



Kristina Tschulik. Foto: Vladimir Unkovic

Nur die Bestimmung der intrinsischen elektrokatalytischen Aktivität einzelner Katalysatorpartikel liefert die grundlegenden Erkenntnisse, neue und hochaktive Katalysatormaterialien auf Basis gut verfügbarer Materialien mit guter Stabilität zu entdecken. Die hier vorgestellten Methoden sind unabdingbar, um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufzuklären und so die Basis für das rationale Design geeigneter Katalysatormaterialien aufzubauen.

Elektrokatalyse – das Herz der Energiewende

Über Einzelpartikelmessungen zu verbesserten Katalysatoren
Von Corina Andronescu, Wolfgang Schuhmann &
Kristina Tschulik

Die Energiewende ist in aller Munde, und so stellt sich die Frage, wie in der sehr kurzen Zeit, die uns bis zum Eintreten irreversibler Klimaveränderungen noch bleibt, Änderungen in der Bereitstellung und der Wandlung an Energie so vollzogen werden kann, dass zumindest die Ziele des Pariser Klimaabkommens erreichbar bleiben. Dabei müssen wir uns die Dimensionen der notwendigen Veränderungen vor Augen führen, um die Größe dieses für das gesamte Wirtschafts-

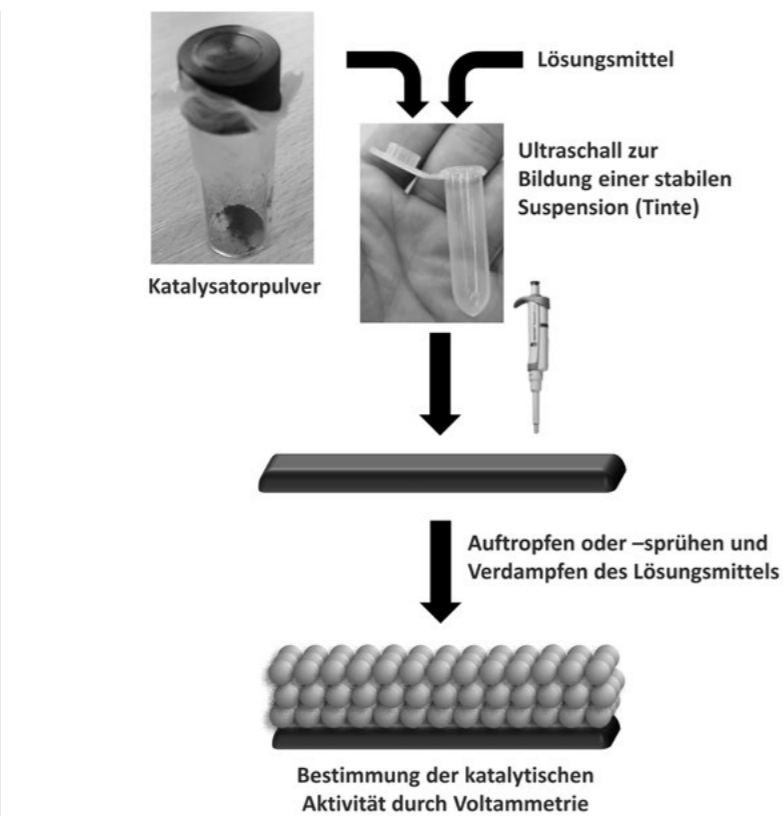
system disruptiven Prozesses erahnen zu können. In Deutschland verbrauchen wir derzeit zwischen 55 Gigawatt (GW) im Sommer und 75 GW im Winter an elektrischem Strom, wobei der Beitrag der Photovoltaik im Sommer durch die stärkeren Winde im Winter teilweise kompensiert wird. Derzeit werden von Windrädern und Photovoltaik zusammen mit Wasserkraft und Biogas im Sommer etwa 60 Prozent und im Winter ungefähr 40 Prozent der Stromerzeugung geleistet. Diese

Werte können zum Beispiel tagesgenau unter <https://www.agora-energie-wende.de> eingesehen werden.

Wenn ich nun als Besitzer*in eines Einfamilienhauses eine Solaranlage aufbaue, die einen Peakstrom von fünf Kilowatt (kW) aufweist, bräuchte ich 200 solcher Anlagen für ein Megawatt (MW) und 200.000 für ein GW. Um also zumindest im Sommer den Anteil der regenerativ gewonnenen elektrischen Energie um zehn GW zu erhöhen, müssten zwei Millionen Solaranlagen dieser

Größe aufgebaut werden. Betrachtet man nun zusätzlich den diskontinuierlichen Anfall des durch Photovoltaik beziehungsweise Windanlagen gewonnenen Stroms, ist es offensichtlich, dass die elektrische Energie nicht immer sofort verbraucht werden kann und insbesondere riesige Energiespeicher für den Verbrauch während der Nacht und bei geringer Sonneneinstrahlung oder Flaute zur Verfügung stehen müssen. Das heißt, der primär gewonnene elektrische Strom muss entweder in Batterien oder in chemischen Bindungen gespeichert werden, wobei die Speicherung in Wasserstoff durch Elektrolyse von Wasser den einzig gangbaren Weg darstellt, da nur Wasser in den gigantischen Mengen zur Verfügung steht, die bei der Skalierung von Energieerzeugung und Verbrauch benötigt werden. Die Spaltung von Wasser in einem Elektrolyseur benötigt thermodynamisch eine Spannung von 1,23 Volt, allerdings ist trotz hochaktiver Katalysatoren die benötigte Spannung durch kinetisch bedingte Überspannungen aufgrund der mehrstufigen gekoppelten Protonen-Elektronen-Transfer-Reaktionen für die Sauerstoffevolution deutlich höher. Wird der Energieinhalt des gewonnenen Wasserstoffs in einer Brennstoffzelle wieder in Strom rückverwandelt, muss erneut ein Tribut hoher Überspannung geleistet werden, so dass beim Zyklus des Speicherns elektrischer Energie in Wasserstoff und der Rückverstromung ein Verlust von derzeit 30 bis 40 Prozent eintritt, allerdings nur, wenn die derzeit aktivsten, aber nur sehr gering verfügbaren Katalysatoren auf Basis von Iridiumoxid, Rutheniumoxid und Platin verwendet werden.

Daraus resultiert die äußerst wichtige und anspruchsvolle wissenschaftliche Aufgabe, neue Elektrokatalysatoren zu entdecken, die bei wesentlich höherer Verfügbarkeit der konstituierenden Elemente gleichzeitig eine geringe Überspannung für die Sauerstoffevolutionsreaktion, die Wasserstoffevolutionsreaktion und



(1) Modifikation einer rotierenden Scheibenelektrode durch Auftropfen oder -sprühen einer Katalysator-Tinte unter Bildung einer dreidimensionalen Schicht aus Katalysatorpartikel und Binder/Ionomer.

Quelle: Tobias Löffler, Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum

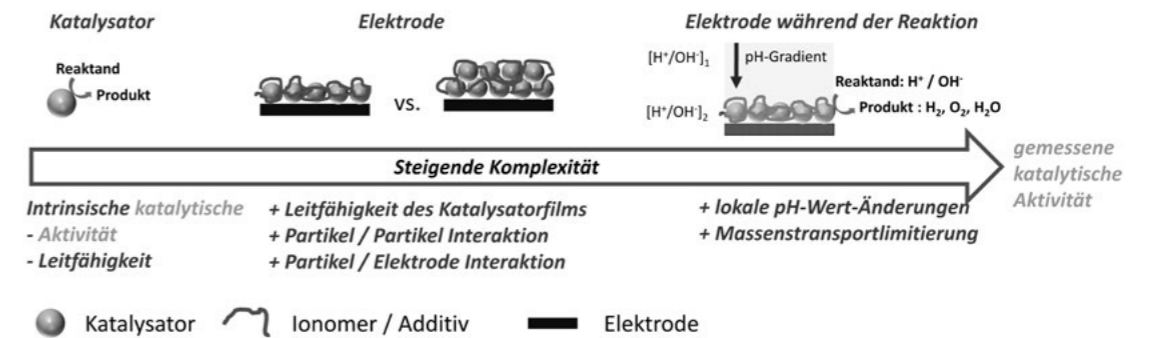
die Sauerstoffreduktionsreaktion aufweisen. Da nur die genannten Edelmetalle beziehungsweise Edelmetalloxide eine für industrielle Anwendungen in sauren Elektrolyten ausreichende Stabilität aufweisen, können alternative Elektrokatalysatoren nur in alkalischer Lösung angewandt werden.

Die Bestimmung der Aktivität von Elektrokatalysatoren

Elektrokatalysatoren liegen nach der Synthese und eingehender struktureller Charakterisierung typischerweise als Pulver vor, wobei Partikelgrößen im Nanometerbereich bis zu wenigen Mikrometern angestrebt werden, um die elektrochemisch aktive Oberfläche zu vergrößern und Limitierungen durch geringe Leitfähigkeiten, insbesondere von Oxidmaterialien, zu begrenzen. Für

die elektrochemischen Untersuchungen werden die Katalysatormaterialien mit einem Ionomer als Binder (häufig Nafion) und gegebenenfalls mit Rußpartikeln in einer wässrigen Elektrolytlösung mittels Ultraschall zu einer homogenen Tinte suspendiert, die dann in definierter Menge durch Auftropfen oder Aufsprühen auf die Oberfläche einer rotierenden Glaskohlenstoffelektrode aufgebracht wird (Abb. 1).

Somit entsteht eine dreidimensionale Schicht auf der Elektrodenoberfläche, die aufgrund der komplexen Wechselwirkungen von Parametern wie dem lokalen pH-Wert in Abhängigkeit der Stromdichte,¹ Leitfähigkeits- und Diffusionslimitierungen im dreidimensionalen Netzwerk, nichtkompensierte Elektrolytwiderstände im Katalysatorfilm, sowie die Veränderung der Schicht bis zur Katalysatorablösung



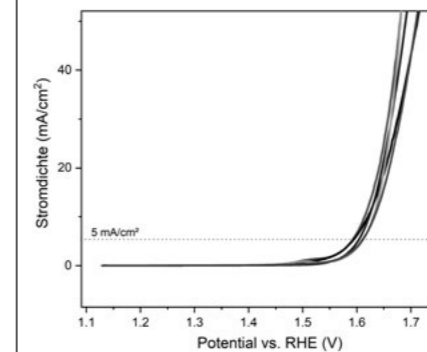
(2) Schematische Darstellung eines einzelnen Katalysator-Nanopartikels, einer Monoschicht und eines Ensembles von Katalysatorpartikeln, die auf einer Elektrodenoberfläche immobilisiert sind, zum Beispiel durch Verwendung eines Bindemittels oder Ionomers, und einer Schicht von Katalysatorpartikeln in Gegenwart eines Elektrolyten während der elektrochemischen Umwandlung.

Quelle: Adaption (with permission) nach: J. Masa, C. Andronesco, W. Schuhmann, Electrocatalysis as the nexus for sustainable renewable energy. The Gordian knot of activity, stability, and selectivity. Angew. Chem. Int. Ed. 59 (2020) 15298–15312, Copyright 2020 Wiley & Sons

sung durch Gasblasenbildung und -ablösung zwar einen Messstrom in Abhängigkeit des angelegten Potentials liefert, der jedoch die Eigenschaften der Katalysatorschicht und nicht die intrinsische Aktivität des untersuchten Katalysatormaterials darstellt. Somit werden eine rationale Optimierung von Katalysatoreigenschaften erheblich erschwert sowie die Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen von Elektrokatalysatoren unmöglich, da letztlich eine Ensembleaktivität bestimmt wird. Analog sind Stabilitäts- und Selektivitätsbestimmungen zu sehen, da Schichtstabilitäten nicht notwendigerweise die intrinsische Katalysatorstabilität wiedergeben und beispielsweise die Schichten durch die entstehenden Gasblasen abgelöst werden. Ebenso können die dreidimensionalen Katalysatorschichten die Verweilzeiten von Primärprodukten modulieren und so die Selektivität beeinflussen (Abb. 2).²

Unabhängig davon bieten mittels rotierender Scheibenelektroden aufgenommene Voltammogramme

erste belastbare Hinweise zur katalytischen Aktivität und Stabilität von neuen Elektrokatalysatoren, wie beispielhaft für eine Reihe von Spinellen aus dem SFB/TRR 247 gezeigt wird (Abb. 3).



(3) Voltammetrische Untersuchungen von im Rahmen des SFB/TRR 247 synthetisierten Eisen-Kobalt-Oxiden als Elektrokatalysatoren für die Sauerstoffevolutionsreaktion.

Quelle: Swapnil D. Varhade; nicht publiziert

Einzelpartikelelektrochemie

Die intrinsische Aktivität von Katalysatoren kann also nur bestimmt werden, wenn die Katalysatorpartikel ohne den Einfluss von Bindermaterialien und ohne Wechselwirkung zwischen den Katalysatorpartikeln untersucht werden. Dazu muss ein einzelner Katalysatorpartikel idealerweise mit einer Mikro- oder Nanoelektrode entweder transient oder permanent in Kontakt gebracht werden, so dass die katalytische Reaktion entweder durch Anlegen eines konstanten Potentials oder voltammetrisch über die resultieren-

den sehr geringen Ströme verfolgt werden kann.^{3,4} Aufgrund des hohen Massentransports an Nano- und Mikroelektroden, was lokale Änderungen des pH-Wertes weitgehend ausschließt, der geringen kapazitiven Ladeströme und der damit möglichen schnellen Abstraten bei der Strommessung sind solche Einzelpartikelmessungen in den letzten Jahren möglich geworden, wobei speziell rauscharme Stromverstärker mit hoher Bandbreite, Methoden zur Herstellung von Mikro- und Nanoelektroden⁵ und hochgenaue Positioniersysteme entwickelt werden mussten. Im Folgenden werden drei Methoden der Einzelpartikelelektrochemie und ihre Anwendungsmöglichkeiten im Rahmen der Fragestellungen des SFB/TRR 247 beschrieben.

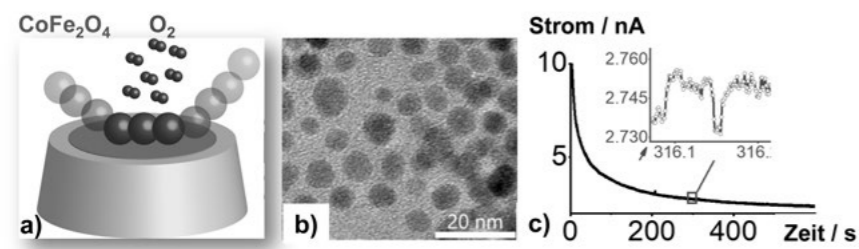
Nano-Aufprall-Elektrochemie (Einschlagsexperimente, nano-impact electrochemistry)

Bei elektrochemischen Einschlagsexperimenten sind die zu untersuchenden Nanopartikel in einer Lösung suspendiert, in der sie sich aufgrund der Brownschen Bewegung und ihrer geringen Größe frei und ungeordnet bewegen. Wird in diese Nanopartikelsuspension eine Mikro- oder Nanoelektrode eingetaucht, so treffen einzelne Partikel nacheinander zufällig auf dieser Elektrode auf.^{6,7,8} Diese auch Nano-Aufprall-Elektrochemie genannte Methode ermöglicht es auf eine sehr einfache Art einzelne Nanopartikel elektrisch zu kontaktieren. Gleich-

zeitig ist der Kontakt oft nur auf Bruchteile einer Sekunde beschränkt, sodass eine große Vielzahl einzelner Nanopartikel nacheinander untersucht werden kann, wodurch man statistisch aussagekräftige Informationen über die untersuchte Gesamtheit von Nanopartikeln auf Basis individueller Partikeldaten erhalten wird. Diese Methode wurde bisher hauptsächlich zur Detektion und Charakterisierung von Nanopartikeln direkt in der flüssigen Phase genutzt, das heißt in ihrer „natürlichen“ Umgebung, wodurch eine aufwendige Probenvorbereitung vermieden wird.⁹ Für Elektrokatalyse-Studien hat dies den Vorteil, dass die intrinsische katalytische Aktivität eines Nanokatalysators bestimmt werden kann, während dieser auf der Elektrode aufprallt (Abb. 4a). Das heißt, die einem Partikel aufgrund seiner Eigenschaften zugehörige Aktivität kann direkt gemessen werden, ohne dass überlagernde Effekte von Nachbarpartikeln, sonstiger zugesetzter Additive oder Poren innerhalb eines Katalysatorfilms das Ergebnis beeinflussen.¹⁰ Zudem können selbst Elektrokatalysatoren mit verhältnismäßig geringer elektrischer Leitfähigkeit ohne weitere Zusätze untersucht werden, dank der geringen Distanz, über die die Elektronen an einem Nanopartikel übertragen werden müssen.

Innerhalb des SFB/TRR 247 haben wir die Methode der Einschlags- beziehungsweise Aufprall-

experimente deshalb so weiterentwickelt, dass wir die katalytische Aktivität vier Nanometer großer Kobalt-Eisen-Spinell-Nanopartikeln (CoFe_2O_4) für die Sauerstoffentwicklungsreaktion untersuchen konnten.¹¹ Die hierfür genutzten sphärischen vier Nanometer großen CoFe_2O_4 -Partikel wurden in der Arbeitsgruppe von Stephan Schulz an der UDE hergestellt (Details im Artikel von Stephan Schulz in diesem Heft) und zeigen in elektronenmikroskopischen Untersuchungen eine enge Größenverteilung (Abb. 4b). Diese Partikel erzeugen in Nano-Aufprall-Experimenten in 0.1 M Kaliumhydroxidlösung charakteristische, stufenförmige Stromsignale, da während der Kontaktdauer eines einzelnen Partikels an der Elektrode ein katalytischer Strom fließt und Sauerstoff gebildet wird. Entfernt sich dieser Partikel wieder von der Elektrode, verschwindet dieses Stromsignal, solange bis ein nächster Partikel aufprallt (Abb. 4c). Die Studien zeigten, dass die maximale Reaktionsrate der Wasserzersetzung unter hohen angelegten Potentialen durch den Abtransport des gebildeten Sauerstoffs von der Katalysatoroberfläche begrenzt wird und nicht durch den Transport der reagierenden Hydroxidionen zur Partikeloberfläche. Zudem blieben die untersuchten Spinell-Nanopartikel selbst bei Stromdichten von einigen Kiloampere pro Quadratmeter intakt, sodass



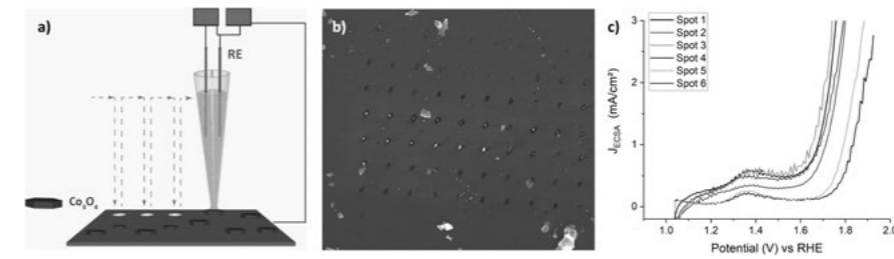
(4) a) Schematische Darstellung der Sauerstoffentwicklung an einem einzelnen CoFe_2O_4 -Nanopartikel während elektrochemischer Einschlagsexperimente (nano-impact electrochemistry) an einer Mikroelektrode. b) TEM-Abbildung der untersuchten Nanopartikel. c) Der Strom-Zeit Verlauf der Elektrode zeigt die katalytische Aktivität nacheinander auftretender Partikel in Form charakteristischer Stromstufen.

Quelle: Reprinted with permission from: A. El Arrassi et al. und: J. Linnemann, K.- Kanokkanchana, K. Tschulik. ACS Catal., 2021, 11, 5318–5346, Copyright American Chemical Society

deren elektronenmikroskopische Untersuchung nach der Reaktion die gleiche Kristallstruktur und Partikelform zeigte wie davor. Damit konnte die Nano-Aufprall-Elektrochemie als neuartige Methode etabliert werden, um Einblicke in die grundlegenden Reaktionsmechanismen und Aktivitäten einzelner Nanokatalysatoren zu erhalten und aufgrund des hohen Durchsatzes, hunderte Einzelpartikel nacheinander untersuchen zu können.

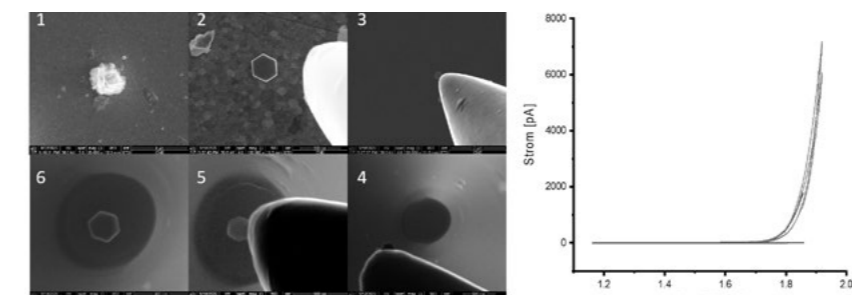
Elektrochemische Rasterzellmikroskopie (SECCM; scanning electrochemical cell microscopy)

Die elektrochemische Rasterzellmikroskopie ist ein leistungsfähiges elektrochemisches Werkzeug für die Untersuchung lokaler elektrochemischer Phänomene wie beispielsweise zur Visualisierung heterogener Elektronentransferprozesse. Die SECCM erlaubt somit Einblicke in Struktur-Aktivitäts-Beziehungen auf der Nanoskala einer heterogenen elektrochemischen Grenzfläche. Sie wurde insbesondere von Patrick Unwin, Warwick, vorgeschlagen^{12,13,14} und basiert auf der Idee, bereits bekannte Rastertropfenzellenmethoden zu miniaturisieren, wobei die elektrochemischen Messungen in einem Nano- oder Mikrotropfen durchgeführt werden, der sich an der Spitze einer Mikrokapillare und der zu untersuchenden Oberfläche bildet. Durch Integration von Nanoelektrochemie und Rastermikroskopie erlaubt SECCM die direkte Visualisierung der Reaktivität von Oberflächen als Folge von Unterschieden in der Zusammensetzung sowie der Variation der Oberflächenmorphologie, die mit makroskopischen elektrochemischen Techniken nicht zugänglich sind.^{15,16} Dazu wird eine mittels eines Laserpullers ausgezogene Glaspipette oder eine Doppelpipette einer Größe von 50 nm bis 10 μm , die mit Elektrolytlösung gefüllt ist und in die eine beziehungsweise zwei kombinierte Referenz-Gegenelektroden eintau-



(5) a) Schematische Darstellung der sequentiellen Scanning Electrochemical Cell Microscopy (SECCM)-Untersuchung einer mit Co_3O_4 -Partikeln modifizierten Glaskohlenstoffplatte. b) Rasterelektronenmikroskop (SEM)-Abbildung des SECCM-Scans. c) Voltammetrische Scans an unterschiedlichen Tropfenlandungsstellen für die Untersuchung der Sauerstoffevolutionsaktivität.

Quelle: Messungen Swapnil Varhade, Ruhr-Universität Bochum



(6) a) Selektion und Platzierung eines Nanopartikels aus einer Kohlenstoffnanoelektrode. 1. Probe mit Nanopartikeln. 2. Selektion eines Partikels. 3. Aufnahme des Partikels mit der Spitze des Mikromanipulators. 4. Annäherung an die Nanoelektrode. 5. Platzieren des Partikels auf der Nanoelektrode. 6. Nanoelektrode mit Nanopartikel. b) Voltammetrische Charakterisierung der Sauerstoffevolutionsaktivität eines singulären Nanopartikels auf einer Nanoelektrode (rot) im Vergleich zu einer nicht modifizierten Nanoelektrode (blau). Quelle: T. Quast, unveröffentlicht

chen, mittels eines Piezopositionierelements an die Probenoberfläche angenähert (Abb. 5a). Der Moment des Kontaktes zwischen Mikrotropfen und Probenoberfläche kann sehr schnell und genau detektiert werden, sodass die Annäherung der Mikropipette augenblicklich gestoppt werden kann. Die mit dem Tropfen benetzte Probenoberfläche wird nun als Arbeitselektrode geschaltet, an der eine Sequenz elektrochemischer Messungen durchgeführt werden kann, beispielsweise eine Serie von Voltammogrammen in einem unterschiedlichen Potentialfenster oder mit variierender Spannungsvorschubgeschwindigkeit.

Derzeit untersuchen wir die Aktivität einzelner Kobaltoxidpartikel definierter hexagonaler Morphologie, die in der Arbeitsgruppe von

Stephan Schulz an der UDE synthetisiert und grundlegend charakterisiert wurden (siehe Artikel von Stephan Schulz in diesem Heft).¹⁷ Eine mit solchen Partikeln modifizierte Glaskohlenstoffoberfläche ist in der elektronenmikroskopischen Aufnahme (Abb. 5b) gezeigt. Die dunklere ellipsenförmige Fläche zeigt den Landungsbereich des Elektrolyttropfens, und die Voltammogramme in Abbildung (5c) belegen die katalytische Aktivität an mehreren Landungsstellen der Elektrolyttropfen für die Sauerstoffevolutionsreaktion bei zunehmenden anodischen Potentialen. Neue Experimente untersuchen die Möglichkeit, mittels SECCM die katalytische Aktivität der unterschiedlichen Kristallebenen an der Oberfläche der hexagonalen Co-Spinell-Nano-

partikel unabhängig zu bestimmen. SECCM hat sich so als robustes Werkzeug zur direkten Abbildung und quantitativen Untersuchung der zusammensetzungs- und morphologieabhängigen elektrokatalytischen Aktivität von Oberflächen mit nanoskaliger Auflösung sowie einzelner Nanopartikel erwiesen.

Elektrochemie an mit Einzelpartikeln modifizierten Nanoelektroden (particle-at-the-stick electrochemistry)

Eine weitere Möglichkeit, einzelne Katalysatorpartikel hinsichtlich ihrer intrinsischen katalytischen Aktivität zu untersuchen, ist die Modifikation einer Nanoelektrode mit einem Nanopartikel. Dabei kann zum einen der Katalysatorpartikel durch Elektrodeposition auf der Nanoelektrode gebildet werden,^{18,19} oder, wie wir kürzlich im Rahmen des SFB/TRR 247 zeigen konnten, können Katalysatornanopartikel mit einem Mikrogreifer unter elektronenmikroskopischer Kontrolle selektiert und auf eine Kohlenstoffnanoelektrode platziert werden.²⁰ In Abbildung (6) ist diese Sequenz dargestellt, wobei ausgehend von einer Nanopartikelprobe, ein Partikel selektiert und mit dem Mikrogreifer aufgenommen wird. Durch Annäherung des an der Greiferspitze anhaftenden Partikels an eine Kohlenstoffnanoelektrode kann der Partikel auf der Elektrodenoberfläche platziert und dann voltammetrisch charakterisiert werden.

Die Selektion eines Nanopartikels und die Vermessung der Dimensionen des Nanopartikels im SEM erlaubt die Korrelation der Zahl der Oberflächen-Kobalt-Atome mit der elektrokatalytischen Aktivität und so die Bestimmung der intrinsischen Reaktionsrate des Katalysators. Die Entwicklung eines Halters für die Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht zusätzlich die Untersuchung individueller Nanopartikel vor und nach der elektrochemischen Belastung und ist somit



Corina Andronescu. Foto: Vladimir Unkovic

geeignet, die Änderungen an der Katalysatoroberfläche während der elektrokatalytischen Reaktion in Abhängigkeit des angelegten Potentials beziehungsweise der erreichten Stromdichte zu evaluieren und so die für Anwendungen wesentliche Langzeitstabilität auf der Ebene einzelnen Nanopartikel zu evaluieren.

Ausblick

Wir sind der Überzeugung, dass nur die Bestimmung der intrinsischen elektrokatalytischen Aktivität einzelner Katalysatorpartikel die grundlegenden Erkenntnisse liefert, neue und hochaktive Katalysatormaterialien auf Basis gut-verfügbarer Materialien mit guter Stabilität zu entdecken. Weiterhin sind solche Methoden unabdingbar, um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufzuklären und so die Basis für das rationale Design geeigneter Katalysatormaterialien aufzubauen.

Summary

After synthesis, electrocatalysts are typically available as powders for detailed structural characterization. For electrochemical investigations, the catalyst materials are suspended with a binder and carbon black particles to form a homogeneous ink, which is then applied to the surface of an electrode in a defined quantity by dropping or spraying. A three-dimensional layer is formed, which does not allow the intrinsic activity of the catalyst material under investigation to be determined due to the complex interactions of parameters such as local pH value as a function of current density, conductivity and diffusion limitations in the three-dimensional network and non-compensated electrolyte resistances in the catalyst film, as well as the changes the layer undergoes until the catalyst is detached as a result of gas bubble formation and

detachment. The intrinsic activity of catalysts can only be determined if a single catalyst particle is ideally brought into contact with a micro or nanoelectrode, either transiently or permanently, so that the catalytic reaction can be observed.

In electrochemical impact experiments, the nanoparticles of interest are suspended in a solution and move freely in a random fashion. When a microelectrode or nanoelectrode is immersed in this nanoparticle suspension, individual particles randomly strike this electrode, allowing individual nanoparticles to make electrical contact. For electrocatalysis studies, this has the advantage that the intrinsic catalytic activity of a nanocatalyst can be determined as it collides with the electrode.

Scanning electrochemical cell microscopy is a powerful electrochemical tool, which allows insights into structure-activity relationships of heterogeneous electrochemical interfaces at the nanoscale. Electrochemical measurements are performed in a nano or micro-droplet formed between the tip of a microcapillary and the surface under investigation. For this purpose, a glass pipette is brought close to the sample surface by means of a piezo positioner. The moment of contact between the microdroplet and the sample surface can be detected very quickly and accurately so that the approach of the micropipette can be stopped instantaneously. The sample surface wetted by the droplet now becomes a working electrode on which a sequence of electrochemical measurements can be performed. Another possibility to investigate individual catalyst particles with respect to their intrinsic catalytic activity is the modification of a nanoelectrode by adding a nanoparticle. The catalyst particle can either be formed by electrodeposition on the nanoelectrode or catalyst nanoparticles can be selected with a microgripper under electron microscopic control and placed on a

carbon nanoelectrode. This selected processes offers new insights into the electrocatalytic activity of defined single nanoparticles.

Anmerkungen/Literatur

- 1) A. Botz, J. Clausmeyer, D. Öhl, T. Tarnev, D. Franzen, T. Turek, W. Schuhmann, Local activities of hydroxide and water determine the operation of Ag-based oxygen depolarized cathodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 12285–12289.
- 2) J. Masa, C. Andronescu, W. Schuhmann, Electrocatalysis as the nexus for sustainable renewable energy. The Gordian knot of activity, stability, and selectivity. *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 15298–15312.
- 3) T. Löffler, P. Wilde, D. Öhl, Y.-T. Chen, K. Tschulik, W. Schuhmann, Evaluation of the intrinsic catalytic activity of nanoparticles without prior knowledge of the mass loading. *Faraday Discuss.* 210 (2018) 317–332.
- 4) J. Clausmeyer, W. Schuhmann, Nanoelectrodes: Applications in electrocatalysis, single-cell analysis and high-resolution electrochemical imaging. *TrAC* 79 (2016) 46–59.
- 5) P. Wilde, T. Quast, H. Barike Aiyappa, Y.-T. Chen, A. Botz, T. Tarnev, M. Marquitan, S. Feldhege, A. Lindner, C. Andronescu, W. Schuhmann, Towards reproducible fabrication of nanometre-sized carbon electrodes: optimization of automated nanoelectrode fabrication by means of transmission electron microscopy. *ChemElectroChem* 5 (2018) 3083–3088.
- 6) X. Xiao, F.-R. F. Fan, J. Zhou, A. J. Bard, Current transients in single nanoparticle collision events. *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16669–16677.
- 7) Y. G. Zhou, N. V. Rees, R. G. Compton, The electrochemical detection and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution. *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 4219–4221.
- 8) J. Clausmeyer, P. Wilde, T. Löffler, E. Ventosa, K. Tschulik, W. Schuhmann, Electrochem. Commun. 73 (2016) 67–70. Detection of individual nanoparticle impacts using etched carbon nanoelectrodes.
- 9) K. J. Stevenson, K. Tschulik, A materials driven approach for understanding single entity nano impact electrochemistry. *Curr. Opin. Electrochem.* 6 (2017) 38–45.
- 10) N. Blanc, C. Rurainsky, K. Tschulik, Implications of resistance and mass transport limitations on the common Tafel approach at composite catalyst thin-film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 872 (2020) 114345.
- 11) A. El Arrassi, Z. Liu, M. V. Evers, N. Blanc, G. Bendt, S. Saddeler, D. Tetzlaff, D. Pohl, C. Damm, S. Schulz, K. Tschulik, Intrinsic activity of oxygen evolution catalysts probed at single CoFe_2O_4 nanoparticles. *J. Amer. Chem. Soc.* 141 (2019) 9197–9201.
- 12) E. Daviddi, K. L. Gonos, A. W. Colburn, C. L. Bentley, P. R. Unwin, Scanning electrochemical cell microscopy (SECCM) chrono-

potentiometry: Development and applications in electroanalysis and electrocatalysis. *Anal. Chem.* 91 (2019) 9229–9237

13) C. L. Bentley, M. Kang, P. R. Unwin, Nanoscale surface structure-activity in electrochemistry and electrocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 2179–2193.

14) O. J. Wahab, M. Kang und P. R. Unwin, Scanning electrochemical cell microscopy: A natural technique for single entity electrochemistry, *Curr. Opin. Electrochem.* 22 (2020) 120–128.

15) C. L. Bentley, C. Andronesu, M. Smialkowski, M. Kang, T. Tarnev, B. Marler, P. R. Unwin, U.-P. Apfel, W. Schuhmann, Local surface structure and composition control the hydrogen evolution reaction on iron nickel sulfides. *Angew. Chem. Int. Ed.* 57 (2018) 4093–4097.

16) T. Tarnev, H. Barike Aiyappa, A. Botz, T. Erichsen, A. Ernst, C. Andronesu, W. Schuhmann, SECCM investigation of single ZIF-derived nanocomposite particles as oxygen evolution electrocatalysts in alkaline media. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 14265–14269.

17) S. Sadedler, U. Hagemann, S. Schulz, Effect of the size and shape on the electrocatalytic activity of Co_3O_4 nanoparticles in the oxygen evolution reaction. *Inorg. Chem.* 59 (2020) 10013.

18) J. Clausmeyer, J. Masa, E. Ventosa, D. Öhl, W. Schuhmann, Nanoelectrodes reveal electrochemistry of single nickelhydroxide nanoparticles. *Chem. Comm.* 52 (2016) 2408–2411.

19) H. Barike Aiyappa, P. Wilde, T. Quast, J. Masa, C. Andronesu, Y.-T. Chen, M. Muhler, R. A. Fischer, W. Schuhmann, Oxygen evolution electrocatalysis of a single MOF-derived composite nanoparticle on the tip of a nanoelectrode. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 8927–8931.

20) T. Quast, H. Barike Aiyappa, S. Sadedler, P. Wilde, Y.-T. Chen, S. Schulz, W. Schuhmann, Single entity electrocatalysis of individual 'picked-and-dropped' Co_3O_4 nanoparticles on the tip of a carbon nanoelectrode. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10.1002/anie.202014384.

Dank

Wir bedanken uns bei den Mitarbeiter*innen unserer Arbeitsgruppen und den Kooperationspartnern sowie für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des SFB/TRR 247.

Die Autor*innen

Corina Andronesu erhielt ihren B. Sc. (2009) und M. Sc. (2011) an der Polytechnischen Universität Bukarest (Rumänien), wo sie 2014 auch promoviert wurde. Seit 2016 arbeitete sie in der Gruppe von Prof. Wolfgang Schuhmann (Ruhr-Universität Bochum) zunächst als Postdoktorandin und später als Gruppenleiterin. Im Dezember 2018 wurde sie als Juniorprofessorin an die Universität Duisburg-Essen berufen, wo sie derzeit die Gruppe für Elektrochemische Katalyse an der Fakultät für Chemie leitet. Ihre Forschungsinteressen umfassen die Entwicklung von hybriden Elektrokatalysatoren für die elektrochemische CO_2 -Reduktionsreaktion, die Alkoholelektrooxidation sowie die Untersuchung von Elektrokatalysatoren im Nanomaßstab mit Hilfe der elektrochemischen Rasterzellmikroskopie (SECCM).

Wolfgang Schuhmann studierte Chemie an der Universität Karlsruhe und promovierte 1986 bei Prof. Friedhelm Korte an der Technischen Universität München. Nach seiner Habilitation an der Technischen Universität München im Jahr 1993 wurde er 1996 zum Professor für Analytische Chemie an die Ruhr-Universität Bochum berufen. Wolfgang Schuhmanns Forschungsinteressen decken ein breites Spektrum verschiedener Bereiche der Elektrochemie ab, darunter Mikro- und Nanoelektrochemie, elektrochemische Rastermikroskopie und verwandte Techniken, Biosensoren, Biobrennstoffzellen, Entwicklung von Elektrokatalysatoren für Energieumwandlungsreaktionen, Elektrochemie einzelner Katalysatorpartikel unter Verwendung von Nanopartikeln an Nanoelektroden und elektrochemischer Rasterzellmikroskopie, Batterien, Photoelektrochemie, Kombination elektrochemischer Techniken mit Transmissionselektronenmikroskopie, Raman- und ATR-FTIR-Spektroskopie.

Kristina Tschulik hat im Jahr 2008 ihr Diplom in Chemie an der Technischen Universität Dresden abgeschlossen und fertigte dann bis 2012 ihre Promotion zur magnetfeldunterstützten elektrochemischen Abscheidung von strukturierten Metallschichten am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung (IFW) Dresden an. Danach ging sie, gefördert durch ein Marie Curie Intra-European Fellowship, als Postdoktorandin an die Universität Oxford, wo sie sich der elektrochemischen Untersuchung einzelner Nanopartikel und der quantitativen physikochemischen Analyse von elektrochemischen Reaktionen widmete. Im Jahr 2015 wechselte Kristina Tschulik als Juniorprofessorin an die Ruhr-Universität Bochum, wo sie seit 2018 den Lehrstuhl für Analytische Chemie II innehat. Ihre Forschungsschwerpunkte sind die Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften, chemischen Reaktivität und katalytischen Aktivität von Nanomaterialien für erneuerbare Energietechnologien, basierend auf neuartigen elektrochemischen und spektroelektrochemischen Methoden.



Wolfgang Schuhmann. Foto: Vladimir Unkovic