

Warum ist Gold in alkalischer Lösung so ein guter Katalysator für die Sauerstoffreduktion?**

P. Quaino, N. B. Luque, R. Nazmutdinov, E. Santos und Wolfgang Schmickler*

Ein großes Problem der Brennstoffzellentechnik ist die Sauerstoffreduktion.^[6] Sie ist langsam und benötigt eine erhebliche Überspannung, die den Wirkungsgrad der Energieumwandlung verringert. Dies gilt im Besonderen für den häufigsten Typ von Niedertemperaturzelle, die „proton exchange membrane“(PEM)-Zelle, die für die Anwendung in Autos und tragbarer Elektronik entwickelt wurde. Die PEM-Zelle funktioniert nur in saurer Lösung, in der Platin immer noch der beste Katalysator ist, weshalb zurzeit intensiv nach besseren und billigeren Katalysatoren in diesem Medium gesucht wird. Die experimentelle Forschung auf diesem Gebiet wird von vielen theoretischen Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus und den elektronischen Eigenschaften von Katalysatoren begleitet, die sich aber auch nur auf saure Medien beschränken.^[1]

Die erste Brennstoffzelle, die je praktisch verwendet wurde, war eine alkalische Zelle, die von der NASA bei ihren Weltraummissionen eingesetzt wurde. Die Sauerstoffreaktion verläuft in alkalischen Medien schneller, und relativ billige Materialien wie Gold, Silber oder verschiedene Oxide sind bessere Katalysatoren als Platin. Was fehlt, ist eine gute, OH-leitende Membran, die dieselbe Rolle spielt wie die PEM in saurer Lösung. Zur Entwicklung solcher Membranen gibt es verschiedene vielversprechende Ansätze, die schon bald kommerzielle Anwendung finden könnten.^[2] Auf jeden Fall gibt es gute Gründe, die Sauerstoffreduktion in alkalischer Lösung theoretisch zu untersuchen.

An den meisten Elektrodenmaterialien ist der Transfer des ersten Elektrons auf das Sauerstoffmolekül der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In alkalischer Lösung verläuft er gemäß Gleichung (1). Bei niedrigem pH-Wert



kann das O_2^- -Ion protoniert werden gemäß: $\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2^- + \text{H}^+$, und der erste Schritt ist dann ein kombinierter Elektronen- und Protonentransfer; wir werden darauf zurückkommen.

Manchmal wird die Reaktion (1) als zweistufig beschrieben, mit einem adsorbiertem $\text{O}_2(\text{ad})$ -Molekül als Zwischenzustand (siehe z. B. Lit. [3]). In stark alkalischer Lösung hängt diese Reaktion nicht vom pH-Wert ab, was experimentell bestätigt wurde.^[4,5] Die Lebensdauer des O_2^- -Ions ist so lang, dass es im Rücklauf eines Cyclovoltammogramms oxidiert wird, wenn die Elektrode durch einen Film passiviert ist.^[7] In saurer Lösung hingegen disproportioniert das Ion rasch.

Verschiedentlich wurde vorgeschlagen (siehe z. B. [8]), dass in alkalischer Lösung der Übergang des ersten Elektrons in der äußeren Sphäre stattfindet, wo sowohl die Reaktanten als auch die Produkte zwar nahe an der Elektrode, aber noch solvatisiert sind. Die Geschwindigkeit von Reaktionen in der äußeren Sphäre, die in einer Entfernung von wenigen Ångström von der Elektrode stattfinden, hängt nicht vom Elektrodenmaterial ab;^[9,10] dieser Mechanismus würde erklären, warum in alkalischer Lösung die Geschwindigkeit der Sauerstoffreduktion an verschiedenen Elektrodenmaterialien, wie Gold, Silber und diversen Oxiden, sehr ähnlich ist. Andererseits hängt bei mehreren Metallen, darunter auch Gold, die Reaktion von der Kristallebene ab: Sie ist an $\text{Au}(100)$ schneller als an den anderen Ebenen, was sich kaum mit einem Mechanismus in der äußeren Sphäre vereinbaren lässt.

Ehe wir die Kinetik untersuchen, werfen wir einen Blick auf die Thermodynamik. Bei pH 14 liegt das Standardgleichgewichtspotential der Sauerstoffreduktion bei 0.401 V gegen die Normalwasserstoffelektrode (SHE), dasjenige des Teilschritts O_2/O_2^- bei ca. -0.3 V^[11] – der genaue Wert ist etwas ungewiss. Auf den ersten Blick sieht die Differenz von 0.7 V nicht gerade vielversprechend aus – der Wert ist jedoch für eine 1 M Lösung von O_2^- . Die Folgereaktionen sind aber sehr schnell, sodass die wirkliche Konzentration des O_2^- erheblich kleiner sein muss. Für eine Konzentration von 10^{-6} M beträgt die Differenz nur noch 0.34 V, und ein Elektronentransfer in der äußeren Sphäre, der mit einer Überspannung von dieser Größenordnung einsetzt, ist durchaus möglich, falls die Aktivierungsenergie nicht zu hoch ist; zumindest kann man diesen Mechanismus nicht aus thermodynamischen Gründen ausschließen. Diese Argumente werden von den Experimenten von Yang und McCreery^[12] gestützt. An pas-

[*] Dr. P. Quaino
PRELINE, Universidad Nacional del Litoral
Santa Fé (Argentinien)
Dr. N. B. Luque, Dr. E. Santos, Prof. Dr. W. Schmickler
Institut für Theoretische Chemie, Universität Ulm
89069 Ulm (Deutschland)
E-Mail: wolfgang.schmickler@uni-ulm.de
Dr. E. Santos
Facultad de Matemática, Astronomía y Física, IFEG-CONICET
Universidad Nacional de Córdoba (Argentinien)
Prof. Dr. R. Nazmutdinov
Kazan National Research Technological University
420015 Kazan (Russische Föderation)

[**] Wir danken folgenden Organisationen für finanzielle Unterstützung: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schm 344/34-1,2, SCHM 344/42-1,2, Sa 1770/1-1,2 und FOR 1376), der Europäischen Union (ELCAT), CONICET (PIP 112-201001-00411) und PICT-2008-0737 (ANPCyT). Ferner danken wir CONICET (Argentinien) für fortwährende Unterstützung und dem Baden-Württemberg grid für großzügig gewährte Rechenzeit.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205902> zu finden.

sivierten Elektroden beobachteten diese Autoren die Reaktion O_2/O_2^- als Elektronentransfer in der äußeren Sphäre. Wenn die Elektrode gesäubert wurde, verschwand das Signal für die Oxidation des O_2^- -Ions, und die Reduktion des Sauerstoffs wurde um mehrere Hundert Millivolt zu höheren Potentialen verschoben.

Zur Aufklärung des Mechanismus haben wir den Elektronentransfer zum Sauerstoffmolekül mit unserer eigenen Theorie untersucht. Wir fassen hier die wichtigsten Ideen dieser Theorie zusammen – weitere Einzelheiten finden sich in der zitierten Literatur und in den Hintergrundinformationen. Der Anfangszustand ist ein schwach solvatisiertes Molekül, der Endzustand ein stark solvatisiertes Ion. Gemäß den Konzepten der Theorien von Marcus^[13] und Hush^[14] findet der Elektronentransfer auf folgende Weise statt: Eine Fluktuation des Solvens bringt die Energie des LUMO zum Fermi-Niveau, wo es ein Elektron aufnimmt. Die Konfiguration des Solvens relaxiert und formt die Solvathülle des Ions. Die elektronischen Energien des Moleküls und des Ions kann man mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnen, die Fluktuationen des Solvens und den Ladungsübergang jedoch nicht. Wir haben deshalb eine Theorie entwickelt,^[15] welche die Ideen der Marcus-Hush-Theorie mit dem Anderson-Newns-Modell^[16,17] vereint. Im Wesentlichen verallgemeinert sie die Theorie des Elektronentransfers auf den Fall einer beliebig starken Kopplung zwischen der Elektrode und dem Reaktanten und ermöglicht eine explizite Behandlung der Wechselwirkung zwischen dem Valenzorbital des Reaktanten und den Elektronen im Leitungsband des Metalls. Zusammen mit den Ergebnissen der DFT-Rechnung ermöglicht es uns diese Theorie, Flächen der Gibbs-Energie für den Verlauf der Reaktion zu berechnen.

Als Modellelektrode haben wir die (100)-Oberfläche von Gold gewählt, die in alkalischer Lösung einer der besten Katalysatoren ist.^[8] Zunächst berechneten wir die Energie des O_2 -Moleküls im Vakuum als Funktion des Abstandes von der Oberfläche, wobei an jedem Punkt die Orientierung und die Position parallel zur Oberfläche optimiert wurde. In Übereinstimmung mit anderen Wissenschaftlern (siehe z. B. Lit. [18]) fanden wir, dass das Molekül nur schwach mit Gold wechselwirkt, mit einer Bindungsenergie von -7 meV, die in der man in Abbildung 1, die das Verhalten in dem für den Elektronentransfer relevanten Bereich zeigt, noch nicht einmal erkennen kann. Wenn sich das Molekül der Oberfläche nähert, steigt seine Energie (Abbildung 1, oben); gleichzeitig fällt seine Spinpolarisierung, die beim isolierten Molekül den Wert zwei hat, langsam ab (Abbildung 1, unten). Wir haben auch den Bindungsbruch auf verschiedenen Reaktionswegen untersucht. Der niedrigste Wert für die Aktivierungsenergie, den wir gefunden haben, beträgt 2.2 eV und wurde mit festen Lagen der Goldatome an der Oberfläche erhalten. Offensichtlich kann auf Au(100) der Bindungsbruch nicht der erste Reaktionsschritt sein.

DFT hat bekanntlich Probleme mit dem Sauerstoffmolekül und ergibt zu hohe Bindungsenergien. Zudem gehören DFT-Rechnungen mit Ionen keinesfalls zum Standard und erfordern mehrere Korrekturen. Deswegen ist es schwierig, absolute Werte für die elektronischen Energien des Moleküls und des Ions zu erhalten. Glücklicherweise brauchen wir nur

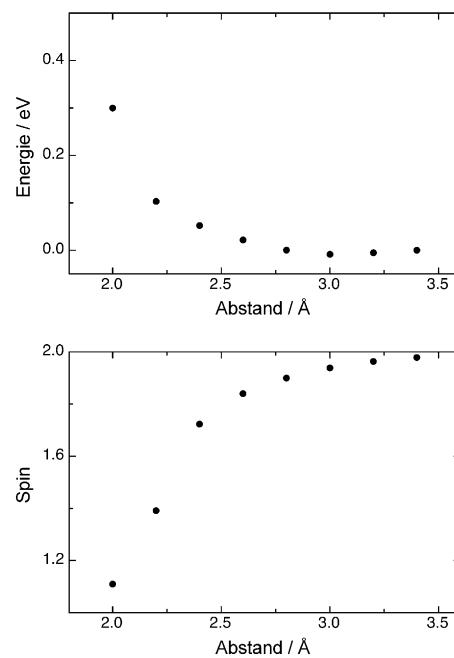


Abbildung 1. Energie (oben) und Spinpolarisierung (unten) eines Sauerstoffmoleküls als Funktion des Abstandes von einer Au(100)-Oberfläche.

die relative Änderung beider Energien mit dem Abstand; die absoluten Werte für die Differenz kann man dann erhalten, indem man den Wert bei großen Abständen an den experimentellen Wert für die Elektronenaktivität des Moleküls (-0.44 eV) anpasst. Die Einzelheiten finden sich in den Hintergrundinformationen.

Die anderen Größen, die wir brauchen, sind die Solvatisierungsenergie des Ions und die Reorganisierungsenergie des Solvens. Die Hydratisierungsenergie von O_2^- beträgt 3.9 eV;^[11] gemäß der Marcus-Theorie ist die Reorganisierungsenergie λ etwa die Hälfte der Solvatisierungsenergie. Der resultierende Wert von 1.85 eV liegt nahe bei dem mittleren Wert, den Hartwig und Koper^[19] aus Moleküldynamiksimulationen für dieses Redoxpaar erhalten haben, und ist etwas größer als der Wert, der von Ignaczak et al.^[20] geschätzt wurde. Somit sind die relevanten Parameter für das Solvens bekannt, und wir können die Fläche für die Gibbs-Energie der Reaktion berechnen, die wir als eine Funktion des Abstandes von der Elektrode und der Solvenskoordinate q auftragen. Die Solvenskoordinate ist aus der Marcus-Hush-Theorie bekannt, in der sie die einzige Reaktionskoordinate ist. Sie kennzeichnet die Konfiguration des Solvens, die sich während der Reaktion fortlaufend ändert: Am Anfang entspricht sie dem Molekül, am Ende dem solvatisierten Ion; der aktivierte Komplex liegt irgendwo dazwischen. Wir haben diese Koordinate so normiert, dass $q = 0$ der Konfiguration für das Solvens im Gleichgewicht mit dem Molekül entspricht, und $q = 1$ der Konfiguration für das Ion. Wie in den Hintergrundinformationen erklärt wird, nimmt die Solvatisierungsenergie ab, wenn sich das Teilchen der Oberfläche nähert, da seine Solvathülle aufbricht.

In Abbildung 2 ist die Oberfläche der Gibbs-Energie dargestellt, wie wir sie nach unserer Theorie erhalten haben.

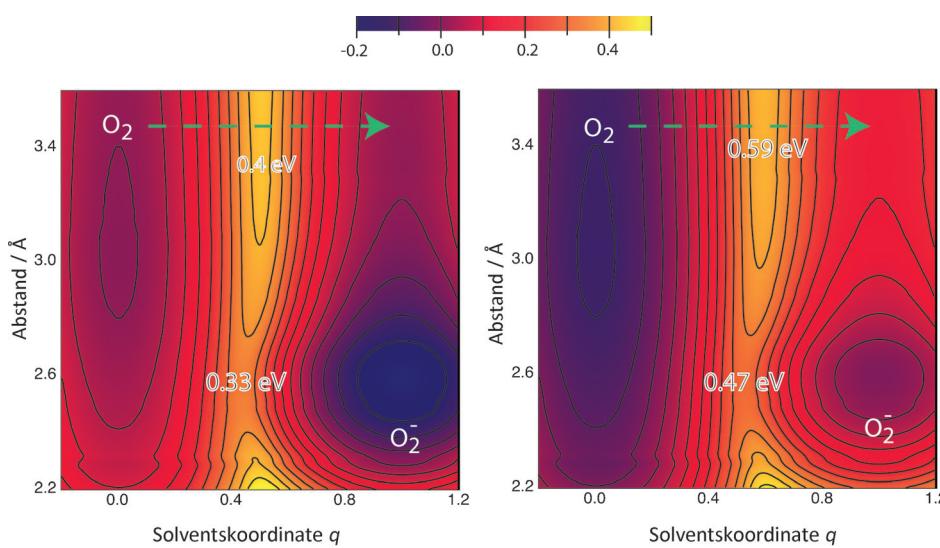


Abbildung 2. Oberfläche der Gibbs-Energie für die Reaktion $O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$. Links: für den Fall, dass die Reaktion in der äußeren Sphäre im Gleichgewicht wäre. Rechts: wenn die Reaktion in der äußeren Sphäre um 300 mV endergonisch ist. Die gestrichelte grüne Linie zeigt den Reaktionsweg in der äußeren Sphäre an.

Die linke Seite zeigt die Fläche für den Fall, in dem die Reaktion in der äußeren Sphäre im Gleichgewicht wäre. Bei großen Abständen gibt es zwei Minima: eines, das um $q=0$ zentriert ist und dem Sauerstoffmolekül entspricht, und eine andere für das Ion bei $q=1$; beide haben dieselbe Gibbs-Energie. Der gestrichelte grüne Pfeil zwischen beiden zeigt den Reaktionsweg in der äußeren Sphäre an. Nach der Marcus-Theorie beträfe die zugehörige Aktivierungsenergie $\lambda/4 = 0.486$ eV; durch die kleine, aber merkliche Wechselwirkung mit der Goldelektrode verringert sich dieser Wert zu 0.4 eV. Der günstigere Reaktionsweg ist jedoch nicht in der äußeren Sphäre, sondern geht zum tiefen Minimum für das Ion, das sich bei kleinen Abständen und $q=1$ befindet, und hat eine Aktivierungsenergie von ca. 0.33 eV. Da die Reaktion bei relativ großen Abständen geschieht, gibt es nur einen kleinen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit für den direkten Weg, der zum Ion auf der Elektrodenoberfläche führt, und den indirekten Weg, bei dem zunächst ein Transfer in der äußeren Sphäre stattfindet und das Ion sich anschließend zur Elektrode bewegt.

Die rechte Seite von Abbildung 2 zeigt die Situation, wenn die Reaktion in der äußeren Sphäre um 0.3 eV endergonisch ist, d.h., wenn das Elektrodenpotential um 300 mV über dem Gleichgewichtspotential für die Reaktion in der äußeren Sphäre liegt. Nach unseren obigen thermodynamischen Überlegungen sollte dies einer Überspannung von einigen hundert Millivolt für die gesamte Sauerstoffreduktion entsprechen. Jetzt ist der Unterschied in der Aktivierungsenergie für die beiden Reaktionspfade etwas größer, und der direkte Weg, mit einer Aktivierungsenergie von etwa 0.47 eV, ist deutlich günstiger, weil die Reaktion in der äußeren Sphäre endergonisch ist. Aus der Änderung der Aktivierungsenergie mit der Reaktionsenergie erhalten wir einen Durchtrittsfaktor von $\alpha=0.46$; experimentell findet man an den meisten Elektrodenoberflächen einen sehr ähnlichen Wert von $\alpha \approx 0.5$. Interessanterweise erhält man aus der

Marcus-Theorie eine Aktivierungsenergie von 0.65 eV für die Reaktion in der äußeren Sphäre, was erheblich über dem Wert liegt, den wir aus unserer Theorie errechnen.

Wegen der Ungewissheit in der Reorganisationsenergie des Solvens, die auf recht groben Schätzungen beruht, sind die berechneten Werte für die Aktivierungsenergie nicht sonderlich genau. Richtig sein sollten aber die Größenordnung und – was noch wichtiger ist – die Differenzen zwischen den verschiedenen Reaktionspfaden. Somit schlussfolgern wir, dass der Transfer des ersten Elektrons nicht in der äußeren Sphäre stattfindet, sondern direkt zu einem Endzustand nahe der Elektrodenoberfläche

führt. Die Unterschiede in der Aktivierungsenergie zwischen diesen beiden Reaktionswegen sind jedoch klein.

Wir haben unsere Rechnungen für eine reine Goldoberfläche durchgeführt. In dem Potentialbereich, in dem die Sauerstoffreduktion stattfindet, sind Metallektroden oft mit einer Schicht von adsorbiertem OH belegt, welche die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffmolekül und der Elektrode abschwächt. In diesem Fall sollte die Reaktion in der äußeren Sphäre stattfinden, und nach unseren Rechnungen ist der Reaktionsweg nur wenig langsamer. Auf Au(100) ist die Bedeckung mit OH in dem Potentialbereich, in dem die Sauerstoffreduktion einsetzt, gering;^[21] dies ist einer der Gründe, warum Au(100) so ein guter Katalysator ist.

Also ist Au(100) ein ausgezeichneter Katalysator, obwohl seine Wechselwirkung mit dem Sauerstoffmolekül schwach ist. Alle Effekte, welche die Reaktion im Sauren bestimmen – Lage des *d*-Bands, starke, langreichweitige elektronische Wechselwirkung, Adsorptionsenergien von Zwischenzuständen – scheinen keine Rolle zu spielen. Was macht denn einen guten Katalysator für die Sauerstoffreduktion im Alkalischen aus? Nach unserem Modell ist es die Geschwindigkeit der Reaktionen *nach* dem Transfer des ersten Elektrons. Die Konzentration des O_2^- -Ions muss sehr klein gehalten werden, um das O_2/O_2^- -Gleichgewichtspotential näher an das Gleichgewichtspotential für die Gesamtreaktion zu verschieben. Diese Folgereaktionen bestimmen auch, ob die Reaktion dem Vier-Elektronen-Mechanismus folgt, der zu OH^- führt, oder ob sie beim Peroxid stehenbleibt. Prieto et al.^[21] haben vorgeschlagen, dass Au(100) ein besonders guter Katalysator ist, weil seine Oberfläche bei kleinen Überspannungen positiv geladen ist, sodass negativ geladene Zwischenzustände wie O_2^- von der Elektrode angezogen werden, wo sie schnell weiterreagieren. Eine gründliche theoretische Analyse der folgenden Reaktionswege steht jedoch noch aus.

Wenn Au(100) im Alkalischen so ein guter Katalysator für die Sauerstoffreduktion ist, warum ist es im Sauren so

schlecht? Dort wird der erste und geschwindigkeitsbestimmende meist in Form von Gleichung (2) angegeben. Diese



Reaktion hat ein Standardgleichgewichtspotential von -0.046 V bei $\text{pH } 0$.^[11] Wie schon diskutiert, können schnelle Folgereaktionen die Konzentration des Produktes absenken und das Potential einige hundert Millivolt nach oben verschieben. Auf jeden Fall ist diese Reaktion bei $\text{pH } 0$ ungefähr um 0.5 V ungünstiger als die Reaktion (1) bei $\text{pH } 14$. Da weder der Sauerstoff noch der Wasserstoff an Gold chemisch adsorbieren, muss die Reaktion (2) auf demselben Weg ablaufen wie die Reaktion (1), also fast nach einem Mechanismus der äußeren Sphäre. In der Tat: DFT-Rechnungen, die wir durchgeführt haben, zeigen deutlich, dass die Bildung des Produktes HO_2 vor seiner Adsorption stattfindet.

Diese theoretischen Argumente stimmen mit neueren experimentellen Befunden von Ohta et al. überein, welche die Sauerstoffentwicklung im Sauren an Gold mit oberflächenverstärkter Infrarotspektroskopie untersucht haben.^[22] Diese Autoren beobachteten IR-Spektren von adsorbiertem HO_2 und O_2 . Die Bande für das Sauerstoffmolekül liegt sehr dicht bei der Frequenz von freiem O_2 ; wie die Autoren hervorheben, zeigt dies, dass das Molekül schwach und ohne Elektronentransfer adsorbiert ist, was gut zu unseren Ergebnissen passt.

Diese Argumente zugunsten alkalischer Lösung beruhen auf der Thermodynamik, die im Prinzip durch kinetische Effekte überwunden werden könnte. Doch erfolgt der einfache Elektronentransfer in alkalischer Lösung schnell, mit einer Aktivierungsgesamtenergie von 0.33 V am Gleichgewichtspotential, sodass die ungünstigen thermodynamischen Verhältnisse im Sauren unmöglich durch eine schnellere Kinetik kompensiert werden können.

Im Unterschied zu den Verhältnissen an Gold wird das Sauerstoffmolekül an Übergangsmetallen wie Platin chemisorbiert, mit Adsorptionsenergien um -0.6 eV (siehe z. B. Lit. [23]). Dies verschiebt das Gleichgewichtspotential der Reaktion (2) zu entsprechend höheren Werten, und die Überspannung für die Sauerstoffreduktion wird entsprechend herabgesetzt. Die Thermodynamik der Reaktion (2) ist schon in mehreren Arbeiten untersucht worden (siehe z. B. die Arbeit von Keith und Jacob,^[24] die weitere Zitate enthält).

Fassen wir unsere Ergebnisse zusammen: Wir haben den ersten und geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoffreduktion in alkalischer Lösung untersucht. Obwohl diese Oberfläche ein ausgezeichneter Katalysator ist, geht sie nur eine schwache elektronische Wechselwirkung mit Sauerstoff ein, und *d*-Band-Effekte, welche die Katalyse im Sauren bestimmen, spielen keine Rolle. Der günstigste Reaktionsweg führt direkt zum adsorbierten O_2^- -Ion, aber die Aktivie-

rungsenergie für den Weg in der äußeren Sphäre, über ein solvatisiertes Ion, ist nicht viel höher. Bei einem guten Katalysator müssen die Folgereaktionen des O_2^- -Ions schnell sein, um seine Konzentration niedrig zu halten. Wir glauben, dass dieser Mechanismus an verschiedenen guten Katalysatoren abläuft, die ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten für die Sauerstoffreduktion zeigen.

Eingegangen am 24. Juli 2012,
veränderte Fassung am 1. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 21. November 2012

Stichwörter: Elektrochemie · Elektronentransfer · Gold · Heterogene Katalyse · Sauerstoffreduktion

- [1] Z. Shi, J. Zhang, Z.-S. Liu, H. Wang, D. P. Wilkinson, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1905.
- [2] Guter Übersichtsartikel: C. G. Arges, V. Rumani, V. N. Pintauro, *The Electrochemical Society, Interfaces* **2010**.
- [3] J. C. Spendelow, A. Wieckowsky, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2654.
- [4] „Recent Advances in the Kinetics of Oxygen Reduction“: R. Adzic in *Electrocatalysis* (Hrsg.: J. Lipkowski, P. N. Ross), Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [5] B. B. Blizanac, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2264.
- [6] E. J. Taylor, N. R. K. Vilambi, A. Gelb, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1939.
- [7] J. Divisek, B. Kastening, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *65*, 603.
- [8] N. Ramaswamy, S. Mukerjee, *Adv. Phys. Chem.* **2012**, DOI: 10.1155/2012/491604.
- [9] T. Iwasita, W. Schmickler, J. W. Schultze, *Ber. Bunsen-Ges.* **1985**, *89*, 138; T. Iwasita, W. Schmickler, J. W. Schultze, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *194*, 355.
- [10] E. Santos, T. Iwasita, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 431.
- [11] *Standard Potentials in Aqueous Solutions*, (Hrsg.: A. Bard, R. Parsons, J. Jordan), Marcel Dekker, New York, **1985**.
- [12] H.-H. Yang, R. L. McCreery, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 3420.
- [13] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- [14] N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 962.
- [15] E. Santos, A. Lundin, K. Pötting, P. Quaino, W. Schmickler, *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 235436.
- [16] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 41.
- [17] D. M. Newns, *Phys. Rev.* **1969**, *178*, 1123.
- [18] P. Vassilev, M. Koper, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2607.
- [19] C. Hartnig, M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 165.
- [20] A. Ignaczak, W. Schmickler, S. Bartenschlager, *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *586*, 297.
- [21] A. Prieto, J. Hernandez, E. Herrero, J. Feliu, *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 599.
- [22] N. Ohta, K. Nomura, I. Yagi, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14390.
- [23] L. Qi, X. Qian, J. Li, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 146101.
- [24] A. Keith, T. Jacob, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9711; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9521.