

Andreas Erbe, Adnan Sarfraz

MODELLEXPERIMENTE FÜR ELEKTROCHEMISCHEE NERGIE- UMWANDLUNG UND KORROSION

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN KORROSION UND ELEKTROCHEMISCHER ENERGIEUMWANDLUNG

Die derzeitige Energiewende zeigt deutlich, welche Lücken vorhandene Technologien haben, um eine nachhaltige Energieversorgung einer wachsenden Bevölkerung mit gleichzeitig wachsenden Ansprüchen sicherzustellen [1]. Eine zentrale Komponente für die Energiewende sind elektrochemische Technologien. Daher hat sich in den letzten Jahren im Bereich der elektrochemischen Energieumwandlung eine Art Goldgräberstimmung entwickelt. Eher das Gegenteil scheint auf dem Gebiet der elektrochemischen Korrosionsforschung der Fall zu sein. Dabei sind die Grundlagen von Korrosion und elektrochemischer Energieumwandlung stark verwandt, wie Abb. 1 verdeutlicht. Auch ist insbesondere ein Verständnis der Korrosion für nachhaltige Entwicklung entscheidend, da große ökonomische Verluste durch Korrosion entstehen [2]. Unsere Gruppe befasst sich mit physikalisch-chemischen Grundlagen von Reaktionen, die sowohl für die Energieumwandlung, als auch in der Korrosion wesentlich sind, allerdings mit einem Schwerpunkt auf der Korrosionsseite.

In Korrosionsprozessen sind Oxidationsprozesse an einer Anode und Reduktionsprozesse an einer Kathode räumlich getrennt (Abb. 1), wobei der Abstand über Größenordnungen variieren kann. In Prozessen der Energieumwandlung ist diese räumliche Trennung Voraussetzung für eine praktische Anwendung. Allerdings können die gleichen Reaktionen, die in Korrosionsprozessen unerwünschte Folgen haben, in Energieumwandlungsprozessen nutzbringend eingesetzt werden.

Neben Gemeinsamkeiten gibt es allerdings fundamentale Unterschiede zwischen Korrosionsprozessen und Reaktionen in der elektrochemischen Energieumwandlung. So möchte man in den meisten Fällen Korrosionsprozesse so langsam wie möglich ablaufen lassen. Auf dem Gebiet der elektrochemischen Energieumwandlung ist es dagegen erstrebenswert, diese Energieumwandlung, und damit die zugrunde liegende Reaktion, möglichst schnell geschehen zu lassen, bzw. die Geschwindigkeit dem Bedarf anzupassen. Und während das Beschleunigen

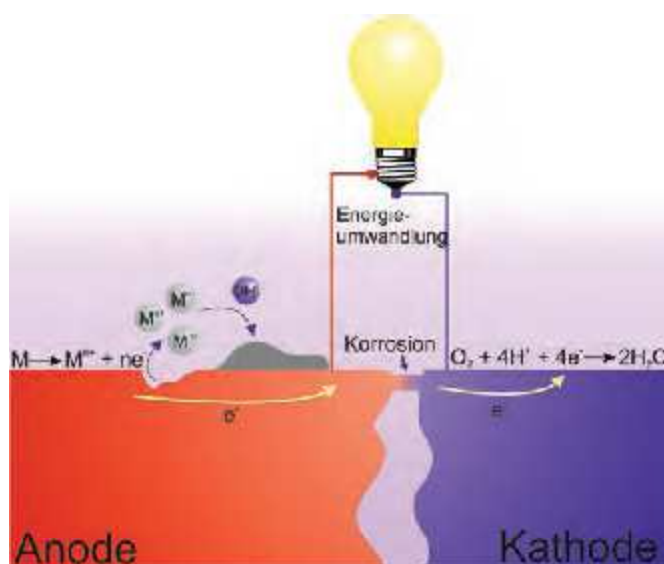


Abb. 1: Die grundlegenden elektrochemischen Prozesse sind in der elektrochemischen Energieumwandlung und in der Korrosion identisch: eine Trennung von Ort der Oxidation (Anode) vom Ort der Reduktion (Kathode) findet statt, wie hier am Beispiel von Sauerstoffreduktion und Metalloxidation illustriert wird. Besonders auf kathodischer Seite sind oft auch andere Reaktionen entscheidend, wie z. B. die Wasserstoffentwicklung. In Korrosionsprozessen führt ein Kurzschluss zwischen Anode und Kathode zur Materialauflösung. In der Energieumwandlung wird der fließende Strom genutzt.

einer Reaktion oft nur in engen Grenzen möglich ist, gibt es viele Möglichkeiten, Reaktionen zu verlangsamen. Diese in komplexen Umgebungen ökonomisch und ökologisch nachhaltig auszugestalten, ist die Aufgabe des Korrosionsschutzes, dessen chemische Grundlagen und Mechanismen unsere Gruppen ebenso interessiert.

Methodisch verwenden wir verschiedene, einander ergänzende Herangehensweisen. Zum ersten ist da die Kopplung von optischer Spektroskopie vom UV bis ins IR mit elektrochemischen Techniken bzw. Korrosionsexperimenten. Eine Übersicht über die prinzipiell dazu verfügbaren Techniken ist erst kürzlich an dieser Stelle erschienen [3]. Wie in Abb. 2 schematisch dargestellt, nutzen wir an in situ Elektrochemie-Spektroskopie-Kopplungen die spektroskopische Ellipsometrie sowohl im UV/Sichtbaren und im IR, die IR-Absorptionsspektroskopie in abgeschwächter Totalreflexion (ATR-IR), die Raman-Spektroskopie, sowie in Kooperationen die Summenfrequenzgenerationspektroskopie (SFG). Neben spektroskopischen Untersuchungen laufender Elektrodenprozesse ist die chemische Präparation z. B.

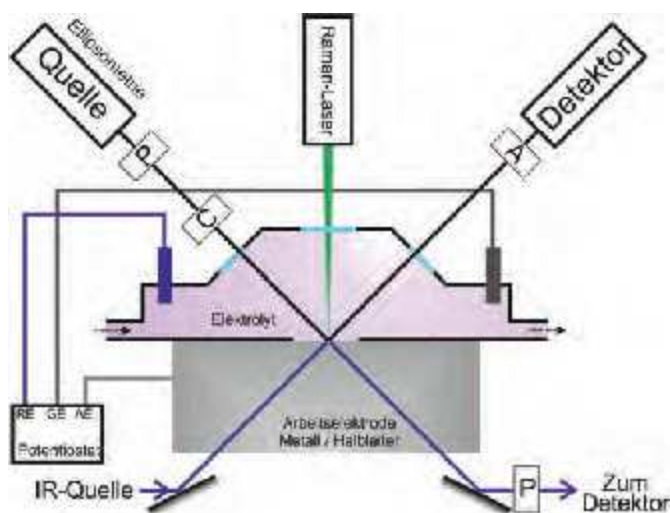


Abb. 2: Zwar nicht in einem Experiment, aber zumindest zum Teil zur Untersuchung der gleichen elektrochemischen Grenzfläche nutzen wir verschiedene optische Methoden. In der spektroskopischen Ellipsometrie wird die Polarisation des einfallenden Lichtes per Polarisator (P) und Kompensator (C) beliebig eingestellt, und über einen Analysator (A) analysiert. Grundsätzlich ist in der Reflexionsspektroskopie die Nutzung von polarisiertem Licht für eine Quantifizierung der erhaltenen Spektren essentiell – das trifft auch auf die IR-Reflexionsspektroskopie zu, die wir vorzugsweise in interner Totalreflexion (ATR-Geometrie) nutzen. Als komplementäre schwingungsspektroskopische Methode liefert auch die Raman-Spektroskopie für bestimmte Problemstellungen detaillierte Informationen. Für Messungen *in situ* und *operando* sind die Techniken jeweils in eine elektrochemische Zelle mit Referenzelektrode (RE) und Gegenelektrode (GE) integriert, wobei die zu untersuchende Oberfläche die Arbeitselektrode (AE) darstellt.

von vereinfachten Modellsystemen für komplexe Grenzflächen sehr wichtig. Schließlich ist ebenso die *ex situ* Charakterisierung von Grenz- und Oberflächen mit oberflächenanalytischen Methoden ein wichtiges Standbein für diese Arbeit.

BEISPIELE FÜR ELEKTROCHEMISCHE PROZESSE IN KORROSION UND ENERGIEUMWANDLUNG: SAUERSTOFFREDUKTION UND OXIDBILDUNG

Nun wollen wir uns aber den wesentlichen chemischen Prozessen widmen. Die wahrscheinlich wichtigste Reaktion sowohl in der Korrosion (unter aeroben Bedingungen), als auch für verschiedene Felder in der Energieumwandlung (z. B. in Brennstoffzellen und in Metall/Luft-Batterien) ist die elektrochemische Sauerstoffreduktion. Diese läuft im Sauren nach der Bruttoreaktionsgleichung $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$, und im Basischen gemäß $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$ ab. Dabei ist es eine alte Frage der Elektrochemie, in welcher Art und Weise die vier Elektronen auf ein Sauerstoffmolekül übertragen werden [4, 5]; eine Frage, die mit rein elektrochemischen Methoden nur teilweise beantwortet werden kann. In der elektrochemischen Energieumwandlung ist die Sauerstoffreduktion hauptsächlich auf Edelmetallen interessant, wo nach derzeitigem Stand des Wissens eine starke Wechselwirkung des Sauerstoffmoleküls mit den d-Bändern der entsprechenden Metalle zur Aktivierung von O_2 -Molekülen führt [5].

Wie sieht die Situation allerdings auf Halbleitern aus? Diese Frage stellt sich für das Verständnis der Sauerstoffreduktion in der Korrosion, wo die Reaktion häufig an oxidbedeckten Me-

tallen abläuft. Auch mögen Oxide interessante katalytische Eigenschaften besitzen. In Infrarotspektroskopieexperimenten zur Sauerstoffreduktion, kombiniert mit Dichtefunktionaltheorierechnungen, sind wir dieser Frage auf n-dotiertem Germanium in saurer [6] und alkalischer Lösung [7] nachgegangen. Germanium wurde bereits in der Anfangszeit der Halbleiter-elektrochemie als Modellsystem für oxidische Passivschichten elektrochemisch untersucht, da z. B. Phänomene wie Bandverbiegungen und Blockade von Ladungsdurchtritt unabhängig von der Chemie allen Halbleitern eigen sind [8], wobei allerdings Details der Chemie selbstverständlich von System zu System variieren. Sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung läuft der Elektronentransfer der Sauerstoffreduktion offenbar schrittweise. Auf der Ge(100)-Oberfläche wurden mittels Schwingungsspektroskopie aufrecht stehendes, oberflächengebundenes Superoxid und Peroxid als Intermediat gefunden [6,7]. Dabei ist Peroxid in saurer Lösung nur in geringen Mengen bei kleineren Überspannungen nachweisbar [6], in alkalischer Lösung dagegen offenbar auch als Produkt vorhanden [7]. In saurer Lösung läuft die Sauerstoffreduktion wahrscheinlich nach einem Zyklus ab, bei dem an erster Stelle die Reduktion der Oberfläche zu einem Oberflächenradikal steht, welches im zweiten Schritt mit dem Biradikal Sauerstoff kombiniert. Im dritten Schritt wird das so entstandene Superoxid zu Peroxid reduziert. In Folgeprozessen wird die initiale Oberfläche regeneriert [6].

Die Gegenreaktion zur Sauerstoffreduktion ist in Korrosionsprozessen oft die Metallauflösung, bzw. die Bildung von Metalloxiden. Besonders letztere hat uns am Beispiel des im Korrosionsschutz sehr weit verbreiteten Metalls Zink interessiert. Mittels spektroskopischer Ellipsometrie wurde dabei sowohl die Natur und das Wachstum von Oxidschichten unter unterschiedlichen Bedingungen der atmosphärischen Korrosion [9, 10], als auch in der Kopplung mit elektrochemischen Prozessen die entsprechenden Prozesse in wässrigem Elektrolyten untersucht [11, 12]. Die Ergebnisse zeigen zunächst, dass sich sowohl das Absorptionsspektrum, und damit die elektronische Struktur der sehr dünnen Oxidschichten auf metallischem Zink, als auch das Raman-Spektrum sehr stark von dem von kristallinem Zinkoxid unterscheidet (Abb. 3) [9, 12]. Der Unterschied rührt daher, dass die gebildeten Oxidschichten sehr defektreich sind, wobei die Natur der dominierenden Defekte noch nicht klar ist: während sich in Lumineszenzspektren Hinweise auf Sauerstoff-Fehlstellen finden [12], zeigen neue thermodynamische Argumente, dass ZnO in Kontakt mit Wasser instabil gegenüber der Bildung von Zink-Fehlstellen ist [13]. Analysiert man die Spektren während des Wachstumsprozesses (Abb. 3) [10, 11], so beobachtet man Alterungsvorgänge innerhalb der Oxidschichten. Diese verlaufen interessanterweise bei gleicher Temperatur sowohl in verschiedenen Atmosphären [10] als auch in wässrigem Elektrolyten [11] auf ähnlichen Zeitskalen, und sind nicht mit der eigentlichen Schichtbildung gekoppelt [11]. Während das Ablaufen von Alterungsvorgängen in elektrochemisch gebildeten Oxiden grundsätzlich gut bekannt ist [14], ist die Art der Vorgänge speziell im ZnO noch unklar.

Durch die Fehlstellen in elektrochemisch erzeugtem ZnO absorbiert dieses sichtbares Licht. Diese Absorption legt es nahe, den

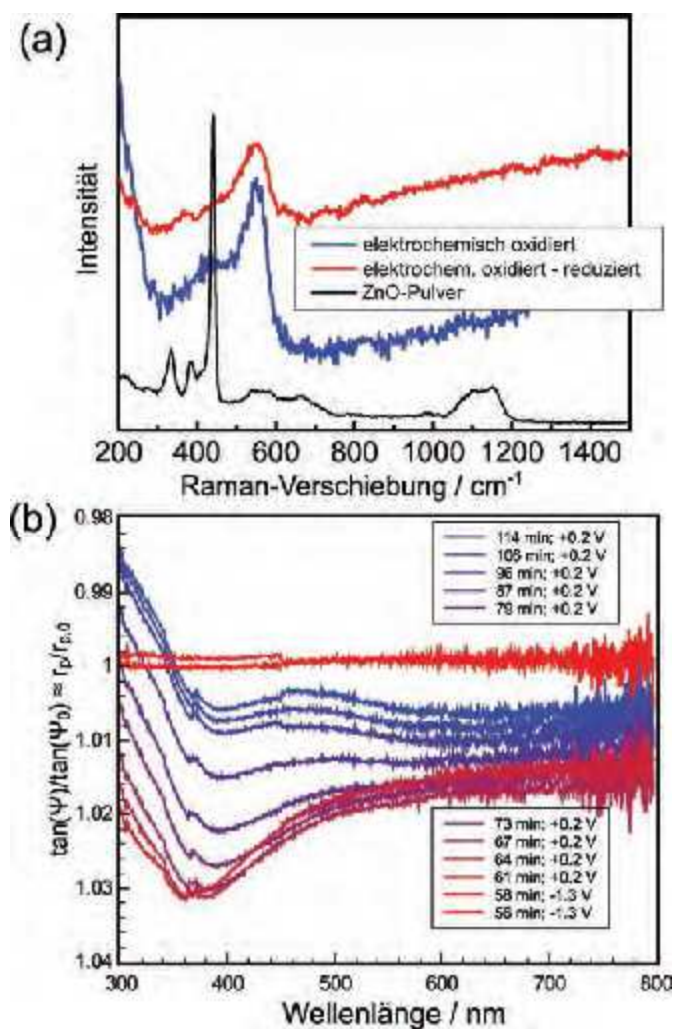


Abb. 3: Elektrochemisch auf metallischem Zn erzeugtes ZnO unterscheidet sich wegen der Dominanz von Gitterfehlern signifikant von kristallinem ZnO, wie z. B. in (a) durch den Vergleich der Raman-Spektren deutlich wird [12]. Mit spektroskopischer Ellipsometrie kann in einer Auftragung analog zu Absorptionsspektren die zeitliche Entwicklung der Absorption im UV/Sichtbaren nach angegebenen Zeiten bei angegebenen Potenzialen (gegen Ag/AgCl/3M KCl) verfolgt werden (b). Der starke Anstieg unterhalb von ca. 370 nm entspricht dem Valenzband-Leitungsband-Übergang. Die besonders in den letzten Spektren (blau) ausgeprägte Absorption im Sichtbaren rührt von Übergängen zwischen Defektniveaus her [11].

Versuch zu unternehmen, elektrochemisch erzeugtes ZnO als Fotokatalysator zu verwenden. Da man in der Katalyse vorzugsweise Materialien mit großem Oberfläche-Volumen-Verhältnis verwendet, wurden ZnO-Korrosionsprodukte durch gezielte Einstellung der Bedingungen der kathodischen Delamination mit Nanostäbchen nanostrukturiert. Die erhaltenen Strukturen sind unter Beleuchtung mit monochromatischem, rotem Licht geeignet, die Fotooxidation von Farbstoffen zu katalysieren [16]. Das zeigt, dass Korrosionsprozesse auch synthetisch genutzt werden können, um bestimmte Strukturen zu erzeugen.

Auch auf anderen Metallen ist die Frage interessant, welches Oxid sich unter welchen Bedingungen bildet. Für Kupfer, welches mit Cu_2O , Cu_3O_2 und CuO gleich drei prominente Oxide besitzt, die als Volumenphasen bekannt sind, ergibt sich für die entsprechenden Oberflächen sogar eine antibakterielle Wirkung [17]. Dabei ist es so, dass diese Wirkung nicht direkt mit dem Oxid auf der Oberfläche korreliert [17].

Was hat das ganze nun mit Energieumwandlung zu tun? Möchte man Wasserspaltung betreiben, so muss man stabile Elektroden finden, auf denen die Sauerstoffentwicklung ablaufen kann. Für Metalle ist hierbei das Verständnis der Oxidbildung, z. B. während des passiven Zustands, der erste Schritt um die für die Sauerstoffentwicklung nötige Transpassivität zu verstehen, während der neben der Sauerstoffentwicklung auch Korrosionsprozesse ablaufen.

Noch grundlegender für die Elektrochemie, einschließlich Korrosion und Energieumwandlung, aber auch für die Wissenschaft von Grenzflächen insgesamt ist die Frage, wie sich Ionen an Grenzflächen verteilen. Eine Einführung ins Thema wurde kürzlich im Bunsen-Magazin veröffentlicht [18]. Experimentell sind Potenzialabfall und Ionenverteilung nur indirekt zugänglich. Eine Methode zur Messung des Potenzialabfalls ist die elektrochemische Raster-Potenzial-Mikroskopie (scanning electrochemical potential microscopy; SECPM), in welcher mit einer Metallspitze der Potenzialabfall untersucht werden kann. Allerdings beeinflussen sowohl der Überlapp der Ionenverteilung um die Spitze und um die untersuchte Probe, als auch Abschirmungseffekte nicht nur erhaltenes Potenzial, sondern auch Potenzialprofile [19]. Die SECPM kann allerdings zum Abbilden genutzt werden, wobei die elektrostatische Abschirmung die Ortsauflösung beeinflusst [20].

Nicht nur in der Elektrochemie, sondern auch für die kolloidale Stabilität ist die Ionenverteilung um geladenen Grenzflächen wesentlich. Für nichtmetallische Partikel ist es allerdings schwierig, das Elektrodenpotenzial der Grenzfläche Kolloid/Dispersionsmedium zu kontrollieren. Möchte man daher Informationen über die Ionenverteilung erhalten, ist man auf andere Techniken angewiesen. Da die Ionenkonzentration den Brechungsindex des die Partikel umgebenden Wassers beeinflusst, sind ellipsometrische Methoden ebenso wie Streumethoden geeignet, um Informationen über die Ionenverteilung zu erhalten. Eine Kombination aus beiden ist die ellipsometrische Lichtstreuung, mit der für verschiedene Salze um verschiedene Poly(styren)-Partikel sehr große Abweichungen vom erwarteten Brechungsindexprofil gefunden wurden [21, 22]. Diese Abweichungen besitzen Ähnlichkeit zur Vorstufe von Benetzungsübergängen [21]. Konsequenz dieser experimentellen Befunde ist, dass man der Lehrbuch-Beschreibung der Ionenverteilung mit einer inneren und äußeren Helmholtzschicht, sowie einer diffusen Schicht nur sehr bedingt trauen sollte, und neue Modelle dringend nötig sind, um die Elektrochemie und die Wechselwirkungen zwischen zwei Medien in Elektrolyten auf atomarer Ebene zu verstehen.

Ein Weg, das elektrische Feld an der Elektrodenoberfläche zu messen, besteht möglicherweise in der Nutzung von geeigneten Sondenmolekülen mit hohen Raman-Intensitäten und hohen IR-Absorptionskoeffizienten, und der systematischen Auswertung zwischen Kopplung aus statischem elektrischen Feld und den beiden in der SFG verwendeten hochfrequenten Feldern [23]. Bei bisherigen Experimenten wurde eine systematische Variation der SFG-Intensität mit dem Elektrodenpotenzial beobachtet, welche auf eine solche Kopplung zurückgeführt werden kann [23].

MODELLUNTERSUCHUNGEN ZUM KORROSIONSSCHUTZ UND DESSEN VERSAGEN

Die erste Stufe in modernen Korrosionsschutzsystemen sind metallische Schichten auf dem Strukturwerkstoff, der die mechanischen Eigenschaften der Struktur bestimmen soll. Das bekannteste Beispiel ist sicherlich die Verzinkung von Stahl, allerdings existieren sehr viele verschiedene metallische Beschichtungen. Zusätzliche Funktionalität, z. B. zur Korrosionsinhibition, kann in metallische Schichten eingebaut werden, indem Metall-Nichtmetall-Verbundstrukturen erzeugt werden. Dabei hat man das Problem der sehr ungünstigen Grenzflächenenergetik, welche zum Herausdrücken der nichtmetallischen Bestandteile aus Metallschichten während des Aufbaus führt. In Kooperation mit anderen Gruppen des Instituts konnte durch Oberflächenmodifikation von SiO_2 -Partikeln mit einem ω -Mercaptoalkyltrialkoxysilan dieses Problem für den elektrolytischen Aufbau von Zinkschichten gelöst werden, und die Partikel konnten ins metallische Zink eingebaut werden [24]. Dabei wird aus energetischen Gründen beobachtet, dass nur Partikel oberhalb eines bestimmten Durchmessers in das elektrolytisch abgeschiedene Metall eingebaut werden [25]. Ein Partikeleinbau wurde auch während der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer erreicht, wobei die erhaltenen Schichten deutlich härter sind als solche ohne eingebaute Partikel [26]. Daher ist davon auszugehen, dass damit eine Methode zur Verfügung steht, mit der generell oxidische Partikel in Metalle eingebaut werden können.

Wie oben angedeutet ist es das Ziel des Korrosionsschutzes, die Reaktivität einer Oberfläche möglichst gering zu halten. Das wird durch schützende Beschichtungen erreicht, die die freie Oberfläche versiegeln, und den Zugang von O_2 und H_2O zum reaktiven Metall ausschließen [15], wie in Abb. 4 illustriert wird. In vielen technischen Anwendungen ist der erste Schritt die Metallvorbehandlung [27]. Dabei ist das am weitesten verbreitete Verfahren bis heute die Triktionen-Phosphatierung, welche allerdings recht aggressiv ist, zu sehr dicken (mehrere μm) Schichten führt, und das physiologisch bedenkliche Element Ni in größeren Mengen einsetzt [27]. Obwohl das Verfahren seit vielen Jahren industriell eingesetzt wird, ist speziell die Keimbildung im Aktivierungsprozess nur unzureichend verstanden. Vor diesem Hintergrund wurde die Oberfläche eines Stahls mit einer schwer phosphatierbaren Al-Si-Beschichtung im Zustand unmittelbar vor dem Eintauchen ins Phosphatierbad untersucht [28]. Dabei konnte durch Raster-Auger-Mikroskopie ge-

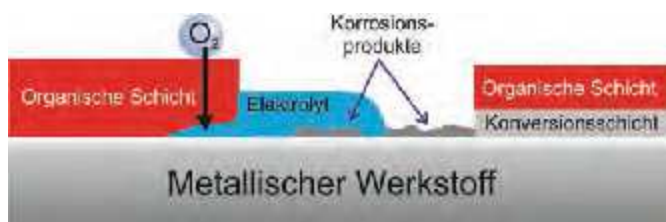


Abb. 4: Durch verschiedene Schichten können reaktive Werkstoffoberflächen gezielt geschützt werden. Künstliche Passivschichten zu erzeugen, z. B. in Form von Konversionsschichten, ist dabei das Ziel der Metallvorbehandlung. Organische Schichten tragen weitere Funktionalität, schützen aber auch durch ihre Barrierewirkung die Oberfläche vor dem Zugang von Sauerstoff und Wasser. An Defekten in organischen Schichten, die bis zum Metall reichen, bildet sich ein Lokalelement, welches in der Folge als Front unter der Polymerschicht durchläuft und zur Schichtablösung führt (z. B. kathodische Delamination).

zeigt werden, dass nach erfolgter Aktivierung bereits Spuren von Phosphat auf der Oberfläche vorhanden sind, und diese selektiv in Al-reichen Gebieten der Oberfläche zu finden sind. Al-reiche Gebiete wiederum werden in der Phosphatierung später bedeckt [28]. Damit zeigt sich einmal mehr, dass die Oberflächenchemie echter Materialien in relevanten Prozessen deutlich komplexer sein kann als auf den ersten Blick erwartet.

Insbesondere aufgrund des Ni-Gehalts soll die klassische Phosphatierung von moderneren Vorbehandlungsmethoden abgelöst werden. In diesen wird eine Art künstliche Passivschicht, z. B. aus TiO_2 oder ZrO_2 , aufgebaut. Zur Nukleation der Bildung solcher Schichten werden Kupfersalze zugesetzt, die während des Schichtaufbaus zur Abscheidung von Kupferpartikeln führen, welche wiederum später mit Oxid bedeckt sind. Insbesondere auf Oberflächen von Aluminiumlegierungen mit ihren intermetallischen Einschlüssen ist zu beobachten, dass die Grenzlinien zwischen intermetallischen Einschlüssen und der Aluminiumbasis als Nukleationspunkte für die Abscheidung solcher Partikel führen, die wiederum die Abscheidung der Oxide begünstigen [29]. Damit ist zu erwarten, dass speziell diese potenziellen Angriffspunkte für Korrosionsprozesse besonders geschützt werden.

Alternative Vorbehandlungen nutzen modifizierte Organyltrialkoxysilane. Diese können je nach Reaktionsbedingungen bei Adsorption an oxidbedeckte Oberflächen organische Monoschichten oder Multischichten bilden [30]. Organyltrialkoxysilane sind vor allem als Adhäsionsvermittler zwischen oxidbedecktem Metall und weiteren Polymerschichten interessant. Besonders interessant ist, dass sie kovalent sowohl an ein oxidbedecktes Metall, als auch an Polymere gebunden werden können. Tatsächlich führt diese kovalente Bindung zu signifikant reduzierten Raten der kathodischen Delamination [31], welche einer der Hauptmechanismen des Versagens organischer Beschichtungen ist.

Organische Schichten sind tatsächlich die nächste wichtige Komponente im Korrosionsschutz, wobei deren intakte Bindung zum zu schützenden Material für eine Schutzwirkung entscheidend ist. Diese verborgene Grenzfläche im Detail zu verstehen, ist mit rein analytischen Ansätzen nur begrenzt erfolgreich. Daher wurden systematisch Polymerbeschichtungen synthetisch aufgebaut und damit definiert, sowie deren Stabilität gegen kathodische Delamination mit Raster-Kelvin-Sondenmessungen untersucht [31]. Dabei zeigt sich, dass ein höherer Anteil hydrophober Gruppen zu verlangsamer Delamination führt, und dass auch höhere Vernetzung zu langsamerer Delamination führt [31]. Ebenso hat die Oberflächenmorphologie einen Einfluss auf das Versagen organischer Schichten: stabilere kugelförmige Oxidpartikel an einer Zinkoberfläche senken die Delaminationsrate signifikant [32]. Die eigentlich spannende Frage, welche Bindung bei der kathodischen Delamination genau bricht, konnte aber auch durch Erzeugen von Modellsystemen noch nicht endgültig geklärt werden – wahrscheinlich spielen radikalische Seitenreaktionen mit Zwischenprodukten der Sauerstoffreduktion eine Rolle [31]. Immerhin lässt sich der eingeschränkte Reaktionsraum zwischen Polymer und Metalloberfläche nutzen, um Nanostrukturen auf Oberflächen über Korrosionsprozesse zu erzeugen [16].

Ideale, wohlcharakterisierte und -definierte Modellsysteme für die Grenzfläche zwischen organischen Substanzen und Metallen sind kovalent gebundene Monoschichten (self-assembled monolayers; SAMs). Insbesondere ist in solchen Systemen definiert zu untersuchen, welche Prozesse beim Bruch einer kovalenten Bindung zwischen Metall und organischen Molekülen durch Elektronentransferprozesse ablaufen, wie sie z. B. bei Au-S-Bindungen für thiolat-basierte SAMs als reduktive Desorption ablaufen [33]. Da die reduktive Desorption bei Elektrodenpotenzialen abläuft, bei denen die Wasserstoffentwicklung möglich ist, gibt es Hinweise auf eine Anreicherung von Wasserstoff an der Grenzfläche, die z. B. durch detaillierte Auswertung gekoppelter elektrochemischer und ellipsometrischer Messungen erhalten werden [34, 35]. Unmittelbar nach der Desorption bestimmter araliphatischer SAMs ist die Grenzfläche in einem Zustand, der eine Katalyse der Wasserstoffentwicklung ermöglicht, was wiederum zeigt, dass Energieumwandlung und Degradation sehr oft direkt miteinander verflochten sind, und dass organische Schichten nicht nur zur Verringerung von Reaktionsraten dienen können, sondern auch zum Gegenteil.

SAMs sind auch gute Modellsysteme, wenn man neue Funktionalitäten auf Metalloberflächen anbringen möchte. Dabei ist insbesondere die Kooperation mit Syntheschemikern sehr spannend. In solche Kooperationen konnten z. B. SAMs mit isomerisierbaren Stilben- und Diketoarylhydrazon-Gruppen präpariert und charakterisiert [36], sowie die Bindung von salzartigen Fe^{II} -Komplexen über Thiocyanat-Anker untersucht werden [37].

METHODENENTWICKLUNG FÜR DIE SPEKTROSKOPIE UND OPTISCHES DESIGN VON GRENZFLÄCHEN

Modellexperimente benötigen immer auch geeignete Modellsysteme. Kehren wir kurz zum Ausgangspunkt zurück, der Sauerstoffreduktion, deren Intermediate auf Germanium mit Hilfe der ATR-IR-Spektroskopie untersucht wurden [6, 7]. Ähnliche Experimente wären durchaus auch auf Edelmetallen interessant, wie sie in der Elektrokatalyse verbreitet als Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion verwendet werden [5]. Zum Durchführen von ATR-IR-Experimenten auf glatten Metalloberflächen hat man die Möglichkeit, dünne Metallfilme auf ein internes Reflexionselement aufzubringen, und die Bindung von Molekülen an das entsprechende Metall zu untersuchen. So konnte z. B. die Adsorptionsgeometrie und -kinetik von Phospholipidvesikeln an SAM-modifizierte Goldoberflächen untersucht werden, wobei gefunden wurde, dass auf hydrophilen Oberflächen Vesikel adsorbieren, und auf hydrophoben Oberflächen sich gebundene Lipiddoppelschichten bilden [38]. Benötigt man allerdings höhere Empfindlichkeit im spektroskopischen Experiment, z. B. zur Charakterisierung von Reaktionsintermediaten, so hat man das Problem der geringen optischen Transparenz von Metallen.

Genauer gesagt ist die Reflektivität an der Einfallsmittel/Metall-Grenzfläche sehr hoch, sodass das meiste Licht, welches am Detektor ankommt, nicht mit der Metall/Elektrolyt-Grenzfläche interagiert hat. Dieses Problem und ein Lösungsansatz ist in Abb. 5 verdeutlicht. Man kann durch die Entwicklung von Antireflexbeschichtungen, die zwischen Einfallsmittel und Metallfilm aufgebracht werden, tatsächlich die Transparenz

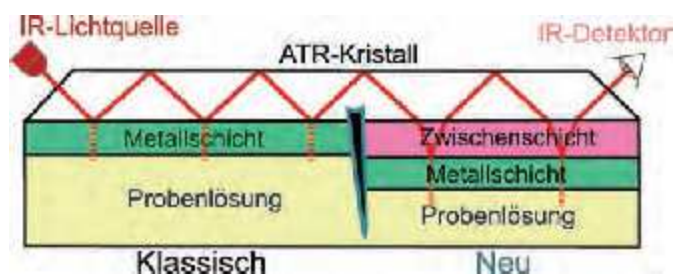


Abb. 5: Reflexionsspektroskopie durch dünne, geschlossene Metallfilme hindurch wird durch die Nutzung von Antireflexbeschichtungen für Metalle deutlich empfindlicher. Eine hochbrechende Zwischenschicht, z. B. aus Germanium, steigert die Empfindlichkeit auf Spezies in Lösung und an Oberflächen etwa auf das Zehnfache [39].

von Metallen steigern [39, 40]. Diese Antireflexbeschichtungen (Zwischenschicht in Abb. 5) für Metalle müssen hochbrechend und natürlich transparent sein, sodass sich im IR Germanium als Material der Wahl anbietet. Mit Schichtdicken von mehreren 100 nm können so Absorptionsbanden in bestimmten Spektralbereichen gezielt verstärkt werden [39]. Gleichzeitig erscheinen in den Spektren Interferenzmuster, die empfindlich auf den Brechungsindex nahe der Oberfläche sind, die vom Einfallswinkel abhängen, und deren quantitative Auswertung Information über die Quantität gebundener Moleküle ermöglicht [40].

Eine deutlich empfindlichere Methode zur Detektion von Molekülen an einer Grenzfläche ist die oberflächenverstärkte Infrarot-Absorptionsspektroskopie (surface enhanced infrared absorption spectroscopy; SEIRAS) [3]. Diese Technik leidet allerdings daran, dass unterschiedliche Regionen der Oberfläche unterschiedliche Verstärkungsfaktoren des Absorptionsspektrums zeigen, was durch numerische Lösung der Maxwell-Gleichungen mit der Methode der finiten Elemente (FEM) gezeigt werden konnte [41]. Zwar kann man durch die heutige Verfügbarkeit von numerischen Simulations- und Datenanalyse-Methoden hoffen, dass man bei genauer Kenntnis der Oberflächenmorphologie nun auch SEIRA-Spektren quantifizieren kann, besonders bei Kombination verschiedener Messungen (Polarisation, Einfallswinkel). Allerdings stellt man bei genauer Betrachtung fest, dass es Regionen in der Grenzfläche gibt, die im Spektrum unsichtbar bleiben, während andere unterschiedlich stark verstärkt werden [42]. Insbesondere bei der Analyse chemischer Reaktionen als Beispiel mag wieder die eingangs erwähnte Sauerstoffreduktion dienen ist man sich damit nie sicher, ob man tatsächlich repräsentativ die Regionen der Grenzfläche untersucht, in denen die chemische Reaktion tatsächlich abläuft.

Insbesondere in der Raman-Spektroskopie werden sehr hohe Verstärkungen beobachtet, die sich in Kombination mit modernen lithografischen Methoden der Herstellung von Nanostrukturen gezielt ausnutzen lässt. In Zusammenarbeit mit einer Gruppe der Academia Sinica in Taiwan ist es gelungen, durch Dielektrophorese geladene Makromoleküle zwischen zwei durch Elektronenstrahlolithographie hergestellte Nanoelektroden mit wenigen nm Abstand einzufangen, und per Raman-Spektroskopie nachzuweisen [43].

Zwei der gerade diskutierten Methoden nutzen die Absorption evaneszenter Wellen zur Untersuchung von Grenzflächen.

Während evaneszente Wellen seit den 1960er Jahren in der Spektroskopie benutzt werden, kann man auch heute noch über deren genaue Natur und Einsatzmöglichkeiten diskutieren [44, 45]. Und so lässt sich nicht nur die Absorption evaneszenter Wellen analytisch nutzen, sondern auch deren Streuung. Während SEIRAS im Grunde auf Streuung ins Nahfeld beruht [41, 42], findet auch die Detektion der Streuung im Fernfeld Anwendungen [45]. Insbesondere die Kopplung mit dynamischer Lichtstreuung wurde verwendet, um die Diffusion von Kolloiden an der flüssig/flüssig-Grenzfläche zu untersuchen, wobei eine signifikante Verlangsamung der Diffusion parallel zur Grenzfläche im Vergleich zur Diffusion im Volumen beobachtet werden konnte [46].

Evaneszente Wellen kann man nicht nur um ebene Grenzflächen erzeugen, sondern auch in mikrometergroßen Strukturen. In solchen werden evaneszente Wellen erhalten, wenn vielfache Totalreflexion in umlaufenden Flüstergalerieresonatoren auftritt. Mit Flüstergalerie-Moden (whispering gallery modes; WGMs) kann man sehr empfindlich Änderungen z. B. des den Partikel umgebenden Brechungsindex nachweisen, allerdings braucht man normalerweise komplizierte Schemen, um Licht an die WGMs anzukoppeln. Durch Nutzung der bereits erwähnten defekt-induzierten Photolumineszenz von ZnO, die mit Standard-Lasern im Sichtbaren angeregt werden kann, konnte der Aufwand zur Einkopplung signifikant gesenkt werden [47], was Untersuchungen von Grenzflächenprozessen an ZnO und anderen Oxiden mit hoher Empfindlichkeit ermöglicht.

Insgesamt ist das Verständnis der Grenzfläche um kolloidale Partikel ein zentrales Thema der Kolloidwissenschaften, nicht allerdings der Elektrochemie, und auch nicht der Korrosionsforschung. Zur Herstellung der oben erwähnten organischen Beschichtungen ist es allerdings oft nötig, Polymere aus Syntheseprozessen, die kolloidale Partikel erhalten, in dünne Filme zu überführen. Auch Elektrokatalysatoren sind meist kolloidaler Natur. Wie auch an ebenen Grenzflächen kann man eine Analyse der Polarisation des Lichtes, z. B. in ellipsometrischen Experimenten, nutzen, um Informationen über diese Grenzfläche zu erhalten. Dieser Ansatz führte zur Entwicklung der ellipsometrischen Lichtstreuung (ELS) [21, 22, 48, 49, 50], mit welcher die Stabilisierungsmechanismen kolloidaler Partikel mit nicht immer vorhersehbaren Ergebnissen untersucht wurden [21, 48]. Um die ELS zum Erfolg zu führen, musste ein Analyseschema entwickelt werden, das kohärente Streubeiträge von inkohärenten trennt, und welches direkt auf Reflexionsellipsometrieexperimente zur Abtrennung von Effekten der Rauigkeit angewendet werden kann [49, 50]. Auch eine Analyse der Dynamik inkohärenter Streubeiträge ist möglich [51], die hoffentlich in Zukunft weitere Details zur Dynamik von weicher Materie in Systemen komplexer Zusammensetzung liefert.

Direkt relevant für ein Verständnis der Korrosion sind die optischen Eigenschaften von Metallen, wenn man Hochtemperaturprozesse untersuchen möchte. Eine sehr effiziente Heizmethode ist die absorptive Heizung, bei der die starke Lichtabsorption von Metallen ausgenutzt wird, um Werkstoffe schnell auf Temperaturen nahe 1000 °C aufheizen zu können. Durch eine Kombination aus ellipsometrischen und Streumes-

sungen sowie Modellierung konnte gezeigt werden, dass die Rauigkeit die absorbierte Leistung beeinflusst, und daher auch die Aufheizrate beeinflusst [52].

Ein detailliertes Verständnis der Wechselwirkungen von Licht mit Grenzflächen ist zwar nur bedingt im Bereich der Korrosion von Metallen und der elektrochemischen Energieumwandlung wichtig. Allerdings gehört die Analyse von Licht, welches mit Grenzflächen wechselwirkt, zu den besten Methoden, zur Untersuchung der Grenzflächenprozesse während laufender elektrochemischer Prozesse. Und um solche Untersuchungen auf hohem Niveau durchführen zu können, muss man eben auch seine Werkzeuge kennen.

SCHLUSSBEMERKUNGEN

Die Übertragung der in grundlegenden Modellexperimenten gewonnenen Erkenntnisse in eine Anwendung ist selten direkt möglich. Allerdings ist es andererseits so, dass die werkstoffwissenschaftliche Optimierung von Prozessen und Materialien empirisch erfolgt, ohne dass die grundlegenden Mechanismen im Detail verstanden sind. Und so hat auch die Welt der Technik ihre Reize während sich viele Naturwissenschaftler heute Inspiration für Objekte ihrer Untersuchungen aus den Lebenswissenschaften holen, können die Ingenieurwissenschaften ebenso lohnende Quelle interessanter Fragestellungen sein.

Das gilt in gleichem Maße für die beiden hier angesprochenen Felder, die elektrochemische Energieumwandlung und die Korrosionsforschung. Allerdings ist ein grundlegendes Verständnis immer die Quelle einer rationalen Entwicklung. Während sich derzeit sehr viele Gruppen der Energieumwandlung verschreiben, versuchen wir, auch die Grundlagen der Korrosion in der wissenschaftlichen Diskussion zu halten. Viele alte Themen auf dem Gebiet der elektrochemischen Energieumwandlung erleben derzeit eine Wiedergeburt, nachdem sie lange Zeit sowohl in der Wissenschaft, als auch in der Industrie, eher stiefmütterlich behandelt wurden. Die große Zahl von Ergebnissen aus derzeit laufenden Aktivitäten zeigt die Lernfähigkeit der Wissenschaftler im Tagesgeschäft. Gleichzeitig ist zu hoffen, dass auch das Wissenschaftssystem so lernfähig ist, nicht wieder technologisch hochrelevante Bereiche zu vergessen.

REFERENZEN

- [1] R. Schlögl, *Bunsen-Magazin*, **16(6)**, 257-258 (2014).
- [2] J.R. Davis, *Corrosion - Understanding the Basics; ASM International*, Materials Park, 2000.
- [3] R. Holtze, *Bunsen-Magazin*, **16(1)**, 3-14 (2014).
- [4] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, Wiley, New York, 1992.
- [5] I. Katsounaros, S. Cherevko, A.R. Zeradjanin, K.J.J. Mayrhofer: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 102-121 (2014).
- [6] S. Nayak, P.U. Biedemann, M. Stratmann, A. Erbe: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 5771-5781 (2013).
- [7] S. Nayak, P.U. Biedemann, M. Stratmann, A. Erbe: *Electrochim. Acta*, **106**, 472-482 (2013).

- [8] K. Bohnenkamp, H. Engell: *Z. Elektrochem.*, **61**, 1184-1196 (1957).
- [9] J. Zuo, A. Erbe: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 11467-11476 (2010).
- [10] Y. Chen, P. Schneider, A. Erbe: *Phys. Status Solidi A*, **209**, 846-853 (2012).
- [11] Y. Chen, A. Erbe: *Surf. Sci.*, **607**, 39-46 (2013).
- [12] Y. Chen, P. Schneider, B.-J. Liu, S. Borodin, B. Ren, A. Erbe: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 9812-9822 (2013).
- [13] M. Todorova, J. Neugebauer, *Surf. Sci.*, im Erscheinen, DOI: 10.1016/j.susc.2014.07.023 (2014).
- [14] A. W. Hassel and J. W. Schultze, in [15], pp. 216-270.
- [15] A.J. Bard, M. Stratmann, G.S. Frankel (eds), *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 4, Corrosion and Oxide Films, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [16] D. Iqbal, A. Kostka, A. Sarfraz, A. Bashir, Y. Chen, A.D. Wieck, A. Erbe: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 18728-18734 (2014).
- [17] M. Hans, A. Erbe, S. Mathews, Y. Chen, M. Solioz, F. Mücklich: *Langmuir*, **29**, 16160-16166 (2013).
- [18] L. Sabo, T. Jacob: *Bunsen-Magazin*, **16(6)**, 260-267 (2014).
- [19] R.F. Hamou, P.U. Biedermann, A. Erbe, M. Rohwerder: *Electrochim. Acta*, **55**, 5210-5222 (2010).
- [20] R.F. Hamou, P.U. Biedermann, A. Erbe, M. Rohwerder: *Electrochem. Commun.*, **12**, 1391-1394 (2010).
- [21] A. Erbe, K. Tauer, R. Sigel: *Langmuir*, **23**, 452-459 (2007).
- [22] A. Erbe, R. Sigel: *EPJ Web Conf.*, **5**, 02001 (2010).
- [23] P. Koelsch, M.I. Muglali, M. Rohwerder, A. Erbe: *J. Opt. Soc. Am. B*, **30**, 219-223 (2013).
- [24] T.R. Khan, A. Erbe, M. Auinger, F. Marlow, M. Rohwerder: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 055005 (2011).
- [25] T.R. Khan, A. Vimalanandan, F. Marlow, A. Erbe, M. Rohwerder: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 6221-6227 (2012).
- [26] T.R. Khan, A. Vimalanandan, F. Marlow, A. Erbe, M. Rohwerder: *Z. Phys. Chem.*, **227**, 1083-1095 (2013).
- [27] K. Ogle, R.G. Buchheit, in [15], pp. 460-499.
- [28] P. Schneider, R. Sigel, M.M. Lange, F. Beier, F.U. Renner, A. Erbe: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 4224-4232 (2013).
- [29] A. Sarfraz, R. Posner, M.M. Lange, K. Lill, A. Erbe: *J. Electrochem. Soc.*, **161**, C509-C516 (2014).
- [30] P. Niehoff, P. Ebbinghaus, P. Keil, A. Erbe: *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 3191-3196 (2012).
- [31] D. Iqbal, J. Rechmann, A. Sarfraz, A. Altin, A. Erbe: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 18112-18121 (2014).
- [32] D. Iqbal, R.S. Moirangthem, A. Bashir, A. Erbe: *Mater. Corros.*, **65**, 370-375 (2014).
- [33] R. Alkire, D. Kolb, J. Lipkowski, P. Ross, *Chemically Modified Electrodes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [34] M.I. Muglali, A. Erbe, Y. Chen, C. Barth, P. Koelsch, M. Rohwerder: *Electrochim. Acta*, **90**, 17-26 (2013).
- [35] N. Kemnade, Y. Chen, M.I. Muglali, A. Erbe: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 17081-17090 (2014).
- [36] J. Marten, A. Erbe, K. Critchley, J.P. Bramble, E. Weber, S.D. Evans: *Langmuir*, **24**, 2479-2486 (2008).
- [37] P. Stock, A. Erbe, M. Buck, D. Wiedemann, H. Ménard, G. Hörner, A. Grohmann: *Z. Naturforsch. B*, angenommen.
- [38] A. Erbe, R.J. Bushby, S.D. Evans, L.J.C. Jeuken: *J. Phys. Chem. B*, **111**, 3515-3524 (2007).
- [39] M. Reithmeier, A. Erbe: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 14798-14803 (2010).
- [40] M. Reithmeier, A. Erbe: *Appl. Opt.*, **50**, C301-C308 (2011).
- [41] G. Vasan, Y. Chen, A. Erbe: *J. Phys. Chem. C*, **115**, 3025-3033 (2011).
- [42] G. Vasan, A. Erbe: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 14702-14709 (2012).
- [43] L. Lesser-Rojas, P. Ebbinghaus, G. Vasan, M.-L. Chu, A. Erbe, C.-F. Chou: *Nano Lett.*, **14**, 2242-2250 (2014).
- [44] M. Milosevic: *Appl. Spectrosc.*, **67(2)**, 126-131 (2013).
- [45] A. Erbe: *Appl. Spectrosc.*, **67(6)**, 699-701 (2013).
- [46] A. Stocco, T. Mokhtari, G. Haseloff, A. Erbe, R. Sigel: *Phys. Rev. E*, **83**, 011601 (2011).
- [47] R.S. Moirangthem, A. Erbe: *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 051108 (2013).
- [48] A. Erbe, K. Tauer, R. Sigel: *Phys. Rev. E*, **73**, 031406 (2006).
- [49] R. Sigel, A. Erbe: *Appl. Opt.*, **47**, 2161-2170 (2008).
- [50] A. Erbe, K. Tauer, R. Sigel: *Langmuir*, **25**, 2703-2710 (2009).
- [51] A. Erbe, R. Sigel: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 19143-19146 (2013).
- [52] M. Auinger, P. Ebbinghaus, A. Blümich, A. Erbe: *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.*, **9**, 14004 (2014).

SEMINARE IM PROGRAMM DER WILHELM UND ELSE HERAEUS STIFTUNG

Viele Bereiche der Physikalischen Chemie weisen enge Bezüge zur Physik auf, und die Bunsen-Gesellschaft hat bereits eine lange Tradition, den interdisziplinären Austausch über die Fachgrenzen hinaus in Diskussionstagungen und anderen Formaten zu pflegen. In diesem Zusammenhang möchten wir die Mitglieder auch auf die Möglichkeiten hinweisen, Seminare im Programm der Wilhelm und Else Heraeus Stiftung (<http://www.we-heraeus-stiftung.de>) zu beantragen. Solche Veranstaltungen mit Physik-relevanten Inhalten werden im Falle der Förderung durch die Stiftung organisatorisch und finanziell unterstützt; sie bieten die Möglichkeit zum intensiven wissenschaftlichen Austausch in informellem Rahmen, oft im Physikzentrum in Bad Honnef. Unter anderem können sie dazu beitragen, neue, fachübergreifende Communities zu etablieren, einem sich entwickelnden Themengebiet zu höherer Sichtbarkeit zu verhelfen oder etablierte Forscher/innen aus dem In- und Ausland mit Nachwuchswissenschaftler/innen stärker zu vernetzen. Anträge können jederzeit eingereicht werden; eine Auflistung der Veranstaltungen und Informationen zur Beantragung finden sich auf der Internetseite der Stiftung. Für eine mögliche Beratung stehen neben der Geschäftsstelle auch Mitglieder des wissenschaftlichen Beirates bereit; im Bereich der Physikalischen Chemie können Sie u.a. Frau Prof. K. Kohse-Höinghaus, Universität Bielefeld, kkh@uni-bielefeld.de kontaktieren.

Matthias Heyden

RESOLVING CORRELATED MOTION IN BIOMOLECULAR SOLUTIONS

1 INTRODUCTION

Molecular level descriptions of biological environments show drastically that proteins and other biomolecules are commonly found in highly crowded situations. Up to 40 % of the weight of the cytoplasm consists of biomolecular solutes (1), leaving only a few layers of hydration water to keep them dissolved (see Fig. 1).

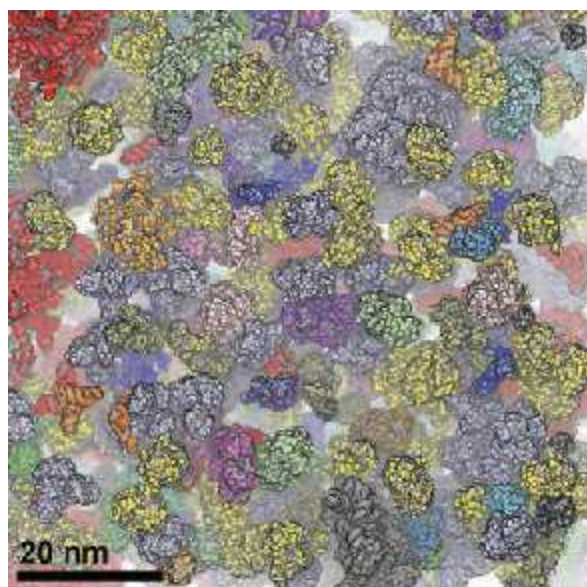


Fig. 1: Brownian dynamics simulation model of the cytoplasm of *E. coli* (2). The figure was produced from data kindly provided by Adrian Elcock (University of Iowa). Distinct colors indicate different biomolecular species.

Hence, it is apparent that natural biomolecular environments are quite distinct from dilute solutions commonly used to study proteins and other biomolecules *in vitro*. The dominating consequence of crowded environments is often considered to be the volume-exclusion effect (3), which tends to stabilize compact folded states of biomolecules, simply put because there is not enough space to unfold. On the other hand, attractive interactions between biomolecular constituents can lead to the opposite effect and recent *in vivo* experiments on proteins in cellular environments found no significant stabilization or destabilization of folded structures relative to dilute *in vitro* conditions for

several cases (4-6). Therefore, simple theoretical concepts and general rules may not be sufficient to capture the influence of complex, crowded biological solution environments. Realistic simulation approaches for complex crowded environments to study the behavior of biomolecular solutes under these conditions are currently under development, but not in the focus of the present report.

Another important aspect in crowded conditions is the absence of excess hydration water. In highly crowded environments, even preferentially hydrated biomolecules will not always manage to maintain a fully hydrated state at all times and we are only beginning to understand the role of water for the dynamics and function of many biomolecules, such as proteins and enzymes. Certainly water plays a role, commonly described as a lubricating effect on the internal dynamics of proteins (7). The relationship of protein and water dynamics has even been described as slaving, indicating a dominating role of dynamical processes in water for the dynamics of solvated proteins (8). Notably, proteins also exhibit pronounced effects on the dynamics of water molecules in their hydration shell, hence the term slaving may not be adequate to describe this pronounced mutual dependence.

In any case, the absence of water has very notable effects. The activity of enzymes typically decreases at low hydration levels, specifically below the threshold of a complete first hydration shell (9) (hydration levels in most biological environments are significantly higher than this threshold value). Similarly, thermal denaturation and dynamical transitions are tightly linked to the level of hydration (10), which goes hand in hand with the effects of molecular crowding. However, it has also been shown that enzymes can be kinetically trapped in their native conformation in dry nonpolar organic solvents, despite denaturation being thermodynamically favorable under these conditions (11, 12). The amount of remaining hydration water plays a critical role for the catalytic activity in these environments. Sufficient hydration levels to form a complete first hydration layer were found to be optimal for the recovery of catalytic activity (13); however, thermodynamically favorable denaturation remains kinetically hindered under these conditions.

2 PROTEIN HYDRATION WATER

In order to understand the role of water for the stability and dynamics of proteins and biomolecules and the dynamical coupling between them, it is often instructive to study proteins in dilute aqueous solutions. Although this scenario deviates signif-

Dr. Matthias Heyden
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Tel. +49(0)208/306-2162, Fax +49(0)208/306-2996
E-Mail: heyden@kofo.mpg.de

icantly from natively crowded biomolecular environments, this approach allows one to analyze how much water exhibits distinct, non-bulk properties due to the interactions with the protein, as an indicator for their mutual influence. Experimentally, this can be challenging as properties of a relative small number of hydration water molecules need to be detected against a bulk water background. However, dielectric spectroscopy (14), nuclear magnetic relaxation (15, 16), x-ray and neutron scattering (17), ultrafast fluorescence (18) and terahertz spectroscopy (19) have been employed for this purpose. Furthermore, such systems are directly accessible to all-atom molecular dynamics simulations with empirical force fields, which have contributed significantly to the interpretation of experimental results and our current understanding of protein hydration water (20-24).

In our group, we use the latter route to take advantage of the detailed microscopic insights provided by molecular simulations to study biomolecule-solvent relationships. Similar to numerous previous studies, it is straightforward to show that protein-water interactions affect the dynamics of hydrating water molecules. Typically this results in a slow-down of relaxation and diffusion processes relative to bulk for hydration water molecules (20, 21). Such effects are primarily restricted to the first hydration layer, underlining the role of direct protein-water interactions. Such observations fit well to the importance of the first hydration layer for enzymatic activity under low hydration conditions.

In light of these observations, the question arises if a single hydration layer is sufficient to describe any dynamical coupling between proteins and their solvent. This has been recently challenged by terahertz spectroscopy experiments, which observed changes in the hydration water absorption ranging beyond 10 Å (19, 25), i.e. significantly beyond the first hydration layer (~3 Å). The frequency region covered in this particular experiment (frequency: ~2.4 THz; wavenumbers: ~80 cm⁻¹; energy: ~10 meV; wavelength: ~125 μm) is particularly interesting, as it resembles the frequency range of the intermolecular vibrations in the water hydrogen bond network. The vibrational density of states (VDOS) of water, resembling the presence of vibrational modes inde-

pendent of their respective spectroscopic cross section (e.g. IR activity), shows two pronounced overlapping continuous bands for oxygen contributions, one below 100 cm⁻¹ and the second at approximately 200 cm⁻¹ (see Fig. 2). These are assigned to intermolecular O-O-O hydrogen bond bending and O-O hydrogen bond stretching vibrations, respectively (26). Both vibrations are clearly seen in Raman spectra in this frequency region, while the hydrogen bond bending mode is only weakly IR-active in bulk water. The light hydrogen atoms contribute primarily at higher frequencies (>300 cm⁻¹) to the far-infrared VDOS (e.g. librations).

As the hydrogen bond network of water is responsible for the unique properties of water as a solvent, probing its intermolecular vibrations presents a very promising route for detecting solute-induced effects on water properties. In molecular dynamics simulations, the contribution of water oxygens to the vibrational density of states $I(\omega)$ can be readily analyzed *via* the Fourier transform of velocity auto correlation functions.

$$I(\omega) = \int \exp(i\omega t) \langle \dot{\mathbf{v}}(0) \dot{\mathbf{v}}(t) \rangle dt$$

Due to weighting of velocities \mathbf{v} by the square root of the atomic mass m ($\dot{\mathbf{v}} = \sqrt{m}\mathbf{v}$), the vibrational density of states describe the distribution of thermal kinetic energy over vibrational frequencies. In principle, the full IR absorption spectrum (including the far-infrared) can be evaluated in a similar fashion based on the fluctuations of the total dipole moment. However, the IR activity of intermolecular vibrations in the far-infrared depends on dynamic polarization effects, which remain a challenge for empirical force field models used in biomolecular simulations (27).

In the far-infrared frequency range, a common observation for the hydration water of biomolecular solutes is a blue shift of vibrational frequencies relative to the bulk (see Fig. 3), reported for example for the villin headpiece domain (22) or the λ-repressor DNA-binding domain (24). However, such changes are again found to be restricted to the first hydration layer of the protein, in contrast to the long-ranged solute-induced effects on hydration water absorption observed by terahertz spectroscopy.

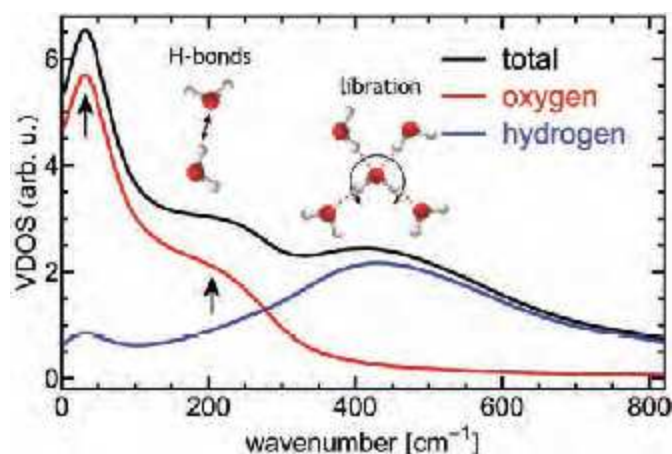


Fig. 2: Vibrational density of states of water obtained from molecular dynamics simulations at far-infrared frequencies with separate contributions of oxygen and hydrogen atoms. Frequencies of the hydrogen bond bending and stretching vibrations are indicated with arrows in the oxygen spectrum. Underlying vibrational motions are illustrated for the hydrogen bond stretch vibration (200 cm⁻¹) and the hydrogen dominated libration (>300 cm⁻¹).

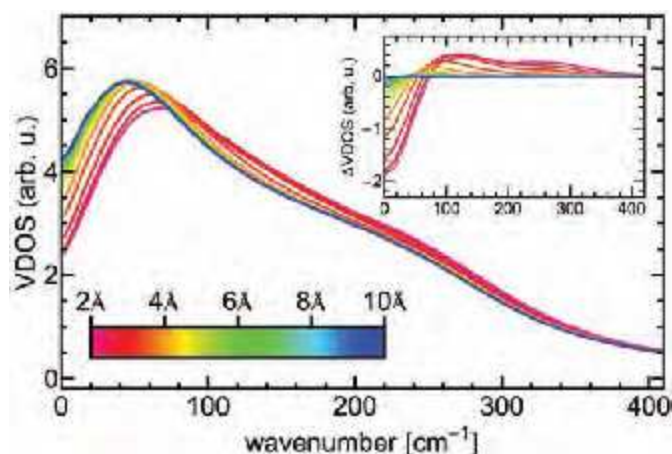


Fig. 3: Variations of the water oxygen contributions to the vibrational density of states in the hydration water of a protein. The colors indicate the distance from the protein surface. The inset displays the deviations from the bulk water oxygen contributions to the VDOS (28).

It is notable at this point that the vibrational density of states, as obtained from atomic velocity auto correlations, reports on single particle dynamics, e.g. the average vibrational motion of single atoms. More specific information on collective motions, e.g. concerted vibrational modes extending over several molecules or propagating waves (i.e. such as sound), are not included in this type of analysis. The same is true for other dynamical processes regularly studied in experiments and simulations in the context of biomolecular hydration. An example is the orientational relaxation of water molecules, which can be studied via magnetic relaxation dispersion (16) and femtosecond pump-probe infrared spectroscopy (29). These experiments can be directly compared to simulations via auto correlation functions of molecular dipole moments or O-H bond vectors (21). Other dynamical properties that are popularly analyzed in simulations are likewise based on single particle dynamics, i.e. auto correlations, such as hydrogen bond lifetimes and self-diffusion processes (30).

3 CORRELATED VIBRATIONAL MOTION

However, a lot of information on the coupled dynamics between proteins and their hydration water can be encoded in dynamical cross correlations and collective motion (31). In order to extract this information from molecular dynamics simulations, we introduce an ideal velocity cross correlation function I , which allows us also to determine the positions of the two correlated particles i and j (28, 32).

$$I(\omega, \Delta \mathbf{r} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) = \int \exp(i\omega t) \langle \tilde{\mathbf{v}}_i(0, \mathbf{r}_i) \tilde{\mathbf{v}}_j(t, \mathbf{r}_j) \rangle dt$$

Ideally, we can then determine these cross correlations, for example as a function of the separation distance $|\Delta \mathbf{r}|$ between them. For liquid systems, this expression is not very practical as the two distinct particles are moving during the time required to sample the cross correlation function. To obtain insights into the influence of the protein on vibrations of the water hydrogen bond network in its environment, we therefore use an alternative expression. We define a coordinate system relative to the simulated protein, i.e. by removing its center of mass motion from simulated trajectories and applying a rotation matrix, which minimizes root mean squared deviations of its analyzed atoms from a reference structure. Naturally, this procedure is only meaningful, if the protein remains stable during the entire length of the trajectory and does not undergo significant conformational changes. With this being the case, the positions of protein atoms can be approximated by their average position \mathbf{r}_p in this new coordinate system, giving us the time evolution of protein atom velocities with the required spatial resolution: $\tilde{\mathbf{v}}(t, \mathbf{r}_p)$

Water molecules still diffuse in the new reference coordinate system and thus have to be treated differently. For this purpose, we define a local, spatially resolved density of oxygen atom velocities.

$$\begin{aligned} \rho_o(t, \mathbf{r}) &= \sum_i^{N_o} \tilde{\mathbf{v}}_{i,o}(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,o}(t)) \\ &\approx \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \sum_i^{N_o} \tilde{\mathbf{v}}_{i,o}(t) \exp\left\{-\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,o}(t)|^2}{2\sigma^2}\right\} \end{aligned}$$

By replacing the delta functions, which describe the time dependent positions of the atoms by a smooth Gaussian, we obtain a smooth velocity density. With σ chosen on the order of 0.4 Å (33, 34), we further obtain spatially resolved time evolutions of dominantly single atom velocities. At a given coordinate \mathbf{r} , the fluctuations of $\rho_o(t, \mathbf{r})$ will not stem from the same water oxygen atom during sufficiently long time periods, due to water molecule diffusion. However, this is not necessary to analyze correlations between the fluctuations of atomic velocities in the vicinity of \mathbf{r} with the fluctuations of a given protein atom at coordinates \mathbf{r}_p .

$$I(\omega, \mathbf{r}_p, \mathbf{r}) = \int \exp(i\omega t) \langle \tilde{\mathbf{v}}_p(0, \mathbf{r}_p) \rho_o(t, \mathbf{r}) \rangle dt$$

With this expression, we can now analyze the correlated vibrational motion of protein atoms and water molecules in the environment. We chose the λ -repressor DNA binding domain as a model system, for which long-ranged influences of the protein solute on terahertz frequency vibrations of hydration water were reported first (19). Specifically, we sample water oxygen velocity densities at positions with defined distances ranging from 2-10 Å from the protein surface (see Fig. 4). The time dependent fluctuations are then correlated with the velocity fluctuations of the respective closest protein non-hydrogen atom. The averaged result provides us with the distance-dependent frequency spectrum of correlated vibrations involving protein surface atoms and water oxygens in its hydration shell.

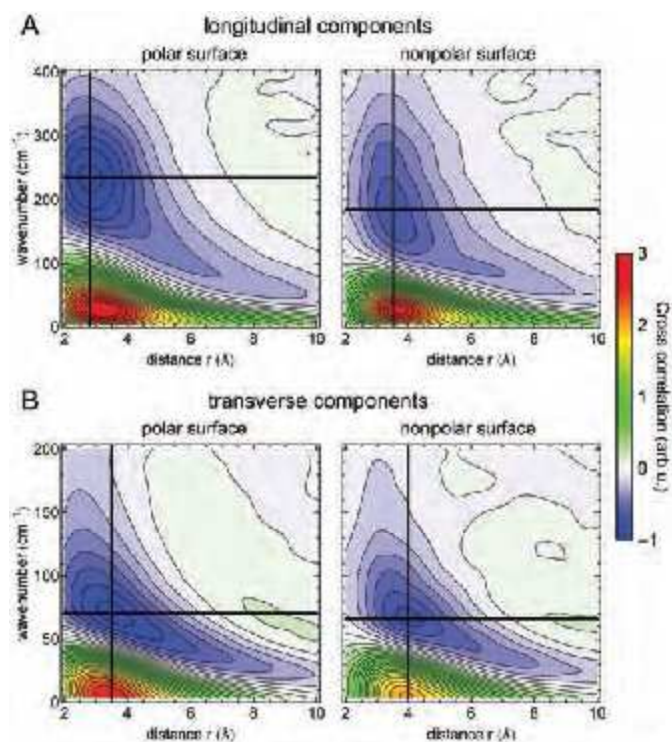


Fig. 4: Spectra of velocity cross correlations of hydration water oxygens and the respective closest non-hydrogen protein atom, resolved by the distance to polar (left panels) and nonpolar (right panels) parts of the protein surface. Correlations of longitudinal (A) and transverse (B, note the decreased frequency range) velocity components are analyzed separately. Crossing horizontal and vertical lines highlight the negative intensity peak from protein-water hydrogen bond stretch vibrations in the first hydration shell (28, 32).

This approach allows analyzing different regions of the protein surface separately, e.g. polar and non-polar parts. Further, we can distinguish longitudinal and transversal correlations. The cross correlations between vibrations of water oxygens and protein surface atoms are analyzed as a function of distance from the protein along the protein surface normal. Hence, cross correlations of the velocity components parallel to this vector correspond to longitudinal motions, cross correlations of the remaining components describe transversal motions.

The results feature positive and negative cross correlation intensities, which describe the phase relation between the motion of the corresponding atoms (33). Positive correlations describe in-phase vibrations, with the correlated atoms vibrating collectively in a common direction. Negative intensities describe anti-phase vibrations with correlated atoms vibrating in opposite directions. An example for the latter is the negative intensity signal for longitudinal motions at roughly 240 cm^{-1} and 3 \AA distance from the polar protein surface (Fig. 4A, left panel). This signal is caused by stretch vibrations of hydrogen bonds between the protein and water molecules in the first hydration shell (28). Markedly, this signal is shifted to lower frequencies, as well as slightly larger separation distance for the nonpolar protein surface due to the absence of protein-water hydrogen bonds (Fig. 4A, right panel). For both surfaces, positive correlations of longitudinal symmetry are found at much lower frequencies approaching the diffuse regime (zero frequency) and are a manifestation of hydrodynamic effects.

Notably, both negative and positive correlation intensities persist significantly beyond the first hydration shell up to $\sim 10\text{ \AA}$ with the frequency of the signal decreasing approximately with the inverse distance as discussed below.

Similar observations are made for transverse correlated motions, however, with correlation intensities at markedly lower frequencies and more importantly, no significant differences between polar and nonpolar parts of the protein surface. Further, the positive correlations are directly centered at zero frequency, indicating collective diffusion.

In order to analyze the frequency dependence of the correlation intensities with increasing distance to the protein surface, it is instructive to present the correlations as a function of the inverse distance $k = 2\pi/|\Delta r|$ (see Fig. 5). In this representation, the linear relation between the frequency of the peak intensity with k becomes apparent, particularly in the k -range between $0.8\text{--}1.6\text{ \AA}^{-1}$. The correlations observed in our analysis follow a dispersion relation, which is indicative of a propagating collective motion or wave (23, 35). Here, it becomes apparent that our analysis of correlated atomic velocities is analogous to correlated density fluctuations and mass currents in the microscopic description of collective motions, such as sound in the longitudinal case. The slope of the linear relation between peak intensities and the inverse distance k provides us with the propagation velocity of the modes.

The propagation velocity of the longitudinal mode extending from the polar protein surface (Fig. 5A, left panel) is indeed comparable to the velocity of sound in bulk water obtained in the same k -range (23, 35). More specifically, the sound velocity in the range

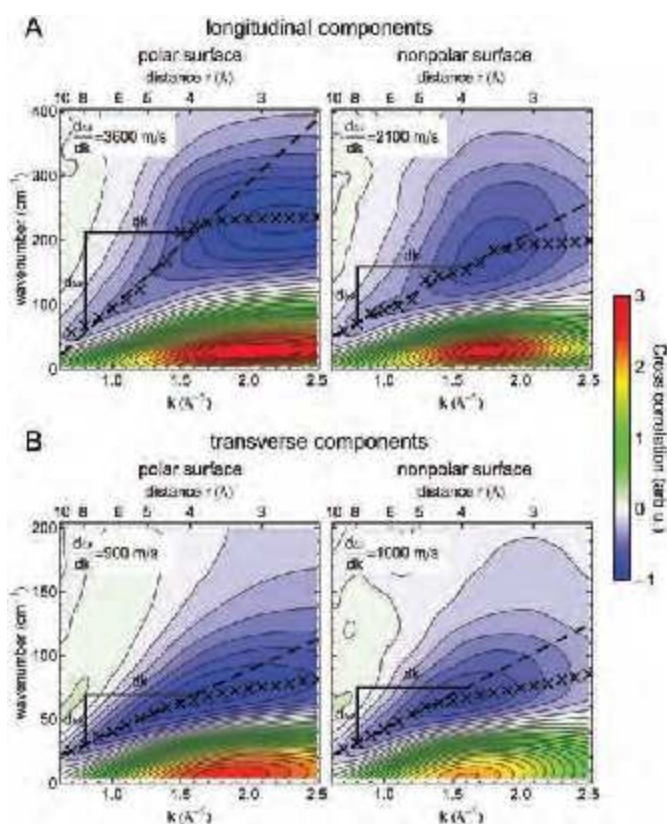


Fig. 5: Representation of the data shown in Fig. 4 versus reciprocal distance $k = 2\pi/r$ (corresponding distance r indicated on the alternative x-axis). Crosses indicate the dispersive behavior, i.e. the linear k -dependence of the negative peak position, which indicates a propagating collective wave. The corresponding propagation velocities are extracted by a linear fit (indicated by dashed lines) in the range between 0.8 and 1.6 \AA^{-1} (28, 32).

of correlation distances discussed here corresponds to the so-called fast sound, which is a result of the coupling of slower macroscopic sound modes (observed at significantly lower k -ranges) with intermolecular vibrations on the microscopic length scale (36). The connection of the observed long-ranged correlations of protein and water motions to propagating sound-like motions reveals the nature of the underlying motions. The long range of the correlations between protein and water atom vibrations thus seems less surprising as collective motions in the same k -range are observed in coherent scattering experiments, e.g. for pure water. However, the analysis of the cross correlations in real space presented here allows us to observe distinct properties of these collective motions, in particular when comparing collective longitudinal protein-water motions extending from polar and nonpolar surfaces of the protein. Apart from lower overall intensities, the propagation velocity of the longitudinal mode extending from the nonpolar protein surface is markedly lower (see Fig. 5A, right panel), indicating the different character of the underlying motion. Interestingly, the longitudinal propagation velocities found here in the vicinity of polar and nonpolar protein surfaces are in close agreement to fast sound in concentrated solutions of hydrophilic and hydrophobic peptides observed experimentally via neutron scattering (37).

The transverse components (Fig. 5B) indicate a propagating shear wave, which extends from the protein surface into its hydration water environment. Its slope indicates a markedly low-

er propagation velocity than observed for its longitudinal counterpart. Furthermore, it does not display significant sensitivity to the properties of the protein-water interface as observed previously in Fig. 4.

4 COLLECTIVE PROTEIN-WATER MOTIONS IN THE 3-DIMENSIONAL HYDRATION ENVIRONMENT

The sensitivity of (longitudinal) collective protein-water motions to the properties of the protein surface, and potentially also to specific vibrational modes of the protein involving atoms of these surfaces, indicate that the protein creates a specific three-dimensional pattern of collective motions in its hydration water environment. This is of particular interest as these collective motions persist on length scales comparable to typical separation distances between proteins in crowded biological environments. In the framework of the presented analysis, we are able to visualize these correlations in the three-dimensional environment of the protein directly (see Fig. 6). Since the transverse correlations show little sensitivity to the properties of the protein surface, we focus on the longitudinal correlations for this part.

At low frequencies, the positive correlations dominate, attributed primarily to correlated diffusion and hydrodynamics. At increasing frequencies, we observe the onset of the negative correlations describing the propagating sound-like motions that extend from the surface of the protein into the hydration water (cf. Fig. 4+5). Going from low to high frequencies, the long ranged part of the correlations appear first. With increasing frequency these localize in the first hydration shell of the protein, where they originate from the direct vibrations of water molecules against the protein surface. The intensities and frequencies of these correlations are markedly heterogeneous in the protein hydration water environment.

Our results demonstrate how proteins are able to shape the collective motions in their environment significantly beyond the first hydration shell. The implications of these observations are not clear. The collective motions examined here describe a dynamic effect and hence are not expected to influence thermodynamical properties, such as protein stability, aggregation and target binding. However, they may play a crucial role for the kinetics of biological processes, e.g. the mentioned lubricating effect of water on protein dynamics, or dewetting transitions involved in molecular association. Further studies for other proteins, multi-protein systems and ligand-binding scenarios are currently carried out in our group.

5 CONCLUSION

In this article, we discuss the role of the native solvation environment for biomolecular stability and dynamics. Specifically, we address the role of water and present an analysis of correlated protein-water vibrational motions that extend far into the protein hydration shell. We show, that collective modes propagating from the protein surface into the solvating environment are sensitive to the properties of the protein surface. This creates a heterogeneous three-dimensional pattern of collective, correlated protein-water vibrations on length scales comparable to typical separation distances of proteins and other biomolecules in native, crowded environments, such as the cytoplasm.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by the Cluster of Excellence RESOLV (EXC 1069) funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft.

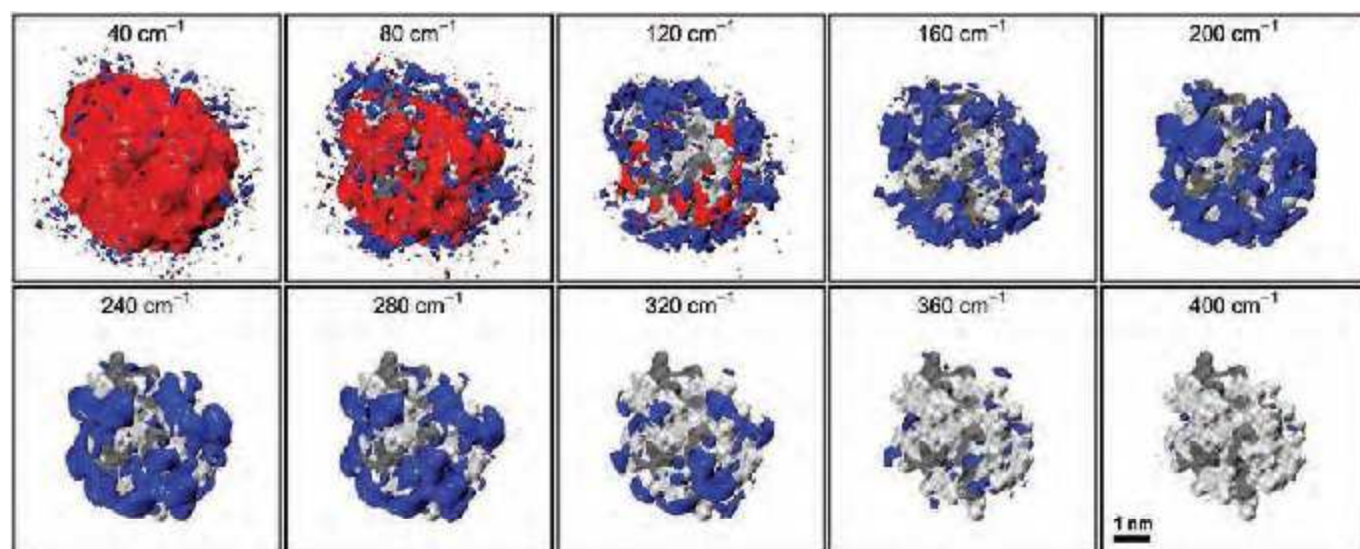


Fig. 6: Longitudinal cross correlations of water oxygen and protein surface atom velocities resolved in the three-dimensional environment of the λ -repressor DNA binding domain (32). Red and blue isosurfaces describe areas of increased positive and negative cross correlations, respectively. Light and gray colors indicate polar and nonpolar functional groups on the protein surface.

REFERENCES

- [1] Ellis RJ (2001) Macromolecular crowding: an important but neglected aspect of the intracellular environment. *Curr Opin Struct Biol* **11(1)**:114-119.
- [2] McGuffee SR & Elcock AH (2010) Diffusion, crowding & protein stability in a dynamic molecular model of the bacterial cytoplasm. *PLoS Comput Biol* **6(3)**:e1000694.
- [3] Minton AP (1981) Excluded Volume as a Determinant of Macromolecular Structure and Reactivity. *Biopolymers* **20(10)**:2093-2120.
- [4] Ghaemmghami S & Oas TG (2001) Quantitative protein stability measurement in vivo. *Nat Struct Biol* **8(10)**:879-882.
- [5] Ignatova Z & Gierasch LM (2004) Monitoring protein stability and aggregation in vivo by real-time fluorescent labeling. *Proc Natl Acad Sci USA* **101(2)**:523-528.
- [6] Ebbinghaus S, Dhar A, McDonald D, & Gruebele M (2010) Protein folding stability and dynamics imaged in a living cell. *Nat Methods* **7(4)**:319-323.
- [7] Ball P (2008) Water as an active constituent in cell biology. *Chem Rev* **108(1)**:74-108.
- [8] Fenimore PW, Frauenfelder H, McMahon BH, & Parak FG (2002) Slaving: Solvent fluctuations dominate protein dynamics and functions. *Proc Natl Acad Sci USA* **99(25)**:16047-16051.
- [9] Roh JH, Curtis JE, Azzam S, Novikov VN, Peral I, Chowdhuri Z, Gregory RB, & Sokolov AP (2006) Influence of hydration on the dynamics of lysozyme. *Biophys J* **91(7)**:2573-2588.
- [10] Paciaroni A, Cinelli S, & Onori G (2002) Effect of the environment on the protein dynamical transition: A neutron scattering study. *Biophys J* **83(2)**:1157-1164.
- [11] Klibanov AM (2001) Improving enzymes by using them in organic solvents. *Nature* **409(6817)**:241-246.
- [12] Carrea G & Riva S (2000) Properties and Synthetic Applications of Enzymes in Organic Solvents. *Angew Chem Int Ed* **39(13)**:2226-2254.
- [13] Zaks A & Klibanov AM (1988) The Effect of Water on Enzyme Action in Organic Media. *J Biol Chem* **263(17)**:8017-8021.
- [14] Oleinikova A, Sasisanker P, & Weingartner H (2004) What can really be learned from dielectric spectroscopy of protein solutions? A case study of ribonuclease A. *J Phys Chem B* **108(24)**:8467-8474.
- [15] Otting G, Liepinsh E, & Wuthrich K (1991) Protein hydration in aqueous solution. *Science* **254(5034)**:974-980.
- [16] Qvist J, Persson E, Mattea C, & Halle B (2009) Time scales of water dynamics at biological interfaces: peptides, proteins and cells. *Faraday Discuss* **141**:131-144.
- [17] Svergun DI, Richard S, Koch MH, Sayers Z, Kuprin S, & Zaccai G (1998) Protein hydration in solution: experimental observation by x-ray and neutron scattering. *Proc Natl Acad Sci USA* **95(5)**:2267-2272.
- [18] Pal SK, Peon J, Bagchi B, & Zewail AH (2002) Biological water: Femtosecond dynamics of macromolecular hydration. *J Phys Chem B* **106(48)**:12376-12395.
- [19] Ebbinghaus S, Kim SJ, Heyden M, Yu X, Heugen U, Gruebele M, Leitner DM, & Havenith M (2007) An extended dynamical hydration shell around proteins. *Proc Natl Acad Sci USA* **104(52)**:20749-20752.
- [20] Bizzarri AR & Cannistraro S (2002) Molecular dynamics of water at the protein-solvent interface. *J Phys Chem B* **106(26)**:6617-6633.
- [21] Abseher R, Schreiber H, & Steinhauser O (1996) The influence of a protein on water dynamics in its vicinity investigated by molecular dynamics simulation. *Proteins* **25(3)**:366-378.
- [22] Chakraborty S, Sinha SK, & Bandyopadhyay S (2007) Low-frequency vibrational spectrum of water in the hydration layer of a protein: A molecular dynamics simulation study. *J Phys Chem B* **111(48)**:13626-13631.
- [23] Tarek M & Tobias DJ (2002) Single-particle and collective dynamics of protein hydration water: A molecular dynamics study. *Phys Rev Lett* **89(27)**:275501.
- [24] Heyden M & Havenith M (2010) Combining THz spectroscopy and MD simulations to study protein-hydration coupling. *Methods* **52(1)**:74-83.
- [25] Ebbinghaus S, Kim SJ, Heyden M, Yu X, Gruebele M, Leitner DM, & Havenith M (2008) Protein sequence- and pH-dependent hydration probed by terahertz spectroscopy. *J Am Chem Soc* **130(8)**:2374-2375.
- [26] Walrafen GE (1990) Raman-Spectrum of Water - Transverse and Longitudinal Acoustic Modes Below $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ and Optic Modes above $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$. *J Phys Chem* **94(6)**:2237-2239.
- [27] Madden PA & Impey RW (1986) On the Infrared and Raman-Spectra of Water in the Region 5-250 cm^{-1} . *Chem Phys Lett* **123(6)**:502-506.
- [28] Heyden M & Tobias DJ (2013) Spatial Dependence of Protein-Water Collective Hydrogen-Bond Dynamics. *Phys Rev Lett* **111(21)**:218101.
- [29] Woutersen S, Emmerichs U, & Bakker HJ (1997) Femtosecond mid-IR pump-probe spectroscopy of liquid water: Evidence for a two-component structure. *Science* **278(5338)**:658-660.
- [30] Bagchi B (2005) Water dynamics in the hydration layer around proteins and micelles. *Chem Rev* **105(9)**:3197-3219.
- [31] Le Caër S, Klein G, Ortiz D, Lima M, Devineau S, Pin S, Brubach JB, Roy P, Pommeret S, Leibl W, Righini R, & Renault JP (2014) The effect of myoglobin crowding on the dynamics of water: an infrared study. *Phys Chem Chem Phys* **16(41)**:22841-22852.
- [32] Heyden M (2014) Resolving anisotropic distributions of correlated vibrational motion in protein hydration water *J Chem Phys* **141**:22D509.
- [33] Heyden M, Sun J, Funkner S, Mathias G, Forbert H, Havenith M, & Marx D (2010) Dissecting the THz spectrum of liquid water from first principles via correlations in time and space. *Proc Natl Acad Sci USA* **107(27)**:12068-12073.
- [34] Heyden M, Sun J, Forbert H, Mathias G, Havenith M, & Marx D (2012) Understanding the Origins of Dipolar Couplings and Correlated Motion in the Vibrational Spectrum of Water. *J Phys Chem Lett* **3(16)**:2135-2140.
- [35] Rahman A & Stilling FH (1974) Propagation of Sound in Water - Molecular-Dynamics Study. *Phys Rev A* **10(1)**:368-378.
- [36] Sciortino F & Sastry S (1994) Sound-Propagation in Liquid Water - the Puzzle Continues. *J Chem Phys* **100(5)**:3881-3893.
- [37] Russo D, Orecchini A, De Francesco A, Formisano F, Laloni A, Petrillo C, & Sacchetti F (2012) Brillouin Neutron Spectroscopy as a Probe to Investigate Collective Density Fluctuations in Biomolecules Hydration Water. *Spectrosc Int J* **27(5-6)**:293-305.

Wolfgang B. Schneider, Alexander A. Auer

NANOPARTICLES IN ELECTROCATALYSIS AND THEORY

INTRODUCTION

Electrocatalytic reactions are a part of many processes that are in focus of current research, like redox reactions in fuel cells, energy storage devices or CO₂ conversion. Here, nanoparticles play an important role, as due to an increased surface to mass ratio, the costs of the catalyst material can be reduced. Furthermore, alloyed particles are reported to exhibit increased activity.[1]

For atomistic simulations including the electronic structure, problems from the area of electrochemistry and electrocatalysis are among the most complex and challenging. Not only are large model systems required in order to take into account interface structures or to model the solvent. The nature of electrochemistry also demands the description of electron transfer processes, detailed knowledge of surface structures and possible reaction paths.

While even with today's computational resources and software capabilities a quantitative description of all time- and length-scales is impossible, simulations of model structures and elementary steps can still yield valuable information that can help to understand the complex phenomena that state-of-the-art experimental techniques reveal. Especially the synergy that arises if theory and experiment are combined can yield a deeper understanding in processes that are important in modern fields like energy storage and conversion.

In atomistic simulations of catalytic processes and materials using electronic structure methods, the size-regime of nanoparticles is especially interesting, as it features the transition between solid-state structures and molecular systems. Not only does the phenomenology of these systems include a combination of effects from both worlds but it is also the regime in which quantum chemical methods and solid state approaches find a common ground. On the one hand this offers the possibility to understand processes like electron transport into complex interfaces and the emergence of equilibria on phase boundaries. On the other hand it offers the possibility to rationalize reactivity by means of local orbital interactions and to correlate spectroscopic signatures with molecular species.

Wolfgang B. Schneider, Prof. Dr. Alexander A. Auer
Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Dept. of Molecular Theory and Spectroscopy (Prof. F. Neese)
Stiftstraße 34 36, D - 45470 Mülheim an der Ruhr
E-Mail: alexander.auer@cec.mpg.de

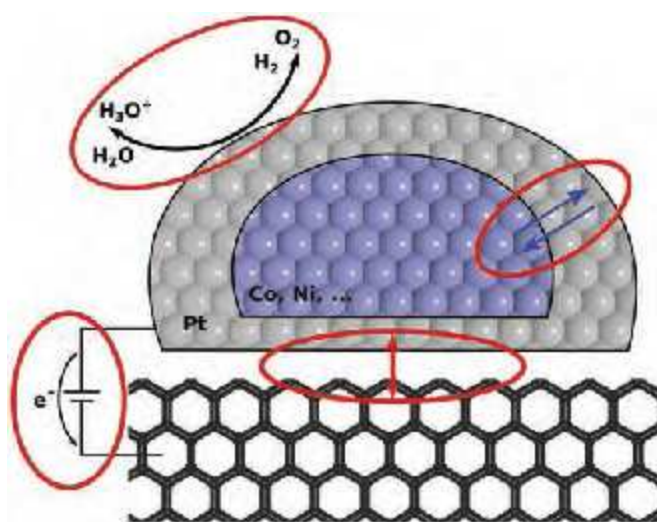


Fig. 1: In this contribution we review a series of our recent research topics: nanoparticle-support interactions, core-shell particles, catalytic activities and the electrochemical potential.

In this contribution we review our recent activities (see Fig. 1) on electronic structure simulations of Pt-nanoparticles in electrocatalysis applying methods from quantum chemistry. The systems discussed here have a - although limited - applicability as models for surfaces. However, the main focus lies on a detailed understanding of how interactions and reactivity on these systems are governed by the structure and size of the nanoparticles. The special feature these systems often exhibit are local effects of edges, kinks or facets of the nanoparticle resembling potential active sites of the catalyst. We present results concerning the stability and the reactivity of oxygen reduction reaction catalysts, surface stability of platinum nanoparticles in the oxygen evolving reaction as well as an approach to express the electrochemical potential in terms of quantum chemistry.

PLATINUM NANOPARTICLE - GRAPHENE INTERACTIONS

Beside high selectivity and reactivity, the stability is an important property of a good catalyst and hence, it is subject of current research.[2]-[17] In the literature, four different mechanisms are described that lead to a degradation of the catalyst. These are: dissolution of the platinum, the Oswald-ripening process, the detachment of particles from the support and movement of particles on the support followed by coalescence of the particles.[10],[11] As the latter two mechanisms are effected by the interactions between the platinum particles and

the support, it is worthwhile to study character and strength of the interactions. Former Density Functional Theory (DFT) investigations described them as covalent and directed[18]-[24] which is in conflict with the observed mobility of the clusters.[25] However, the size of the investigated model systems, containing up to 13 platinum atoms[19],[22], is approximately 0.5 Å, which is at least an order of magnitude smaller than the experimentally investigated nanoparticles.[10] Nonetheless, the size of the cluster is decisive for its interaction motive with the support. Small platinum clusters with a size < 1 nm exhibit low coordinated platinum atoms at the surface. On the other hand, platinum clusters with a size > 1 nm feature faceted surfaces with atoms of high coordination numbers. Furthermore, the metallic character of the platinum cluster increases with increasing size. Recently, we presented a study examining the change of the binding character between platinum clusters and carbon materials in dependence of the size of the platinum system. Moreover, modifications of the carbon support were investigated with respect to their influence on the character and the strength of the interactions.[26]

To model the catalyst, the platinum component was simulated by platinum clusters containing up to 37 atoms, corresponding to a diameter of 1 nm.[27] For the carbon component, polycyclic aromatic carbon hydrates were used. DFT was chosen to examine the nature of the interactions, including the empirical dispersion correction of Grimme et al.[28] The interaction energies were obtained from geometries, optimized with a fixed, preoptimized support and relaxed platinum clusters.

The calculations showed that the character of the interaction between platinum clusters with a size larger than 1 nm and defect free carbon materials is purely of dispersion type. This generally weak interaction was calculated to be approximately 0.5 eV per platinum atom in the interface. As each platinum atom in the surface contributes approximately the same amount, the interaction of a Pt(111)-facet with a diameter of \approx 1 nm (containing 19 platinum atoms) sums up to approximately 9.8 eV. With decreasing cluster size the number of platinum atoms in the interface of cluster and support also shrinks, resulting in a diminished interaction energy. However, with decreasing clus-

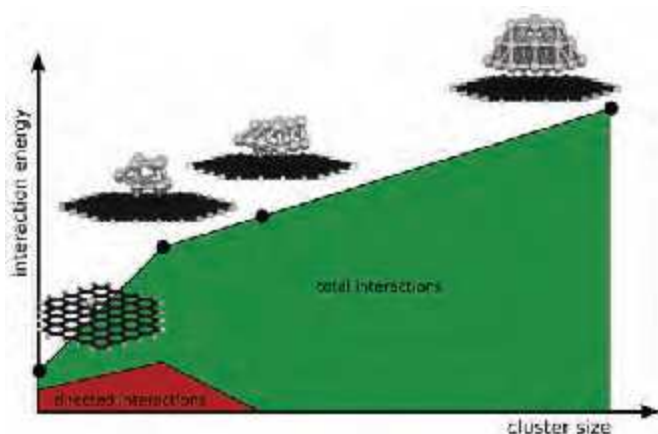


Fig. 2: Scheme of interactions and their change with increasing cluster size. As the cluster grows larger, fewer low coordinated atoms are present in the interface and covalent interactions decrease. Green depicts the total interaction, red the covalent contribution.

ter size the number of low coordinated platinum atom rises. This results in a growing covalent contribution to the interactions, regardless of the decreasing overall binding energy. The highest contribution of the covalent interaction is obtained for a single platinum atom, where it amounts up to 50% (see Fig. 2). Note that the covalent contribution was determined by the interaction energy with and without dispersion correction at the same geometry.

Modifications of the support model were applied by modifying the topography of the support and introducing the linker atoms N, O and S. If the shape of the support model deviates from planarity, the platinum system adopts the shape of the support to increase the contact area between the components and hence, the interaction energy. Hence, a higher interaction energy was obtained for models with concave distortion of the support.

Heteroatoms of the support influence the interactions in two manners. On the one hand, a covalent contribution to the interaction is introduced. On the other hand, heteroatoms modify the structure of the support and can act as spacer between the components. Hence, heteroatoms like the investigated sulfur atom might lead to a strong increase of the covalent contributions. However, the structural change they introduce into the support separates the cluster from the support, which decreases the dispersive interactions. As a consequence, the total interaction is actually decreased. In the calculations, nitrogen appeared as the most promising candidate for modifications, as it leads to an increased covalent interaction, while the shape of the support and the dispersive interactions are merely changed.

Throughout all calculations, those considering the particle support interactions as well as those described below, a re-occurring feature of clusters with this size is a pronounced geometrical softness. While its electronic structure almost resembles the metallic bulk, as the HOMO-LUMO gap practically vanishes, the surface structures exhibit a higher flexibility in comparison to surfaces of bulk materials. The platinum clusters easily adopt various geometries, depending on the given circumstances. The bottom facet of the hemispherical Pt₃₇ cluster was almost planar if the cluster was adsorbed at a plane support model to maximize the dispersive interactions to the support. If however, the distance between the support and the model was increased due to heteroatoms, the structure of cluster was rather spherical, maximizing the internal platinum-platinum interaction.

STRUCTURE - CORE-SHELL PARTICLES

To reduce the amount of the expensive platinum, core-shell particles consisting of a platinum shell and a core of less noble materials are a common alternative as catalytic material for the ORR. Beside the reduction of material costs, these materials show an increased catalytic activity towards the ORR, making them an alternative to pure platinum catalysts.[29]-[39]

Core-shell particles can be synthesized by treating alloyed particles electrochemically by leaching out the less noble metal from the shell of the particles. Another possibility is the heat

treatment of the alloyed particles, resulting in reorganized particles with a higher concentration of the less noble metal in the core of the particle.[30] If carbon monoxide is present during this process, the required temperature can be reduced significantly.[32] A crucial factor in the application of core-shell particles is their stability. In experimental studies a dealloyment of the particles is often observed during the ORR.

In a quantum chemical study we investigated the stability of the core-shell particles, using small platinum-cobalt clusters as a model.[40] Also the influence of carbon monoxide and adsorbed oxygen was tested. The calculations show that the stability of the cobalt atom within the cluster increases with its coordination number. The energy difference of relaxed structures with positions of a cobalt atom in the surface of the cluster and in the core of the cluster, respectively, ranges up to 0.7 eV. These findings are in agreement with the experimental observation, that the heat treatment of alloyed particles yield a core shell structure with a cobalt enrichment in the center. Further calculations regarding the influence of adsorbed carbon monoxide show an increase of segregation energy by 0.6 eV. This explains the enhancement of the segregation process in the presence of carbon monoxide. Adsorbed oxygen species like O_2 or atomic oxygen on the other hand decrease the segregation energy by 0.2 eV and 0.4 eV, respectively. Thus oxygenated species occurring during the ORR have a large influence on the dealloying process as, once cobalt has migrated to the surface, it is stabilized by the adsorbed oxygenated species. These findings are depicted in Fig. 3.

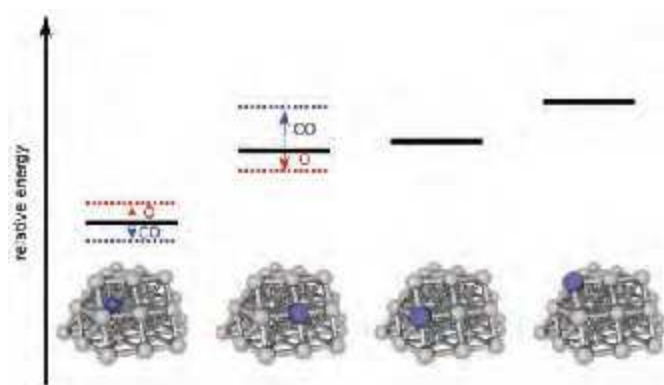


Fig. 3: Stability of cobalt atoms depending on their position within the platinum cluster and the influence due to CO and O. Note that Co on the surface is stabilized in the presence of O and destabilized in the presence of CO as calculated for the structures to the left.

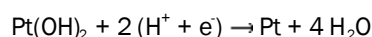
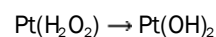
Additionally, the catalytic activity of the core-shell particles towards the ORR was tested and compared to that of pure platinum clusters. Calculations showed that the oxygen is bond stronger on edges and corners of the cluster, compared to a Pt(111)-surface. Based on Norskovs theory[41], that correlates the binding strength of oxygen with the catalytic activity, the facets of nanoparticles are hence more active for the ORR than edges and corners. Due to introducing cobalt in the core of platinum clusters, the binding strength of oxygen is slightly decreased, partially neglecting the effects at corners and edges. This effect, which is rather electronic than geometric, enhances the catalytic activity of core shell particles, compared to pure platinum clusters.

REACTIVITY STUDIES ORR ON PLATINUM NANOPARTICLES

The pathway of the oxygen reduction reaction (ORR) is in focus of current research as it is part of important processes in energy conversion and biological processes. For the ORR on platinum catalysts, the mechanism is part of current scientific discussion.[41]-[52] In general the ORR contains the addition of four electron and four protons and the break of one O-O-bond. However, the order of this steps is controversial. Depending on whether the addition of protons precedes the bond breaking or not, the terms of an associative or dissociative pathway are used. Experimentally it is difficult to discriminate the explicit steps due to the huge number of different oxygenated species in the electrolyte and at the surfaces. Here, a 2-electron pathway and a 4-electron pathway are discussed, depending whether H_2O_2 is detected during the reduction or the reduction takes place without the detection of this intermediate. Hence, it seems likely that the reactions of H_2O_2 at platinum surfaces can be used for a better understanding of the ORR mechanism. But H_2O_2 is not only important as an intermediate of the ORR to gain insight into the mechanism. Moreover, H_2O_2 is associated with an increased degradation behavior of the carbon support material,[53]-[55] which implies the importance to reduce its amount during the ORR. But also for synthesis purposes the mechanism of the H_2O_2 formation is of interest.[56] In a combined theoretical and experimental study, we investigated the reaction behavior of H_2O_2 at polycrystalline surfaces in the potential range between 0.1 V and 1.5 V (vs. SHE) and compared it to the ORR at the same conditions.[57],[58]

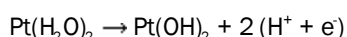
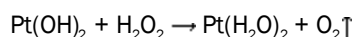
Basically, the surface state of the platinum catalyst determines the reaction behavior. The surface state is determined by the potential. At potentials < 0.7 V the surface is covered by the electrolyte water and hence can be considered as free of adsorbents. At potentials > 0.7 V oxygenated species are obtained at the surface.

It was shown that the decomposition of H_2O_2 is mass transport limited at each applied potential. While a reduction of H_2O_2 to water takes place at potentials lower than 0.8 V, an oxidation to oxygen is obtained at potentials larger than 1.0 V. Between 0.8 V and 1.0 V both reactions interfere with each other. Considering the surface state at low potentials the following mechanism can be formulated: If H_2O_2 is adsorbed at the surface a very fast dissociation proceeds, yielding two adsorbed hydroxide groups. Quantum chemical calculations showed that the barrier of this reaction is low and is easily overcome at room temperature and that the reaction energy is highly exothermic. Hence, the dissociation of H_2O_2 is a fast and irreversible process. At low potentials, not hydroxide but water is the most stable adsorbent. Thus, by a subsequent redox-reaction the original surface state is restored.



At potentials higher than 1.0 V the surface is covered by oxygenated species like hydroxide. Quantum chemical calculations

showed that the abstraction of two hydrogen atoms of H_2O_2 by surface hydroxide is highly exothermic with a small barrier. This is in agreement with the experimentally observed transport limited reaction. As the formed water is not a stable species at this potentials, hydroxide is formed again by a redox reaction.



These reaction schemes explain the experimentally observed fast decomposition rates of H_2O_2 . Furthermore, it becomes clear that H_2O_2 might not be detected if it is formed during the ORR, due to its high instability on platinum surfaces.

A change in the catalytic activity is obtained if halides are added to the electrolyte, due to their high surface activity.[58] At potentials lower than 0.8 V the ions adsorb at the surface and are replaced by oxygenated species at potentials higher than 1.0 V. Hence, the oxidation of H_2O_2 at high potentials is not influenced, once the halides are expelled from the surface. At low potentials, already the addition of small amounts of chloride inhibits the reduction of H_2O_2 . This effect increases with increasing concentration of chloride. Furthermore, comparing the different halides at the same concentration, the inhibition increases with increasing atomic number. Also the ORR is inhibited by the presence of halides. It is worth mentioning that H_2O_2 is detected if the ORR is inhibited and that the total reduction of O_2 to H_2O is just obtained if the reduction of H_2O_2 is not inhibited under the same conditions.

To understand to which extent the presence of halides influences the dissociation of H_2O_2 and O_2 , cluster calculations have been carried out in the presence of adsorbed chloride. Compared to the pristine surface the dissociation barrier and the reaction energy of H_2O_2 are barely changed, even at extremely high coverages of chloride. However, at high coverages of chloride the adsorption of H_2O_2 at the platinum surface becomes a strongly endothermic process. These findings indicate that the inhibition due to the halides is caused by a shift of the adsorption/desorption equilibrium towards the solved H_2O_2 by blocking adsorption sites. Hence, the influence is rather sterical than electronic. Contrary to H_2O_2 , the dissociation of O_2 is hindered by the presence of chloride. The calculations yielded that the dissociation energy of O_2 changes from a significantly exothermic reaction on the bare platinum surface to an endothermic reaction due to the adsorption of chloride. This means that the reduction of O_2 via the dissociative pathway is blocked while the reduction to H_2O_2 can proceed. Furthermore, considering the shift of the adsorption/desorption equilibrium towards H_2O_2 in solution, the detection of H_2O_2 during the ORR under the presence of halides can be explained.

In conclusion in the absence of strongly adsorbing ions like halides a clear distinction of the preferred pathway is not possible. It is likely that all pathways are accessible. However, in the presence of surface active species like halides, the dissociation of O_2 is inhibited and the associative pathway via H_2O_2 is active. As surface active species enhance the desorption of H_2O_2 , a 2-electron reduction of O_2 is obtained.

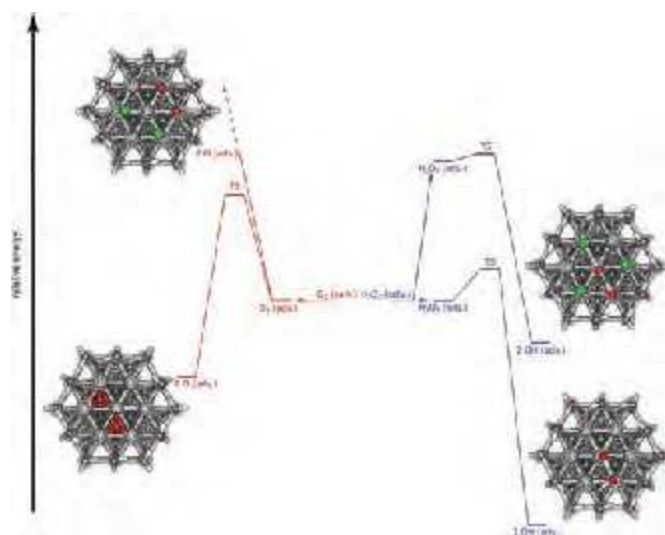


Fig. 4: The decomposition of O_2 and H_2O_2 and chlorine free and chlorine contaminated surfaces. Oxygen atoms are marked in red, hydrogen atoms in white and chlorine atoms in green. The red paths represent the dissociation of O_2 with and without the presence of chlorine. The blue paths represent the dissociation of H_2O_2 with and without the presence of chlorine.

PLATINUM NANOPARTICLES SURFACE STATE IN THE OER POTENTIAL REGION

While conceptually closely related, the oxygen evolution reaction (OER) represents a very different challenge than the oxygen reduction reaction discussed above.[59]-[62] The problem of catalyst degradation is much more severe in this case[63] and again the state of the interface at potentials beyond 1.2 V plays an essential role in the mechanistic details of the OER. Only in recent years, detailed investigations have shown that the active sites are part of dynamic surface oxides formed at high potentials, even on noble metals like platinum or iridium.[64], [65]

In order to study the structural influences that a partial oxidation of the surface has on nanoparticles, we have investigated the formation of surface oxide species on the Pt nanoparticles model system discussed above. In order to assess the stability of surface species depending on the potential and the surface site, the adsorption energies for an oxygen atom, a hydroxide species and a water molecule were calculated. The potential dependency of the adsorbed species was calculated by applying the concept of the computational standard hydrogen electrode as described by Norskov.[41]

If a sketch of a surface-phase-diagram is derived from this data an interesting observation can be made. For the Pt(111) surface, modelled by the bottom of the cluster, the state of the surface changes from water covered to oxygen covered at about 1.1 V with no region of hydroxide coverage. Taking the results for the cluster top facet and its edges into account, the oxidation of low coordination sites starts at lower potentials with the formation of surface hydroxides in the potential region between 0.7 and 1.2 V. Above this region, surface oxide is the prevailing surface species. While it is very difficult to directly derive conclusions for experimental observations out of these findings, trends and possible scenarios regarding reactions mechanisms can be evolved. One assumption would be, that

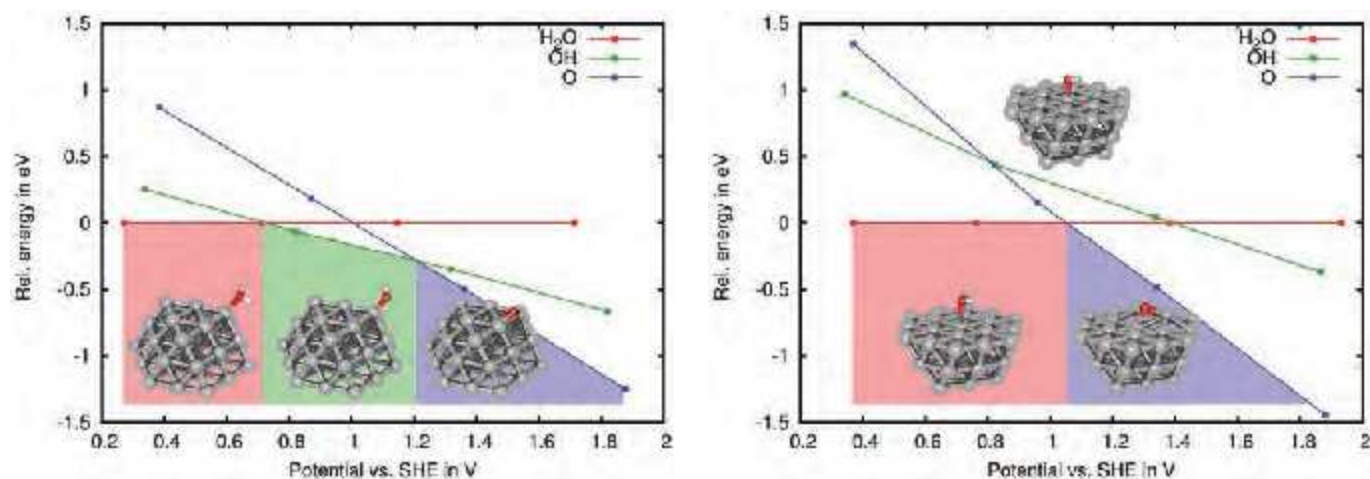


Fig. 5: Stability of H₂O, OH and O at a platinum cluster (left) and platinum surface (right). (model system: Pt₃₇)

the early oxidation of the unsaturated platinum atoms at edges and corners makes them a predestined nucleus for the (sub-surface) oxidation of noble metals.

THE ELECTROCHEMICAL POTENTIAL WITHIN DFT CALCULATIONS

In the past decades, several theoretical approaches have been developed specifically to model electrochemical processes. A challenge related to describing electrocatalytic reactions is, that a proper treatment for the electrochemical potential has to be applied in order to go from a typical heterogeneous catalysis scenario to a true electrochemical reaction. A widely applied scheme to model the electrochemical potential in atomistic simulations is the computational Standard Hydrogen Electrode, that was established by Norskov.[41] The basic idea for introducing the chemical potential, derived in the framework of a free energy sum expression, is to couple the electron transfer to the proton transfer by the ion couple (H⁺ + e⁻). The reaction energy of steps containing this couple is shifted by eU , with e as the number of transferred electrons and U as the applied electrochemical potential. Defining the reaction $0.5 \text{ H}_2 \rightarrow (\text{H}^+ + \text{e}^-)$ as zero potential, the applied potential corresponds to the standard hydrogen electrode. While this approach allows the integration of the chemical potential without additional computational costs, it neglects the charge transfer of reaction steps without proton transfer as well as the influence of the surface charging due to the applied chemical potential. However, this method allows to calculate reactions paths in a good approximation for different electrochemical potentials.[40],[45]-[47],[66]-[68]

A model to explicitly include the chemical potential using DFT methods was discussed by Alavi.[69],[70] Based on the grand potential functional introduced by Mermin in 1964,[71] the potential is adjusted by variation of the number of electrons. Within this approach, the chemical potential is obtained as a parameter of the applied Fermi-Dirac-statistic for a specific charge or by a numerical derivative scheme considering a number of charged states using the relation $\mu = \partial E / \partial N$. Here, μ is the potential, E the energy of a charged state and N the corresponding number of electrons. Using this procedure in the framework

of a finite system approach it is possible to test the influence of the potential on reactions that are not coupled to a proton transfer. However, the calculation of the energies at a given potential has to be carried out by interpolating between different charged states. Furthermore, several calculations have to be carried out for this interpolation.

Based on the latter approach, attempts have been made to include the applied potential directly into a DFT energy calculation. The theoretical background for this ansatz was made by Bureau et al.[72] who showed that the energy of a system calculated for a given number N of electrons can easily be converted in the grand potential by the summand $\mu \cdot N$. The first implementation of the chemical potential into an energy calculation was done by Shiratori et al.[73],[74] However, this scheme has some pitfalls, namely the high computational effort and the imprecise prediction of the correct number of electrons. In a previous work, we have presented a revised scheme for the potential dependent calculation of the energy using the Fock-Matrices of the non converged self-consistent field calculation to predicted a good approximation for the correct number of electrons for the given potential.[75]

Case study: simple outer-sphere redox reaction

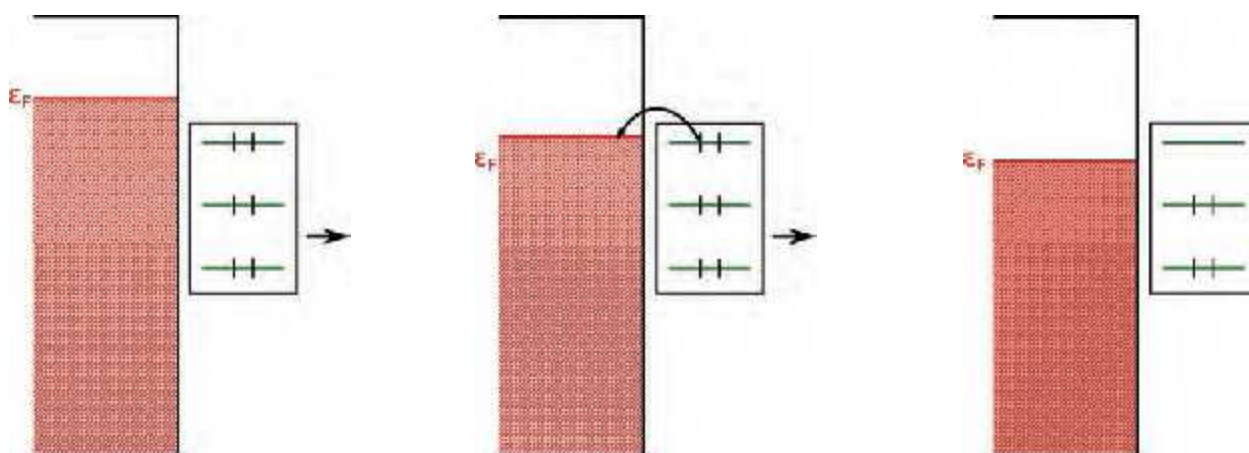
In studies including the chemical potential, functionals within the Generalized Gradient Approximation (GGA) are characterized to fail in describing these properties correctly for fractional charges of the molecule.[76] Taking a grand canonical ensemble as the basic principle in calculating the properties for fractional charges, a linear dependency of system energy on the number of electrons N is expected between two integer charge states. Thus, for the chemical potential as first derivative with respect to the number of electrons, a step function is expected. GGA functionals however, describe a convex function of the energy over the number of electrons. As a consequence, the chemical potential changes continuously with a fractional change in the number of electrons.

Especially for molecules or materials like insulators, the question for the choice of the correct functional arises for the correct description of redox processes. A typical reaction that is

often used as a reference or benchmark for electrochemical reactions is the $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ redox couple. It was taken as model to compare DFT functionals of different type in their description of redox processes. The metal surface of an electrode was modeled by a Au_{18} cluster. The iron complex was positioned at a distance of 10 \AA to the cluster to avoid an overlap of the electron density. If the energy and the chemical potential of this system is calculated for different charges, the following behavior (scheme 1) is expected.

For PBE no sharp change in the charge or in the spin is observed that coincides with the redox potential of the iron complex. Performing the calculation at low temperatures with the hybrid functional, the redox potential can be identified by the distinct change in the charge of the complex and in the change of the spin at the iron atom. If the calculation using the hybrid functional is carried out at high temperatures, a continuous change of the charge at the iron cluster is obtained, similar to the GGA functional. However, the sharp change in the spin is

Scheme 1: Red symbolizes the electron gas of the metal with the fermi-level ϵ_F . Green depicts the orbital energies of the complex.



At electric potentials higher than the redox potential of $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ in the complex, changing the charge of the entire system will result in change in the charge of the gold cluster.

At the redox potential of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, changing the charge of the entire system will result in a change of the complex charge and hence, the oxidation state of the complex.

At potentials lower than the redox potential of the complex, recharging the entire influences again just the gold cluster.

Note that the redox potentials of $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ in the complex $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{x-}$ calculated by PBE (-0.12 a.u.^a) as a representative of GGA functionals and B3LYP (-0.11 a.u.^a) as a hybrid functional differ from the experimental observed values (-0.18 a.u.^a). The reason for this is a bad description of solvent and well known deficiencies within DFT in calculating charged species. In Tab. 1 the partial charges, the spin state and the chemical potential are listed for several charge states of the entire system ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{x-}$ and the Au_{18} cluster).

still present, indicating the $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ redox process. Closer analysis of the orbital energies of the different charge states confirm this finding. For B3LYP, a significant change in the orbital energies of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{x-}$ is obtained at the redox potential. This is missing for the PBE functional.

The case study of the simple outer-sphere redox reaction of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{x-}$ shows in agreement with other studies the difficulty of GGA functionals in describing processes that are based on grand canonical ensembles of electronic states. However, hybrid functionals provide an alternative as the correct dependency of the molecular properties on the fractional change of electrons is described due to the included Hartree-Fock exchange.

^a The given potential can be transformed into the potential vs. SHE by $U_{\text{SHE}} = U_{\text{phys}} - 27.2114 \text{ V/a.u.} - 4.44 \text{ V}$. [77]

Table 1: Charge, Spin and Chemical Potential of the model system $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{x-}$ calculated with different functionals at various temperatures. x charge of the entire system; y charge of the iron complex; S_{Fe} spin at the iron atom; μ Electrochemical Potential in a.u. obtained from the Fermi-Dirac-statistic^a.

x	PBE/298 K			B3LYP/0 K			B3LYP/500 K		
	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{y-}$	S_{Fe}	μ^a	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{y-}$	S_{Fe}	μ^a	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{y-}$	S_{Fe}	μ^a
-3	-2.72	1.18	-0.17	-3	1	-0.17	-2.88	1	-0.17
-4	-2.88	1.05	-0.16	-3	1	-0.16	-2.96	1	-0.15
-5	-3.01	0.94	-0.15	-3	1	-0.14	-3.39	0	-0.14
-6	-3.30	0.68	-0.13	-4	0	-0.13	-3.51	0	-0.13
-7	-3.49	0.51	-0.12	-4	0	-0.12	-3.61	0	-0.12
-8	-3.69	0.31	-0.11	-4	0	-0.11	-3.70	0	-0.11

ACKNOWLEDGEMENT

We thank Karl J. J. Mayrhofer for the lively and fruitful collaboration regarding the reaction behavior of H₂O₂. Furthermore, we acknowledge the financial support of MAXNET Energy.

LITERATURE

- [1] Stamenkovic, V., Mun, B.S., Mayrhofer, K.J.J., Ross, P.N., Markovic, N.M., Rossmeisl, J., Greeley, J., Nørskov, J.K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, (18), 2897-2901.
- [2] Yu, X., Ye, S., *J. Power Sources*, 2007, **172**, (1), 145-154.
- [3] Shao, Y., Yin, G. and Gao, Y., *J. Power Sources*, 2007, **171**, (2), 558-566.
- [4] Shao-Horn, Y., Sheng, W.C., Chen, S., Ferreira, P.J., Holby, E.F., Morgan, D., *Top. Catal.*, 2007, **46**, (3-4), 285-305.
- [5] Mayrhofer, K. J. J., Ashton, S. J., Meier, J. C., Wiberg, G. K.H., Hanzlik, M., Arenz, M., *J. Power Sources*, 2008, **185**, (2), 734-739.
- [6] Mayrhofer, K. J. J., Hartl, K., Juhart, V., Arenz, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, (45), 16348-9.
- [7] Zhang, S., Yuan, X., Wang, H., Mérida, W., Zhu, H., Shen, J., Wu, S., Zhang, J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, **34**, (1), 388-404.
- [8] Schlögl, K., Mayrhofer, K. J. J., Hanzlik, M., Arenz, M., *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **662**, (2), 355-360.
- [9] Mench, M.M., Kumbar, E.C., Veziroglu, T.N., *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation*, 2012.
- [10] Meier, J.C., Galeano, C., Katsounaros, I., Topalov, A.A., Kostka, A., Schüth, F., Mayrhofer, K.J.J., *ACS Catalysis*, 2012, **2**, (5), 832-843.
- [11] Meier, J.C., Galeano, C., Katsounaros, I., Witte, J., Bongard, H.J., Topalov, A.A., Baldizzone, C., Mezzavilla, S., Schüth, F., Mayrhofer, K.J.J., *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2014, **5**, (1), 44-67.
- [12] Galeano, C., Meier, J.C., Peinecke, V., Bongard, H., Katsounaros, I., Topalov, A.A., Lu, A., Mayrhofer, K.J.J., Schüth, F., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, (50), 20457-20465.
- [13] Bae, G., Youn, D.H., Han, S., Lee, J.S., *Carbon*, 2013, **51**, (1), 274-281.
- [14] Zhou, Y., Neyerlin, K., Olson, T. S., Pylypenko, S., Bult, J., Dinh, H. N., Gennett, T., Shao, Z., O Hayre, R., *Energy Environ. Sci.*, 2010, **3**, (10), 1437-1446.
- [15] Prado-Burguete, C., Linares-Solano, A., Rodríguez-Reinoso, F., de Lecea, C.S.-M., *J. Catal.*, 1989, **115**, (1), 98-106.
- [16] Li, Y., Li, Y., Zhu, E., McLouth, T., Chiu, C.-Y., Huang, X., Huang, Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, (30), 12326-12329.
- [17] Ju, W., Favaro, M., Durante, C., Perini, L., Agnoli, S., Schneider, O., Stimming, U., Granozzi, G., *Electrochim. Acta*, 2014, **141**, 89-101.
- [18] Maiti, A., Ricca, A., *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **395**, (1-3), 7-11.
- [19] Okamoto, Y., *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **407**, (4-6), 354-357.
- [20] Okamoto, Y., *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **420**, (4-6), 382-386.
- [21] Cuong, N. T. and Fujiwara, A., Mitani, T., Chi, D. H., *Comput. Mater. Sci.*, 2008, **44**, (1), 163-166.
- [22] Cuong, N. T., Sugiyama, A., Fujiwara, A., Mitani, T., Chi, D. H., *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, (23), 235417.
- [23] Hieu C. D., Cuong, N. T., Sugiyama, A., Ozaki, T., Fujiwara, A., Mitani, T., Okada, S., *Phys. Rev. B*, 2009, **79**, (11), 115426.
- [24] Kim, G., Kawazoe, Y., Lee, K.-R., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, (15), 1989-1996.
- [25] Hartl, K., Nesselberger, M., Mayrhofer, K. J. J., Kunz, S., Schweinberger, F. F., Kwon, G., Hanzlik, M., Heiz, U., Arenz, M., *Electrochim. Acta*, 2010, **56**, (2), 810-816.
- [26] Schneider, W.B., Benedikt, U., Auer, A.A., *ChemPhysChem*, 2013, **14**, (13), 2984-2989.
- [27] Wang, L. Y., Roudgar, A., Eikerling, M., *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, (42), 17989-17996.
- [28] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., Krieg, H.e, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, (15), 154104.
- [29] Yang, H., Vogel, W., Lamy, C., Alonso-Vante, N., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, (30), 11024-11034.
- [30] Koh, S., Leisch, J., Toney, M. F., Strasser, P., *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, (9), 3744-3752.
- [31] Mani, P., Srivastava, R., Strasser, P., *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, (7), 2770-2778.
- [32] Mayrhofer, K. J. J., Juhart, V., Hartl, K., Hanzlik, M., Arenz, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, (19), 3529-3531.
- [33] Ruban, A. V., Skriver, H. L., Nørskov, J. K., *Phys. Rev. B*, 1999, **59**, (24), 15990-16000.
- [34] Yuguang M., Balbuena, P. B., *Surf. Sci.*, 2009, **603**, (2), 349-353.
- [35] Ramirez-Caballero, G. E., Ma, Y., Callejas-Tovar, R., Balbuena, P. B., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, (9), 2209-2218.
- [36] Nesselberger, M., Roefzaad, M., Hamou, R. F., Biedermann, P. U., Schweinberger, F. F., Kunz, S., Schlögl, K., Wiberg, G. K. H., Ashton, S., Heiz, U., Mayrhofer, K. J. J., Arenz, M., *Nat. Mater.*, 2013, **12**, (10), 919-924.
- [37] Noh, S. H., Seo, M. H., Seo, J. K., Fischer, P., Han, B., *Nanoscale*, 2013, **5**, (18), 8625-8633.
- [38] Galhenage, R. P., Yan, H., Ahsen, A. S., Ozturk, O., Chen, D. A., *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, (31), 17773-17786.
- [39] Ma, Y., Balbuena, P. B., *Surf. Sci.*, 2008, 602, (1), 107-113.
- [40] Kettner, M., Schneider, W. B., Auer, A. A., *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, (29), 15432-15438.
- [41] Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R., Bligaard, T., Jonsson, H., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, (46), 17886-17892.
- [42] Damjanovic, A., Dey, A., Bockris, J.O. M., *Electrochim. Acta*, 1966, **11**, (7), 791-814.
- [43] Yeager, E B., *Electrochim. Acta*, 1984, **29**, (11), 1527.
- [44] Wang, Y. X., Balbuena, P. B., *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, (31), 14896-14907.
- [45] Jacob, T., *Fuel Cells*, 2006, **6**, (3-4), 159-181.
- [46] Jacob, T., Goddard, W. A., *Chem. Phys. Chem.*, 2006, **7**, (5), 992-1005.
- [47] Roudgar, A., Eikerling, M., van Santen, R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, (3), 614-620.
- [48] Jennings, P. C., Aleksandrov, H. A., Neyman, K. M., Johnston, R. L., *Nanoscale*, 2014, **6**, (2), 1153-1165.
- [49] Katsounaros, I., Meier, J. C., Mayrhofer, K. J. J., *Electrochim. Acta*, 2013, **110**, 790-795.
- [50] Sitta, E., Gomez-Marin, A. M., Aldaz, A., Feliu, J. M., *Electrochem Commun.*, 2013, **33**, 39-42.
- [51] Sitta, E., Feliu, J. M., *Chemelectrochem*, 2014, **1**, (1), 55-58.
- [52] Zheng, Y. L., Mei, D., Chen, Y. X., Ye, S., *Electrochem Commun.*, 2014, **39**, 19-21.
- [53] Healy, J., Hayden, C., Xie, T., Olson, K., Waldo, R., Brundage, M., Gasteiger, H., Abbott, J., *Fuel Cells*, 2005, **5**, (2), 302-308.
- [54] Chen, C., Levitin, G., Hess, D.W., Fuller, T.F., *J. Power Sources*, 2007, **169**, (2), 288-295.
- [55] Qiao, J., Saito, M., Hayamizu, K., Okada, T., *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, (6), A967-A974.

- [56] Edwards, J. K., Freakley, S. J., Carley, A. F., Kiely, C. J., Hutchings, G. J., *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, (3), 845-854.
- [57] Katsounaros, I., Schneider, W.B., Meier, J.C., Benedikt, U., Biedermann, P.U., Auer, A.A., Mayrhofer, K.J.J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, (20), 7384-7391.
- [58] Katsounaros, I., Schneider, W.B., Meier, J.C., Benedikt, U., Biedermann, P.U., Cuesta, A., Auer, A.A., Mayrhofer, K.J.J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, (21), 8058-8068.
- [59] Halck, N. B., Petrykin, V., Krtil, P., Rossmeisl, J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, (27), 13682-13688.
- [60] Gonzalez-Huerta, R. G., Ramos-Sanchez, G., Balbuena, P. B., *J. Power Sources*, 2014, **268**, 69-76.
- [61] Rincon, R. A., Ventosa, E., Tietz, F., Masa, J., Seisel, S., Kuznetsov, V., Schuhmann, W., *Chemphyschem*, 2014, **15**, (13), 2810-2816.
- [62] Danilovic, N., Subbaraman, R., Chang, K. C., Chang, S. H., Kang, Y. J. J., Snyder, J., Paulikas, A. P., Strmcnik, D., Kim, Y. T., Myers, D., Stamenkovic, V. R., Markovic, N. M., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, (14), 2474-2478.
- [63] Cherevko, S., Zeradjanin, A. R., Topalov, A. A., Kulyk, N., Katsounaros, I., Mayrhofer, K. J. J., *Chemcatchem*, 2014, **6**, (8), 2219-2223.
- [64] Arriago, R., Havecker, M., Schuster, M. E., Ranjan, C., Stotz, E., Knop-Gericke, A., Schlögl, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, (44), 11660-11664.
- [65] Reier, T., Teschner, D., Lunkenbein, T., Bergmann, A., Selve, S., Kraehnert, R., Schlögl, R., Strasser, P., *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, (9), F876-F882.
- [66] Benedikt, U., Schneider, W. B., Auer, A. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2712-2724.
- [67] Rossmeisl, J., Skulason, E., Bjorketun, M. E., Tripkovic, V., Norskov, J. K., *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **466**, (1-3), 68-71.
- [68] Keith, J. A., Jacob, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, (49), 9521-9525.
- [69] Vuilleumier, R., Sprik, M., Alavi, A., *J. Mol. Struct. Theochem*, 2000, **506**, 343-353.
- [70] Lozovoi, A.Y., Alavi, A., Kohanoff, J., Lynden-Bell, R.M., *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, (4), 1661-1669.
- [71] Mermin, N. D., *Phys. Rev.*, 1965, **137**, A1441-A1443.
- [72] Bureau, C., Lecayon, G., *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, (21), 8821-8829.
- [73] Shiratori, K., Nobusada, K., *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **451**, (1-3), 158-162.
- [74] Shiratori, K., Nobusada, K., *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, (42), 10681-10688.
- [75] Schneider, W.B., Auer, A.A., *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2014, **5**, (1), 668-676.
- [76] Teale, A.M., De Proft, F., Geerlings, P., Tozer, D.J., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, (28), 14420-14434.
- [77] S. Trasatti, *Pure Appl. Chem.*, 1986, **58** (7), 955.

INHALT HEFT 9 (2014)

- Sujit Chandra Lahiri, Bishnu Pada Dey, and Kakali Sharma
On the Suitability and Validity of Reference Electrolyte Method for the Determination of Single Ion Thermodynamic Properties in Solutions 879
- Ahmed Abd El-Moneim, Khalid Mahfouz Ismail, and Waheed Abdallah Badawy
Sputter-Deposited Mg-Zr Alloys Surface Characteristics and Electrochemical Behavior in Borate Solutions 901
- Sharadrao Anandarao Vanalakar, Soo Jung Yeo, Pramod Shankarrao Patil, Jin Young Kim, and Jin Hyeok Kim
Structural, Optical, Surface Morphological and Electrical Properties of Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Synthesized by Drop Casting Technique 917
- Yoshimi Sueishi, Keitaro Miyazono, and Kazuki Kozai
Effects of Substituent and External Pressure on Spin Trapping Rates of Carbon Dioxide Anion, Sulfur Trioxide Anion, Hydroxyl, and Ethyl Radicals with Various PBN- and DMPO-Type Spin Traps 927
- Pingying Zhao, Changhe Xiong, Hongming Wang, Qianyong Cao, and Zhenyu Yang
Spectroscopic, Conductivity and Molecular Modeling Studies of the Inclusion Complex of TNDAB with Cucurbit[7]uril in Aqueous Solution 939