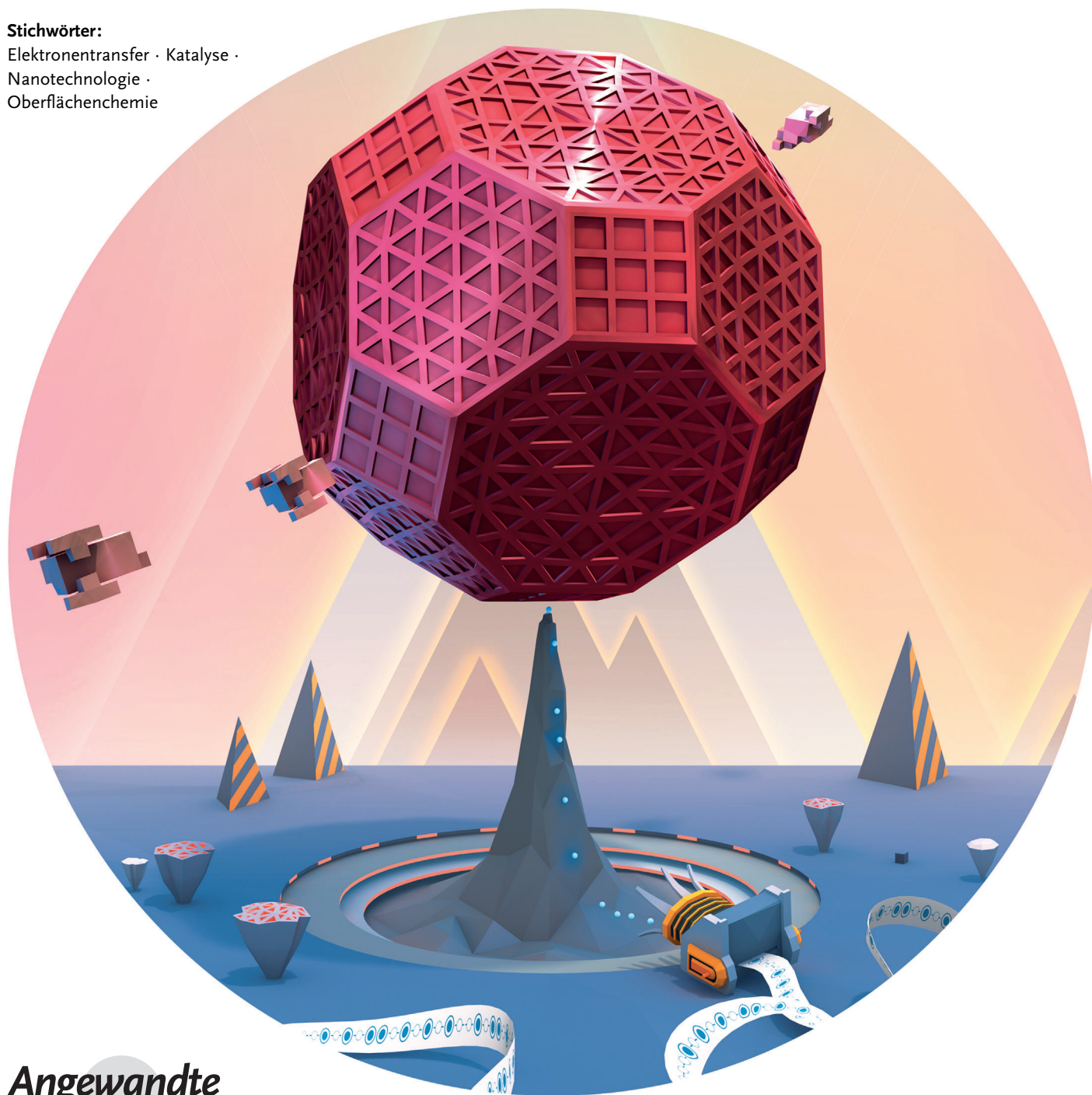


Elektrochemie von Nanopartikeln

Steven E. F. Kleijn, Stanley C. S. Lai, Marc T. M. Koper und Patrick R. Unwin**

Stichwörter:

Elektronentransfer · Katalyse ·
Nanotechnologie ·
Oberflächenchemie



Metall-Nanopartikel (NPs) haben aufgrund ihrer einzigartigen physikalischen und chemischen Eigenschaften ein großes Anwendungspotential. Für die Katalyse und Elektrokatalyse sind NPs vor allem wegen ihres großen Oberfläche-Masse-Verhältnisses und ihrer möglichen zielgerichteten Anpassung für bestimmte Reaktionspfade von Interesse. Die Aktivität von NPs kann insbesondere elektrochemisch, durch die direkte Analyse der Grenzflächenchemie, erforscht werden. In diesem Aufsatz diskutieren wir Aspekte der Elektrochemie von NPs. Wir stellen Modelluntersuchungen vor, bei denen die Form und Größe der NPs außerordentlich genau kontrolliert werden konnten bzw. deren Stofftransportbedingungen wichtige Einblicke in das Verhalten von NP-Ensembles geben. Besondere Schwerpunkte bilden die Messung von Reaktionen an Einzel-NPs und die Beziehung zwischen dem Signal eines Einzel-NP und seiner Struktur. Dafür wurden innovative Experimente entwickelt, die über die Elektrochemie hinaus auch für die breitere Oberflächen- und Kolloidwissenschaft von Interesse sind.

1. Einleitung

Metall-Nanopartikel (NPs) besitzen deutlich andere physikalische und chemische Eigenschaften als Bulkmaterial, die sie für viele Anwendungen interessant machen. Zu den relevanten Charakteristiken der NPs gehört, dass Atomabstände,^[1,2] ihr Schmelzpunkt,^[1,3] ihre chemische Reaktivität^[4–6] sowie die optischen und elektronischen Eigenschaften von ihrer Form und Größe abhängen.^[1,7,8] Die winzige Größe der NPs hat auch die Erforschung von nanoskaligen elektrochemischen Prozessen ermöglicht, und der Einfluss elektrischer Doppelschichten auf Elektronentransferreaktionen an Grenzflächen ist so ein Beispiel.^[9–12] NPs werden in der Katalyse,^[5,13,14] als Sensoren,^[15–17] in der Spektroskopie (z. B. oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie),^[17–19] als optische Filter^[20] und in biomedizinischen Anwendungen eingesetzt.^[21–23]

Die anwendungsspezifischen Eigenschaften von NPs, die aus dem Material und ihrer Größe resultieren, werden jeweils auf eine ganz besondere Funktion abgestimmt. Deshalb sucht man intensiv nach einem definitiven Zusammenhang zwischen der Größe und Form der NPs einerseits und ihren Eigenschaften andererseits. Elektrochemische Techniken sind immer dann besonders interessant, wenn die elektrochemischen Charakteristika des NP direkt mit anderen Eigenschaften in Beziehung gesetzt werden können. Die ultimative Aufgabe der Messung des elektrochemischen Verhaltens von Einzel-NPs hat zu innovativen Experimenten geführt, die über die Elektrochemie hinaus auch für die breitere Oberflächen- und Kolloidwissenschaft interessant sind.

Die Elektrokatalyse ist eine der wichtigsten Anwendungen von NPs, deren Reaktionen den Ladungstransfer an der Grenzfläche zwischen einem festen Katalysator und einem Elektrolyt beinhalten.^[13] Für die Entwicklung von Brennstoffzellen und Batterien, Elektrolyseuren und elektrosynthetischen Methoden sowie für elektrochemische Sensorsys-

teme ist das ein zentrales Thema. Eine kommerziellen Nutzung setzt eine Optimierung des Katalysatormaterials voraus, die einen effizienten Betrieb garantiert und die Selektivität für einen bestimmten Reaktionspfad erhöht.

Die Verkleinerung der Partikelgröße zur Kostenminimierung und für eine bessere Ausnutzung ergeben nicht unbedingt die optimale katalytische Leistung, weil die katalytische Aktivität nicht immer linear mit der Zunahme der NP-Oberfläche ansteigt. Ultrakleine NPs können nichtmetallartig^[24] oder weniger widerstandsfähig gegen eine Vergiftung sein,^[25] und Reaktionspfade können stark von der NP-Größe abhängen.^[26] Modellexperimente an Einkristallen^[5,27] und theoretische Studien^[28] haben nämlich gezeigt, dass die Wechselwirkungsenergien zwischen den Molekülen der Reaktanten und Atomen auf der Metalloberfläche stark von der lokalen Anordnung der letzteren bestimmt wird.

Weiterhin werden die Stofftransportgeschwindigkeiten von Reaktanten, Produkten und Intermediaten wesentlich von der NP-Größe und der Bedeckung der Trägerelektrode mit NPs bestimmt. Eine Erforschung der NP-Elektrochemie und NP-Elektrokatalyse ist deshalb schwierig. Wir werden zeigen, dass der Vergleich der Daten aus verschiedenen Arten von Experimenten ohne geeignete Kontrollen leicht zu Unklarheiten führen kann (Abschnitt 3).

Aus dem Inhalt

| | |
|---|------|
| 1. Einleitung | 3631 |
| 2. Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikel-Elektrokatalysatoren | 3634 |
| 3. Modellansätze für reale Katalysatoren | 3640 |
| 4. Elektrochemie auf Nanopartikeln mit Vorzugsform | 3643 |
| 5. Messungen an Metall-Einzelnanopartikeln | 3645 |
| 6. Schlussfolgerungen und Ausblick | 3653 |

[*] S. E. F. Kleijn, Prof. Dr. M. T. M. Koper
Leiden Institute of Chemistry, Leiden University
PO Box 9502, 2300 RA, Leiden (Niederlande)
E-Mail: m.koper@chem.leidenuniv.nl

Dr. S. C. S. Lai,^[†] Prof. Dr. P. R. Unwin
Department of Chemistry, University of Warwick
Gibbet Hill Road, Coventry CV4 7AL (Großbritannien)
E-Mail: p.r.unwin@warwick.ac.uk

[†] Current address: MESA + Institute for Nanotechnology
University of Twente, Enschede (Niederlande)

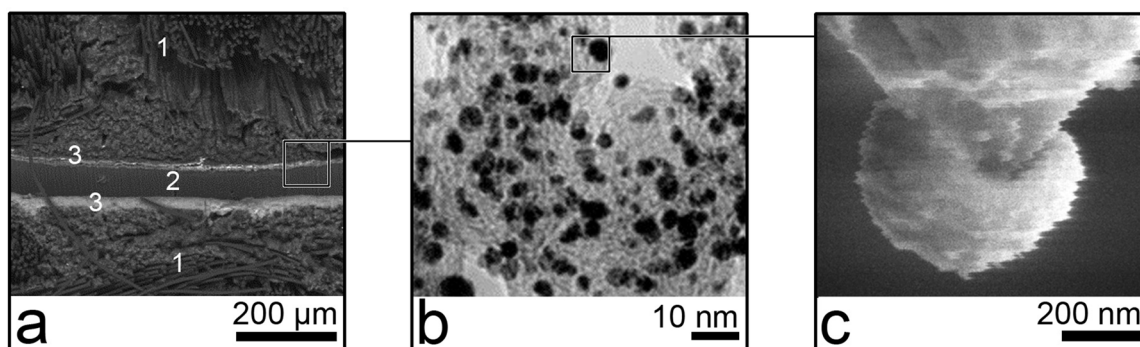


Abbildung 1. Verschiedene Messungen an Elektrokatalysatoren: a) Querschnitt des vollständigen Membran-Elektrode-Aufbaus eines realen Katalysators in Betriebsumgebung.^[36] Gasdiffusionsschichten aus Kohlefasergerewebe (1) umschließen eine Membran (2), auf deren Ober- und Unterseiten sich Anoden- bzw. Kathoden-Katalysatorschichten (3) befinden (hellgrau dargestellt) (2004, Elsevier). b) Ein kommerzieller Pt-auf-C-Katalysator für die Untersuchung von Modellumgebungen (2005, Elsevier).^[37] c) Ein einzelnes Pt-Modell-NP in einer Modellumgebung (2003, American Chemical Society).^[38]

In Brennstoffzellen liegen die Metall-NP-Katalysatoren in Membran-Elektrode-Einheiten (membrane-electrode assemblies; MEAs; Abbildung 1a) auf einem Träger aus einem elektrisch leitfähigen Kohlenstoffsubstrat vor. Diese realen Katalysatoren wurden in Modellumgebungen untersucht, um ihre Leistung zusammensetzungsabhängig zu beurteilen (Abbildung 1b).^[29] Allerdings sind Brennstoffzelleneinheiten komplizierte Systeme, die u.a. durch die Wanderung des Brennstoffs durch die Membran (fuel crossover), nichtelektrochemische Beiträge zur Zellspannung sowie einen unbekannten und veränderlichen Katalysatornutzungsgrad gekennzeichnet sind.^[30] Weil man auf der Basis solcher Messungen die Leistung der Einzel-NPs nur unzureichend erklären kann, werden sie oft durch Untersuchungen an Mo-

delkatalysatoren ergänzt. Typische Modellkatalysatoren bestehen entweder aus genau definierten makroskopischen Metallelektroden oder aus gut charakterisierten Dispersionen mit Metall-NPs und katalytisch inerten Elektroden.

Durch einige neue Entwicklungen hat sich der Forschungsschwerpunkt aber auf die Untersuchung von Einzel-NPs verlagert (Abbildung 1c). Wir werden aufzeigen, dass Aktivitätsmessungen an Einzel-NPs letztendlich den fehlenden Zusammenhang zwischen makroskopischen Elektroden und NP-Anordnungen liefern könnten.

Aktuelle Übersichtsartikel über NPs und nanoskalige Elektroden (NSEs) in der Elektrochemie beschäftigen sich mit der Elektroanalyse,^[15] NSEs und Nanoporen^[31–33] bzw. mit der NP-Synthese.^[34,35]



Steven E. F. Kleijn erhielt seinen Bachelorabschluss von der Leiden University und der Delft University of Technology (Niederlande) sowie 2009 seinen Masterabschluss im Fach Chemie von der Leiden University und der Osaka University (Japan). Seine Promotionsstudien über die Elektrokatalyse von Einzel-Nanopartikeln führte er in Leiden sowie an der University of Warwick durch.



Marc T. M. Koper studierte Chemie an der Utrecht University und promovierte dort 1994 bei Prof. J. H. Sluyters. Nach Postdoktoraten an der Universität Ulm (Marie-Curie-Stipendiat) und der Eindhoven University of Technology (Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences) wurde er 2005 Professor am Lehrstuhl für Fundamental Surface Science an der Leiden University. Seine Forschungen gelten der Untersuchung von elektrochemischen und elektrokatalytischen Prozessen mittels experimenteller und theoretischer Verfahren.



Stanley C. S. Lai erhielt 2006 seinen Masterabschluss im Fach Chemie von der Leiden University und promovierte 2010 ebenfalls in Leiden über die elektrokatalytische Oxidation von Ethanol bei Prof. Marc Koper. Nach einem Postdoktorat an der University of Warwick (Marie-Curie-Stipendiat) nahm er im September 2013 eine Tätigkeit an der Twente University auf. Seine Forschungen gelten elektrokatalytischen Materialien und der Untersuchungen von Reaktionen mit elektrochemischen, spektroskopischen und hochauflösenden bildgebenden Verfahren.



Patrick R. Unwin ist seit 1992 an der University of Warwick tätig, seit 1998 als Professor für Chemie. Er erhielt seinen Bachelorabschluss 1985 von der University of Liverpool (Leverhulme Prize und Leblanc Medal) und promovierte 1989 an der University of Oxford, wo er Dee-Graduate-Scholar am St.-Hugh's-College sowie wissenschaftlicher Mitarbeiter am Balliol-College war. 1990–1991 war er NATO-Fellow an der University of Texas in Austin. Seine Forschungen gelten der Untersuchung von Grenzflächenprozessen, speziell mit hochauflösenden bildgebenden Verfahren.

In diesem Aufsatz konzentrieren wir uns vorwiegend auf die Elektrokatalyse des Einzel-NP und bewerten neue methodische Ansätze. Dazu gehören Fortschritte bei der NP-Synthese, die ein rationales Design von NPs mit bestimmten Kristallformen erlauben, sowie neue elektrochemische Rastermethoden für die Untersuchung von Einzel-NPs und neue Detektionsmethoden für Einzel-NPs. Solche und andere Untersuchungen werden von uns bewertet, und das allgemeine Vorgehen für reproduzierbare und sinnvolle Experimente wird diskutiert, um schließlich eine Standardpraxis für die Elektrokatalyse mit hochdefinierten Nanopartikeln und die Elektrochemie von Einzel-NPs zu definieren.

Es folgt der Aufbau dieses Aufsatzes. Zuerst werden wir kurz auf einige wichtige, häufig untersuchte Elektrokatalysereaktionen eingehen und in diesem Zusammenhang den aktuellen Stand sowie ungelöste Probleme beschreiben. Anschließend diskutieren wir gebräuchliche Herstellungsmethoden für NPs und Protokolle für die reproduzierbare Messung der Elektrokatalyse. Danach werden Ergebnisse elektrokatalytischer Messungen an solchen NP-Ensembles bewertet, bei denen eine sehr gute Kontrolle über die Partikelform oder die Stofftransportbedingungen bestand. Diese Modelluntersuchungen definieren in vielerlei Hinsicht den gegenwärtigen Stand der Forschung auf diesem Gebiet. Schließlich werden innovative neue Techniken ausführlich vorgestellt, die auf Einzel-NPs abzielen und es im besten Fall ermöglichen, seine Struktur und Aktivität miteinander in Beziehung zu setzen. Zum Schluss folgt eine Zusammenfassung der Hauptthemen und ein Ausblick auf künftige Entwicklungen.

1.1. Wichtige Reaktionen

Wir werden uns häufig auf Brennstoffzellenreaktionen beziehen, die zu den am besten untersuchten elektrokatalytischen Reaktionen gehören. Es ist deshalb sinnvoll, hier den Hintergrund einiger ausgewählter Reaktionen und die Hauptprobleme bei der Elektrokatalyse und hinsichtlich der Beziehung zwischen der Aktivität und den Eigenschaften von NPs zu erörtern.

Sauerstoffreduktion (ORR)

Die Elektroreduktion von Sauerstoff ist entscheidend für die Effizienz von (Wasserstoff-)Brennstoffzellen^[39] und Metall-Luft-Batterien.^[40,41] Das thermodynamische Gleichgewichtspotential für die ORR ist 1.23 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE), aber selbst auf den aktivsten Katalysatormaterialien (Metalle der Pt-Gruppe) wird ein signifikanter Stromfluss nur bei Potentialen unter 0.9 V gemessen.^[42] Neue theoretische Untersuchungen geben Informationen über die Ursachen der langsamen ORR-Kinetik.^[28,43] Der Schlüssel liegt in der Bindungsenergie mehrerer sauerstoffhaltiger Intermediate mit der Elektrodenoberfläche, und Platinoberflächen scheinen Wechselwirkungsenergien nahe am theoretischen Optimum zu ergeben.

Die vollständige Sauerstoffreduktion zu Wasser involviert den Transfer von vier Elektronen gemäß der in Abbildung 2

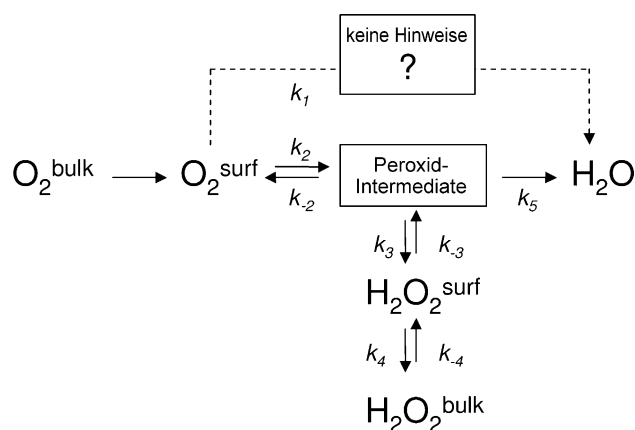


Abbildung 2. Ein für die Sauerstoffreduktion (ORR) vorgeschlagener Mechanismus.

dargestellten Schritte. Nach vorherrschender Auffassung beinhaltet der Hauptmechanismus ein adsorbiertes Wasserstoffperoxid-Intermediat, das umgewandelt und als H_2O_2 desorbiert wird, bevor die weitere Reduktion abläuft. Die Wasserstoffperoxidbildung ist unerwünscht, weil sie den effektiven Kathodenstrom vermindert, die Umgebung des Katalysators verunreinigt und die Polymermembran der Brennstoffzelle korrodiert. Da der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungsbruch auf Pt-Oberflächen nur relativ wenig von der Bildung eines irreversiblen Oxids beeinflusst wird, ist Pt das beste monometallische Elektrodenmaterial für die ORR. Demgegenüber geht die ORR auf sehr edlen Metallen wie Au nicht wesentlich über die Reduktion zu Wasserstoffperoxid hinaus. Mit Übergangsmetallen besteht eine Neigung zur Bildung von stabilen Oxiden, als deren Folge der dissoziierte Sauerstoff immobilisiert vorliegt.^[43]

Die Strukturempfindlichkeit der ORR auf Pt ist an Einkristallelektroden untersucht worden. In Schwefelsäure- und Phosphorsäurelösungen widerspiegelt sie die relative Adsorptionsstärke der Elektrolytanionen. Diese werden am stärksten auf der (111)-Oberfläche adsorbiert, welche gleichzeitig die geringste ORR-Aktivität zeigt.^[44] In Perchlorsäurelösungen tritt keine Adsorption von Anionen auf, und die ORR-Aktivität ist hier wesentlich stärker.^[44] Die eingehende Untersuchung von Einkristallen mit verschiedenen langen Terrassen zeigte, dass die ORR-Aktivität mit zunehmender Stufendichte anstieg (d.h. bei geringerer Terrassenbreite). Unendliche (111)-Terrassen zeigten die geringste Aktivität,^[45] und absolute Aktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Strukturen waren viel kleiner als in Schwefelsäure. Solche Studien geben zwar eine wertvolle Basisinformation, doch sind ihre Ergebnisse nicht unmittelbar auf die Vorhersage von Form- und Größeneffekten der NPs in der ORR übertragbar.

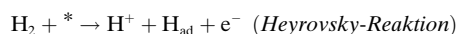
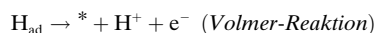
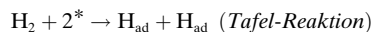
Im Bezug auf NP-Untersuchungen ging man davon aus, dass die ORR-Aktivität mit abnehmender NP-Größe abnimmt.^[5,30] Dies wurde damit begründet, dass die ausgedehnten Terrassen auf den NPs, deren Anteil bei größeren NPs höher ist, den Hauptbeitrag zur ORR leisten.^[46] Das widerspricht allerdings dem oben erwähnten experimentellen Befund für Einkristalle^[45] und zeigt, wie schwierig es ist, Information aus NP-Untersuchungen und makroskalige Mes-

sungen für die ORR miteinander in Einklang zu bringen. Nach Watanabe et al. können scheinbare NP-Größeneffekte auf die ORR-Aktivität vom Experimentaufbau sowie vor allem von einem bei zunehmender Partikelbeladung geringeren Stofftransport zu den Einzel-NPs im Ensemble beeinflusst sein.^[47] Für hohe NP-Beladungen auf einem Träger legen neue Studien nahe, dass das am NP entstandene Wasserstoffperoxid auf benachbarten NPs readsorbiert werden könnte, wodurch sich die Gesamtausbeute der ORR erhöht.^[48]

Der Einfluss von NP-Größeneffekten und Diffusionseffekten auf die ORR ist ein wichtiges Thema, und wir werden hier die neusten Untersuchungen an Einzel-NPs (Abschnitt 5) sowie an NP-Ensembles unter Bedingungen mit genau kontrolliertem Stofftransport erörtern (Abschnitt 3).

Wasserstoffbildungsreaktion/Wasserstoffoxidation

Die Wasserstoffoxidation (HOR) ist die brennstoffverbrauchende Reaktion in Brennstoffzellen, und die Wasserstoffbildungsreaktion (HER) ist in Elektrolyseuren die kathodische Reaktion für die Wasserstoffherstellung. Diese Reaktionen zeichnen sich durch eine extrem schnelle Kinetik auf Platinelektroden^[49] und fast vollkommene Reversibilität aus (insbesondere gegenüber der fast vollständig fehlenden Reversibilität der Sauerstoffreduktion und Sauerstoffbildungsreaktion). Der beste Katalysator für beide Reaktionen ist das seit Jahrhunderten bekannte Pt. Das Ziel der Materialforschung für eine verbesserte HER/HOR besteht in der Verringerung oder Eliminierung des Pt-Gehalts oder in einer Modifizierung von Pt, die es widerstandsfähiger gegenüber Kohlenmonoxid macht.^[50–52] Kohlenmonoxid ist eine häufige Feedstock-Verunreinigung von H₂ aus der Dampfreformierung kohlenstoffhaltiger Energieträger. Die folgenden Schritte beschreiben die HOR:^[30]



wobei * für eine Leerstelle auf der Katalysatoroberfläche steht. Eine definitive Bestimmung des Mechanismus sowie der Abhängigkeit von der NP-Größe fehlt aufgrund der schnellen Kinetik der HOR.

Bei den für Elektrolyseuren relevanten hohen Protonenkonzentrationen saurer Elektrolyte ist die HER-Reaktion nicht vom Stofftransport begrenzt. Im Makrobereich ist die Pt(110)-Oberfläche am aktivsten,^[44] und die HER-Aktivität steigt mit abnehmender Partikelgröße,^[53,54] was im Abschnitt 5.1 noch genauer untersucht wird. Die HER auf Pt folgt bekanntermaßen einem Volmer-Tafel-Mechanismus.^[30]

Oxidation von Hydrazin

Hydrazin (N₂H₄) ist ein Brennstoff, der in einer Vier-Elektronenreaktion zu molekularem Stickstoff und Wasser oxidiert. Die Reaktion erfolgt sehr schnell in mehreren De-

protonierungsschritten, wobei die N-N-Bindung intakt bleibt.^[55,56] Das Überpotential auf Au gegen Pt ist fast 500 mV,^[56] aber bei beiden Metallen tritt nach dem Erreichen des Onsetpotentials bei weiterem Potentialanstieg rasch eine Situation ein, in der der Stofftransport begrenzt ist. Die Materialien von Kohlenstoffelektroden sind für die Hydrazinoxidation im Wesentlichen vollkommen inaktiv. Aufgrund der starken Abhängigkeit des Onsetpotentials von der Art des Elektrodenmaterials sowie der schnellen Reaktionskinetik eignet sich die Hydrazinoxidation für die Unterscheidung zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien, und sie ist eine gute Redoxsonde für die in Abschnitt 5.2 diskutierten NP-Kollisionsexperimente.

2. Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikel-Elektrokatalysatoren

Die Herstellung und Charakterisierung von Nanopartikel-Elektroden ist ein wichtiger Aspekt für die Untersuchung und den Einsatz von NPs als Elektrokatalysatoren. Für solche Elektroden werden NPs auf einem (typischerweise nicht-elektrokatalytischen) Trägermaterial dispergiert, wobei der Träger mehrere Aufgaben hat. Die Trägerelektrode dient vor allem als leitende Brücke für den Kontakt zwischen den NPs und einem externen elektronischen Schaltkreis. Der Träger garantiert die geeignete Verteilung der NPs, begrenzt ihre Agglomeration und sorgt für das gewünschte hohe Oberfläche-Volumen-Verhältnis. Außerdem kann die Wechselwirkung zwischen Trägermaterial und NPs modifiziert werden, um die elektrokatalytische Aktivität der NPs zu verändern.^[57] So zeigten Hayden et al., dass Au-NPs auf einem Titandioxid-Träger eine höhere Aktivität für die elektrochemische Oxidation von CO hatten als Au-NPs auf einem Kohlenstoffträger.^[57] Andererseits sind Pt-NPs auf Titandioxid für die CO-Oxidation^[58] und Sauerstoffreduktion^[59] weniger aktiv als Pt-NPs auf einem Kohlenstoffträger. Diese Art von Trägereffekt ist zwar aus der heterogenen Gasphasenkatalyse gut bekannt,^[60–63] doch wird das Zusammenspiel zwischen Trägermaterial und NP-Aktivität bei der Elektrokatalyse noch wesentlich weniger gut verstanden.

Die meisten Träger bestehen aus einer Kohlenstoffart,^[64–68] weil in Brennstoffzellen typischerweise Elektroden auf Kohlebasis zum Einsatz kommen. Außerdem ist Kohlenstoff billig und relativ inert gegenüber vielen elektrokatalytischen Prozessen (Bindungsbruch und Bindungsbildung). In der Grundlagenforschung verwendet man oft Gold, weil es leicht gereinigt und charakterisiert werden kann und eine stabile Oberfläche bietet.^[69,70] Titandioxid dient ebenfalls als Modell bei der Untersuchung von Trägereffekten.^[57,59] Dotierte Zinnoxide sind typische Trägermaterialien für Anwendungen, bei denen man optisch transparente Elektroden benötigt.^[71–73]

Die Verfahren für die Herstellung und Immobilisierung von NPs auf elektrisch leitfähigen Trägern können grob in drei Kategorien unterteilt werden (Abbildung 3): a) gleichzeitige NP-Bildung und Immobilisierung (in einem Schritt); b) Immobilisierung von Metallionen und deren anschließende Reduktion zu Metall-NPs; c) Synthese von Metall-NPs

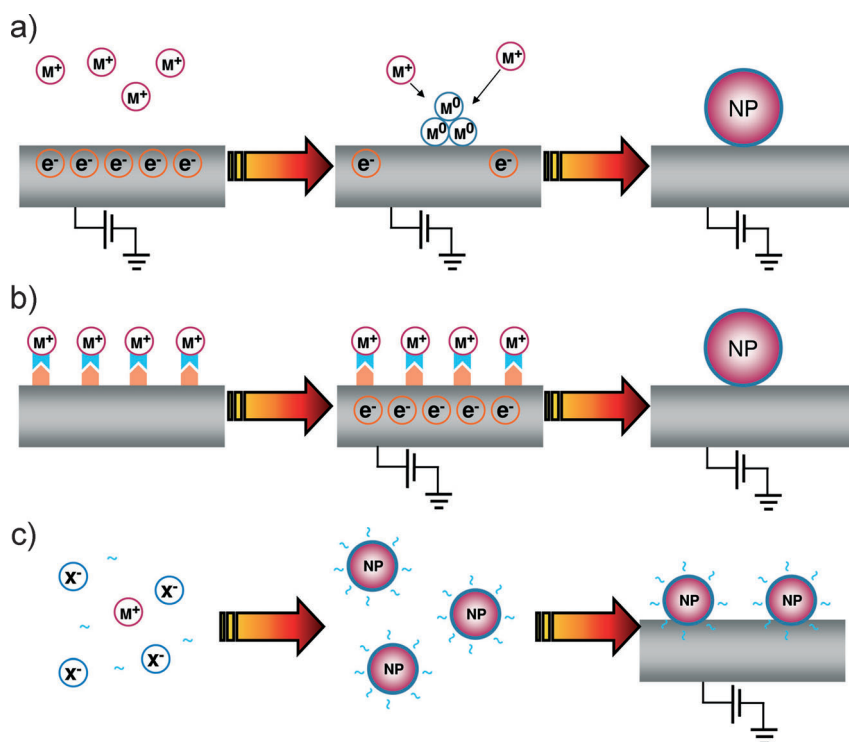


Abbildung 3. Drei grundlegende Herstellungsverfahren für eine Nanopartikel-Elektrode: a) NP-Bildung sowie Immobilisierung erfolgen gleichzeitig; b) Immobilisierung von Metallionen mit anschließender Reduktion; c) Synthese von Metall-NPs und deren anschließende Immobilisierung.

und deren anschließende Immobilisierung auf der Oberfläche der Trägerelektrode.

2.1. Bildung und Immobilisierung von Nanopartikeln in einem Schritt

Hier erfolgen die Bildung und Immobilisierung der NPs auf einer Trägerelektrode gleichzeitig. Beispiele dafür sind die Elektroabscheidung von NPs aus einer Lösung mit Metallionen, entweder auf die bloße Trägerelektrode^[74–82] oder auf eine mit einem Polymerfilm modifizierte Trägerelektrode,^[78,83–86] die stromlose Abscheidung^[77,87,88] und das Verdampfen im Vakuum.^[89–93] Die Elektroabscheidung ist eindeutig die gängigste dieser Methoden, da sie den elektrischen Kontakt zwischen dem NP und dem Substrat sicherstellt und man über steuerbare Parameter wie Abscheidungspotential oder Abscheidungsstrom, Zeit, Temperatur und Elektrolyt-zusammensetzung^[74,75,94] die Größen-, Form- sowie räumliche Verteilung der elektroabgeschiedenen NPs beeinflussen kann. Die Kombination von Elektroabscheidungsexperimenten mit anderen Charakterisierungstechniken wie Ex-situ-TEM^[95–97] und In-situ-TEM^[98,99] sowie Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)^[100] hat wertvolle Einblicke in das Frühstadium der NP-Bildung geliefert, die für die Verbesserung der Protokolle der Elektroabscheidung von Nutzen sein könnten.

Der größte Nachteil der Elektroabscheidung ist zur Zeit, dass sie typischerweise NP-Deposits mit breiter Größenver-

teilung erzeugt.^[74] Dafür gibt es drei Gründe. Erstens ist die Bildung neuer NP-Keime (kleine Atomcluster) über die gesamte Dauer des Elektroabscheidungsprozesses möglich (fortwährende Keimbildung).^[74,76] Das hat eine breite Verteilung der Wachstumsdauer der Einzel-NPs und damit der NP-Größen zur Folge. Zweitens können die Verarmungszonen benachbarter NPs während des Wachstums überlappen, und die betroffenen NPs wachsen deshalb langsamer als solche, deren Diffusionsbereiche voneinander isoliert sind.^[101] Die Größe des Einzel-NP ist deshalb mit der lokalen Dichtezahl der NPs korreliert. Die Einzel-NPs eines Zufallsensembles unterscheiden sich hinsichtlich der Anzahl ihrer Nachbar-NPs voneinander, sodass die Größenverteilung während des NP-Wachstums breiter wird.^[101] Drittens kann (oberflächenvermittelte) Ostwald-Reifung auftreten, bei der große NPs auf Kosten kleinerer NPs wachsen, weil die freie Energie für die Stabilisierung eines NP größenabhängig ist.^[102,103]

Um Größendispersion durch fortgesetzte Keimbildung zu vermeiden, wurde versucht, letztere zeitlich vom Kristallwachstum abzutrennen. In Lösung

wurden mit einem kurzen (< 10 ms) Potentialpuls bei hohem Überpotential gegen das Reduktionspotential der Metallionen Keime erzeugt. Es folgte ein (bis zu einige Minuten) langer Wachstumspuls bei niedrigem Überpotential. Da jetzt keine neuen Keime mehr entstanden, wuchsen lediglich bereits zuvor vorhandenen Keime.^[71,74,75,77,104–109] Langsames NP-Wachstum bei niedrigem Überpotential reduziert die Konzentrationspolarisation in Substratnähe, sodass die örtliche NP-Bedeckung nur wenig Einfluss auf das Wachstum der Einzel-NPs hat. Mit dieser Doppel-Potentialpuls-Methode gelang die Elektroabscheidung recht monodisperser NP-Felder für verschiedene Metalle.^[71,74,75,77,104–109]

Verarmungseffekte können durch den Einbau einer örtlichen Konvektionsquelle in die Verarmungszone minimiert werden. Leicht wird dies mit einer Gasbildungsreaktion (praktisch durch die einhergehende Bildung von Wasserstoff aus Protonen) parallel zur Elektroabscheidungsreaktion erreicht, wobei die Bildung und Freisetzung der Gasblasen für die konvektive Durchmischung in der Nähe des wachsenden NP sorgt.^[110,111] Die einhergehende H_2 -Bildung führt zwar zu einer schmalen Größenverteilung,^[110] doch haben die erzeugten NPs typischerweise nanokristalline und fraktale Eigenschaften.^[110,111] Durch eine Abscheidung von NPs in einem periodischen Feld schließlich wird sichergestellt, dass der Stofftransport zu allen NPs ähnlich ist.^[112] Diese Methode wird nur selten verwendet, weil die Erzeugung eines periodischen Feldes von Keimbildungsplätzen eine aufwendige Vorbehandlung der Substratelektrode erfordert.

2.2. Immobilisierung von Metallionen mit anschließender Reduktion

Bei diesem Zweischnittverfahren werden Metallionen auf der Elektrodenoberfläche immobilisiert und anschließend (entweder chemisch oder elektrochemisch) reduziert, sodass die gebildeten NPs direkt an die Oberfläche gebunden sind. Die räumliche Verteilung und Durchschnittsgröße der erzeugten NPs hängt von der Menge der Metallvorstufe ab, die wiederum über die Dichte der Immobilisierungsstellen für das Metallion gesteuert werden kann. Durch eine Begrenzung der Zahl der immobilisierten Ionen lassen sich kleine NPs herstellen.

Eine Schwierigkeit bei diesem Verfahren ist das kontrollierte Einführen von funktionellen Gruppen, welche die gewünschten Metallvorstufe auf der Elektrodenoberfläche koordinieren. Man kann Ionen in einem auf der Substratelektrode abgeschiedenen Polyelektrolytfilm immobilisieren,^[113–118] was zum Einschluss der NPs in diesen Film führt. Der Einschluss wirkt als sterische Barriere für die Agglomeration von Partikeln, aber die auf diese Weise erzeugte NPs können katalytisch weniger aktiv sein als die bloßen NPs.^[113] Eine weitere Methode zur Funktionalisierung der Trägerelektrode besteht in der Azokupplung,^[119–123] die für viele Elektrodenoberflächen (Metall, Halbleiter, Kohlenstoff) geeignet ist und meist für Kohlenstoffelektroden angewendet wird (z. B. hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG)^[107] und Kohlenstoff-Nanoröhren).^[124–126]

2.3. Synthese von Metall-Nanopartikeln mit anschließender Immobilisierung

Eine optimale Kontrolle über Form und Größe der NPs erreicht man durch das Abtrennen der NP-Erzeugung vom Immobilisierungsschritt, indem die NPs zuerst in Lösung synthetisiert und danach an der Trägerelektrode befestigt werden. NPs werden meist in Lösung durch Kolloidsynthese erzeugt. Das ist eine empirische Methode, bei der Form und Größe leicht gesteuert werden können und die nur eine einfache Ausrüstung erfordert. Neben der bahnbrechenden Arbeit von Turkevich^[127] und dem späteren Bericht von Brust, Bethell, Schiffrin und Mitarbeitern^[128] gibt es zu diesem Thema eine reichhaltige Literatur. Das Prinzip der Kolloidsynthese ist einfach und erfordert im Allgemeinen drei Komponenten: eine Metallvorstufe (Metallsalz), die die Metallionen liefert, ein Reduktionsmittel (z. B. H_2 , BH_4^- oder Citrat), das die Metallionen zu Metallatomen, die die NPs bilden, reduziert sowie einen Stabilisator (z. B. Citrat oder verschiedene Polymere), der die Größe der NPs begrenzt und ihre Agglomeration verhindert. Es wird ein Lösungsgemisch der drei Chemikalien bereitet, und die Metallkeime wachsen nach ihrer Bildung durch die Anlagerung von weiteren Atomen.^[129] Die Gleichgewichtsform eines NP entspricht dem Polyeder der Wulff-Konstruktion und bei größerem Radius einer Kugel.^[130] Die Endmorphologie des Partikels kann man über die Steuerung der Wachstumskinetik beeinflussen, z. B. durch die Zugabe von Tensiden, die bevorzugt an spezifische Kristallflächen binden und deren Wachstumsgeschwindigkeit

herabsetzen.^[131,132] Diese Steuerung ermöglicht die Synthese von NPs mit speziellen Formen, die gewisse, für die Katalyse von bestimmten Reaktionen vorteilhafte Kristallflächen bieten (siehe Abschnitt 4).^[35,131–133]

Die Kolloidsynthese von NPs, die in Dendrimern eingeschlossen sind, offeriert zusätzliche Möglichkeiten der Steuerung.^[67,134–140] Dendrimere sind hochverzweigte, sehr regelmäßig aufgebaute Makromoleküle mit einem zentralen Kern als Ausgangspunkt verzweigter (Monomer-)Einheiten.^[141,142] Bei dem Verfahren werden die Metallionen an funktionelle Gruppen in genau definierten Dendrimern gebunden und dann zum entsprechenden Metall-NP reduziert. Konzeptionell gleicht das der oben beschriebenen Immobilisierung/Reduktion von Ionen, mit dem Unterschied, dass sich das Dendrimer in der Lösungsphase befindet und nicht an die Elektrodenoberfläche gebunden ist. Dendrimere sind aus mehreren Gründen für die NP-Synthese attraktiv. 1) Die Herstellung der Dendrimer-template ist sehr gut über die Generationszahl (Zahl der „Schichten“ von Monomereinheiten) bei der Dendrimer-synthese steuerbar, und damit lässt sich auch die Zahl der als Ionenanker dienenden funktionellen Gruppen steuern. Das ermöglicht die Erzeugung von weniger als 1 nm bis 4–5 nm großen NPs mit relativ schmaler Größenverteilung.^[67,134–140] 2) Durch den Einschluss der NPs in die Dendrimere wirken letztere als Stabilisatoren, die die Agglomeration verhindern. 3) Aufgrund der offenen Dendrimerstruktur und der NP-Stabilisierung durch überwiegend sterische Effekte steht ein wesentlicher Anteil der NP-Oberfläche für katalytische Reaktionen zu Verfügung. 4) Die Dendrimer-äste können so funktionalisiert werden, dass sie als Selektionstore für die NPs wirken. 5) Durch Modifizierung der endständigen Gruppen auf dem Äußeren der Dendrimer-äste kann die Löslichkeit des im Dendrimer eingeschlossenen NP gesteuert werden, oder das NP kann an Elektrodenoberflächen befestigt werden.^[143]

Eine neue Methode für die NP-Herstellung wird als „kathodische Korrosion“ bezeichnet. Yanson et al. demonstrierten mit diesem elektrochemischen Verfahren die Erzeugung von NPs aus verschiedenen Metallen (Pt, Au, Cu, Ag, Ni, Rh, Si, Nb, Ru) und Metall-Legierungen (PtRu, PtIr, PtNi, AuCo, AuCu, FeCo). An einen Metalldraht wurde in einem wässrigen Elektrolyten, der ein nicht reduzierbares Kation enthielt (daher „kathodische Korrosion“), ein stark negatives Potential von ca. –5 oder –10 V gegen das Metall angelegt.^[144,145] Die Verwendung von Wechselspannung hilft dabei der Dispersion der NPs, für ihre Bildung ist sie aber nicht essentiell. Außerdem konnten die Form und Größe der NPs über die Änderung der Elektrolytkonzentration und des elektrischen Stroms gesteuert werden.^[146,147] Diese Methode bietet einen ähnlichen Grad der Kontrolle über die Form und Größe der NPs wie die Kolloidsynthese ohne den Einsatz eines Stabilisators oder anderer Additive bei der Synthese, sodass die NPs rein vorliegen. Sie eignet sich für die Herstellung von NPs fast aller Metalle und Metall-Legierungen.

Für eine elektrochemische Untersuchung der hergestellten NPs müssen diese auf einer Oberfläche immobilisiert werden. Außerdem kann die Entfernung von Stabilisatoren von der NP-Oberfläche notwendig sein, die ansonsten die NP-Reaktivität beeinflussen würden. Auftropfen (drop-casting)

ist die gängigste Methode, um in Lösung dispergierte NPs an einer Trägerelektrode zu befestigen. Die Lösung mit den NPs wird auf die Trägerelektrode getropft, und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben die NPs. Dieses Verfahren ist zwar unkompliziert, aber oft erhält man inhomogene Abscheidungen und starke Partikelaggregation, insbesondere einen „Kaffeeingeeffekt“ am Rand des Tropfens.^[148–150] Da die NPs nur schwach durch Van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche anhaften, kann ihre Ablösungsneigung ein großes Problem darstellen.

Eine andere Befestigungsmethode für NPs beinhaltet die Schaffung spezifischer Ankerstellen durch die Funktionalisierung des Trägers. Dabei wird eine Schicht aus funktionellen Gruppen auf die Oberfläche der Trägerelektrode eingebracht, durch Azokupplung (siehe vorigen Abschnitt) oder Funktionalisierung mit einer selbstorganisierten Monoschicht (SAM) mit endständigen funktionellen Gruppen, die stark an die NPs binden.^[151–168] Die Erzeugung von SAMs auf Oberflächen ist ein weites Forschungsgebiet, das in vielen Übersichtsbeiträgen behandelt worden ist.^[169–173] SAMs sind sich spontan ausbildende monomolekulare Schichten. Sie bestehen aus einer Kopfgruppe, die mit der Oberfläche wechselwirkt, einer Molekülkette variabler Länge und einer endständigen funktionellen Gruppe. Im Rahmen dieses Aufsatzes sind drei Hauptklassen von SAMs von Interesse, nämlich Alkanthiole^[162–168] und Alkylisocyanide^[161] für Oberflächen von (Münz-)Metallen (z.B. Goldelektroden) sowie Alkoxysilane für Metalloxydoberflächen (z.B. Siliciumdioxid und Elektroden aus dotiertem Zinnoxid).^[151–160]

Als Verbindung zu den NPs besitzen die SAMs eine endständige funktionelle Gruppe mit einer Ankerstelle. Das ist typischerweise entweder eine Thiolgruppe,^[151, 159, 160, 162–164, 174] Aminogruppe^[151–156, 159, 167, 168] oder Isocyanidgruppe,^[151, 161] die durch die Bildung kovalenter Metall-Schwefel- oder Metall-Stickstoff-Bindungen eine hohe Affinität für die Metall-NPs hat und den Stabilisator auf den NPs ersetzen kann. Eine weitere Befestigungsmethode für NPs besteht darin, dass eine Ladung auf die Oberfläche des Trägers gebracht wird, gewöhnlich durch die Abscheidung eines geladenen Polymers (Polyelektrolyt), dessen Ladung der des NPs entgegengesetzt ist, sodass die NPs elektrostatisch gebunden werden können.^[157, 165, 166, 175] Die Befestigung der NPs mithilfe eines Linkermoleküls ergibt eine gleichmäßigere NP-Verteilung auf der Oberfläche bei minimaler Agglomeration,^[157, 175] weil die Bindungsstellen regelmäßig auf einer quasi-zweidimensionalen Fläche angeordnet sind.

Für den Einsatz der befestigten NPs als Elektrokatalysatoren kommt es darauf an, dass ein Elektronentransfer (ET) vom NP durch die SAM in das darunterliegende Substrat stattfinden kann. Ohne NPs wird der ET durch die isolierende Schicht von der Wahrscheinlichkeit der Elektronentunnelung durch sie hindurch bestimmt. Diese ist proportional zu $\exp(-\beta d)$, wobei β die Abklingkonstante der Tunnelung ($\beta \approx 1 \text{ Å}^{-1}$ für gesättigte Kohlenwasserstoffbrücken)^[165–167, 176–179] und d die Dicke der isolierenden Schicht sind. In der Praxis bedeutet der exponentielle Abfall, dass SAMs aus Kohlenwasserstoffen (wie Alkanthiolen) mit einer Kettenlänge von mehr als 10 Kohlenstoffatomen den ET zwischen Spezies in Lösung und der Elektrodenoberfläche völlig blockieren. In so

einem Fall zeigen die Redoxspezies in Lösung keine Faradaysche Elektrochemie, was häufig bestätigt worden ist.^[157, 159, 165–167, 174, 180, 181] Interessanterweise öffnet die Adsorption von NPs auf der SAM einen Pfad für den ET durch die SAM, der ebenso effizient ist wie beim völligen Fehlen der SAM.^[157, 159, 165–167, 174, 180, 181] Eine Serie systematischer Untersuchungen durch die Gruppen um Fermín^[165, 166, 182] und Gooding^[167, 174, 180] hat gezeigt, dass der NP-vermittelte ET für typische SAM-Schichten scheinbar relativ distanzunabhängig ist (d.h. $\beta \approx 0$) und außerdem, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der ET zwischen den Redoxspezies und dem NP ist (und nicht der ET durch die Schicht).

Die theoretische Beschreibung des NP-vermittelten ET von Chazalviel und Allongue erklärt diese Befunde.^[183] Diese Theorie berücksichtigt den ET zwischen: 1) einem Redoxpaar und einer Metallelektrode (repräsentiert durch die Austauschstromdichte J_0) sowie 2) einem Metall-NP und einer Metallelektrode (repräsentiert durch die Austauschstromdichte J_1) (Abbildung 4a). J_1 übersteigt J_0 typischerweise um zwölf Größenordnungen, sofern das NP nicht besonders klein ist.^[183] Das Einführen einer isolierenden Schicht, wie der SAM auf der Elektrode, bewirkt die Abnahme der ET-Geschwindigkeit proportional $\exp(-\beta d)$

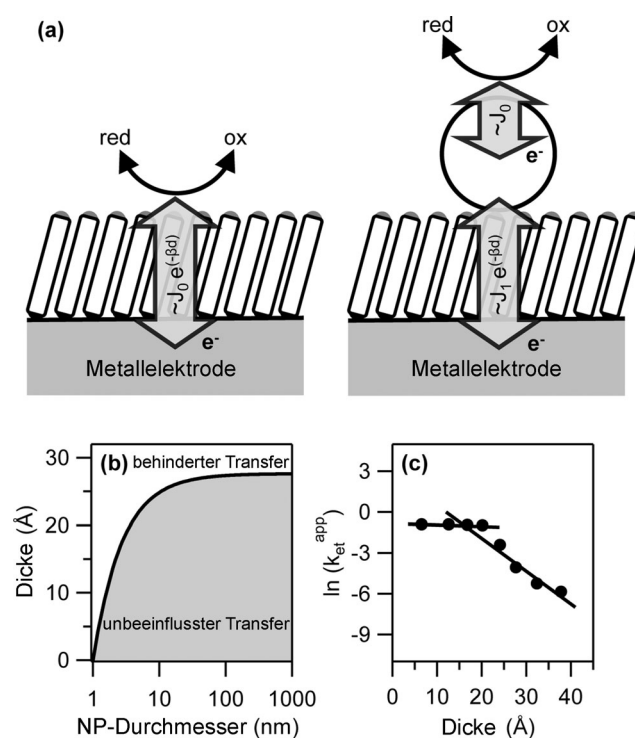


Abbildung 4. a) Vergleich des Elektronentransfers zwischen einem Redoxpaar und einer Trägerelektrode durch eine SAM (links) und Nanopartikel-vermitteltem Elektronentransfer (rechts). Aus Lit. [183]. 2011, American Chemical Society. b) Theoretische Vorhersage der kritischen Dicke einer isolierenden Schicht (zwischen einer Kollektorelektrode und einem Metall-NP), die zu einer Änderung im Voltammogramm eines reversiblen Systems in Lösung im Vergleich zur nackten Metallelektrode führt (Aus Lit. [183]). c) Abhängigkeit der effektiven Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers bei der Einelektronenreduktion von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ zu $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ auf 27 nm großen Au-NPs von der Dicke einer isolierenden Polyethylen-diamin-Schicht. Aus Lit. [180]. 2012, American Chemical Society.

(siehe oben). Gewöhnlich ist J_1 so groß, dass selbst $J_1 \exp(-\beta d)$ immer noch viel größer ist als J_0 , und die Adsorption von NPs öffnet deshalb einen effektiven ET-Pfad durch die SAM. Eine wichtige Konsequenz dieses Modells besteht darin, dass die Gegenwart einer SAM die NP-vermittelte ET nicht beeinträchtigt, solange das NP relativ groß ist im Vergleich zur Schichtdicke (Abbildung 4b), eine von Gooding et al. experimentell bestätigte Vermutung (Abbildung 4c).^[180]

Für NPs, die über eine SAM an der Elektrodenoberfläche befestigt sind, folgt aus der Chazalviel-Allongue-Theorie,^[183] dass der ET durch die SAM nur dann beeinträchtigt ist, wenn die NPs sehr klein sind (sowie sehr monodispers, weil bereits einige wenige NPs über der kritischen Größe einen effizienten ET-Pfad öffnen) oder wenn die SAM relativ dick ist. Ansonsten ist diese Befestigung eine effiziente Immobilisierungsmethode für NPs auf der Trägerelektrode bei minimaler Aggregation oder Desorption der NPs, welche auch für die Untersuchung von elektrokatalytischen Prozessen geeignet ist.^[157]

2.4. Reinigung

Tensidfreie Herstellungsverfahren für NP-Katalysatoren wie Vakuumabscheidung, Elektroabscheidung, stromlose Abscheidung und kathodische Korrosion erfordern meist keine zusätzlichen Reinigungsschritte. Auf der Oberfläche von Kolloid-NPs befindet sich aber eine Schicht von Tensidmolekülen. Dieser Tensidfilm muss bei der Katalysatorherstellung entfernt werden, da er sonst die Adsorption von Reaktanten in katalytischen Reaktionen hemmen könnte.^[184]

Eine solche Reinigungsmethode demonstrierten Solla-Gullón et al. mit der Adsorption vom CO auf Pt-NPs mit Tensidhülle.^[185] Da das CO bevorzugt auf Pt adsorbiert wird, wird das Tensid durch eine CO-Monoschicht ersetzt, die wiederum durch einen oxidativen Potentialsweep elektrokatalytisch von Oberfläche entfernt werden kann. Die Oberflächenreinheit wird durch elektrochemische Charakterisierung der NPs bewertet, was unten noch diskutiert wird. Die NP-Oberflächen wird mit dieser Methode, die für sämtliche Metalle geeignet ist, die CO stark adsorbieren, z. B. Pt^[185] und Pd,^[186] sehr gut gereinigt, doch erfordert der Umgang mit CO-Gas besondere Vorsicht.

Eine weiteres Reinigungsverfahren haben Rodriguez und Koper vorgestellt.^[187] Die Reinigung von Pt-NPs mit Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Bedeckung mit verdünnter Schwefelsäurelösung, die H₂O₂ enthielt, ergab eine (elektrochemisch charakterisierte) saubere Pt-Oberfläche. Bei diesem Verfahren blieb die Ordnung der NPs auf der Oberfläche intakt. Es wurde spekuliert, dass die durch die Zersetzung von Wasserstoffperoxid auf der Pt-Oberfläche entstehenden Sauerstoffbläschen für eine physikalische Entfernung der PVP-Moleküle sorgen könnten.

Feliu und Mitarbeiter untersuchten die bei der Reinigung von Katalysatorschichten durch UV/Ozon-Behandlung entstehende NP-Oberflächenstruktur.^[188] Zuvor hatten Somorjai et al. berichtet, dass dieses Verfahren geeignet ist, um die katalytische Aktivität von Kolloidpartikeln in der Gasphasenkatalyse zu erhöhen.^[189] Die voltammetrische Analyse

zeigte nun, dass die ursprüngliche Oberflächenstruktur der NPs nach der Ozonbehandlung stark gestört war, wobei die Veränderungen stark jenen ähnelte, die durch elektrochemische Sauerstoffadsorption entstehen.

2.5. Charakterisierung

Nach der Entfernung der Oberflächenadsorbate von den NPs erfolgt die Bestimmung der Form und Größe der NPs sowie der Gesamtoberfläche, die dem Elektrolyten ausgesetzt ist. Diese Charakterisierung wird mit einer Kombination von Techniken durchgeführt, die sich grob in elektrochemische und nichtelektrochemische Methoden unterteilen lassen.

Elektrochemische Charakterisierung

Ein sehr genaues Verfahren zur Bestimmung der verfügbaren Oberfläche und der vorherrschenden Oberflächenstruktur von Edelmetallelektroden ist die Untersuchung adsorbierter Monoschichten aus atomaren oder molekularen Fragmenten. Beispiele dafür sind die Unterpotentialadsorption und Unterpotentialdesorption von Wasserstoff (H_{UPD}) auf Pt-Oberflächen und die Bildung von Oxid-Monoschichten.^[190,191] Die Menge der dem Elektrolyten ausgesetzten Oberflächenatome, oder die elektrochemisch aktive Oberfläche,^[192] lässt sich aus der während der Adsorption oder Desorption der Monoschicht geflossenen Ladung bestimmen. Außerdem kann die voltammetrische Charakteristik bei der Bildung oder dem Ablösen („Stripping“) einer Monoschicht sehr empfindlich für die Oberflächenstruktur sein, was für die Adsorption und Desorption von Wasserstoff auf Pt-Einkristallelektroden auch demonstriert worden ist.^[190] Aus den mit den einzelnen Techniken ermittelten relativen Anteilen der verschiedenen Kristallflächen kann eine mittlere NP-Form abgeleitet werden (Abbildung 5).

Feliu befassten sich intensiv mit der Analyse der Form und Oberflächenstruktur von Pt-NPs durch elektrochemische Charakterisierung.^[70,193] Für Pt-NPs mit Vorzugsformen wurde das Verhältnis der verschiedenen exponierten Kristallflächen mithilfe der platzspezifischen irreversiblen Adsorption von Adatomen ermittelt. Insbesondere wurde gezeigt, dass Bismut und Tellur selektiv auf mehr als drei Atomplätze breiten (111)-Terrassen adsorbieren, während Germanium selektiv auf (100) adsorbiert. Nach der Adsorption können die Adatome abgelöst werden, und die adsorbierte Menge sowie die Menge je Flächenart werden bestimmt. Auf diese Weise wurde der relative Anteil von (111)- und (100)-Plätzen auf NPs mit unterschiedlichen Formen ermittelt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten mit einer Analyse der NP-Form auf der Basis von TEM-Messungen überein.^[70] Die gleiche Gruppe berichtete auch über die genaue Charakterisierung der Oberflächendomänen auf Pt-NPs durch die sorgfältige Messung des Bereichs der Adsorption und Desorption von Wasserstoff sowie die Oxidation von CO in Schwefelsäure-, Perchlorsäure- und Natriumhydroxid-Elektrolyten.^[193]

Über elektrochemische Charakterisierungen von NPs aus anderen Metalle als Pt existieren nur wenige Berichte, doch

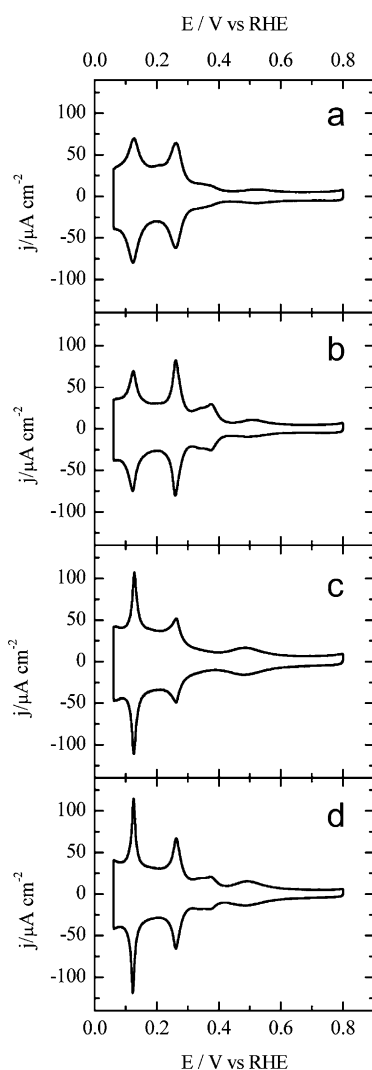


Abbildung 5. Cyclovoltammogramme für a) kugelförmige (polyorientierte) Pt-NPs, b) kubische Pt-NPs (viele Plätze auf (100)-Flächen), c) oktaedrische sowie tetraedrische Pt-NPs (viele Plätze auf (111)-Flächen) und d) Oktaederstumpf- sowie Tetraederstumpf-Pt-NPs (viele Plätze auf (111)- und (100)-Flächen) in 0.5 M H_2SO_4 (50 mV s^{-1}). Die Voltammogramme zeigen verschiedene Merkmale, die für bestimmte Plätze typisch sind: Peak bei 0.125 V für (110)-Plätze, Peak bei 0.27 V mit Beiträgen von (100)-Stufenplätzen auf (111)-Terrassen und Plätzen in der Nähe von Stufen auf der (100)-Terrasse, breite Peaks bei 0.35–0.37 V für (100)-Terrassen und ein breiter Peak bei 0.5 V für (111)-Terrassen. Aus Lit. [193]. 2012, American Chemical Society

sind einige davon erwähnenswert. Die Voltammetrie von Pd in Schwefelsäure zeigt ebenfalls elektrochemische Signale, die mit der Adsorption und Desorption von Oxid- und Wasserstoff-Monoschichten korrespondieren und die für eine struktursensitive Bestimmung genutzt werden können, z. B. bei der Charakterisierung von Pd-NPs.^[186] Die Oberflächenstruktur von Au-NPs durch die Unterpotentialabscheidung (UPD) von Pb wurde elektrochemisch bestimmt.^[194] Das voltammetrische Signal der Pb-UPD ist oberflächensensitiv und zeigt Beiträge von den drei grundlegenden Au-Flächenarten. Ru-Nanopartikelelektroden können durch CO-Stripping und Cu-UPD charakterisiert werden.^[195] CO-Stripping

ist generell für die elektrochemische Bestimmung der aktiven Oberfläche vieler Metall-NPs geeignet.^[196–199]

Nichtelektrochemische Charakterisierung

Es gibt verschiedene Techniken für die Evaluierung der NP-Größe und/oder NP-Form. Die NP-Größe lässt sich mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Röntgenbeugung (XRD) relativ leicht abschätzen. AFM ist eine für Höhenänderungen gegenüber der Fläche hochempfindliche Raster-sondentechnik.^[200] Für die Detektion der Form von (kleinen) NPs reicht ihre laterale Empfindlichkeit zwar nicht aus, die Höhenänderung gegenüber der Fläche sollte aber dem NP-Durchmesser entsprechen.^[200]

Die Peakbreite der Röntgenbeugung korrespondiert mit der durchschnittlichen Kristallitgröße in der untersuchten Probe. Für (kleine) NPs kann angenommen werden, dass jedes NP ein Kristallit ist, und der NP-Durchmesser kann mit der Scherrer-Gleichung berechnet werden.^[201] Allerdings hängt diese von der Kristallitform ab (z. B. kugelförmig oder kubisch), sodass hochgenaue Größenmessungen mit XRD nur in Kombination mit einer mikroskopischen Technik möglich sind, mit der die NP-Form ermittelt werden kann.^[201] Die Scherrer-Gleichung liefert nur eine mittlere Kristallitgröße, sodass die XRD für eine Abschätzung der NP-Größenverteilung nur bedingt geeignet ist.

Optische Methoden wie dynamische Lichtstreuung (dynamic light scattering; DLS)^[202] und NP-Tracking-Analyse (NTA) eignen sich zur schnellen Größenbestimmung an NPs, deren Querschnitt für die Photonenstreuung groß ist.^[203] Bei der DLS wird ein Laserstrahl durch eine verdünnte Lösung mit Kolloid-NPs geleitet und die Lichttransmission als Funktion der Zeit gemessen. Die NPs in Lösung wirken als Punktstreuer. Durch die Brownsche Bewegung der NPs in der Lösung verändern sich die Partikelabstände, was entweder konstruktive oder destruktive Interferenz des von benachbarten NPs gestreuten Lichts sowie Fluktuationen der Transmission zur Folge hat. Die Zeitskala dieser Fluktuationen kann dann mit der Zeitskala der NP-Bewegung korreliert werden. Daraus lassen sich mit der Gleichung (3) (Abschnitt 5.2) der Diffusionskoeffizient und die NP-Größe ableiten. Man sollte im Auge behalten, dass so eine Analyse komplex ist, insbesondere für eine polydisperse Probe.

Wie bei der DLS macht man sich auch bei der NTA den Fakt zunutze, dass NPs in Lösung Punktstreuer sind.^[203] Allerdings wird hier nicht aus der Gesamtintensität des durch die Lösung mit den NPs geleiteten Lichts auf die Bewegung der NPs geschlossen, sondern die NTA verfolgt die Brownsche Bewegung der NPs direkt in Echtzeit. Dafür wird eine Zelle, die die Lösung mit den NPs enthält, an ein optisches Mikroskop montiert, das mit einer High-Speed-CCD-Kamera ausgestattet ist. Beim Durchgang des Laserstrahls durch die Probe kann die Position einzelner Streuer (NPs) auf diese Weise visualisiert werden. Man verfolgt die zeitabhängigen Positionsänderungen vieler NPs getrennt (gewöhnlich weniger als eine Minute lang) und berechnet die mittlere Weglänge der einzelnen NPs. Die Größe jedes einzelnen NP wird abgeleitet, und daraus konstruiert man die Größenverteilung.

Wichtig ist, dass sowohl DLS als auch NTA auf der Messung der Intensität des gestreuten Lichts beruhen. Für NPs, welche viel kleiner sind als die Wellenlänge des einfallenden Lichts, kann diese Intensität durch Rayleigh-Streuung beschrieben werden.^[204] Da der Streuquerschnitt vom Brechungsindex des Materials sowie sehr stark von der NP-Größe abhängt, beschränkt sich die Anwendbarkeit der auf Lichtstreuung beruhenden Methoden auf die Charakterisierung relativ großer NPs (> 10 nm) aus stark lichtbrechenden Materialien wie Gold, Silber und, in geringerem Ausmaß, anderen Metallen.^[204]

Schließlich kann die Größe von Metall-NPs durch UV/Vis-Absorptionsspektroskopie bestimmt werden, bei der die Wellenlänge des absorbierten Lichts stark von der Partikelgröße abhängt. In der Praxis ist diese Methode fast nur für Au-NPs und Ag-NPs relevant.^[205,206]

Zur sicheren Bestimmung der bei der Synthese erzeugten Partikelgröße und für die Visualisierung der mittleren Partikelform werden Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)-Untersuchungen benötigt. Die Genauigkeit der TEM wird von keiner anderen Methode erreicht. Moderne, hochauflösende Versionen erlauben sogar die Bestimmung der exponierten Kristallflächen eines Partikels.^[207]

In Kombination mit der Elektronentomographie ermöglicht die hochauflösende TEM eine genaue Abbildung von Einzel-NPs sowie von NP-Clustern, und sie half bei der Aufklärung des Wachstumsmechanismus von NPs, die durch Elektroabscheidung abgeschieden werden.^[208]

3. Modellansätze für reale Katalysatoren

Wie in der Einleitung dargelegt, ist die Ermittlung der intrinsischen (durchschnittlichen) NP-Aktivität durch Messungen an realen Katalysatoren kompliziert (Abbildung 1a). In diesem Abschnitt werden wir Ansätze diskutieren, die entwickelt worden, um die Stofftransportbedingungen von Brennstoffzellenelektroden zu reproduzieren und den Einfluss des Stofftransports auf die Katalysatorleistung in Modellsystemen zu untersuchen. Idealerweise verwendet man dafür NPs mit genau definierter Größe und/oder genau definiertem Partikelabstand. Der Einsatz von Flusszellen hat den Vorteil einer guten Steuerbarkeit des Stofftransports der Reaktanten zu den NP-Feldern. Damit wird die genaue Ermittlung wichtiger Katalysatorparameter wie des Einflusses der Partikelgröße sowie der Katalysatorbeladung auf Geschwindigkeiten und Reaktionspfade möglich.

3.1. Einfluss des Stofftransports

Der Stofftransport zu einer Nanopartikel-Elektrode wird in der Abbildung 6 schematisch dargestellt. Ist das Trägermaterial inert, so bildet sich um die für die elektrokatalytische Reaktion verantwortlichen NPs ein radialer Konzentrations-

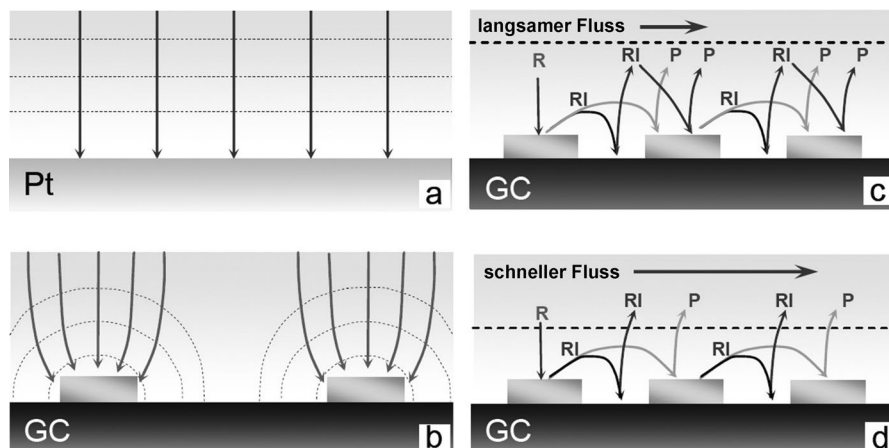


Abbildung 6. Stofftransport zu den Elektroden: Die Diffusion zu einer unendlich ausgedehnten Flächenelektrode ist linear (a), während sie für NPs, die voneinander getrennt sind, eine Kugelform annimmt (b). Die Diffusionskugeln überlappen sich bei hinreichend kurzem NP-Abstand. Der Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf den Stofftransport zum NP-Feld wird in (c) und (d) dargestellt: Bei kleinen Fließgeschwindigkeiten ist die Diffusionsschicht groß, und es besteht die Möglichkeit, dass die auf dem NP erzeugten Reaktionsintermediate (RIs) vom benachbarten NPs (c) readsorbiert werden. Bei Erhöhung der Fließgeschwindigkeit nehmen die Dicke der Diffusionsschicht und die Wahrscheinlichkeit einer Readsorption der RIs ab (d), ihr Entweichen aus dem Bereich des NP-Ensembles wird wahrscheinlicher. Aus Lit. [209]. 2010, The Electrochemical Society.

gradient aus, und es entstehen „Diffusionskugeln“. Der Abstand von der Elektrode, bei dem die Konzentration noch 90 % der Konzentration im Bulk beträgt (oder technisch 90 % der Bulkkonzentration minus der Oberflächenkonzentration), kann als die Dicke der Diffusionskugel angesehen werden. Durch die Überlappung benachbarter Diffusionskugeln bildet sich eine kontinuierliche Diffusionsschicht aus, und die Elektrode wird effektiv zur Flächenelektrode (Abbildung 6a).

Das Stofftransportregime von Katalysator-NPs in realen Baueinheiten ist recht komplex, wobei der Partikelabstand die maßgebliche Größe ist, die ihrerseits von der NP-Größe sowie der NP-Beladung abhängt. Kleinere NP-Abstände bewirken eine größere Diffusionsüberlappung benachbarter Partikel im Bezug auf die Diffusion von Reaktanten und den Transport von Intermediaten/Produkten (Abbildung 6b). Eine besondere Auswirkung auf die ORR-Katalyse ist die Abnahme des diffusionsbegrenzten Flusses von Sauerstoff zu den Einzel-NPs eines Feldes und damit auch der effektiven katalytischen Aktivität.^[47] Die Beladung mit NPs bzw. deren Auswirkung auf den Stofftransport ist also ein wichtiger Einflussfaktor, der beim Vergleich von intrinsischen NP-Aktivitäten aus unterschiedlichen Untersuchungen zu berücksichtigen ist.

Nach Behm, Kasemo und Mitarbeitern soll die Überlappung von Diffusionskugeln die katalytische ORR-Gesamt-

aktivität auch verstärken können.^[48] Der ORR-Mechanismus kann über Wasserstoffperoxid als einem (adsorbierten) Intermediat verlaufen (Reaktion k_3 in Abbildung 2). Diese Spezies kann von der Katalysatoroberfläche desorbiert werden, wodurch die Reaktion zu Wasser unterbunden wird und die Sauerstoffreduktion unvollständig bleibt. Dieser Aspekt der ORR wird unten noch für Messungen an Pt-Einzel-NPs erörtert (Abschnitt 5.1). In einem NP-Ensemble mit geringen Partikelabständen ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass, wie in Abbildung 6c,d dargestellt, das auf einem NP produzierte Wasserstoffperoxid auf dem nächsten NP readsorbiert und weiter zu Wasser reduziert wird.^[48] Die Wahrscheinlichkeit der Readsorption des Intermediats hängt vom Überlappungsgrad der Diffusionszonen der Nachbar-NPs ab. Die Überlappung von Diffusionskugeln kann numerisch vorhergesagt^[210,211] und mit konfokaler Fluoreszenzmikroskopie sichtbar gemacht werden.^[212]

Es folgt, dass die Untersuchungen der Abhängigkeit der NP-Beladung und des Partikelabstands für hoch organisierte NP-Felder außerordentlich nützlich ist, um subtile Einflüsse der NP-Beladung auf die Elektrokatalyse aufzudecken. Behm und Kasemo et al. haben mit lithographischen Techniken ein Feld aus ca. 100 nm großen Pt-Scheiben auf einer Kohlenstoffelektrode hergestellt, das als Arbeitselektrode in einem Flusszellensystem diente, welches dem in Abbildung 7 dargestellten ähnelte.^[213] Der Effekt der Stofftransportgeschwindigkeit wurde untersucht, indem man 1) die Fließgeschwindigkeit des Elektrolyten über ein Ensemble von Pt-Nanoscheiben (Abbildung 6c,d) sowie 2) die Partikelradien und den Partikelabstand variierte (Abbildung 6b). Die Erhöhung

der Fließgeschwindigkeit (geringere Diffusionsschichtdicke) oder des Partikelabstands vermindert die Diffusionskopplung zwischen benachbarten NPs und damit die Möglichkeit der Readsorption von RIs.^[214] Bei diesem Aufbau wurde die produzierte Wasserstoffperoxidgebiet mit einer Pt-Elektrode stromabwärts des Pt-NP-Feldes bestimmt.^[48] Bei größerer NP-Dichte und/oder kleinerer Fließgeschwindigkeit (d.h. bei geringerem Stofftransport) wurde stromabwärts weniger Wasserstoffperoxid detektiert. Der gleiche Effekt ist auch für andere Reaktionen demonstriert worden, bei denen lösliche Intermediate auftreten, z.B. für die Oxidationsreaktion von Methanol.^[215]

Dumitrescu und Crooks verwendeten die in Abbildung 7 gezeigte Flusszelle für die Untersuchung des Effekts der Fließgeschwindigkeit auf Ensembles aus genau definierten, in Dendrimern eingekapselten Pt-NPs auf Mikrobandelektroden als Trägern.^[216,217] Dieser Zellentyp hat den Vorteil, dass die Hydrodynamik genau definiert ist und der Transport über einen weiten Bereich variiert und gesteuert werden kann.^[214] Zwei nebeneinander liegende Arbeitselektroden, jeweils dekoriert mit den in Dendrimern eingekapselten Pt-NPs, wurden senkrecht zur Richtung des Elektrolytflusses angeordnet. Die stromabwärtige Elektrode diente als Kollektor-Elektrode, die bei einem Potential gehalten wurde, bei dem Wasserstoffperoxid oxidiert wird, während die ORR auf der stromaufwärtigen Generator-Elektrode cyclovoltammetrisch gemessen wurde. Man stellte fest, dass die Wasserstoffperoxidausbeute (d.h. das gebildete H_2O_2 relativ zum Gesamtverbrauch von O_2) selbst bei größeren Fließgeschwindigkeiten konstant blieb.^[217]

Ähnliche Beobachtungen hinsichtlich einer bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten konstanten H_2O_2 -Ausbeute wie Dumitrescu und Crooks machten auch Behm et al. bei ihrer Untersuchung ausgedehnter polykristalliner Pt-Oberflächen (siehe Abbildung 5c in Lit. [48]).^[217] Man nahm an, dass die in Dendrimern eingekapselten NPs eine dichtgepackte Monoschicht ausbilden, die als Pt-Flächenelektrode angesehen werden kann (Abbildung 6a). Die relative Ausbeute an Wasserstoffperoxid bei der ORR würde sich bei größerer Fließgeschwindigkeit (Stofftransport) über die hochdichten Pt-Flächenelektroden demnach nicht erhöhen, aber sie nimmt mit größerem Partikelabstand zu (d.h. bei geringerer Katalysatorbeladung).

3.2. Hochdurchsatz-Screening von Elektrokatalysatoren

Elektrochemische Rastermikroskopie (SECM) ist ein leistungsstarkes Kartierungsverfahren für die lokale Reaktivität. Es eignet sich besonders gut für das Screening der Variation der elektrokatalytischen Aktivität in Feldern mit unterschiedlichen NP-Größen und NP-Beladungen.^[218,219] Dabei wird eine Karte der Reaktivität erstellt, indem man lateral mit einer Ultramikroelektrode (UME; Elektrode, deren maßgebliche Dimension kleiner ist als die Dicke der Diffusionsschicht) abstastet, die sich in unmittelbarer Nähe zur untersuchenden größeren Elektrodenoberfläche befindet. Je nach Art der elektrochemischen Reaktion wird der Strom entweder an der UME oder an der Substratelektrode ge-

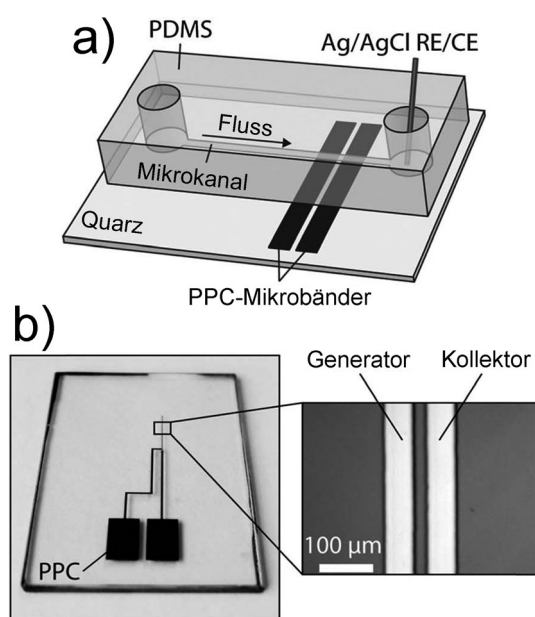


Abbildung 7. In einem Mikrokanal in PDMS (Polydimethylsiloxan) fließt der Elektrolyt über zwei PPC-Mikrobändelektroden (pyrolyzed photoresist carbon), die von Pt-NPs mit Dendrimerüberzug bedeckt sind. Das der Quelle des Flusses am nächsten liegende Band fungiert als Generatorelektrode, die die ORR ausführt, und Restprodukte können an der stromabwärtigen Kollektorelektrode gesammelt werden. RE: Referenzelektrode; CE: Gegenelektrode. Aus Lit. [216]. 2012, Royal Society of Chemistry.

messen. Für ein Feld von Mikrosots mit Pd-NPs konnte z. B. die Änderung der ORR-Aktivität infolge der Erhöhung des Cobalt-Gehalts kartiert werden, indem Sauerstoff an der abtastenden UME generiert und der ORR-Strom der Trägerelektrode des Feldes gemessen wurde.^[220]

Die neuere Literatur enthält zahlreiche Berichte über SECM-Anwendungen für die Evaluierung von Materialkombinationen für Brennstoffzellenreaktionen,^[221–224] die in einigen Aufsätzen zusammengefasst worden sind.^[219,225] Solche Studien befassen sich mit geeigneten Protokollen für die Messung der ORR-Aktivität, aber eine sorgfältige Untersuchung der Katalysatoraktivität als Funktion der Katalysatorbeladung (Abstand zwischen den NPs) und der NP-Größe ist mit SECM noch nicht durchgeführt worden. Angesichts der erwähnten Untersuchungen von Flusszellen sowie weiterer Studien könnte so ein Screening aber einen sehr interessanten Beitrag zur aktuellen Debatte über den Einfluss von NP-Größe und NP-Beladung auf die elektrokatalytische Aktivität liefern (siehe Abschnitt 3.1). Das Studium der elektrokatalytischen Aktivität als Funktion der NP-Form mittels SECM werden wir in Abschnitt 4 diskutieren. Ein interessanter Aspekt der SECM ist, dass das Substrat keine vorgespannte Elektrode sein muss. Mit der Spitzen-UME kann ein reversibler Elektronendonator oder Elektronenakzeptor generiert werden, der an eine elektrokatalytische Reaktion koppelt, was Untersuchungen von elektrokatalytischen NPs auf einem Inertmaterial (isolierender Träger) ermöglicht. Diese Methode eignet sich deshalb für die Untersuchung von Trägereffekten auf den ET auf NPs. Die HER auf genau definierten NP-Feldern wurde auf diese Weise in unterschiedlichen Umgebungen untersucht.^[226,227]

Eine besonders interessante Screeningmethode für Modell-Elektrokatalysatoren hat die Gruppe um Hayden vorgestellt.^[228] In einer Ultrahochvakuumkammer für die physikalische Abscheidung aus der Gasphase (PVD) wurden mithilfe eines maskierten Substrats Partikel unterschiedlicher Größen in Feldern abgeschieden. Mit einer PVD-Quelle wurden Dünnschichten von reinen Metallen abgeschieden, und bei gleichzeitigem Einsatz mehrerer Quellen wurden Dünnschichten von Metall-Legierungen abgeschieden. An unterschiedlichen Orten auf dem Substrat wurden verschiedene Abscheidungsgeschwindigkeiten realisiert, indem man die Quelle mit einer Blende teilweise abschirmte.^[229] Waren die abgeschiedenen Schichten hinreichend dünn, so bildeten sich Nanopartikel-Inseln statt flächiger Schichten aus. Da die Schichtdicke über die Länge des Substrats variierte, konnte ein Feld leicht mit verschiedenen NP-Größen hergestellt werden.^[230] Das Substrat für diese Untersuchungen war ein Feld, das aus 100 flächigen Mikroelektroden (0.8 mm^2) aus ternären Legierungen (z. B. PdPtAu und TeGeSb) bestand, die einzeln ansprechbar und deren individuelle Zusammensetzungen genau definiert war.

Diese Methode wurde auf die ORR auf Pt-NPs angewendet. Für NP-Größen zwischen 7 nm und 1 nm sank die spezifische Aktivität stark.^[228] Mit der PVD-Technik nahm andererseits der NP-Abstand bei steigender NP-Partikelgröße ab. Einige der oben diskutierten Untersuchungen zeigen, dass definitive Schlussfolgerungen über die NP-Aktivität problematisch sind, weil es schwierig ist, den Partikelabstand

und die mittlere NP-Größe unabhängig voneinander zu steuern.

3.3. Stabilität von Nanopartikel-Katalysatoren

Für die Anwendung von NP-Katalysatoren ist neben deren Aktivität und Selektivität auch die Stabilität von herausragender Bedeutung. Ideal wäre die Untersuchung der Strukturänderungen realer Katalysatoren während des Betriebs in einer Modellumgebung, jedoch ist die strukturelle In-situ-Charakterisierung kompliziert. Der Vergleich der elektrochemischen Oberfläche vor und nach einer Messung gibt zwar einen Eindruck von der Bruttoänderung der Katalysatorstruktur, er reicht aber nicht aus, um den Mechanismus der Katalysatordegradation und der Aggregation eindeutig zu beurteilen.

Ein alternativer Ansatz ist die Messung von Strukturänderungen von NPs nach „beschleunigten Alterungstests“. Mayrhofer et al. haben jüngst Berichte über solche Analysen zusammengefasst, bei denen eine als Identical-location-Transmissionselektronenmikroskopie (IL-TEM) bezeichnete Technik zum Einsatz kam, die die Abscheidung kommerzieller Pt/C-NPs auf einem TEM-Gitter und die anschließende Verwendung des Gitters als Elektrode beinhaltet.^[231] Nach einem mehrere Stunden währenden elektrochemischen Alterungsschritt wurde die Elektrode wiederum mit TEM untersucht. Unterschiedliche Arten der Degradation wurden identifiziert, und zwar Ablösung, Auflösung und Wachstum der NPs. In einem Fall wurde ein substantieller Verlust von Pt-NPs vom Kohlenstoffträger beobachtet und als Folge von Ablösung statt von Auflösung interpretiert.^[231] Bei anderen Katalysatoren wurde aber eine Pt-Auflösung festgestellt, insbesondere bei Legierungs-NPs wie PtCo-NPs. Die NP-Auflösung kann über den Mechanismus der Ostwald-Reifung zum Wachstum benachbarter NPs führen.^[102,103] Allerdings wurde dies bei IL-TEM-Messungen nicht beobachtet, vermutlich wegen des zu großen Diffusionsabstands der Pt-Ionen aufgrund der für die IL-TEM-Messungen verwendeten niedrigen Katalysatorbeladung. Die mit IL-TEM festgestellte Zunahme der effektiven NP-Größe wurde hauptsächlich als Agglomeration gedeutet. Solche Effekte traten häufig nebeneinander auf (selbst auf Einzelpartikeln des Kohlenstoffträgers), sodass kein allgemein dominierender Degradationseffekt für die Pt-NPs identifiziert werden konnte. Jedoch wurde das oxidative Schrumpfen des Kohlenstoff-Katalysatorträgers bei höheren Temperaturen und Potentialen und die daraus resultierende Wanderung der Pt-NPs als der vorherrschende Degradationspfad ausgemacht.

Diese lokalen Befunde konnten extrapoliert werden, indem man durch Kohlenmonoxid-Stripping-Voltammetrie den Verlust an elektrochemisch aktiver Pt-Oberfläche bestimmte.^[232] Dieser kann die Folge von Ablösung, Auflösung und Aggregation der NPs oder durch Korrosion des Kohlenstoffträgers sein, sodass elektrochemische Messungen allein nicht ausreichen, um den genauen Charakter der Katalysatordegradation zu ermitteln.

Ähnliche Degradationsmessungen hat die Gruppe um Muller durchgeführt, wobei man Strukturinformationen aus

der Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) mit Informationen über die Elemente aus der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) kombinierte.^[233,234] Kommerzielle PtCo-NPs wurden in einer PEM-Brennstoffzelle einer Wärmebehandlung, der Auslaugung durch Säure sowie 30000 Potentialzyklen ausgesetzt, und dabei wuchsen die NPs in einer synergetischen Kombination von Koaleszenz und Ostwald-Reifung. Der Co- und Pt-Gehalt der Einzel-NPs wurde mit EELS verfolgt. Die Durchschnittsgröße des PtCo-Kerns blieb unverändert, während die Pt-Haut, insbesondere an zusammengelagerten Partikeln, infolge des zyklisch veränderten Potentials wesentlich dicker wurde.^[233]

Den gleichen Aufbau verwendeten Muller und Abruña et al. für eine IL-TEM-Messung, bei der sie auch Elektrentomographie durchführten.^[234] In diesem Fall wurden die Partikel auf einem mit Kohlenstoff bedeckten Au-TEM-Gitter, das auch als Arbeitselektrode in einer Dreielektrodenzelle diente, einem voltammetrischen Zyklus ausgesetzt (30000 Scans zwischen 0.6 und 1.0 V gegen die RHE). Die Cyclovoltammogramme (CVs) zeigten ca. 20 % Verlust an elektrochemisch aktiver Oberfläche (bestätigt durch CO-Stripping) bei gleichzeitiger Abnahme der ORR-Aktivität. Die STEM implizierte die Koaleszenz von NPs, die tomographisch genau verfolgt werden konnte, als die Hauptursache des Verlustes von Oberfläche, und es gab keine signifikante Größenänderung des PtCo-Kerns. Bei diesen gesteuerten Experimenten wurde keine offensichtliche Degradation des Kohlenstoffträgers oder signifikante Ostwald-Reifung der katalytischen NPs beobachtet.^[234] Demgegenüber wurden in MEA-Umgebungen sowohl Kohlenstoffdegradation als auch NP-Auflösung beobachtet.^[235,236] Die Autoren erklärten diesen Unterschied mit der verbesserten Kontrolle des Potentials in der Dreielektroden-Konfiguration, die die relativ milde obere Potentialgrenze auf 1.0 V setzt, während das Potential in einer MEA durch Brennstoffmangel bis auf 1.4 V schnellen kann.^[236]

4. Elektrochemie auf Nanopartikeln mit Vorzugsform

Wie erwähnt wird die elektrochemische Leistung von Metall-NPs typischerweise durch die Untersuchung eines Ensembles aus vielen NPs bestimmt. Da sich die Einzel-NPs jedoch in ihrer Größe und Form unterscheiden, geben aus derartigen Untersuchungen abgeleitete Reaktivitätstrends nur das elektrokatalytische Durchschnittsverhalten des Gesamtensembles wieder. Tatsächlich könnte die Gesamtreaktivität des Ensembles jedoch von nur wenigen NPs bestimmt werden. Die (häufig schlecht reproduzierbaren) Verteilungsschwankungen der NP-Formen und NP-Größen erschweren einen Vergleich von Ergebnissen aus unterschiedlichen Untersuchungen. Wie schon kurz diskutiert (Abschnitt 1.1), gibt es z.B. widersprüchliche Angaben zur Abhängigkeit der ORR von der Partikelgröße, da Effekte der NP-Größe, NP-Form und NP-Bedeckung sowie Stofftransporteffekte schlecht voneinander getrennt werden können. In diesem Abschnitt werden wir eine Methode diskutieren, die solche Variationen minimiert, während makroskopische Messungen

immer noch an großen NP-Ensembles durchgeführt werden, und zwar handelt es sich dabei um die Verwendung von NPs mit einer genau definierten (Vorzugs-)Form.

El-Sayed et al. veröffentlichten im Jahr 1996 zwei bahnbrechende Artikel über die Herstellung von NPs mit Vorzugsform durch Kolloidsynthese.^[237,238] Durch die Abstimmung des Verhältnisses zwischen Pt-Vorstufe und Oberflächenstabilisator (Natriumpolyacrylat) bei der Synthese wurden Gemische von NPs hergestellt, deren vorwiegende Formen Tetraeder, Würfel, Ikosaeder oder Kuboktaeder waren (Abbildung 8). Diese Ausbildung metastabiler Formen

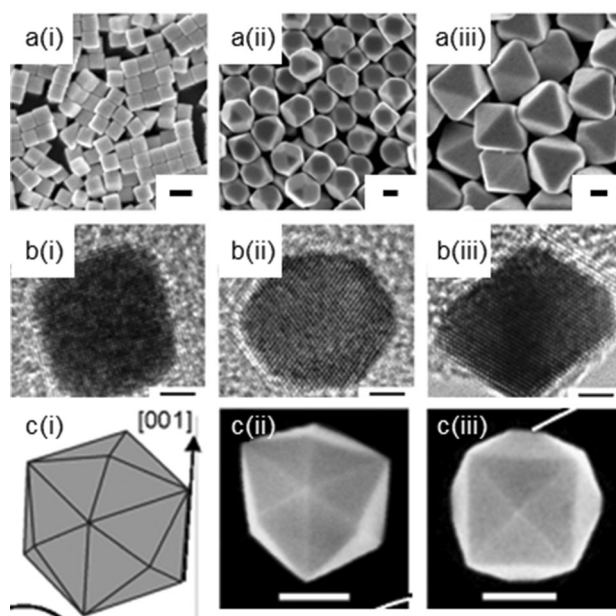


Abbildung 8. Beispiele für NPs mit Vorzugsformen. a) SEM-Bilder von Ag-NPs mit i) kubischen {100}-Flächen, ii) kuboktaedrischen {111}- und {100}-Flächen und iii) oktaedrischen {111}-Flächen. Maßbalken = 100 nm. b) Hochaufgelöste TEM-Bilder von Pt-NPs mit i) kubischen {100}-Flächen, ii) kuboktaedrischen {111}- und {100}-Flächen und iii) oktaedrischen {111}-Flächen. Maßbalken = 2 nm. c) i) Geometrisches Modell und ii–iii) SEM-Bilder eines tetrakis-hexaädrischen Pt-NP mit 24 hochindizierten {hk0}-Flächen, z. B. {730}. Maßbalken = 100 nm. a,b) Aus Lit. [244], 2011, Wiley-VCH. c) Aus Lit. [94], 2007, American Association for the Advancement of Science.^[94]

(im Gegensatz zum Oktaederstumpf, der für Metall-NPs mit kubisch-flächenzentriertem (fcc)-Gitter thermodynamisch bevorzugt ist) ist das Ergebnis des anisotropen NP-Wachstums infolge bevorzugter Adsorption von Oberflächenstabilisator und/oder anderer formbestimmender Agentien (z.B. Metallionen) auf spezifischen Kristallflächen, deren Weiterwachsen auf diese Weise unterdrückt wird.^[239] In Folgeberichten wurde die Anpassung der Kolloidsynthese für die Feinsteuerung der Form von Metall-NPs aus vielen Materialien diskutiert, und in Übersichtsartikeln sind die Fortschritte bei der Kolloidsynthese formkontrollierter Partikel ausführlich dargestellt worden.^[131,240–245]

Feliu und Mitarbeiter veröffentlichten 2004 die erste elektrochemische Studie über formkontrollierte NPs.^[69] Für die Untersuchung der Oxidation von Ammoniak verwendete

ten diese Autoren Pt-NPs mit {100}-Vorzugsflächen („kubische“ NPs).^[69] Aus Untersuchungen mit makroskopischen Einkristallelektroden weiß man, dass diese hinsichtlich der Oberflächenstruktur sehr empfindliche Reaktion fast ausschließlich auf Pt(100)-Plätzen stattfindet und auf größeren (100)-Domänen beschleunigt abläuft.^[246] Würfelförmige Pt-NPs besitzen eine viermal so hohe spezifische Aktivität wie kugelförmige Pt-NPs. Dieser Befund entspricht makroskopischen Ergebnissen, was suggeriert, dass Struktureffekte in NPs in diesem Fall aus den Untersuchungen an Einkristallelektroden vorgeschätzt werden können.

Es gab viele elektrokatalytische Folgestudien für NPs aus verschiedenen (fcc)-Metallen mit „kubischen“ Kristallflächen (hauptsächlich {100}-Flächen, Abbildung 8a),^[247–256] „hexagonalen“ und „oktaedrischen“ Flächen (hauptsächlich {111}-Flächen, Abbildung 8b)^[248,255] sowie „tetraedrisch-oktaedrischen“ oder „kuboktaedrischen“ Flächen ({111}- und {100}-fac-Flächen)^[248,253] für zahlreiche Reaktionen.^[245] Diese Untersuchungen zeigen gewöhnlich eine qualitative Übereinstimmung zwischen der Reaktivität auf den NPs mit Vorzugsform und entsprechenden Untersuchungen an Einkristallelektroden. Bei Reaktionen, die Plätze des (100)-Typs bevorzugen, zeigen die „kubischen“ NPs gegenüber anderen NPs eine (typischerweise drei- bis zehnfach) höhere spezifische Aktivität.^[247–256]

O'Mullane, Bhargava et al. berichteten von einer bemerkenswerten Ausnahme, bei der die Reaktivität der NPs mit Vorzugsform nicht aus der Einkristallreaktivität vorhergesagt werden konnte.^[255] Diese Autoren verglichen die Reaktivität kugelförmiger Ag-NPs (viele {111}-Flächen), würfelförmiger Ag-NPs (viele {100}-Flächen) und prismatischer Ag-NPs (nominal begrenzt von {111}-Flächen, jedoch reich an Defekten) für einige Reaktionen, die sich hinsichtlich ihrer Präferenzen für spezifische Oberflächenplätze unterscheiden (Oxidbildung und Oxid-Stripping, Blei-Unterpotentialabscheidung und Blei-Stripping, Oxidation von Hydrazin, Reduktion von Wasserstoffperoxid und Oxidation von Formaldehyd). Die prismatischen NPs waren bei allen untersuchten Reaktionen am aktivsten, was mit der hohen Defektdichte auf ihrer Oberfläche erklärt wurde. Das Studium von Struktureffekten auf dem Niveau von Einzel-NPs muss also die Charakterisierung der Anzahl der Defektplätze ebenso einschließen wie die Steuerung der NP-Morphologie, mit der bestimmte Kristallflächen erzeugt werden.

Durch Kolloidsynthese gelingt zwar die Herstellung von NPs mit Vorzugsformen mit niedrigindizierten Kristallflächen, doch ergaben Untersuchungen an makroskopischen Einkristallen, dass viele (elektro)katalytische Reaktionen niedrigkoordinierte Plätze wie Stufen, Knicke und Defekte bevorzugen.^[5,44] Für die Optimierung der NP-Reaktivität für solche Reaktionen wären daher formkontrollierte NPs mit hochindizierten Kristallflächen erwünscht. Die Kolloidsynthese solcher NPs ist nicht einfach, weil hochindizierte Flächen eine hohe Oberflächenenergie haben und während des Kristallwachstums rasch verschwinden.^[257] Sun, Wang et al. konnten dieses Problem mit einer elektrochemischen Methode für die Herstellung von NPs mit hochindizierten Flächen überwinden.^[94,258] Diese beinhaltete die Elektroabscheidung „großer“ Pt-Kugeln (ca. 750 nm), die aus kleinen

(einige Nanometer großen) NPs bestanden, auf einer Glas-kohlenstoffelektrode. Eine 10–60 min lange Behandlung der Kugeln mit einem Rechteckwellenpotential (typischerweise 10 Hz, oberes und unteres Potential 1.20 V bzw. –0.20 V gegen die gesättigte Kalomelektrode) in einer Lösung mit Ascorbinsäure führte zur Aufspaltung der Kugeln auf der Elektrodenoberfläche in Einzel-NPs. Nach Auflösungs/Repräzipitations-Zyklen lagen 20–220 nm große tetrahexaedrische NPs mit 24 {hk0}-Flächen vor (Abbildung 8c).^[94,258–263] Die Synthesebedingungen konnten auch für die Herstellung anderer Vorzugsformen, konkave hexoktaedrische NPs (mit {hkl}-Flächen),^[264] trapezoedrische NPs ({hkk}-Flächen)^[263,264] und Nanostäbe (verschiedene {hk0}- oder {hkk}-Flächen),^[264,265] sowie für verschiedene Metalle (Pt,^[94,264,266] Pd,^[261,264,265] Fe,^[267] PdPt^[260] und PtRh)^[263] angepasst werden.^[257]

Die mit dieser Methode hergestellten NPs wurden für viele elektrokatalytische Reaktionen verwendet, die bekanntermaßen durch Defekte und andere niedrigkoordinierte Plätze gefördert werden (Oxidation von Ethanol auf Pt^[94,262,264] oder Pd,^[261,264,265] Oxidation von Ameisensäure^[94] und Reduktion von Salpetersäure auf Pt^[266] sowie Nitritreduktion auf Fe).^[267] Gewöhnlich zeigten diese Partikel eine bis zu viermal so hohe spezifische Aktivität wie kommerzielle Katalysatoren, wenn auch zu berücksichtigen ist, dass letztere für massebezogene Aktivität (siehe unten) sowie Stabilität optimiert worden sind, und nicht für die spezifische Aktivität. Verbessert wurde die spezifische Aktivität der NPs mit Vorzugsform durch die Modifizierung ihrer hochindizierten Flächen mit einem zweiten, für eine bestimmte Reaktion vorteilhaften Metall, z. B. Pd für die Oxidation von Ameisensäure^[260] und Rh für die Oxidation von Ethanol.^[263] Das geschah entweder durch die Herstellung von Bimetallpartikeln, z. B. PtPd^[260] und PtRh,^[263] bei der Synthese oder durch die Dekorierung der Oberfläche von vorgefertigten (Pt)-NPs mit Adatomen, z. B. Bi,^[268] Au^[269] und Ru.^[270]

Die Verwendung maßgeschneiderter NPs mit einer Vorzugsform (entweder mit niedrig- oder hochindizierten Flächen) ist zwar eine recht einfache Methode zur Verbesserung der katalytischen Aktivität für einige Reaktionen, doch sind solche NPs relativ groß (typischerweise > 10 nm niedrigindiziert und 20–150 nm mit hochindizierten Flächen) im Vergleich zu kommerziellen Katalysatoren (2–4 nm). Letztere haben deshalb eine viel bessere massebezogene Aktivität (Strom je Gramm des NP), die für technische Anwendungen relevante und kostenbestimmende Größe ist. NPs mit Vorzugsform sollten deshalb idealerweise zwischen 2 und 4 nm groß sein, doch ist die Synthese solcher NPs schwierig.^[259] Die kleineren NPs sind zudem wegen ihrer geringeren Stabilisierung durch Bulkmaterial relativ instabil, und bei der Elektrokatalyse können die Adsorption und Reaktion von Spezies zu Formänderungen und dem Verlust der vorteilhaften Aktivität der NPs führen.

Sun et al. haben eine Serie von Molekulardynamik-Simulationen für Pt-NPs mit unterschiedlichen Formen und einem Durchmesser von ca. 5 nm ausgeführt, um die Stabilität von NPs mit Vorzugsform zu erforschen.^[271–273] Wie erwartet zeigten Oktaederstümpfe die größte thermische Stabilität und behielten ihre Gestalt bis > 1000 K, während sich NPs

mit einer Vorzugsform (NPs mit niedrigindizierten sowie NPs mit hochindizierten Flächen) ab 700 K veränderten. Diese thermische Stabilität genügt zwar für elektrokatalytische Systeme mit niedriger Temperatur, aber das Problem der elektrochemischen Stabilität von NPs mit Vorzugsform ist noch zu erforschen. Insbesondere besteht die Möglichkeit, dass Kristalloberflächen in realen Anwendungen bei längerem Betrieb oder wiederholten Start-Stopp-Zyklen aufgrund von Oxidations-Reduktions-Zyklen unbeständig sind.^[274,275]

5. Messungen an Metall-Einzelnanopartikeln

Das ideale Modellsystem ist ein Einzel-NP, dessen Form und Größe genau definiert sind, und das in einer elektrochemischen Zelle unter potentiostatischer Kontrolle untersucht wird. Im nächsten Abschnitt werden neue Techniken diskutiert, die diese Möglichkeit eröffnen. Es existieren zwei grundlegende Methoden für die Untersuchung der Elektroaktivität von Einzel-NPs (Abbildung 9).

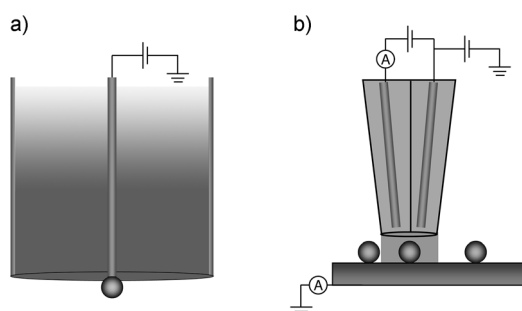


Abbildung 9. Zwei Untersuchungsmethoden für elektrochemische Reaktionen auf einem Einzel-NP. a) Ein Einzel-NP wird an einer NSE befestigt (ohne Abbildung der Quasi-Referenzelektrode). b) Das Signal eines Einzel-NP aus einem Ensemble wird für die Untersuchung abgetrennt, hier durch elektrochemische Rastermikroskopie (SECCM), siehe Abschnitt 5.3.

5.1. Techniken und Methoden

Fortschritte beim Einsatz von NSEs ermöglichen es heute, elektrochemische Prozesse, deren Ströme oft im pA-Bereich und darunter liegen, an Elektroden mit Abmessungen im Nanometerbereich zu messen.^[32,276] Die Herstellungsmethoden für derartige Elektroden beruhten ursprünglich auf dem Einschluss mikroskopisch dünner (geätzter) Drähte, die den Spitzen für die Rastertunnelmikroskopie (STM) ähneln und die mit Fotolack versiegelt^[277,278] oder in Glas eingeschmolzen wurden,^[276,277,279,280] sodass nur ihre Enden exponiert waren. Auf diese Weise lassen sich sehr kleine Elektroden routinemäßig erzeugen, doch muss man diese vor ihrer Verwendung mit verschiedenen Techniken einzeln charakterisieren, um die tatsächliche Elektrodenoberfläche zu bestimmen. Lithographische Techniken bieten eine breitere Auswahl an Elektrodenmaterialien. Zuerst wurden UME-Felder durch optische Lithographie hergestellt^[281,282] und später Einzel-NSEs durch Elektronenstrahlolithographie.^[283–287]

Anstatt durch die Verkleinerung der Fläche des eingeschlossenen Elektrodenmaterials kann eine NSE auch durch die Beschränkung der Kontaktfläche einer makroskopischen Elektrode mit dem Elektrolyt erzeugt werden. Bei der Rastermikroskopie mittels elektrochemischer Zelle (SECCM)^[111,288–298] steht ein Elektrolyttröpfchen am Ende einer doppelläufigen Theta-Kapillare, die zu einer sehr scharfen Spitze ausgezogen ist, mit der makroskopischen Elektrodenoberfläche im Kontakt. Zwischen der exponierten Elektrodenoberfläche und den (Quasi-)Referenzelektroden in den Läufen lassen sich konventionelle elektrochemische Messungen ausführen. Mit dieser Konfiguration kann man außerdem zweidimensionale Karten der lokalen Elektrodenreaktivität erstellen, was in Abschnitt 5.3 ausführlich diskutiert wird. Hinsichtlich der erreichbaren räumlichen Auflösung und des Informationsgehalts der experimentellen Daten übertrifft diese Methode die mit ihr verwandten Mikrodroplet-Techniken.^[299–303]

Die Charakterisierung der elektrokatalytischen Aktivität von Metall-NPs erfolgt idealerweise am Einzel-NP, damit der Einfluss von Partikelgröße und -form auf die katalytische Leistung direkt und eindeutig ermittelt werden kann. Die Direktcharakterisierung der Oberfläche eines Einzel-NP ist aber extrem schwierig. Edelmetallelektroden werden beispielsweise oft charakterisiert, indem man die Bildung und das Ablösen einer Oxidmonoschicht (siehe Abschnitt 2.5) mit einer Ladung von etwa $400 \mu\text{C cm}^{-2}$ misst.^[192] Für NPs mit einem Radius von nicht mehr als 10 nm entspricht dies ca. 10^{-15} C oder weniger. Die Messung solcher kleiner Ladungen erfordert hochgenaue Stromverstärker mit kurzer Ansprechzeit, eigentlich eine schwierige Kombination, doch gibt es für moderne integrierte Verstärker-Elektrode-Systeme vielversprechende Ergebnisse.^[304,305] Andererseits sind Diffusionsprozesse wie Reaktionen im Außenbereich sowie einige elektrokatalytische Prozesse (z. B. Bildung und Oxidation von Wasserstoff, Oxidation von Hydrazin, Reduktion von Sauerstoff) leichter messbar, wie weiter unten gezeigt wird. Der Grenzstrom an einem isolierten Katalysator-NP (mit der Diffusion als einzigem Beitrag zum Stofftransport) manifestiert sich in einem stationären Strom (I_{ss}).^[306]

$$I_{ss} = nFAk_T C = nFA\chi DC \quad (1)$$

wobei F die Faraday-Konstante, n die während der Reaktion übertragenen Elektronen, C die Bulkkonzentration des Reaktanten sowie A die Partikeloberfläche sind. k_T ist der Stofftransportkoeffizient, der als Produkt eines für diese NP-Anordnung spezifischen Geometriefaktors (χ) mit dem Diffusionskoeffizienten des Reaktanten (D) definiert ist. χ beträgt für eine Kugel auf einer endlosen Fläche $\ln(2)/r$ ^[307] sowie $1/r$ für eine perfekte (Halb-)Kugel und $4/\pi r$ für eine eingebettete Scheibe, wobei r der Radius der (effektiven) Elektrode (des NP) ist.^[306] Für eine Vierelektronen-ORR (bei Raumtemperatur) in einer mit Sauerstoff gesättigten wässrigen Lösung ($C \approx 1 \text{ mM}$, $D = 1.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ergibt ein kugelförmiges Partikel mit einem Radius von 5 nm auf einer Fläche einen stationären Strom von ca. 15 pA, was im Möglichenbereich kommerzieller Stromverstärker liegt.

5.2. Messungen an immobilisierten Nanopartikeln

Eine offensichtliche Messmethode für die elektrokatalytische Aktivität eines Einzel-NP beruht auf dessen Immobilisierung auf einer nanoskaligen Trägerelektrode, sodass das Signal des NP mit einem geringen elektrochemischen Untergrundstrom gemessen werden kann. Mittels Elektroabscheidung befestigten Kucernak et al.^[38,49,308,309] ein Pt-Einzel-NP auf (dem Ende) einer Kohlenstoff-Nanofaser (Abbildung 10), einem Träger, dessen Faraday-Aktivität in einem weiten Potentialbereich vernachlässigbar ist.^[308] Um ihre

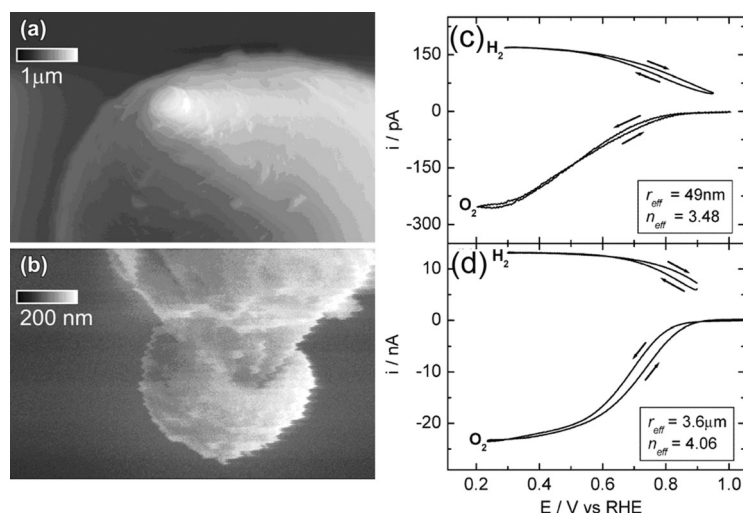


Abbildung 10. a,b) Ein Pt-NP, das durch Elektroabscheidung auf dem Ende einer Kohlenstoffspitze erzeugt wurde. c,d) Am Beispiel zweier unterschiedlicher Radien wird deutlich, dass die Kinetik der ORR und HOR eine Funktion des Partikelradius ist. Aus Lit. [38] (2003, American Chemical Society) und Lit. [309] (2004, American Chemical Society).

leitfähige Fläche zu minimieren, wurde die Nanofaser zuerst mit einer Schicht aus elektrophoretischer Farbe versiegelt, wobei ihre Spitze unbeschichtet blieb. Danach erfolgte eine durch Potentialpulse genau definierte Pt-Elektroabscheidung, hierbei korrelierte der erhaltene Partikelradius mit der Pulslänge.^[38] Somit wurde die Untersuchung des Einflusses des NP-Radius auf die ORR- und HOR-Kinetik möglich.^[49,309] Im diffusionsbegrenzten Regime für NPs unter 100 nm wurde für die ORR (in 0.1 M H₂SO₄) eine effektive Elektronenzahl, n_{eff} , von 3.5 gefunden. Sie wurde aus dem Diffusionsgrenzstrom mithilfe von Gleichung (1) ermittelt, für die χ mit der HOR ($n=2$) auf der NP-Elektrode und D aus UME-Messungen bestimmt wurden.

Die effektive Anzahl der übertragenen Elektronen je O₂-Molekül ist von den relativen Ausbeuten an Wasserstoffperoxid (2 Elektronen je O₂-Molekül) und Wasser (4 Elektronen je O₂-Molekül) abhängig. Die Übertragung von nur 3.5 Elektronen je Sauerstoffmolekül impliziert, dass 25 % des Sauerstoffs in Wasserstoffperoxid umgewandelt werden ohne dass die Weiterreaktion zu Wasser stattfindet (siehe Abbildung 2, Abschnitt 1.1). Für Partikel unter 100 nm ist der Stofftransport ($k_T \geq 2 \text{ cm s}^{-1}$) so schnell, dass ein Teil des erzeugten H₂O₂ die Elektrodenumgebung verlässt und ins

Innere des Elektrolyts transportiert wird. Diese Befunde sind bezüglich der Rolle des Stofftransports in NP-Ensembles konsistent mit dem in Abschnitt 3 erörterten Mechanismus, wenigstens qualitativ. Eine Detektion von Wasserstoffperoxid, die die mechanistische Interpretation der Daten hätte stützen können, erfolgte bei diesen Messungen nicht.

Der extrem schnelle Stofftransport zu und von Einzel-NPs erlaubt die Untersuchung von Reaktionsmechanismen in Potentialregimes, in denen der Strom normalerweise von der Diffusionslimitierung dominiert wird (d.h. Messungen mit einer rotierenden Scheibenelektrode). Für weniger als 50 nm

große Partikel ($k_T \geq 4 \text{ cm s}^{-1}$) wurde kein eindeutiger stofftransportbegrenzter Strom beobachtet. Man interpretierte das so, dass unter solchen Bedingungen die ORR mit hohem Stofftransport durch signifikante kinetische Schranken in einen Potentialbereich gedrückt wurde, in dem Wasserstoff auf der Pt-Oberfläche (H_{UPD}) adsorbiert wurde.

Bei der HOR erlaubten die experimentellen Bedingungen mit hohem Stofftransport die Beobachtung eines zusätzlichen Stromplateaus bei der H_{UPD}. Die Auswertung der CVs mit einem kinetischen Modell ergab, dass der Tafel-Volmer-Mechanismus und nicht der Heyrovsky-Volmer-Mechanismus dominierte (siehe Abschnitt 1.1).^[49]

Auch bei einer Studie von Bard et al. wurden mit Elektroabscheidung hergestellte Einzelpartikel verwendet.^[310] Hierfür wurde ein Pt-Elektroabscheidungspotential an eine Kohlenstoff-Faser angelegt, die mit einem löchrigen Film aus elektrophoretischer Farbe überzogen war. Beim schrittweisen Eintauchen der Faser in eine Lösung mit Pt^{II}-Ionen wurde eine Kaskade von Signalen für die Reduktion als Funktion der Eintauchtiefe der Spitze gemessen, welche die Pt-Abscheidung an den Löchern anzeigte. Beim anschließenden langsamen Eintauchen

in ein frisches Elektrolyt mit Fe³⁺ (stärkere Reduktionskinetik auf Pt gegenüber C) wurden stufenförmige Erhöhungen des Reduktionsstromes gemessen. Da diese aus der sukzessiven Vermehrung der Kontaktstellen zwischen den frisch erzeugten Pt-NPs und der Lösung resultierten, wurden die Beiträge der Einzelpartikel räumlich und zeitlich aufgelöst.

Das Immobilisieren eines Partikels auf einer Elektrode durch Elektroabscheidung hat den großen Nachteil, dass die NP-Form schwer steuerbar ist (Abschnitt 2.1), und es wurde auch von einer problematischen Partikelstabilität auf dem Träger berichtet.^[310] Um solche Schwierigkeiten zu umgehen, befestigt man Kolloid-NPs genau definierten Form und Größe an eine NSE, deren Radius der NP-Größe in einer verdünnten Kolloidlösung entspricht oder kleiner ist als diese.^[154,168,311] Allerdings ist die Herstellung, Handhabung und Charakterisierung von NSEs mit Radien unter 10 nm nicht einfach,^[312–315] und die Auswahl an geeigneten Elektrodenmaterialien ist gering.^[316]

Mithilfe eines Silanlinkers mit endständiger Aminogruppe immobilisierten Zhang und Mitarbeiter ein Au-Einzel-NP auf einer oxidierten Pt-NSE. Nach dem Eintauchen in die Lösung mit NPs heftete sich ein Einzel-NP an die modifizierte Elektrode (in der TEM-Analyse) an.^[154] Sun et al. berichteten

über die Befestigung eines Pt-Einzel-NP mit einem Alkanthiol-Linker an eine Au-NSE.^[168,313] In einem anderen Experiment wurde die Oberfläche einer Pt-NSE nicht modifiziert, sondern cyclovoltammetrisch in einer Lösung, die Au-Kolloid enthielt, untersucht. Die Beobachtung eines Reduktionsstromes im CV wurde mit der Ankunft eines Au-Einzel-NP erklärt.^[311] Die elektrochemische Analyse dieser Einzelsonden beinhaltet die Abscheidung von Cu-Monoschichten^[154] und die Messung von Au-blank-CVs in Schwefelsäure.^[154,311] Beide Methoden dienen zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche auf einer Elektrode,^[192] doch wie erwähnt sind solche Messungen kompliziert, und die Oberfläche wurde bei diesen speziellen Untersuchungen signifikant überschätzt im Vergleich zu elektronenmikroskopischen Ex-situ-Messungen. Als eine vorläufige Erklärung boten die Autoren an, dass zusätzlich zu den Oberflächenatomen auch die Au-Atome im Bulk oxidiert worden sein könnten, wodurch die Au-Reduktionsladungen höher waren als erwartet.^[311] ORR-Messungen zeigten überraschenderweise ein kleineres Überpotential für Au-NPs im Vergleich zu einer nackten Pt-Scheibe als UME, jedoch einen viel kleineren Diffusionsgrenzstrom, was auf die unvollständige Teilnahme des Au-NP an der Reaktion hinweist.^[154] Ungeachtet solcher Inkonsistenzen demonstrierten diese Experimente die Immobilisierung einzelner Katalysator-NPs und die Erforschung ihrer Reaktivität, und wir erwarten auf diesem Gebiet noch zahlreiche Entwicklungen.

Neben der NP-Immobilisierung auf einer sehr kleinen Elektrode werden auch Rastertechniken mit hoher räumlicher Auflösung wie STM genutzt, um Partikel auf einer bestimmten Stelle der makroskopischen Elektrode zu platzieren (Abbildung 11). Sobald das NP mit der STM-Spitze auf der makroskopischen Elektrode platziert wurde, ist diese für den entsprechenden elektrochemischen Prozess vorgespannt. Die (um ca. 10 nm zurückgefahren) Sondenspitze fungiert dann als Kollektorelektrode, die die Detektion erzeugter Produkte in einer SECM-Konfiguration ermöglicht. Die HER-Kinetik wurde an einem Pd-Einzelpartikel untersucht, indem man das Substrat unterschiedlichen Potentialpulsen aussetzte und den Kollektorstrom maß.^[54] Mit zunehmender NP-Höhe (Gesamtzahl der Pd-Schichten) wurde die Reaktionsgeschwindigkeit geringer. In der Tat

waren die NPs mit weniger als fünf Pd-Schichten um mehrere Größenordnungen reaktiver als jene mit größerer Schichtanzahl. Dieser Effekt wurde mit DFT-Rechnungen modelliert und als eine Folge der Spannung interpretiert, die auf dem Pd-NP aufgrund der Gitterfehlpassung mit dem darunterliegenden Au(111)-Substrat entsteht. Dieser Spannung bewirkt die Verlängerung des mittleren Pd-Pd-Abstands, welcher die HER-Reaktivität maßgeblich bestimmt.^[317] Das ist eine elegante Untersuchungsmethode für die Größeneffekte der Einzel-NPs auf die Elektrokatalyse, wenn es auch intensive Diskussionen über die nicht einfache Interpretation der experimentellen Befunde gab.^[318] Dieser Art von Studie zeigt aber, welche Einblicke Messungen vom Typ der SECM mit ultrakleinen Sonden geben können.

5.3. Landung von Nanopartikeln

Die in Abschnitt 5.1 beschriebene NP-Immobilisierung auf einer Elektrode ist nicht unbedingt nötig, da das Eintreffen des NP aus einer (verdünnten) Kolloidlösung an den Elektroden auch elektrochemisch detektiert werden kann. Beim Eintauchen einer elektrokatalytisch inerten UME in eine Lösung, die einen Reaktanten sowie ein Katalysator-NP enthält, auf dem dieser umgesetzt werden kann, wurde immer dann ein Stromsignal gemessen, wenn ein NP bei seinem Auftreffen auf der UME polarisiert wird. Die Methode lässt sich auf die Untersuchungen von Heyrovsky et al. zurückführen. Diese Autoren hatten gezeigt, dass die Reduktion von NP-Kolloiden polydisperser keramischer Halbleiter zur Cyclovoltammetrie einer Hg-Tropfenelektrode durch eine

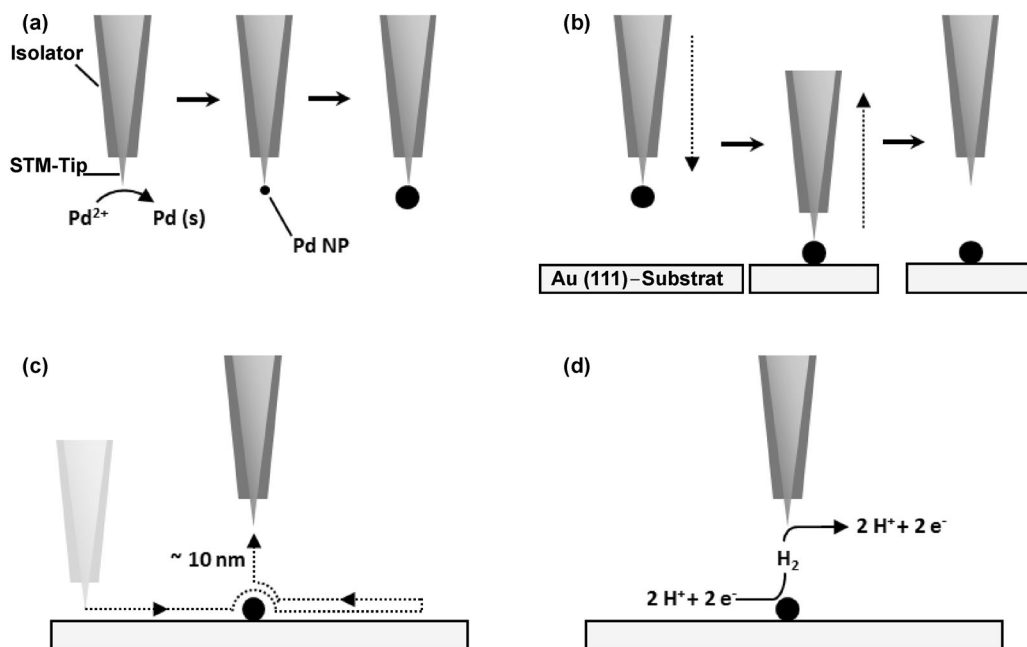


Abbildung 11. Prinzip eines von Stimming et al. durchgeführten Experiments an einem Einzel-NP.^[54] Durch Elektroabscheidung wird ein Pd-NP auf der Spitze einer STM-Sonde erzeugt (a) und anschließend auf einer Au-Oberfläche abgelegt (b). Das auf der Oberfläche immobilisierte NP wird mithilfe der Spitze abgebildet (c), danach wird die Spitze um 10 nm zurückgefahren und im „Kollektormodus“ (d. h. als SECM-Spitze) zur Detektion des auf dem NP durch Elektrokatalyse erzeugten H₂ verwendet (d). Aus Lit. [219]. 2012, Cambridge University Press.

Summe kathodischer Schritte beitragen, deren Onsetpotential von der Partikelgröße abhing.^[319–322] Eine nachfolgende Studie zur Wechselwirkung zwischen Metall-NP-Kolloiden und einer Hg-Elektrode ergab, dass die gemessenen Kathodenwellen aus diskreten Beiträgen aus der Reduktion von oxidierten NPs bestanden, die an der Elektrode eintrafen.^[323] Auch wurde demonstriert, dass bei der Zugabe von Isolator-Mikropartikeln der Faradaystrom an einer UME, die eine Redoxreaktion ausführt, in diskreten Schritten abnimmt. Als Ursache des verminderten Stroms wurde mit optischer Mikroskopie die Blockierung der Elektrode durch diese Partikel ermittelt.^[324,325]

Die Detektion von NPs durch elektrokatalytische Verstärkung (Abbildung 12) wurde zuerst durch Bard und Mitarbeiter demonstriert, die eine Kohlenstoff-UME sowie Pt-NPs in Lösung bei einem Potential verwendeten, das für die Wasserstoffbildung auf Pt, jedoch nicht auf Kohlenstoff geeignet war. Die Frequenz der detektierten Stromspikes korrelierte ungefähr mit dem erwarteten Diffusionsfluss der NPs zur Elektrodenoberfläche (siehe unten).^[307] Verschiedene Forschungsgruppen haben das Experiment seitdem für einige Kombinationen von Elektrodenmaterial, NP-Material und Reaktantmolekül sowie mit abgewandeltem experimentellem Aufbau und in Verbindung mit anderen Techniken reproduziert (siehe Tabelle 1). Zwei verschiedene Reaktivitätstypen sind erkennbar: eine kumulative Kaskade von Stromstufen („Treppe“) und eine Serie kurzzeitiger Stromsprünge („Spikes“). Eine Treppe wird für das Landen von NPs auf der Elektrode erwartet, die eine Reaktion kontinuierlich katalysieren und Stromspikes für das kontinuierliche Eintreffen von NPs an der Oberfläche, deren Reaktivität aber endlich ist.

Die Höhe der elektrokatalytischen Stromstufe, welche beim Landen der NPs auf einer Elektrode gemessen wird, kann über Gleichung (1) eine Information über die Partikelgröße liefern. Untersuchungen an Pt-NPs, die bei der Oxidation von Hydrazin auf Au-UMEs landen, haben das schön illustriert.^[294,326–329] Die Landefrequenz und Höhe der Stromstufen befanden sich dabei in guter Übereinstimmung mit der durch andere Methoden, wie TEM, ermittelten Konzentration und Größenverteilung der NPs.^[326] Jedoch ist anzumerken, dass die NP-Größe nur dann aus diffusionsbegrenzten Reaktionen genau bestimmt werden kann, wenn der Diffusionskoeffizient des Reaktantmoleküls bekannt ist oder mit großer Sicherheit bestimmt werden kann. Dies mag trivial erscheinen, ist aber insbesondere im Fall von Hydrazin ein Problem, einem für solche Experimente beliebten Reaktanten, für den stark voneinander abweichende Diffusionskoeffizienten zwischen ca. 10^{-8} und $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angegeben werden, mit typischen Werten zwischen 0.6 und $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.^[55,56,330–333] Das hat entsprechende Auswirkungen auf die Bestimmung von NP-Größen mittels Amperometrie, weil der Grenzstrom linear vom Diffusionskoeffizienten abhängt [Gl. (1)].

Um eine Bestätigung zu erhalten, dass Pt-NPs die Oxidation von Hydrazin katalysieren, untersuchten Bard et al., wie sich eine Behandlung der Partikel oder der UME mit SAMs auswirkt.^[327] Nach der Behandlung einer UME mit einem Alkanthiol mit einer Kettenlänge von bis zu 12 Methyleneinheiten wurden Landungen von Pt-NPs (mit Citrat-

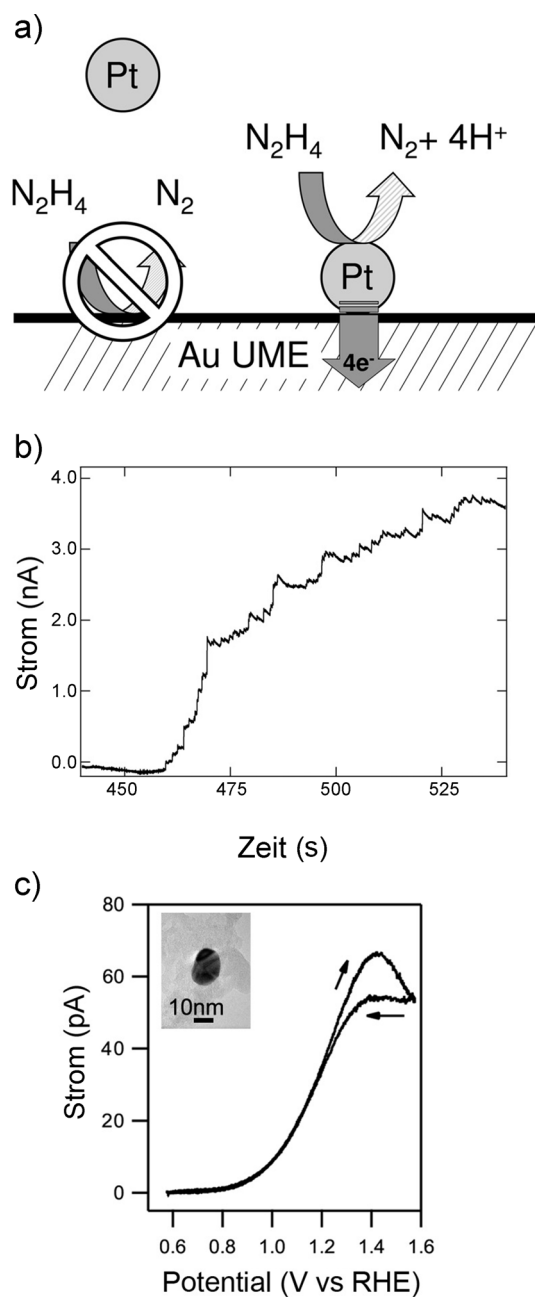


Abbildung 12. a) Eine inerte UME befindet sich in einer Lösung, die einen elektrokatalytischen Reaktanten sowie Katalysator-NPs enthält. Beim Auftreffen auf die Oberfläche setzen die NPs den Reaktanten um, und es wird ein Strom gemessen. b) Haften die NPs an der Oberfläche an, so ist ihr Strombeitrag kontinuierlich, was einen treppenförmigen Verlauf der Strom-Zeit-Kurve ergibt, z. B. für eine Au-UME in Gegenwart von Pt-NPs in einer Hydrazin enthaltenden Lösung. c) Cyclovoltammogramm (200 mV s^{-1}) für die Oxidation von 2 mM Hydrazin auf einem Au-Einzel-NP (Einschub) auf einer TEM-Gitterelektrode. Aus Lit. [328] (2013, American Chemical Society) und Lit. [294] (2012, American Chemical Society).

Stabilisator) immer noch detektiert. Die Höhe der Stromstufe je Landung ging mit zunehmender Kettenlänge zurück. Als Erklärung schlugen die Autoren eine Unterdrückung der Elektronentunnelung vom NP durch die SAM zur UME vor,^[327] was aber dem Chazalviel-Allongue-Modell zu wider-

Tabelle 1: Vergleich von in verschiedenen Studien gemessenen Landefrequenzen auf NPs.^[a]

| Landefrequenz [10 ⁴ s ⁻¹ pm ⁻¹ cm ⁻²] | Reaktion | Art des Signals | NP-Material/Größe | UME-Material/Radius | Lit. |
|---|--|--------------------|-------------------------|--------------------------|-------|
| 8.0 | HER | Spike | Pt/4 nm | C/4 µm | [307] |
| 2.4–4.0 | N ₂ H ₄ -Oxidation | Treppe | Pt/4 nm | Au/5 µm | [326] |
| 1.3–0.71 | NaBH ₄ -Oxidation | Spike | Au/14 nm | PtO/5 µm | [336] |
| 8.9 | OER | Spike | IrO _x /28 nm | Pt/5 µm | [337] |
| 0.0071 | N ₂ H ₄ -Oxidation | Treppe | Pt/4 nm | Au*/2000 µm ² | [328] |
| 4.0 | Redoxprozesse | Treppe | Au/20 nm | C†/0.5 µm | [294] |
| 3.9 | Ag-NP-Oxidation | Spike | Ag/20–50 nm | C/11 µm | [339] |
| 2.4 | Th-UPD | Spike | Ag/45 nm | C/11 µm | [341] |
| 3.2 | Cd-Abscheidung | Spike | Ag/45 nm | C/11 µm | [342] |
| 4.1 | Ag-NP-Oxidation | Spike | Ag/14, 29, 45 nm | C/11 µm | [343] |
| 5.2 | H ₂ O ₂ -Reduktion | Spike | Ag/14 nm | C/5 µm | [344] |
| 2.6 | Nitrothiophenol-Oxidation | Spike | Ag/45 | C/11 µm | [345] |
| 0.33–0.49 | N ₂ H ₄ -Oxidation | Spike | Pt/4, 12, 22 nm | Hg@Pt/12.5 µm | [329] |
| 0.25 | N ₂ H ₄ -Oxidation | [b] | Pt/16 nm | Au/5 µm | [346] |

[a] Die Messungen erfolgten an Scheiben-UMEs, wobei die Verwendung einer rechteckigen lithographischen Elektrode (*) und Messungen mit einem (SECCM)-Tröpfchenzellenaufbau (†) die einzigen Ausnahmen sind. [b] Detektion durch die Messung der Änderung des freien Korrosionspotentials.

sprechen scheint (siehe Abschnitt 2.3).^[183] Bei der Oberflächenstabilisierung der NPs mit einer Alkanthiol-SAM besaßen die längeren Kohlenstoffketten umgekehrt eine signifikant geringere Detektionsfähigkeit für Landungen, und selbst mit der kürzesten Kettenlänge von drei Kohlenstoffatomen wurde eine viel kleinere Landefrequenz detektiert. Die Stabilisierung der NPs mit anderen typischen Stabilisatormolekülen der NP-Synthese, wie Polyvinylpyridin (PVP) und Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB), ergab ähnliche Verlusten an Detektionsfähigkeit für Kollisionen. Diese Befunde wurden wie folgt interpretiert: Die Oxidation von Hydrazin erfordert bestimmte katalytische Oberflächenplätze auf dem NP, die von starken Stabilisatoren aber blockiert werden, während der ET vom NP zur UME durch die Elektronentunnelung beherrscht wird (und deshalb relativ unempfindlich für die Natur des Stabilisators ist).^[327] Abgesehen von der Bestätigung des vorgeschlagenen Detektionsmechanismus der NP-Landung, könnte diese Methode auch für die Evaluierung des Ladungstransfers zwischen NP und Elektrode durch SAMs aus organischen Molekülen relevant sein.

Die meisten erfolgreichen Experimente zur NP-Landung wurden mit Citrat-stabilisierten NPs durchgeführt, weil mit anderen Stabilisatoren keine NP-Detektion gelang. Die Wechselwirkung zwischen Citrat und NP-Metalloberfläche behindert die Oberflächenreaktivität nicht wesentlich, und die Aggregation wird von der elektrostatischen Abstoßung zwischen den NPs in Lösung begrenzt. Die Stärke der Adsorption von Citrat auf Au-Oberflächen ist mit jener von Anionen wie Sulfat vergleichbar,^[334,335] die die katalytische Reaktivität bekanntermaßen herabsetzen aber nicht blockieren,^[44] während organische Moleküle wie PVP und CTAB stärker mit der Oberfläche interagieren und die katalytische Aktivität tendenziell stärker unterdrücken.^[184]

Anstelle konventioneller in Glas eingeschmolzener UMEs verwendeten Kleijn et al. mit einem lithographischen Verfahren hergestellte Au-UMEs als Trägerelektroden für die NP-Landung.^[328] Sie fanden, dass die Landefrequenz der Pt-NPs (mit Hydrazin oder Wasserstoff als Reaktanten) viel geringer war als erwartet und dass die Höhenverteilung der

Stromstufen aus einer Serie von Landungen ein signifikantes Abklingen bei größeren Stromwerten zeigte.^[328] Die niedrigere Landefrequenz sowie die Beobachtung größerer Ströme könnten Indizien für eine verminderte effektive NP-Konzentration sein, die mit der Aggregation von NPs in der Lösung erklärt wurde. Nach dem Landeexperiment wurden die aggregierten NPs mit SEM auf der Trägerelektrode untersucht. In Abwesenheit von Hydrazin oder Wasserstoff wurden nach der Landung der NPs allerdings keine Aggregate auf der UME detektiert. Dies zeigte, dass die NPs in Lösung durch die Wechselwirkung mit den für die NP-Detektion zugegebenen Reaktanten aggregieren können. Es wurde vorgeschlagen, dass die schwach gebundenen Citratmoleküle durch das Hydrazin oder Wasserstoff ersetzt werden, und dass die Aggregation der NPs aus einer geringeren elektrostatischen Abstoßung resultiert.

Eine weitere Herstellungsart für eine Elektrode für NP-Landeexperimente haben Unwin und Mitarbeiter vorgestellt, die die SECCM benutzten.^[294] Eine SECCM-Sonde, die eine Elektrolytlösung mit Au-NP-Kolloiden enthielt, wurde langsam soweit an die Arbeitselektrode herangefahren, dass der Meniskus am Pipettenende mit dem leitfähigen Substrat Kontakt hatte, womit eine nanoskopische elektrochemische Zelle für NP-Landeexperimente entstanden war. Dieses Verfahren hat einige wichtige Vorteile gegenüber dem vorher beschriebenen Landeexperiment, für das vorgefertigte UMEs verwendet werden. Erstens gibt es eine große Materialauswahl für die Trägerelektrode, da eine herkömmliche UME-Fertigung nicht notwendig ist. Zweitens kann die Zelle innerhalb von Millisekunden an ausgewählten Orten beliebig erzeugt und zerstört werden. Schließlich können ultrakleine Elektrodenflächen leicht realisiert werden, indem man Pipetten mit kleineren Durchmessern verwendet, wodurch der Hintergrundstrom signifikant vermindert werden kann.

Die hohe Empfindlichkeit dieses Verfahrens wurde mit der Messung von Au-NP-Landeexperimenten auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit demonstriert, einem Kohlenstoff-Träger mit sehr kleinen Hintergrundströmen, der für die Herstellung einer UME oder NSE mit herkömmlichen

Methoden nicht geeignet ist. Das Landen der Au-NPs wurde über viele Potentiale für die ORR- und HER-Prozesse detektiert, einschließlich solcher Potentiale, bei denen die einzelnen Stromstufen weniger als 1 pA hoch waren. Die Vielfalt an möglichen Substraten wurde auch demonstriert durch das Landen von Au-NPs auf der Kohlefolie eines als Arbeitselektrode angeschlossenen TEM-Gitters mit der Oxidation von Hydrazin als Sondenreaktion. Nach der ersten Stromstufe (welche die Ankunft eines Einzel-NP auf dem TEM-Gitter anzeigt) wurde die Spitze zurückgefahren. Das Gitter wurde danach mit TEM charakterisiert, um die Korrelation zwischen der Höhe der mit dem Landen verbundenen Stromstufe und der NP-Größe zu ermitteln. Die mit Gleichung (1) aus den Stromsignalen abgeschätzten NP-Größen stimmten mit den tatsächlichen NP-Größen gut überein.^[307] Zusätzlich konnte ein Cyclovoltammogramm der Oxidation von Hydrazin auf einem einzelnen Gold-Nanopartikel gemessen werden (siehe Abbildung 12c). Das ist eine sehr aussichtsreiche Methode für Struktur-Reaktivitäts-Messungen an Einzel-NPs.

Bard und Mitarbeiter erweiterten die möglichen Kombinationen von NP-Metallen und elektrokatalytischen Reaktanten für NP-Landeuntersuchungen. Zum Beispiel detektierten sie Au-NPs durch die Oxidation von Borhydrid, welche auf voroxidierten Pt-UMEs unterdrückt werden kann. Als Signal der Kollisionen wurden Spikes gemessen, was darauf hinweist, dass die NPs entweder von der Elektrodenoberfläche desorbiert oder auf der Elektrodenoberfläche desaktiviert wurden.^[336] Bei der Detektion von Iridiumoxid (IrO_x)-NPs mittels OER fand man ähnliche Resulte. Da IrO_x für die OER aktiver ist als Pt, wurden auf Pt-UMEs Stromspikes bei einem Potential knapp unterhalb des Onsets des OER-Stroms beobachtet.^[337] Um mehr Einblick in das für IrO_x -NPs beobachtete Verhalten mit abklingenden Stromspikes zu erhalten, detektierte man die Landungen in einer SECM-Konfiguration, bei der eine makroskopische Oberfläche (Pt-Scheibe mit einem Durchmesser von 2 mm) und eine Pt-SECM-Spitze (5 μm Radius) in einem geringen Abstand (d.h. 50 μm) voneinander gehalten wurden und an die das gleiche Potential (0.8 V gegen Ag/AgCl) angelegt wurden.^[338] Die NP-Landungen wurden auf der SECM-Spitze beobachtet, während die makroskopische Scheibe als NP-Senke diente (Abschirmungsexperiment). Die Landefrequenz der IrO_x -NPs nahm infolge der NP-Adsorption auf der makroskopischen Elektrode mit der Zeit ab. Daraus leitete man ab, dass die Strom-Zeit-Transiente für die OER auf IrO_x -NPs aus dem irreversiblen Anhaften der NPs und ihrer anschließenden Desaktivierung resultiert und nicht aus einem nur kurzzeitigen Kontakt zwischen dem NP und der Kollektor-UME.

Compton und Mitarbeiter^[339] haben NP-Landeexperimente für die Messung der Größenverteilung und Konzentration von NPs in Lösung mit einer „Anodic Particle Coulometry“ (APC) genannten Methode vorgestellt.^[340] Wenn ein NP mit der UME aus Glaskohlenstoff in Kontakt kommt, die bei einem Potential gehalten wird, das die Elektroauflösung des metallischen NP in seine Ionen ermöglicht, so wird anodisch eine Strom-Zeit-Transiente gemessen. Durch die Messung der dabei geflossenen Ladung kann man die Anzahl

der Atome je NP bestimmen, und bei Kenntnis der durchschnittlichen Partikelform kann die ursprüngliche Partikelgrößenverteilung abgeleitet werden.

Weiterhin wurde darüber berichtet, dass auf dem NP bei seinem Auftreffen durch Elektroabscheidung eine Metallschale entsteht, wobei für auftreffende Ag-NPs in Gegenwart von ionischem Thallium^[341] oder Cadmium^[342] Strompeaks bei Potentialen unter dem Oxidationspotential von Ag gemessen wurden. Die integrierte Ladung, die bei jedem Spike geflossen ist, war mit der Zahl der auf dem Metall-NP abgeschiedenen Monoschichten korreliert. Abhängig vom verwendeten Potential und der Art des abzuscheidenden Metalls konnten UPD oder Bulkabscheidung von Metallen erreicht werden. Außerdem wurde darüber berichtet, dass die Oxidation von auf Metall-NPs adsorbierten molekularen Monoschichten messbar war.^[345,347]

Stevenson et al. studierten das Auftreffen von Pt-NPs auf einer mit Hg modifizierten Pt-UME.^[329] Bereits die Untersuchungen von Heyrovsky et al. zur NP-Detektion hatten gezeigt, dass Hg als sehr inertes Elektrodenmaterial für die Elektrokatalyse ein interessanter Kandidat für die elektrokatalytische Detektion von NP-Landungen ist.^[319–322] Zuerst wurde auf der Pt-UME durch Elektroabscheidung ein Hg-Dünnschicht erzeugt. Das Auftreffen der Pt-NPs wurden anhand der Oxidation von Hydrazin gemessen, und das erzeugte Signalverhalten hatte die Form von Spikes und nicht die einer Treppe. Das wurde so interpretiert, dass der Hg-Dünnschicht mit der Pt-UME amalgamiert und somit die Pt-NPs passiviert und letztlich desaktiviert.

Quantitative Analyse des Auftreffens von Nanopartikeln

Es wurde versucht, die Landefrequenz der NPs mit dem auf Diffusion beruhenden Stofftransport der Partikel zur Kollektorelektrode zu korrelieren, als dessen Ursache man den Aufbau eines NP-Konzentrationsgradienten in der Nähe der Elektrode ansah, die als NP-Senke wirkt.^[348–351] Die Landefrequenz sollte mit dem UME-Radius zunehmen, gemäß der Funktion des diffusionlimitierten Flusses für eine Geometrie mit eingebetteter Mikroscheibe [analog zu Gl. (1)]:

$$f_{\text{NP}} = 4 N_{\text{A}} D_{\text{NP}} C_{\text{NP}} r_{\text{UME}} \quad (5)$$

wobei f_{NP} die Landefrequenz, N_{A} ist die Avogadro-Konstante ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), D_{NP} der Diffusionskoeffizient und C_{NP} die Konzentration des Nanopartikels im Volumen sowie r_{UME} der Scheibenradius der UME sind. Der NP-Diffusionskoeffizient kann aus der Stokes-Einstein-Gleichung abgeschätzt werden:

$$D_{\text{NP}} = \frac{k_{\text{B}} T}{6 \pi \eta r_{\text{NP}}} \quad (6)$$

wobei η die dynamische Viskosität der Lösung ($\eta \approx 8.90 \times 10^{-4} \text{ Pas}$ für verdünnte wässrige Lösungen), r_{NP} der NP-Radius, k_{B} die Boltzmann-Konstante ($k_{\text{B}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) und T die Temperatur sind. Allerdings liegen die mit dem einfachen Diffusionsmodell der Gleichung (5) vorhergesag-

ten Landefrequenzen durchweg über den experimentellen Werten in Tabelle 1.

Die experimentellen Landefrequenzen sind mit dem Radius der Elektrode,^[348] der NP-Konzentration^[326, 329, 339, 348] und der Viskosität der Lösung^[348] korreliert. Jedoch sollte auch die NP-Größe einen Einfluss auf die Landefrequenz haben, weil der Diffusionskoeffizient über Gleichung (6) eine reziproke Abhängigkeit vom NP-Radius, r_{NP} , besitzt. Das heißt, die NP-Diffusionsgeschwindigkeit und damit die Häufigkeit der NP-UME-Kollisionen sollten mit steigender NP-Größe abnehmen. Der in der Literatur übliche NP-Größenbereich mit Radien zwischen 2 und 25 nm (siehe Tabelle 1) sollte einen Unterschied von einer Zehnerpotenz im Diffusionskoeffizienten ausmachen. Eine solche Korrelation ist aber nicht erkennbar, obwohl der Einfluss der NP-Radien auf die Stärke des Stromsignals mit vielen unterschiedlichen NP-Größen untersucht wurde.^[326, 329, 339]

Die effektive Überschätzung der Landefrequenz mit Gleichung (5) legt nahe, dass reale NP-Landungen durch diese nicht sonderlich gut modelliert werden, und dass ein genaueres Modell gefunden werden sollte. Es sollte z.B. berücksichtigt werden, dass nicht jede Kollision zum Anhaften des NP und nicht jedes Anhaften zu einem messbaren Signal führt.^[348] Ein anderer möglicher Grund für die geringere Kollisionshäufigkeit könnten Kollisionen der NPs mit dem nichtleitenden Träger der eingebetteten Metallelektrode sein, dessen Fläche jene der Kollektorelektrode typischerweise um einige Größenordnungen übersteigt. Bei einer endlichen Wahrscheinlichkeit des Anhaftens von NPs an diesem könnte er als NP-Senke fungieren und die Kollektorelektrode effektiv abschirmen.

Ein anderes Problem bei der quantitativen Beschreibung von NP-Kollisionen ist, dass die Form des gemessenen Stromsignals nicht immer zum erwarteten Verhalten passt. Für die HER auf Ag-NPs^[339] und Pt-NPs^[307] auf einer GC-UME werden z.B. Stromspikes detektiert, obwohl eine Treppe zu erwarten wäre für NPs, auf denen eine kontinuierliche elektrokatalytische Reaktion abläuft. Für andere Kohlenstoffsubstrate (HOPG und TEM-Gitter-Kohlenstoff-folie)^[294] wurde über die treppenförmige Zunahme des Stroms bei der Oxidation von Hydrazin und bei der ORR berichtet, die auf kumulatives Anhaften der NPs auf der Elektrodenoberfläche hindeutet. Stromspikes anstatt einer treppenförmigen Zunahme sind auch für die Oxidation von NaBH_4 auf Au-NPs^[336] und die Sauerstoffbildung auf IrO_x -NPs^[337] auf passivierten Pt-Elektroden bekannt. Für die Oxidation von Hydrazin ergab die Detektion auf mit Bor dotierten Diamant-UMEs ein treppenförmiges Signal mit Au-NPs, während mit Pt-NPs Stromspikes beobachtet wurden.^[352]

Mit den unterschiedlichen Signaltypen (d.h. Spike- und Treppencharakteristik) werden interessanterweise sehr ähnliche Landefrequenzen erhalten, obwohl die Spikes mit dem Nichtanhaften auf der Elektrode begründet worden sind. Bard et al. haben argumentiert, dass das Zeitintervall, in dem sich ein nichtanhaftendes NP in der Nähe der Elektrode befindet und mit dieser mehrfach kollidiert, für die Auflösung mit konventionellen elektrochemischen Techniken zu kurz ist.^[348] Die UME-NP-Wechselwirkungen werden deshalb zu

einem gemeinsamen Stromsignal „gebündelt“. Die Frequenz des Stromsignals ist dann der Diffusion der NPs an die Elektrode äquivalent, und die Landefrequenz entspricht jener der anhaftenden Partikel. Aus diesem Grund kann die Landefrequenz nicht herangezogen werden, um verschiedene Wechselwirkungsarten zwischen NP und UME voneinander zu unterscheiden.

Auf der ausschließlichen Grundlage der elektrochemischen Detektion der NP-Landung ist das Anhaften mit anschließender Deaktivierung schlecht von einer kurzzeitigen Wechselwirkung („Hüpfen“) unterscheidbar, weil die aus dem elektrochemischen Signal und der Landefrequenz erhaltene Information dafür allein nicht ausreicht. Auch zeigten die in elektrokatalytischen Experimenten zur NP-Haftung gemessenen treppenförmigen Signale einen Abfall über längere Zeiträume (d.h. Sekunden).^[326, 328] Die Ladezeit einer Doppelschicht und die elektrische Zeitkonstante des Messsystems sind viel geringer und erklären diesen Stromabfall nicht. Seine Ursache könnte aber in physikalischen Effekten liegen, die zur Desaktivierung der NPs führen, z.B. eine Kontaminierung der katalytischen Oberfläche mit Spuren-mengen von Giften, die im Elektrolyt vorhanden sind. Die Gruppen um Koper und Unwin haben elektronenmikroskopisch nachgewiesen, dass NPs, deren Landen durch ein treppenförmiges Stromsignal detektiert worden war, auch nach dem Detektionsexperiment auf der Elektrode verblieben.^[294, 328] Mit SECM^[338] zeigten Bard et al., dass die beim Landen von IrO_x -NPs beobachteten Stromspikes aus der Desaktivierung der NPs und nicht aus ihrer Desorption resultierten, wenngleich Ex-situ-Elektronenmikroskopie definitive Aussage erlaubt hätten.

5.3. Messungen an den Einzelpartikeln eines Nanopartikelensembles

Neue Verfahren haben der Untersuchung von Einzel-NPs innerhalb eines NP-Ensembles frische Impulse verliehen. Eine solche Technik ist die bereits erwähnte und in Abbildung 13a dargestellte SECCM. Sie wird mit einer doppel-läufigen Pipette durchgeführt, die mit einem Mikropipetten-zieher (Laser-Puller) zu einer Spitze mit den gewünschten Abmessungen (100 nm bis 50 μm) ausgezogen wird. Die Abmessungen der Pipette bestimmen letztlich die räumliche Auflösung der SECCM. Die Außenwand der Pipette wird hydrophob gemacht und ihre beiden Läufe mit der Elektrolytlösung gefüllt, und in jeden Lauf wird eine Quasireferenz-Gegenelektrode (QRCE; quasi-reference counter electrode) eingetaucht. Zwischen den zwei QRCEs wird eine kleine Potentialdifferenz angelegt, damit ein Ionenstrom durch den Meniskus des Elektrolyts am Spitzenende erzeugt wird. Die Potentiale der QRCEs gegen das Erdpotential können verändert werden, während der Potentialunterschied zwischen ihnen beibehalten wird, um das effektive Potential am Substrat auf Erdpotential zu bringen.

Für die Erstellung zweidimensionaler Karten der Substratreaktivität wird der Elektrolytmeniskus am Pipettenende mit dem Substrat in Kontakt gebracht und die Pipette dabei senkrecht zum Substrat ein wenig (typischerweise 10–30 nm)

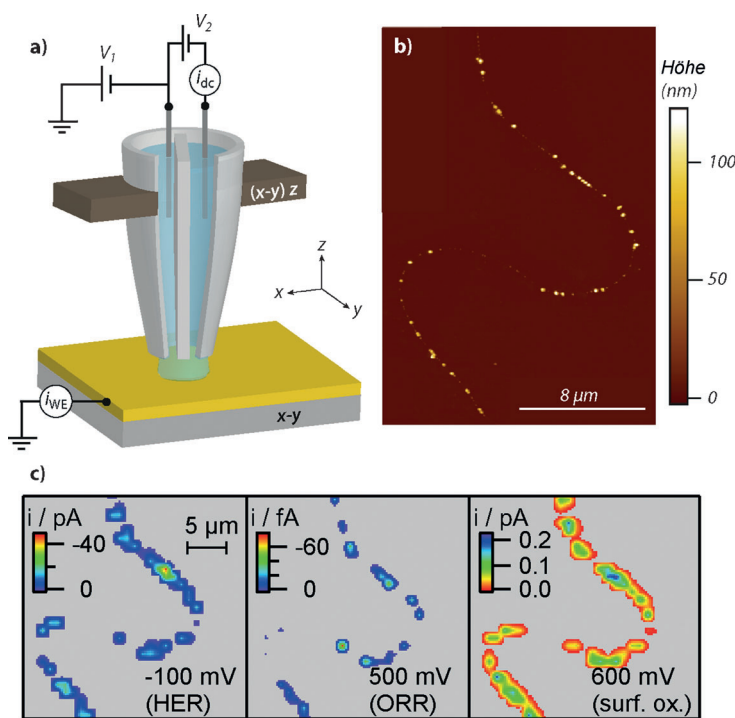


Abbildung 13. a) Prinzip der Rastermikroskopie mittels elektrochemischer Zelle (SECCM). Aus Lit. [298]. b) AFM-Bild von Pt-NPs, die auf einer einzelnen Kohlenstoff-Nanoröhre abgeschieden wurden. c) SECCM-Bilder des in (b) gezeigten Bereichs bei -100 mV (HER), 500 mV (ORR) und 600 mV (Oxidation der Oberfläche) gegen Pd-H_2 . Aus Lit. [111]. 2011, American Chemical Society.

oszilliert. Dadurch deformiert sich der Meniskus periodisch und verursacht eine Wechselstromkomponente (AC) des Ionstroms. Die starke Empfindlichkeit der AC-Stärke für den Abstand zwischen Pipettenende und Substrat kann genutzt werden, um diesen Abstand beim Abrastern der Oberfläche, bei dem gleichzeitig zweidimensionale Karten der Oberflächenaktivität und Oberflächentopographie entstehen, konstant zu halten.

Die von Lai et al. verwendeten Pipetten waren kleiner als der durchschnittliche Partikelabstand und erlaubten die direkte SECCM-Untersuchung elektrokatalytischer Pt-NPs innerhalb eines Ensembles (Abbildung 13).^[111] Die Pt-NPs wurden durch Elektroabscheidung auf einer einzelnen, isolierten Kohlenstoff-Nanoröhre mit einem Silicium-Siliciumoxid-Wafer als Trägermaterial hergestellt. Die Kohlenstoff-Nanoröhre diente nicht nur als Templat für die Elektroabscheidung, sondern auch als nanoskopischer Draht für die elektrische Verbindung der NPs (Abbildung 13b). Typische, mit SECCM erzeugte Karten der Oberflächenaktivität werden in Abbildung 13c gezeigt. Der Vergleich der Aktivitätskarten mit dem AFM-Bild zeigt eine hervorragende Übereinstimmung der elektrokatalytisch aktiven Bereiche mit den Plätzen der Einzel-NPs. SECCM-Karten wurden für verschiedene Potentiale erstellt, die für Oxidationsprozessen der Oberfläche sowie für die ORR und HER relevant sind. Die Messung des potentialabhängigen elektrokatalytischen Signals von Einzel-NPs und dessen Korrelation mit der mit AFM und SEM ermittelten NP-Größe und NP-Form, ergaben einige wichtige Erkenntnisse. Erstens waren die Einzel-NPs hinsichtlich ihrer Reaktivität sehr verschieden, und

durch geringe Abweichungen in Größe und Form änderte sich die Aktivität wesentlich. Weiterhin unterschieden sich die Strom-Potential-Profile der einzelnen NPs, obwohl der Durchschnittsstrom des Gesamtensembles ein „erwartetes“ potentialabhängiges Stromprofil ergab. In einigen Fällen zeigten NPs, die für die ORR aktiv waren, keine Aktivität gegenüber der HER. In dieser Studie wurde auch die sehr hohe Empfindlichkeit des neuentwickelten Verfahrens demonstriert, das die Messung von ca. 10 fA über eine Messzeit von 40 ms erlaubte, was der Reduktion auf ca. 600 O_2 -Moleküle entspricht (unter der Annahme eines Vierelektronentransferprozesses).

In einer neuen Untersuchung von Demaille et al. wurde ein kombiniertes AFM-SECCM-Verfahren für die Messung der Elektrochemie von Einzel-NPs vorgestellt.^[353] Au-NPs wurden auf einem Substrat dispergiert, das mit einer SAM aus Alkanthiol bedeckt war, und die NPs wurden mit dem Oberflächenstabilisator Ferrocen-Polyethylenglykol (Fc-PEG) modifiziert. Eine leitende AFM-Spitze mit einem Radius von ca. 100 nm wurde dazu verwendet, die die NPs abdeckenden Redoxstränge umzudrehen und das entsprechende Stromsignal zu messen. Es wurden stark voneinander abweichende NP-Aktivitäten detektiert, weil nur etwa 80% der mit AFM im Topographiemodus gemessenen NPs einen messbaren SECCM-Strom erzeugten. Demaille et al. erklärten dies damit, dass das Fc-PEG auf den möglicherweise kontaminierten NPs nicht verankert worden war, da ein separates Tunnelstrom-AFM-Experiment zeigte, dass etwa 90% der NPs tatsächlich elektronisch an die Substratelektrode gekoppelt waren. Es ist zu anmerken, dass die SECCM-Ströme (ca. 300 fA) recht klein gegenüber dem Hintergrundsignal waren und nur dank aufwendiger Signalverarbeitung und digitaler Filterung extrahiert werden konnten.

Eine andere neue Technik für die Untersuchung von Einzel-NPs in einem Feld ist eine optische Methode auf der Basis der Oberflächenplasmonenresonanz (SPR; surface plasmon resonance).^[354] Die SPR ist für Änderungen des Brechungsindex nahe der Metalloberfläche recht empfindlich,^[355] und bei der Umwandlung von Reaktanten an einer Elektrodenoberfläche verändert sich auch der Brechungsindex.^[356] Mit dieser Methode wurde die Wasserstoffbildung an einem NP-Feld detektiert. Für das Gesamtensemble wurde ein CV aufgenommen, während lokalisierte Ladungen mit SPR verfolgt wurden, die mit einzelnen NPs in Beziehungen gesetzt werden konnten. Scheinbare CVs für Einzel-NPs konnten unter Verwendung der potentialabhängigen SPR-Änderungen der NPs rekonstruiert werden.^[354] Die HER-Ströme von Pt-NPs mit einem Durchmesser von 80 nm zeigten bei einem Potential von -0.2 V gegen RHE starke Unterschiede, die den Aktivitätsunterschieden in den oben erwähnten Untersuchungen von Lai et al. entsprechen.^[111]

Ein weitere innovative Technik für das nanoskalige Abrastern der elektrokatalytischen Aktivität in bestimmten Umgebungen ist eine elektrochemische Spannungsmikroskopie (electrochemical strain microscopy) genannte Me-

thode, mit der katalytische Effekte auf Einzel-NPs in der Modellumgebung einer Festoxidbrennstoffzelle detektiert werden können.^[357] Bei dieser Untersuchung wurde eine platiniierte AFM-Spitze an Luft mit einer Oberfläche in Kontakt gebracht, die Sauerstoffionen leitet (Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid; YSZ). Anschließend wurde eine Potentialdifferenz angelegt, die eine ORR/OER an der Spitze auslöste, welche im YSZ-Gitter die Diffusion von Sauerstoffleerstellen an die Oberfläche verursachte. Die von der Bewegung der Leerstellen erzeugte Spannung führte zu Oberflächendeformationen im pm-Bereich, welche von der Sonde detektiert werden konnten. Befand sich die Spitze auf einem Katalysator-NP oder in dessen Nähe, so beeinflusste die angelegte Spannungsdifferenz auch das NP und führte zur Verstärkung der ORR/OER. Für das System, dessen Pt-Bereiche die höchste ORR/OER-Aktivität zeigten, wurde eine elektrochemische Karte der auf dem YSZ-Träger abgeschiedenen Pt-Nanoinseln angefertigt. Aufgrund des ultralokalen Charakters der Sonde (d.h. die Spitze ist viel kleiner als die Nanopartikel) konnten bisher zwar noch keine quantitativen Informationen über die Form- und Größenabhängigkeit der katalytischen Aktivität erhalten werden, doch bestätigen diese Untersuchungen noch einmal das große Potential, das lokale Sonden für die Entschlüsselung der Aktivität von komplexen NP-Elektrokatalysatoren aufweisen.

6. Schlussfolgerungen und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir neue Berichte über die Elektrochemie von Nanopartikeln vorgestellt und diskutiert, wobei wir uns auf intensiv untersuchte elektrokatalytische Prozesse konzentriert haben. Es wurden zahlreiche NP-Konfigurationen, von ausgedehnten Ensembles bis hin zu Einzel-NPs berücksichtigt. Der Schwerpunkt lag jedoch auf solchen Untersuchungen, die genauere (quantitative) Informationen über die NP-Aktivität liefern und sich durch einen genau definierten Stofftransport auszeichnen und/oder bei denen NPs mit genau definierter Form verwendet werden bzw. auf solchen, die sich für die Ermittlung der Korrelation zwischen der Form eines Einzel-NP und seiner Aktivität eignen.

Große Fortschritte sind bei der Kontrolle der Form und Größe der NPs erreicht worden, insbesondere bei der Kolloidsynthese von NPs. Viele NP-Formen können zuverlässig erzeugt werden, und das elektrokatalytische Verhalten derart maßgeschneiderter NPs wird typischerweise von den Eigenschaften ihrer vorherrschenden Kristallflächen bestimmt. Die meisten NPs mit kontrollierter Form sind allerdings noch immer sehr groß im Vergleich zu kommerziellen Katalysator-NPs, und ihre massebezogene Aktivität ist deshalb nicht optimal. Auch konnte ihre morphologische Stabilität noch nicht hinreichend demonstriert werden. Mit Blick auf die mögliche Anwendung solcher Partikel wird es sehr interessant sein zu sehen, ob sich die massebezogene Aktivität durch die Verkleinerung der NPs bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung einer hohen Stabilität verbessert lässt.

Beim Einsatz von NPs in der Elektrokatalyse ist das Befolgen bewährter Verfahren für die Immobilisierung, Reini-

gung und Charakterisierung der NPs auf Trägerelektroden wesentlich. Andernfalls können die Resultate aus verschiedenen Labors und Experimenten nur sehr schwer miteinander verglichen werden. Wir haben auch hervorgehoben, dass es bei der Untersuchung realer Katalysatoren in Modellumgebungen zusätzlich darauf ankommt, den Stofftransport sowie Strom-Wärme-Verluste zu steuern, um das intrinsische Verhalten verstehen zu können. Der Stofftransport ist auch ein sehr wichtiger Faktor bei der Untersuchung von Modell-NP-Ensembles in Modellumgebungen, insbesondere für Reaktionen mit löslichen Intermediaten, die, je nach der vorliegenden Stofftransportgeschwindigkeit und dem Partikelabstand, auf benachbarten NPs readsorbiert werden können.

Ein Hauptanliegen dieses Aufsatzes ist die Vorstellung von innovativen Techniken für Einzel-NPs, die einen Durchbruch beim Verständnis der Grundlagen der NP-Elektrokatalyse versprechen. Dieser Ansatz ist besonders effektiv, wenn die Aktivität und Form eines Einzel-NP bestimmt und miteinander korreliert werden können. Die räumliche Trennung der NPs sowie die Messung des von Einzel-NPs generierten, (häufig) sehr kleinen elektrochemischen Stroms sind noch ernste technische Schwierigkeiten. Drei unterschiedliche Techniken wurden hervorgehoben und diskutiert. Die erste beinhaltet das Immobilisieren von Einzelpartikeln auf inerten und ultrakleinen Sonden, z.B. durch Elektroabscheidung. Die Untersuchung der ORR mit dieser Methode zeigte, wie die NP-Größe die elektrokatalytische Aktivität und das Ergebnis (die Produkte) elektrochemischer Prozesse beeinflusst.

Die zweite Technik besteht in der diskreten Detektion von Einzel-NPs mit UMEs. Dafür wird das UME/NP-Paar so gewählt, dass die UME gegenüber dem Umsatz des in der Lösung vorhandenen Reaktanten inert ist, wohingegen die Polarisierung eines NP nach dessen Landen auf einer UME-Oberfläche detektiert wird. Versuche mit verschiedenen UME/NP-Kombinationen haben die Allgemeingültigkeit dieser Methode bestätigt. Weiterentwicklungen, welche eine Kombination mit anderen Techniken wie der Elektronenmikroskopie beinhalten, ermöglichen das direkte Studium der Korrelation zwischen Struktur und Aktivität auf dem Niveau des Einzel-NP. Eine verbesserte Quantifizierung und Analyse der NP-Landungen sind für eine weitergehende Anwendung dieser Technik essentiell, insbesondere die Formulierung besserer Modelle für den NP-Transport zur Trägerelektrode und für die Wechselwirkung der NPs mit Elektroden.

Die letzte Methode für die Aufklärung der Elektrochemie von Einzel-NPs beinhaltet das Abtasten zweidimensionaler NP-Ensembles mithilfe von Sonden mit hoher räumlicher Auflösung, wie Rasternanoelektroden, Rastertropfenzellen (scanning droplet cells) oder mithilfe hochentwickelter optischer Messungen. Solche Messungen zeigten, dass sich die Aktivitäten scheinbar gleich großer NPs unterscheiden. Dies weist darauf hin, dass winzige Änderungen der NP-Form die katalytische Aktivität wesentlich beeinflussen.

Elektrochemische Messungen von NPs haben jetzt einen kritischen Punkt erreicht, an dem es möglich ist, die katalytische Aktivität von NPs in Baueinheiten mit komplexen Membranelektrode bis zu Einzel-NPs in Modellumgebungen aufzuklären. Die zahlreichen Techniken und die mit ihrer

Hilfe gewonnen Informationen werden für viele Reaktionen zum rationalen Design des optimalen Katalysators beitragen und das Verständnis elektrochemischer Prozesse im Nanobereich einen großen Schritt voranbringen.

Glossar

{100}-, {111}-, {110}-Flächen: Beispiele der Indizierung von Kristallflächen mit Millerschen Indizes. Die katalytische Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und den Reaktanten wird wesentlich durch die lokale Anordnung der Oberflächenatome auf den Kristallflächen bestimmt.

Massebezogene Aktivität: die bezogen auf das Gewicht des verwendeten Katalysators normalisierte katalytische Aktivität (in der Elektrokatalyse ausgedrückt als Strom). Das Verhältnis zwischen Oberfläche und Gewicht ist von der NP-Größe abhängig.

Nanoskalige Elektrode (NSE): eine Elektrode mit einer charakteristischen Abmessung unter 100 nm.

ORR/OER/HER/HOR: häufig diskutierte elektrokatalytische Reaktionen: Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction), Sauerstoffbildungsreaktion (oxygen evolution reaction), Wasserstoffbildungsreaktion (hydrogen evolution reaction) sowie Wasserstoffoxidation (hydrogen oxidation reaction), siehe Abschnitt 1.1.

Protonenaustauschmembran (PEM): gewöhnlich ein Polymer (typischerweise Nafion), das den Ladungsträgertransport zwischen den Elektroden ermöglicht; wird als Festelektrolyt in Brennstoffzellen eingesetzt.

Reversible Wasserstoffelektrode (RHE): Referenzelektrode für elektrokatalytische Reaktionen, bei der die Oxidation von Wasserstoffgas und die Reduktion von Protonen reversibel in einer Lösung ablaufen, die den gleichen pH-Wert hat wie der Arbeitselektrolyt. Im Unterschied dazu entspricht die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) der RHE für pH 0.

Spezifische Aktivität: die bezogen auf die elektrochemisch aktive Oberfläche des Katalysators normalisierte katalytische Aktivität. Einige Methoden zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche werden in Abschnitt 2.5 diskutiert.

Ultramikroelektrode (UME): Elektrode, deren maßgebliche Abmessung kleiner ist als die charakteristische Dicke der Diffusionsschicht.

Unterpotentialabscheidung (UPD): Elektroabscheidung einer Spezies bei einem Potential, das kleiner ist als das Gleichgewichtspotential (Nernst-Potential) für diesen Prozess, und deren Ursache die starke Wechselwirkung dieser Spezies mit dem Substrat ist. Da die UPD gewöhnlich zur Ausbildung einer Monoschicht führt, eignet sie sich als Sonde für Substratoberflächen.

Abkürzungen

| | |
|-----|-------------------------------|
| APC | anodische Partikelcoulometrie |
| AFM | Rasterkraftmikroskopie |
| CV | Cyclovoltammogramm |

| | |
|--------|---|
| CTAB | Cetyltrimethylammoniumbromid |
| DLS | dynamische Lichtstreuung |
| EELS | Elektronenenergieverlustspektroskopie |
| ET | Elektronentransfer |
| fcc | kubisch-flächenzentriert |
| HER | Wasserstoffbildungsreaktion |
| HOPG | hochorientierter pyrolytischer Graphit |
| HOR | Wasserstoffoxidation |
| IL-TEM | ortsidentische Transmissionselektronenmikroskopie |
| MEA | Membran-Elektroden-Einheit |
| NP | Nanopartikel |
| NSE | nanoskalige Elektrode |
| NTA | Nanopartikel-Tracking-Analyse |
| OER | Sauerstoffbildungsreaktion |
| ORR | Sauerstoffreduktion |
| PDMS | Polydimethylsiloxan |
| PVD | physikalische Gasphasenabscheidung |
| PVP | Polyvinylpyrrolidon |
| QRCE | Quasireferenz-Gegenelektrode |
| RI | reaktives Intermediat |
| RHE | reversible Wasserstoffelektrode |
| SAM | selbstorganisierte Monoschicht |
| SAXS | Röntgenkleinwinkelstreuung |
| SECM | elektrochemische Rastermikroskopie |
| SECCM | Rastermikroskopie mittels elektrochemischer Zelle |
| SEM | Rasterelektronenmikroskopie |
| SPR | Oberflächenplasmonenresonanz |
| STEM | Rastertransmissionselektronenmikroskopie |
| STM | Rastertunnelmikroskopie |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| UME | Ultramikroelektrode |
| UPD | Unterpotentialabscheidung |
| XRD | Röntgenbeugung |
| YSZ | Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid |

S.C.S.L. dankt für ein Marie Curie Intra European Fellowship innerhalb FP7 (Projekt 275450 „VISELCAT“), M.T.M.K. dankt der Netherlands Organisation for Scientific Research (NWO) für ein VICI-Stipendium, und P.R.U. dankt dem European Research Council für ein Advanced Investigator Grant (ERC-2009-AdG 247143 „QUANTIF“).

Eingegangen am 4. August 2013

Online veröffentlicht am 26. Februar 2014

Übersetzt von Dr. Thomas Gelbrich, Innsbruck

- [1] C. Q. Sun, B. K. Tay, X. T. Zeng, S. Li, T. P. Chen, J. Zhou, H. L. Bai, E. Y. Jiang, *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, 7781–7795.
- [2] D. Zanchet, H. Tolentino, M. C. M. Alves, O. L. Alves, D. Ugarte, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 167–172.
- [3] A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, *Science* **1992**, *256*, 1425–1427.
- [4] M. Haruta, *Chem. Rec.* **2003**, *3*, 75–87.
- [5] M. T. M. Koper, *Nanoscale* **2011**, *3*, 2054–2073.
- [6] Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, *18*, 4921–4925.
- [7] S. Link, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4212–4217.

- [8] H. B. Fu, J. N. Yao, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1434–1439.
- [9] B. Zhang, L. Fan, H. Zhong, Y. Liu, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10073–10080.
- [10] J. J. Watkins, H. S. White, *Langmuir* **2004**, *20*, 5474–5483.
- [11] C. P. Smith, H. S. White, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3343–3353.
- [12] R. He, S. Chen, F. Yang, B. Wu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3262–3270.
- [13] A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7559–7567.
- [14] A. J. Arvia, R. C. Salvarezza, W. E. Triaca, *J. New Mater. Electrochem. Syst.* **2004**, *7*, 133–143.
- [15] F. W. Campbell, R. G. Compton, *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, 241–259.
- [16] D. Hernández-Santos, M. B. González-García, A. C. García, *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1225–1235.
- [17] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. Van Duyne, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 442–453.
- [18] S. M. Nie, S. R. Emery, *Science* **1997**, *275*, 1102–1106.
- [19] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2957–2976.
- [20] R. Kitsomboonloha, C. Ngambenjawong, W. S. Mohammed, M. B. Chaudhari, G. L. Hornyak, J. Dutta, *Micro Nano Lett.* **2011**, *6*, 342–344.
- [21] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D* **2003**, *36*, R167–R181.
- [22] S. M. Moghimi, A. C. Hunter, J. C. Murray, *Pharmacol. Rev.* **2001**, *53*, 283–318.
- [23] B. D. Chithrani, A. A. Ghazani, W. C. W. Chan, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 662–668.
- [24] G. K. Wertheim in *Small Particles and Inorganic Clusters* (Hrsg.: C. Chapon, M. Gillet, C. Henry), Springer, Berlin/Heidelberg, **1989**, S. 319–326.
- [25] S. Proch, M. Wirth, H. S. White, S. L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3073–3086.
- [26] G. Somorjai, J. Park, *Top. Catal.* **2008**, *49*, 126–135.
- [27] G. Somorjai, Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2. Aufl., Wiley, Hoboken, **2010**.
- [28] J. K. Nørskov, T. Bligaard, J. Rossmeisl, C. H. Christensen, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37–46.
- [29] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 9–35.
- [30] F. Maillard, S. Pronkin, E. R. Savinova in *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach* (Hrsg.: M. T. M. Koper), Wiley, Hoboken, **2009**.
- [31] R. W. Murray, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2688–2720.
- [32] S. M. Oja, M. Wood, B. Zhang, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 473–486.
- [33] L. Rassaei, P. S. Singh, S. G. Lemay, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 3974–3980.
- [34] H. Zhang, M. Jin, Y. Xia, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7774–7792; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7656–7673.
- [35] A. Chen, P. Holt-Hindle, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3767–3804.
- [36] M. Schulze, A. Schneider, E. Gülzow, *J. Power Sources* **2004**, *127*, 213–221.
- [37] K. J. J. Mayrhofer, M. Arenz, B. B. Bliznac, V. Stamenkovic, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5144–5154.
- [38] S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8392–8402.
- [39] M. K. Debe, *Nature* **2012**, *486*, 43–51.
- [40] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2193–2203.
- [41] M. Armand, J. M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [42] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493–497.
- [43] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886–17892.
- [44] N. M. Markovic, P. N. Ross, Jr., *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 117–229.
- [45] A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599*, 333–343.
- [46] I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Gronbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6744–6762.
- [47] M. Watanabe, H. Sei, P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *261*, 375–387.
- [48] Y. E. Seidel, A. Schneider, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R. J. Behm, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 167–184.
- [49] S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13984–13994.
- [50] A. U. Nilekar, K. Sasaki, C. A. Farberow, R. R. Adzic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18574–18576.
- [51] S. M. M. Ehteshami, S. H. Chan, *Electrochim. Acta* **2013**, *93*, 334–345.
- [52] N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 183–213.
- [53] Y. Takasu, Y. Fujii, K. Yasuda, Y. Iwanaga, Y. Matsuda, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 453–458.
- [54] J. Meier, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Faraday Discuss.* **2002**, *121*, 365–372.
- [55] V. Rosca, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5199–5205.
- [56] B. Álvarez-Ruiz, R. Gomez, J. M. Orts, J. M. Feliu, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, D35–D45.
- [57] B. E. Hayden, D. Pletcher, J.-P. Suchsland, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3600–3602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3530–3532.
- [58] B. E. Hayden, D. Pletcher, J.-P. Suchsland, L. J. Williams, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1564–1570.
- [59] B. E. Hayden, D. Pletcher, J.-P. Suchsland, L. J. Williams, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9141–9148.
- [60] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.
- [61] C. T. Campbell, J. C. Sharp, Y. X. Yao, E. M. Karp, T. L. Silbaugh, *Faraday Discuss.* **2011**, *152*, 227–239.
- [62] C. Galeano, R. Güttel, M. Paul, P. Arnal, A.-H. Lu, F. Schüth, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8434–8439.
- [63] A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936.
- [64] R. L. McCreery, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2646–2687.
- [65] L. M. Roen, C. H. Paik, T. D. Jarvic, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A19–A22.
- [66] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A* **2003**, *253*, 337–358.
- [67] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181–190.
- [68] G. R. Salazar-Banda, K. I. B. Eguluz, L. A. Avaca, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 59–64.
- [69] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, P. Rodníguez, E. Herrero, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 1080–1084.
- [70] J. Solla-Gullón, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1359–1373.
- [71] G. Sandmann, H. Dietz, W. Plieth, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 78–86.
- [72] C. G. Granqvist, A. Hultåker, *Thin Solid Films* **2002**, *411*, 1–5.
- [73] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, S35–S44.
- [74] R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3339–3353.
- [75] M. Bayati, J. M. Abad, R. J. Nichols, D. J. Schiffrin, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 18439–18448.
- [76] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 879–889.
- [77] J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1166–1175.
- [78] H. V. Patten, E. Ventosa, A. Colina, V. Ruiz, J. López-Palacios, A. J. Wain, S. C. S. Lai, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 2331–2339.
- [79] T. M. Day, P. R. Unwin, J. V. Macpherson, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 51–57.

- [80] T. M. Day, P. R. Unwin, N. R. Wilson, J. V. Macpherson, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10639–10647.
- [81] B. M. Quinn, C. Dekker, S. G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6146–6147.
- [82] B. M. Quinn, S. G. Lemay, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 855–859.
- [83] C. C. Chen, C. S. C. Bose, K. Rajeshwar, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *350*, 161–176.
- [84] M. T. Giacomini, E. A. Ticianelli, J. McBreen, M. Balasubramanian, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A323–A329.
- [85] R. Schrebler, M. A. del Valle, H. Gómez, C. Veas, R. Córdova, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *380*, 219–227.
- [86] J.-H. Ye, P. S. Fedkiw, *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 221–231.
- [87] G. Kokkinidis, A. Papoutsis, D. Stoychev, A. Milchev, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *486*, 48–55.
- [88] P. Sun, F. Li, C. Yang, T. Sun, I. Kady, B. Hunt, J. Zhuang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6120–6125.
- [89] H. Masuda, K. Yasui, K. Nishio, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1031–1033.
- [90] A. R. Howells, L. Hung, G. S. Chottiner, D. A. Scherson, *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 53–62.
- [91] K. L. Yeung, E. E. Wolf, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*, 651–656.
- [92] C. R. Henry, *Surf. Sci. Rep.* **1998**, *31*, 231–325.
- [93] K. Yahikozawa, Y. Fujii, Y. Matsuda, K. Nishimura, Y. Takasu, *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 973–978.
- [94] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *Science* **2007**, *316*, 732–735.
- [95] J. Ustarroz, U. Gupta, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1706–1709.
- [96] D. Zhang, W. C. Chang, T. Okajima, T. Ohsaka, *Langmuir* **2011**, *27*, 14662–14668.
- [97] J. Ustarroz, X. Ke, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 2322–2329.
- [98] M. J. Williamson, R. M. Tromp, P. M. Vereecken, R. Hull, F. M. Ross, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 532–536.
- [99] A. Radisic, P. M. Vereecken, J. B. Hannon, P. C. Searson, F. M. Ross, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 238–242.
- [100] J. Ustarroz, J. A. Hammons, Y. Van Ingelgem, M. Tzedaki, A. Hubin, H. Terryn, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 1320–1323.
- [101] E. Garcia-Pastoriza, J. Mostany, B. R. Scharifker, *J. Electroanal. Chem.* **1998**, *441*, 13–18.
- [102] P. V. Dudin, P. R. Unwin, J. V. Macpherson, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13241–13248.
- [103] P. L. Redmond, A. J. Hallock, L. E. Brus, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 131–135.
- [104] H. Liu, R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9131–9139.
- [105] H. Liu, F. Favier, K. Ng, M. P. Zach, R. M. Penner, *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 671–677.
- [106] W. Plieth, H. Dietz, G. Sandmann, A. Meixner, M. Weber, P. Moyer, J. Schmidt, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 3659–3666.
- [107] M. Bayati, J. M. Abad, C. A. Bridges, M. J. Rosseinsky, D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, *623*, 19–28.
- [108] T. Brülle, A. Denisenko, H. Sternschulte, U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 12883–12891.
- [109] T. Brülle, W. Ju, P. Niedermayr, A. Denisenko, O. Paschos, O. Schneider, U. Stimming, *Molecules* **2011**, *16*, 10059–10077.
- [110] M. P. Zach, R. M. Penner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 878–883.
- [111] S. C. S. Lai, P. V. Dudin, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10744–10747.
- [112] J. L. Fransaer, R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7643–7653.
- [113] J. Dai, M. L. Bruening, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 497–501.
- [114] S. Joly, R. Kane, L. Radzilowski, T. Wang, A. Wu, R. E. Cohen, E. L. Thomas, M. F. Rubner, *Langmuir* **2000**, *16*, 1354–1359.
- [115] S. Dante, Z. Hou, S. Risbud, P. Stroev, *Langmuir* **1999**, *15*, 2176–2182.
- [116] X. Shi, M. Shen, H. Möhwald, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 987–1019.
- [117] X. Zhang, Z. Su, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4574–4577.
- [118] P. Bertonecello, M. Peruffo, P. R. Unwin, *Chem. Commun.* **2007**, 1597–1599.
- [119] P. Allongue, M. Delamar, B. Desbat, O. Fagebaume, R. Hitmi, J. Pinson, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 201–207.
- [120] M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5883–5884.
- [121] A. J. Downard, *Electroanalysis* **2000**, *12*, 1085–1096.
- [122] J. Pinson, F. Podvorica, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 429–439.
- [123] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M. M. Chehimi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4143–4166.
- [124] M. M. Waje, X. Wang, W. Li, Y. Yan, *Nanotechnology* **2005**, *16*, S395–400.
- [125] D.-J. Guo, H.-L. Li, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 999–1003.
- [126] D. J. Guo, H. L. Li, *Carbon* **2005**, *43*, 1259–1264.
- [127] J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55–75.
- [128] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [129] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
- [130] R. Van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, *15*, 189–230.
- [131] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- [132] T. K. Sau, A. L. Rogach, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1781–1804.
- [133] K. Zhou, Y. Li, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 622–635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 602–613.
- [134] Y. Niu, R. M. Crooks, *C. R. Chim.* **2003**, *6*, 1049–1059.
- [135] F. Gröhn, B. J. Bauer, Y. A. Akpalu, C. L. Jackson, E. J. Amis, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6042–6050.
- [136] K. Esumi, A. Suzuki, A. Yamahira, K. Torigoe, *Langmuir* **2000**, *16*, 2604–2608.
- [137] M. Q. Zhao, R. M. Crooks, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 375–377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 364–366.
- [138] M. Q. Zhao, R. M. Crooks, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 217–220.
- [139] M. Q. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4877–4878.
- [140] R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 692–704.
- [141] F. Aulenta, W. Hayes, S. Rannard, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1741–1771.
- [142] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz, B. Windisch, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 987–1041.
- [143] H. Ye, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4930–4934.
- [144] A. I. Yanson, P. Rodriguez, N. Garcia-Araez, R. V. Mom, F. D. Tichelaar, M. T. M. Koper, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6470–6474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6346–6350.
- [145] P. Rodriguez, F. D. Tichelaar, M. T. M. Koper, A. I. Yanson, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17626–17629.
- [146] A. I. Yanson, P. V. Antonov, Y. I. Yanson, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 796–800.
- [147] A. I. Yanson, P. V. Antonov, P. Rodriguez, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 913–918.
- [148] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, *389*, 827–829.
- [149] T. A. H. Nguyen, M. A. Hampton, A. V. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4707–4716.
- [150] M. A. Hampton, T. A. H. Nguyen, A. V. Nguyen, Z. P. Xu, L. Huang, V. Rudolph, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *377*, 456–462.
- [151] R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter, M. J. Natan, *Science* **1995**, *267*, 1629–1632.
- [152] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 465–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 449–452.

- [153] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19146–19154.
- [154] Y. X. Li, J. T. Cox, B. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3047–3054.
- [155] T. Zhu, X. Fu, T. Mu, J. Wang, Z. Liu, *Langmuir* **1999**, *15*, 5197–5199.
- [156] C. A. Goss, D. H. Charych, M. Majda, *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 85–88.
- [157] Y. Tang, W. Cheng, *Langmuir* **2013**, *29*, 3125–3132.
- [158] K. C. Grabar, P. C. Smith, M. D. Musick, J. A. Davis, D. G. Walter, M. A. Jackson, A. P. Guthrie, M. J. Natan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1148–1153.
- [159] K. C. Grabar, K. J. Allison, B. E. Baker, R. M. Bright, K. R. Brown, R. G. Freeman, A. P. Fox, C. D. Keating, M. D. Musick, M. J. Natan, *Langmuir* **1996**, *12*, 2353–2361.
- [160] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *Langmuir* **2002**, *18*, 9947–9952.
- [161] S. L. Horswell, I. A. O'Neil, D. J. Schiffrin, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4844–4854.
- [162] B. K. Jena, S. J. Percival, B. Zhang, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6737–6743.
- [163] D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 137–143.
- [164] M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely, D. J. Schiffrin, *Langmuir* **1998**, *14*, 5425–5429.
- [165] C. R. Bradbury, J. Zhao, D. J. Fermín, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10153–10160.
- [166] J. Zhao, C. R. Bradbury, D. J. Fermín, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6832–6841.
- [167] J. B. Shein, L. M. H. Lai, P. K. Eggers, M. N. Paddon-Row, J. J. Gooding, *Langmuir* **2009**, *25*, 11121–11128.
- [168] J. Guo, C.-N. Ho, P. Sun, *Electroanalysis* **2011**, *23*, 481–486.
- [169] D. K. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 107–137.
- [170] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 81–96.
- [171] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [172] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.
- [173] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–257.
- [174] G. Le Saux, S. Ciampi, K. Gaus, J. J. Gooding, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 2477–2483.
- [175] M.-C. Chuang, J.-a. A. Ho, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 4092–4096.
- [176] D. M. Adams, L. Brus, C. E. D. Chidsey, S. Creager, C. Creutz, C. R. Kagan, P. V. Kamat, M. Lieberman, S. Lindsay, R. A. Marcus, R. M. Metzger, M. E. Michel-Beyerle, J. R. Miller, M. D. Newton, D. R. Rolison, O. Sankey, K. S. Schanze, J. Yardley, X. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6668–6697.
- [177] A. Chou, P. K. Eggers, M. N. Paddon-Row, J. J. Gooding, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3203–3211.
- [178] M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 18–25.
- [179] D. J. Wold, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5549–5556.
- [180] A. Barfidokht, S. Ciampi, E. Luais, N. Darwish, J. J. Gooding, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 1073–1080.
- [181] W. Cheng, S. Dong, E. Wang, *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3599–3604.
- [182] J. Zhao, M. Wasem, C. R. Bradbury, D. J. Fermín, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7284–7289.
- [183] J. N. Chazalviel, P. Allongue, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 762–764.
- [184] J. N. Kuhn, C.-K. Tsung, W. Huang, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **2009**, *265*, 209–215.
- [185] J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 69–77.
- [186] H.-X. Zhang, H. Wang, Y.-S. Re, W.-B. Cai, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8362–8364.
- [187] J. Monzó, M. T. M. Koper, P. Rodríguez, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 709–715.
- [188] F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, V. Montiel, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 502–505.
- [189] C. Aliaga, J. Y. Park, Y. Yamada, H. S. Lee, C.-K. Tsung, P. Yang, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6150–6155.
- [190] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *107*, 205–209.
- [191] J. Clavilier, D. Armand, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 187–200.
- [192] S. Trasatti, O. A. Petrii, *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 711–734.
- [193] F. J. Vidal-Iglesias, R. M. Aran-Ais, J. Solla-Gullón, E. Herrero, J. M. Feliu, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 901–910.
- [194] J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 14078–14083.
- [195] C. L. Green, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1036–1047.
- [196] K. J. J. Mayrhofer, D. Strmcnik, B. B. Blizanac, V. Stamenkovic, M. Arenz, N. M. Markovic, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3181–3188.
- [197] P. Ochal, J. L. Gomez de La Fuente, M. Tsypkin, F. Seland, S. Sunde, N. Muthuswamy, M. Rønning, D. Chen, S. Garcia, S. Alayoglu, B. Eichhorn, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *655*, 140–146.
- [198] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5606–5613.
- [199] T. H. M. Housmans, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *572*, 79–91.
- [200] J. Grobelny, F. W. DelRio, N. Pradeep, D.-I. Kim, V. A. Hackley, R. F. Cook in *Methods in Molecular Biology*, Bd. 697 (Hrsg.: J. M. Walker), **2009**, S. 71–82.
- [201] H. Borchert, E. V. Shevchenko, A. Robert, I. Mekis, A. Kornowski, G. Gruebel, H. Weller, *Langmuir* **2005**, *21*, 1931–1936.
- [202] X. Liu, Q. Dai, L. Austin, J. Coutts, G. Knowles, J. Zou, H. Chen, Q. Huo, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2780–2782.
- [203] V. Filipe, A. Hawe, W. Jiskoot, *Pharm. Res.* **2010**, *27*, 796–810.
- [204] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, Academic Press, London, **1969**.
- [205] V. Amendola, M. Meneghetti, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4705–4710.
- [206] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Langmuir* **2007**, *23*, 6766–6770.
- [207] Z. L. Wang, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 1153–1175.
- [208] J. Ustarroz, J. A. Hammons, T. Altantzis, A. Hubin, S. Bals, H. Terryn, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11550–11561.
- [209] Y. E. Seidel, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R. J. Behm, *ECS Trans.* **2010**, *25*, 91–102.
- [210] M. C. Henstridge, R. G. Compton, *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 63–71.
- [211] J. Guo, E. Lindner, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 130–138.
- [212] N. C. Rudd, S. Cannan, E. Bitziou, I. Ciani, A. L. Whitworth, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 6205–6217.
- [213] M. Gustavsson, H. Fredriksson, B. Kasemo, Z. Jusys, J. Kaiser, C. Jun, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *568*, 371–377.
- [214] R. G. Compton, P. R. Unwin, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *205*, 1–20.
- [215] Y. E. Seidel, A. Schneider, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R. J. Behm, *Langmuir* **2010**, *26*, 3569–3578.
- [216] I. Dumitrescu, D. F. Yancey, R. M. Crooks, *Lab Chip* **2012**, *12*, 986–993.
- [217] I. Dumitrescu, R. M. Crooks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 11493–11497.
- [218] S. Amemiya, A. J. Bard, F. R. F. Fan, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 95–131.
- [219] S. C. S. Lai, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *MRS Bull.* **2012**, *37*, 668–674.
- [220] J. L. Fernández, D. A. Walsh, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 357–365.
- [221] S. Jayaraman, A. C. Hillier, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5221–5230.


- [222] A. Minguzzi, M. A. Alpuche-Aviles, J. R. López, S. Rondinini, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 4055–4064.
- [223] C. M. Sánchez-Sánchez, A. J. Bard, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 8094–8100.
- [224] G. Lu, J. S. Cooper, P. J. McGinn, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 106–114.
- [225] M. V. Mirkin, W. Nogala, J. Velmurugan, Y. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 21196–21212.
- [226] J. Zhang, R. M. Lahtinen, K. Kontturi, P. R. Unwin, D. J. Schiffrin, *Chem. Commun.* **2001**, 1818–1819.
- [227] F. Li, I. Ciani, P. Bertoncello, P. R. Unwin, J. Zhao, C. R. Bradbury, D. J. Fermín, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9686–9694.
- [228] B. E. Hayden, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1858–1866.
- [229] S. Guerin, B. E. Hayden, *J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 66–73.
- [230] S. Guerin, B. E. Hayden, D. Pletcher, M. E. Rendall, J.-P. Suchsland, L. J. Williams, *J. Comb. Chem.* **2006**, *8*, 791–798.
- [231] J. C. Meier, I. Katsounaros, C. Galeano, H. J. Bongard, A. A. Topalov, A. Kostka, A. Karschin, F. Schuth, K. J. J. Mayrhofer, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9319–9330.
- [232] K. J. J. Mayrhofer, J. C. Meier, S. J. Ashton, G. K. H. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1144–1147.
- [233] H. L. Xin, J. A. Mundy, Z. Liu, R. Cabezas, R. Hovden, L. F. Kourkoutis, J. Zhang, N. P. Subramanian, R. Makharia, F. T. Wagner, D. A. Muller, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 490–497.
- [234] Y. Yu, H. L. Xin, R. Hovden, D. Wang, E. D. Rus, J. A. Mundy, D. A. Muller, H. D. Abruña, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 4417–4423.
- [235] E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A209–A211.
- [236] A. Taniguchi, T. Akita, K. Yasuda, Y. Miyazaki, *J. Power Sources* **2004**, *130*, 42–49.
- [237] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Science* **1996**, *272*, 1924–1926.
- [238] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, M. A. El-Sayed, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1161–1163.
- [239] M. Chen, B. Wu, J. Yang, N. Zheng, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 862–879.
- [240] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [241] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12663–12676.
- [242] M. Grzelczak, J. Perez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1783–1791.
- [243] S. Guo, E. Wang, *Nano Today* **2011**, *6*, 240–264.
- [244] A. R. Tao, S. Habas, P. D. Yang, *Small* **2008**, *4*, 310–325.
- [245] Z. M. Peng, H. Yang, *Nano Today* **2009**, *4*, 143–164.
- [246] F. J. Vidal-Iglesias, N. García-Arárez, V. Montiel, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 22–26.
- [247] F. J. Vidal-Iglesias, R. M. Arán-Ais, J. Solla-Gullón, E. Garnier, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10258–10265.
- [248] V. Grozovski, J. Solla-Gullón, V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 13802–13812.
- [249] C. Wang, H. Daimon, Y. Lee, J. Kim, S. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6974–6975.
- [250] Y. Kang, M. Li, Y. Cai, M. Cargnello, R. E. Diaz, T. R. Gordon, N. L. Wieder, R. R. Adzic, R. J. Gorte, E. A. Stach, C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2741–2747.
- [251] L. Lu, G. Yin, Z. Wang, Y. Gao, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1596–1598.
- [252] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3644–3647; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3588–3591.
- [253] M. Rodríguez-López, J. Solla-Gullón, E. Herrero, P. Tuñón, J. M. Feliu, A. Aldaz, A. Carrasquillo, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2233–2242.
- [254] C. M. Sánchez-Sánchez, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, V. Montiel, A. Aldaz, J. M. Feliu, E. Herrero, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8252–8257.
- [255] V. Bansal, V. Li, A. P. O'Mullane, S. K. Bhargava, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 4280–4286.
- [256] M. Duca, P. Rodriguez, A. I. Yanson, M. T. M. Koper, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 255–264.
- [257] Z.-Y. Zhou, N. Tian, J.-T. Li, I. Broadwell, S.-G. Sun, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4167–4185.
- [258] Y. Ding, Y. Gao, Z. L. Wanga, N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 121901.
- [259] Z.-Y. Zhou, Z.-Z. Huang, D.-J. Chen, Q. Wang, N. Tian, S.-G. Sun, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 421–424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 411–414.
- [260] Y.-J. Deng, N. Tian, Z.-Y. Zhou, R. Huang, Z.-L. Liu, J. Xiao, S.-G. Sun, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1157–1161.
- [261] N. Tian, Z.-Y. Zhou, N.-F. Yu, L.-Y. Wang, S.-G. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7580–7581.
- [262] Z.-Y. Zhou, S.-J. Shang, N. Tian, B.-H. Wu, N.-F. Zheng, B.-B. Xu, C. Chen, H.-H. Wang, D.-M. Xiang, S.-G. Sun, *Electrochem. Commun.* **2012**, *22*, 61–64.
- [263] N. Tian, J. Xiao, Z.-Y. Zhou, H.-X. Liu, Y.-J. Deng, L. Huang, B.-B. Xu, S.-G. Sun, *Faraday Discuss.* **2013**, *162*, 77–89.
- [264] Z. Y. Zhou, N. Tian, Z. Z. Huang, D. J. Chen, S. G. Sun, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 81–92.
- [265] N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, *Chem. Commun.* **2009**, 1502–1504.
- [266] Q. Cheng, Y.-X. Jiang, N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8273–8279.
- [267] Y.-X. Chen, S.-P. Chen, Z.-Y. Zhou, N. Tian, Y.-X. Jiang, S.-G. Sun, Y. Ding, Z. L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10860–10862.
- [268] Q.-S. Chen, Z.-Y. Zhou, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, J. M. Feliu, S.-G. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12930–12933.
- [269] H.-X. Liu, N. Tian, M. P. Brandon, J. Pei, Z.-C. Huangfu, C. Zhan, Z.-Y. Zhou, C. Hardacre, W.-F. Lin, S.-G. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16415–16423.
- [270] H.-X. Liu, N. Tian, M. P. Brandon, Z.-Y. Zhou, J.-L. Lin, C. Hardacre, W.-F. Lin, S.-G. Sun, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 708–715.
- [271] R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 11578–11584.
- [272] Y. Wen, H. Fang, Z. Zhu, S. Sun, *Phys. Lett. A* **2009**, *373*, 272–276.
- [273] Y.-H. Wen, H. Fang, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *471*, 295–299.
- [274] S. Cherevko, A. A. Topalov, I. Katsounaros, K. J. J. Mayrhofer, *Electrochem. Commun.* **2013**, *28*, 44–46.
- [275] A. A. Topalov, I. Katsounaros, M. Auinger, S. Cherevko, J. C. Meier, S. O. Klemm, K. J. J. Mayrhofer, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12782–12785; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12613–12615.
- [276] J. T. Cox, B. Zhang, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2012**, *5*, 253–272.
- [277] C. J. Slevin, N. J. Gray, J. V. Macpherson, M. A. Webb, P. R. Unwin, *Electrochem. Commun.* **1999**, *1*, 282–288.
- [278] J. L. Conyers, H. S. White, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 4441–4446.
- [279] P. Sun, M. V. Mirkin, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 6526–6534.
- [280] R. M. Penner, M. J. Heben, T. L. Longin, N. S. Lewis, *Science* **1990**, *250*, 1118–1121.
- [281] G. P. Kittlesen, H. S. White, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7389–7396.
- [282] O. Ordeig, C. E. Banks, T. J. Davies, J. del Campo, R. Mas, F. X. Munoz, R. G. Compton, *Analyst* **2006**, *131*, 440–445.
- [283] S. E. F. Kleijn, A. I. Yanson, M. T. M. Koper, *J. Electroanal. Chem.* **2012**, *666*, 19–24.
- [284] F. J. M. Hoeven, F. S. Meijer, C. Dekker, S. P. J. Albracht, H. A. Heering, S. G. Lemay, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2497–2504.

- [285] D. Krapf, M.-Y. Wu, R. M. M. Smeets, H. W. Zandbergen, C. Dekker, S. G. Lemay, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 105–109.
- [286] G. Mészáros, C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 424004.
- [287] G. Mészáros, S. Kronholz, S. Karthäuser, D. Mayer, T. Wandlowski, *Appl. Phys. A* **2007**, *87*, 569–575.
- [288] N. Ebejer, M. Schnipper, A. W. Colburn, M. A. Edwards, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 9141–9145.
- [289] M. E. Snowden, A. G. Güell, S. C. S. Lai, K. McKelvey, N. Ebejer, M. A. O'Connell, A. W. Colburn, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 2483–2491.
- [290] A. G. Güell, N. Ebejer, M. E. Snowden, K. McKelvey, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, *109*, 11487–11492.
- [291] A. G. Güell, N. Ebejer, M. E. Snowden, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7258–7261.
- [292] S. C. S. Lai, A. N. Patel, K. McKelvey, P. R. Unwin, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5501–5504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5405–5408.
- [293] H. V. Patten, S. C. S. Lai, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 5427–5432.
- [294] S. E. F. Kleijn, S. C. S. Lai, T. S. Miller, A. I. Yanson, M. T. M. Koper, P. R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18558–18561.
- [295] A. N. Patel, M. G. Collignon, M. A. O'Connell, W. O. Y. Hung, K. McKelvey, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20117–20130.
- [296] A. N. Patel, K. McKelvey, P. R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 20246–20249.
- [297] B. D. B. Aaronson, C.-H. Chen, H. Li, M. T. M. Koper, S. C. S. Lai, P. R. Unwin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3873–3880.
- [298] N. Ebejer, A. G. Güell, S. C. S. Lai, K. McKelvey, M. E. Snowden, P. R. Unwin, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2013**, *6*, 329–351.
- [299] M. M. Lohrengel, A. Moehring, M. Pilaski, *Electrochim. Acta* **2001**, *47*, 137–141.
- [300] C. G. Williams, M. A. Edwards, A. L. Colley, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2486–2495.
- [301] T. Suter, H. Böhm, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 3275–3280.
- [302] J. W. Schultze, M. Pilaski, M. M. Lohrengel, U. König, *Faraday Discuss.* **2002**, *121*, 211–227.
- [303] F. Cortés-Salazar, A. Lesch, D. Momotenko, J.-M. Busnel, G. Wittstock, H. H. Girault, *Anal. Methods* **2010**, *2*, 817–823.
- [304] M. Carminati, G. Ferrari, D. Bianchi, M. Sampietro, *Electrochim. Acta* **2013**, *112*, 950–956.
- [305] J. J. Watkins, J. Chen, H. S. White, H. D. Abruña, E. Maisonhaute, C. Amatore, *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3962–3971.
- [306] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2. Aufl., Wiley, New York, **2001**.
- [307] X. Xiao, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9610–9612.
- [308] S. Chen, A. Kucernak, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 80–85.
- [309] S. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3262–3276.
- [310] R. Tel-Vered, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25279–25287.
- [311] J. Lakub, A. Pouliwe, A. Kamasah, C. Yang, P. Sun, *Electroanalysis* **2011**, *23*, 2270–2274.
- [312] N. Nioradze, R. Chen, J. Kim, M. Shen, P. Santhosh, S. Amemiya, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 6198–6202.
- [313] R. A. Lazenby, K. McKelvey, M. Peruffo, M. Baghdadi, P. R. Unwin, *J. Solid State Electrochem.* **2013**, *17*, 2979–2987.
- [314] W. Nogala, J. Velmurugan, M. V. Mirkin, *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 5192–5197.
- [315] K. McKelvey, B. P. Nadappuram, P. Actis, Y. Takahashi, Y. E. Korchev, T. Matsue, C. Robinson, P. R. Unwin, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 7519–7526.
- [316] B. Zhang, J. Galusha, P. G. Shiozawa, G. Wang, A. J. Berggren, R. M. Jones, R. J. White, E. N. Ervin, C. C. Cauley, H. S. White, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 4778–4787.
- [317] J. Meier, J. Schiøtz, P. Liu, J. K. Nørskov, U. Stimming, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 440–444.
- [318] Allgemeine Diskussion: *Faraday Discuss.* **2002**, *121*, 441–462.
- [319] M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, *Langmuir* **1995**, *11*, 4288–4292.
- [320] M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, B. R. Mueller, *Langmuir* **1995**, *11*, 4293–4299.
- [321] M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, M. Struplova-Bartackova, *Langmuir* **1995**, *11*, 4300–4308.
- [322] M. Heyrovsky, J. Jirkovsky, M. Struplova-Bartackova, *Langmuir* **1995**, *11*, 4309–4312.
- [323] A. V. Korshunov, M. Heyrovský, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 423–426.
- [324] B. M. Quinn, P. G. van 't Ho, S. G. Lemay, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8360–8361.
- [325] S. E. Fosdick, M. J. Anderson, E. G. Nettleton, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5994–5997.
- [326] X. Xiao, F.-R. F. Fan, J. Zhou, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16669–16677.
- [327] X. Xiao, S. Pan, J. S. Jang, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14978–14982.
- [328] S. E. F. Kleijn, B. Serrano-Bou, A. I. Yanson, M. T. M. Koper, *Langmuir* **2013**, *29*, 2054–2064.
- [329] R. Dasari, D. A. Robinson, K. J. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 570–573.
- [330] P. V. Dudin, P. R. Unwin, J. V. Macpherson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 17146–17152.
- [331] L. Aldous, R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5279–5287.
- [332] M. M. Ardakani, M. A. Karimi, M. M. Zare, S. M. Mirdehghan, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2008**, *3*, 246–258.
- [333] H. R. Zare, N. Nasirizadeh, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 507–512.
- [334] J. Kunze, I. Burgess, R. Nichols, C. Buess-Herman, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *599*, 147–159.
- [335] G. A. Attard, J.-Y. Ye, P. Jenkins, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, S.-G. Sun, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *688*, 249–256.
- [336] H. Zhou, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2671–2674.
- [337] S. J. Kwon, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13165–13167.
- [338] S. J. Kwon, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7102–7108.
- [339] Y.-G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4305–4307; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4219–4221.
- [340] N. V. Rees, Y.-G. Zhou, R. G. Compton, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1645–1647.
- [341] Y.-G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2085–2087.
- [342] Y.-G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 183–186.
- [343] Y.-G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *514*, 291–293.
- [344] E. J. E. Stuart, N. V. Rees, R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *531*, 94–97.
- [345] Y.-G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 2510–2512.
- [346] H. Zhou, J. H. Park, F.-R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13212–13215.
- [347] N. V. Rees, Y.-G. Zhou, R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *525*, 26–69–71.
- [348] S. J. Kwon, H. Zhou, F.-R. F. Fan, V. Vorobyev, B. Zhang, A. J. Bard, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 5394–5402.
- [349] E. O. Barnes, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *693*, 73–78.
- [350] E. J. F. Dickinson, N. V. Rees, R. G. Compton, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *528*, 44–48.
- [351] E. J. E. Stuart, Y.-G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12702–12705.


- [352] J. V. Macpherson, D. Wakerley, A. Güell, L. Hutton, T. Miller, A. Bard, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5657–5659.
- [353] K. Huang, A. Anne, M. A. Bahri, C. Demaille, *ACS Nano* **2013**, 7, 4151–4163.
- [354] X. Shan, I. Diez-Perez, L. Wang, P. Wiktor, Y. Gu, L. Zhang, W. Wang, J. Lu, S. Wang, Q. Gong, J. Li, N. Tao, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, 7, 668–672.
- [355] X. Shan, X. Huang, K. J. Foley, P. Zhang, K. Chen, S. Wang, N. Tao, *Anal. Chem.* **2010**, 82, 234–240.
- [356] X. Shan, U. Patel, S. Wang, R. Iglesias, N. Tao, *Science* **2010**, 327, 1363–1366.
- [357] A. Kumar, F. Ciucci, A. N. Morozovska, S. V. Kalinin, S. Jesse, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 707–713.


New Journal


ChemElectroChem
is a sister journal of:

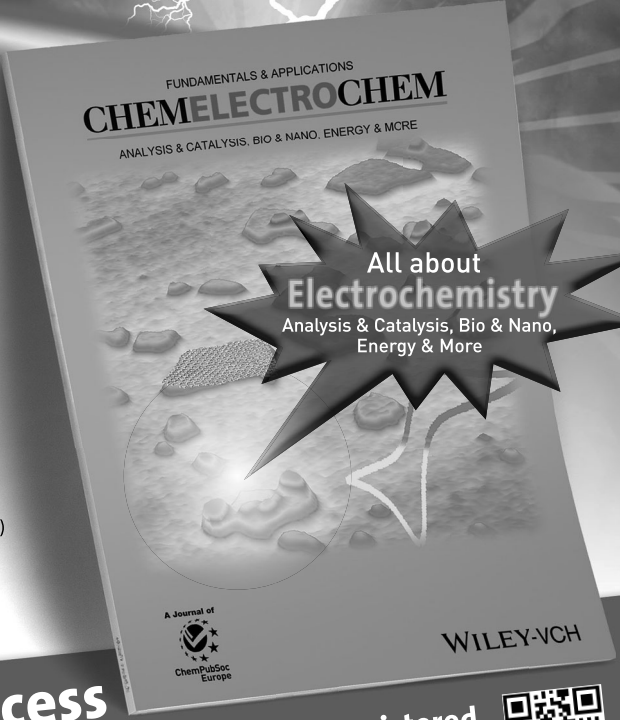


Co-Chairs of the Editorial Advisory Board:


 **Bing-Wei Mao**
(Xiamen University, China)

 **Wolfgang Schuhmann**
(Ruhr-Universität Bochum, Germany)


 **Jean-Marie Tarascon**
(Université de Picardie, France)



Free Online Access
In 2014 for all users from institutions that have registered
Ask your librarian to register for complimentary online access TODAY
www.wileyonlinelibrary.com/newjournals-optin



ChemElectroChem
is a journal of ChemPubSoc Europe –
an organization comprising
16 European chemical societies.
www.chempubsoc.eu



www.chemelectrochem.org

WILEY-VCH

PS193800_1_BW