolzoni, Y. Qu, A. Kumar, Y. Li, F. Yang, *Mater. Today Sustain.* **2023**, *22*, 100360.
- [34] J. Kwon, S. Sun, S. Choi, K. Lee, S. Jo, K. Park, Y. K. Kim, H. B. Park, H. Y. Park, J. H. Jang, H. Han, U. Paik, T. S. Song, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2300091.
- [35] G. Laplanche, A. Kostka, C. Reinhart, J. Hunfeld, G. Eggeler, E. P. George, *Acta Mater.* **2017**, *128*, 292–303.
- [36] I. B. Butler, M. A. A. Schoonen, D. T. Rickard, *Talanta* **1994**, *41*, 211–215.
- [37] G. Laplanche, S. Berglund, C. Reinhart, A. Kostka, F. Fox, E. P. George, *Acta Mater.* **2018**, *161*, 338–351.
- [38] A. Wetzel, M. von der Au, P. M. Dietrich, J. Radnik, O. Ozcan, J. Witt, *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *601*, 154171.
- [39] a) S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, A. A. Topalov, N. Kulyk, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2219–2223; b) T. Binninger, R. Mohamed, K. Waltar, E. Fabbri, P. Levecque, R. Kotz, T. J. Schmidt, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12167.
- [40] a) L. H. Zhang, Q. Fan, K. Li, S. Zhang, X. B. Ma, *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4*, 5417–5432; b) K. X. Zhang, R. Q. Zou, *Small* **2021**, *17*, 2100129.
- [41] L. T. Wang, D. Mercier, S. Zanna, A. Seyeux, M. Laurent-Brocq, L. Perriere, I. Guillot, P. Marcus, *Corros. Sci.* **2020**, *167*, 108507.
- [42] L. G. Li, P. T. Wang, Q. Shao, X. Q. Huang, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2004243.
- [43] F. M. Li, L. Huang, S. Zaman, W. Guo, H. F. Liu, X. P. Guo, B. Y. Xia, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2200840.
- [44] A. Larsson, A. Grespi, G. Abbondanza, J. Eidhagen, D. Gajdek, K. Simonov, X. Q. Yue, U. Lienert, Z. Hegedus, A.

- Jeromin, T. F. Keller, M. Scardamaglia, A. Shavorskiy, L. R. Merte, J. S. Pan, E. Lundgren, *Adv. Mater.* **2023**, 35, 2304621.
- [45] H. Peng, J. Guo, G. Li, Q. Z. Cheng, Y. J. Zhou, Z. H. Liu, C. Y. Tao, *Water Sci. Technol.* **2019**, 79, 366–374.
- [46] A. D. Bokare, W. Choi, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 9332–9338.
- [47] M. C. Fournier-Salaun, P. Salaun, *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, 5, 1084–1093.
- [48] G. Inzelt, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (Eds.: G. Kreysa, K.-i. Ota, R. F. Savinell), Springer New York, New York, NY, **2014**, pp. 207–214.
- [49] F. Y. Chen, Z. Y. Wu, Z. Adler, H. T. Wang, *Joule* **2021**, 5, 1704–1731.
- [50] L. Bousselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, *Electrochim. Acta* **1999**, 44, 4357–4363.
- [51] a) I. Betova, M. Bojinov, T. Laitinen, K. Makela, P. Pohjanne, T. Saario, *Corros. Sci.* **2002**, 44, 2675–2697; b) Y. Fu, C. D. Dai, H. Luo, D. Y. Li, C. W. Du, X. G. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 560, 149854.
- [52] G. L. Song, *Corros. Sci.* **2005**, 47, 1953–1987.
- [53] H. Parangusan, J. Bhadra, N. Al-Thani, *Emergent Mater.* **2021**, 4, 1187–1203.
- [54] Z. J. Zhang, T. C. Yuan, R. D. Li, *J. Alloys Compd.* **2021**, 864, 158105.
- [55] X. Kang, F. N. Yang, Z. Y. Zhang, H. M. Liu, S. Y. Ge, S. Q. Hu, S. H. Li, Y. T. Luo, Q. M. Yu, Z. B. Liu, Q. Wang, W. C. Ren, C. H. Sun, H. M. Cheng, B. L. Liu, *Nat. Commun.* **2023**, 14, 3607.
- [56] L. Grandy, M. Chaniolleau, R. Lacasse, J. Mauzeroll, *J. Electrochem. Soc. Interface* **2023**, 170, 051502.

Manuskript erhalten: 9. November 2023

Akzeptierte Fassung online: 18. Februar 2024

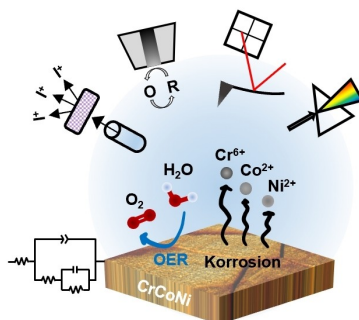
Endgültige Fassung online: ■ ■ ■

Forschungsartikel

Alloy Electrocatalysts

A. Wetzel, D. Morell, M. von der Au,
G. Wittstock, O. Ozcan,
J. Witt* _____ e202317058

Transpassive Metallauflösung vs. Sauerstoffentwicklung: Auswirkungen auf Legierungsstabilität und Elektrokatalyse



Multi-Hauptelement-Legierungen (MPEAs) haben aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit und elektrokatalytischen Eigenschaften großes Interesse geweckt. Die Untersuchung der CrCoNi-Legierung ergab eine erhebliche Metallauflösung während der Sauerstoffentwicklung ohne andere typische Hinweise auf Korrosionsreaktionen. Dieses Erkenntnis beeinflusst das Verständnis der MPEA-Stabilität und unterstreicht die Notwendigkeit einer präzisen Messung der OER-Katalysatoreffizienz durch die Bestimmung der abgegebenen Metallionen.