

In-situ Studie der Gasphasen Wasserelektrolyse auf Pt mittels NAP-XPS

R. Arrigo*, M. Hävecker, M. E. Schuster, C. Ranjan, E. Stotz, A. Knop-Gericke, R. Schlögl

Die Elektrolyse von Wasser ist kritisch für die Integration erneuerbarer Primärelektrizität in das bestehende Stromnetz. Allerdings muss der Versuchsaufbau für Elektrolyse, für praktische Anwendungen in der Größenordnung des Stromnetzes, bezüglich Leistung und Stabilität verbessert werden. Materialwissenschaftler versuchen die Effizienz des Prozesses durch Herstellung einer Elektrode mit niedrigem intrinsischen Überpotenzials sowie hoher Stabilität gegenüber OER^[1-4] induzierter Korrosion im zyklischen Betrieb zu verbessern. Um ein besseres Elektrodenmaterial zu entwerfen ist die Kenntnis der strukturellen Umwandlung der Elektrokatalysator-Oberfläche aufgrund OER unerlässlich. Pt ist eines der am häufigsten verwendeten Materialien für PEM-Brennstoffzellen [5] und wird als Modellsystem verwendet, um die Strukturveränderung aufgrund der Polarisierung^[4-11] zu studieren. In wässrigem Medium, führt hohe anodische Polarisierung zum diffundieren des Sauerstoffs in die metallische Elektrode und unter extremen Bedingungen zum Entstehen von elementarem Sauerstoff. Das heißt, OER tritt erst nach Erreichen der entsprechenden Sauerstoff Besetzung in Pt^[8] auf. Pionierarbeit von Bockris^[6] konnte mittels in-situ Ellipsometrie die Bildung einer PtO₂ Phase vor OER und den Übergang zu instabilem PTO₃, als Mechanismus der OER^[11] identifizieren. Mittels ¹⁸O Experimenten wurde versucht die Beteiligung der Oxidschicht an der OER zu klären, jedoch sind diese Experimente widersprüchlich.^[10,11]

XPS Studien versuchen seit vielen Jahren die Natur der anodischen Oxidschicht an der Pt Oberfläche^[7-13] aufzuklären. Die meisten dieser Studien wurden durch Kopplung elektrochemischer Methoden mit *ex situ* XPS Untersuchungen durchgeführt. Zum Beispiel zeigen die *ex situ* gemessenen Pt4f XP-Spektren von Pt Oberflächen nach anodischer Polarisierung^[12,14] Komponenten mit

derselben Verschiebung der BE wie dies auch für thermisch oxidiertes Pt unter hohem O₂ Druck oder durch O₃ Behandlung^[15] der Fall ist. Diese Komponenten werden einer Mischung aus Pt²⁺ und Pt⁴⁺ zugewiesen. Erst kürzlich haben *in-situ* X-ray Absorption Spectroscopy (XANES)-Studien der elektrochemischen Oxidation von Pt-Nanopartikeln in HClO₄ gezeigt, dass die Oxid-Komponente in den Pt L₃-XANES-Spektren, die innerhalb von 30 min kontinuierlich aufwächst, hauptsächlich aus Pt²⁺^[16] zusammengesetzt ist. Interessanterweise zeigte das Pt/C System ein niedrigeres Anfangspotential der Oxidbildung und ein schnelleres Wachstum der oxidischen Komponente als das Pt/Rh System, was darauf hinweist, dass die Energiebarriere für die Sauerstofflöslichkeit in die tieferen Pt Schichten eine wichtige Rolle in der Oxidbildung spielt. Das Ziel dieser Arbeit ist es, die chemische Reaktivität der Elektroden Oberfläche unter OER für die Niedertemperatur-Gas-Phasen-Elektrolyse mittels der NAP-XPS Endstation an der ISS Beamline (HZB / BESSY II)^[17-18] zu studieren. Niederdruck Gasphasenelektrolyse begrenzt das chemische Potential des Sauerstoffs und bietet die Möglichkeit, dass das Wachstum der oxidischen Phase thermodynamisch und/oder kinetisch eingeschränkt wird. Auf diese Weise können die frühen Stadien der chemischen Umwandlung beobachtet werden und ihre direkte Beteiligung an der elektrokatalytischen Sauerstoff-Bildung kann nachgewiesen werden. Chrono-Amperometrie (CA) wird in Kombination mit *in situ* XPS zur Untersuchung des Elektrodensystems verwendet. Die Gaszusammensetzung wird kontinuierlich durch Online-Massenspektrometrie (MS) überwacht. Das zu untersuchende System basiert auf einer Pt/Nafion-Elektrode, wobei der Nafion-Membran[®] Elektrolyt auf beiden Seiten mit dem elektroaktiven Element (Pt) sputterbeschichtet ist: dadurch wirkt Pt auf der einen Seite als Kathode und auf der anderen Seite als Anode.

[*] Dr. R. Arrigo, Dr. M. E. Schuster, E. Stotz, Dr. A. Knop-Gericke, Prof. Dr. R. Schlögl
Department of Inorganic chemistry
Fritz-Haber Institut der Max-Planck Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany
Fax: (+49 8413 4405)
E-mail: arrigo@fhi-berlin.mpg.de

Dr. M. Hävecker
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie,
BESSY-II Albert-Einstein-Straße 15 12489 Berlin, Germany

Dr. R. Arrigo, Dr. C. Ranjan, Prof. Dr. R. Schlögl
Max-Planck Institut für Chemische Energiekonversion,
Stiftstr. 34 – 36, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany

[**] Wir danken Achim Klein-Hoffmann / FHI für cross section TEM Probenpräparation; Youngmi Yi für Hilfe bei konventionellen elektrochemischen Messungen. Wir danken Dr. Detre Techner und Dr. Tulio Rocha Rizuti für Hilfe um das Manuskript zu verbessern. Wir danken Bessy II Mitarbeitern für ihre kontinuierliche Unterstützung während der XPS Messungen.



Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author. ((Please delete if not appropriate))

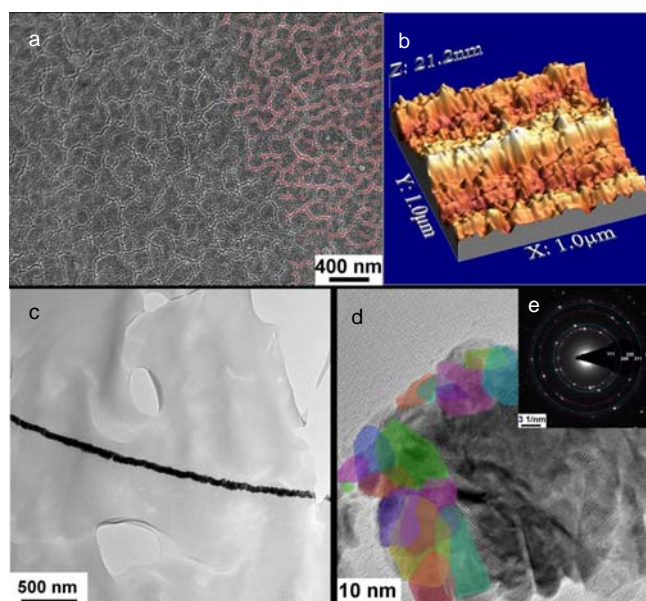


Abbildung 1. Das SEM Bild (a) zeigt die Oberfläche des Pt Films, der eine spezielle Morphologie aufweist, in der der Film willkürlich durch Risse unterbrochen ist. Die Risse sind auf der rechten Seite der Abbildung in rot hervorgehoben um zu zeigen dass alle Domänen miteinander verbunden sind. Die AFM (b) Aufnahme erlaubt eine 3-dimensionale Darstellung des Films und weist auf die hohe Oberflächenrauigkeit des 70 nm dicken Pt Films (c) hin. Der Film ist aus agglomerierten Nanopartikeln (HRTEM Mikrograph in d) zusammengesetzt. Die eingefärbten Areele repräsentieren die kristallographischen Ebenen die zu individuellen Teilchen gehören und zeigen dass die Nanopartikel im Kontakt miteinander sind. Dies zeigt sich auch durch die typischen Moiré Interferenzen der überlappenden Partikel. Der Film lagert sich an der Nafion® Oberfläche (Oberseite in d) entsprechend deren Morphologie an, wodurch es zu Dickenvariationen und Rauigkeit kommt. Die sehr dünne Region in D (10nm) entspricht den in A sichtbaren Rissen. Die SAD (selected area diffraction) Aufnahme (e) zeigt die Polykristallinität des metallischen Pt Films.

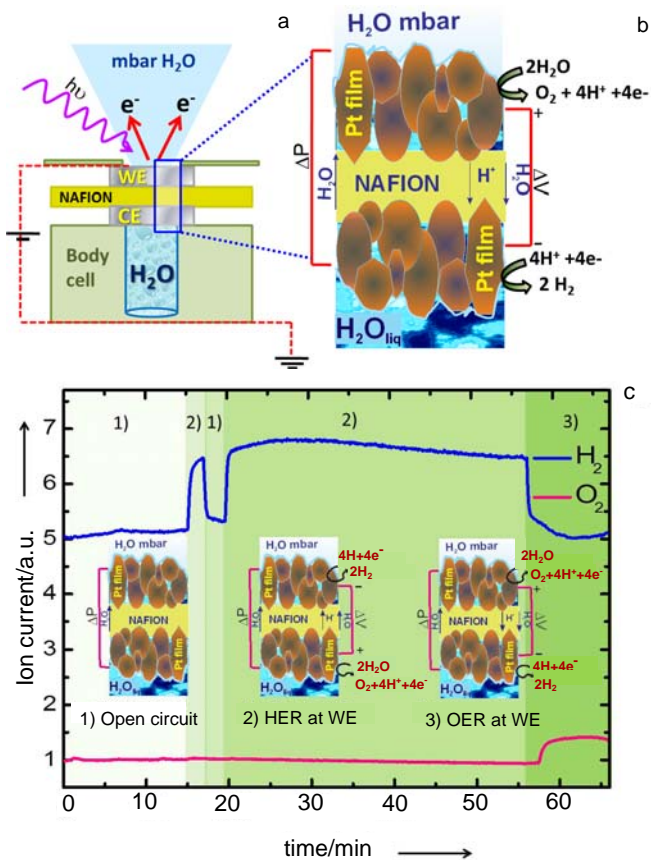


Abbildung 2. Die für die *in-situ* Untersuchungen verwendete Zelle ist mit dem Flüssigkeitsreservoir in (a) dargestellt. Aufgrund des Druckunterschiedes diffundiert das Wasser aus dem Flüssigkeitsreservoir durch die Membran und erzeugt in der XPS Kammer einen Wasserdruck im mbar Bereich (b). Die Porosität des Pt-Films erlaubt den Wassertransport. Die den Röntgenstrahlen ausgesetzte Elektrode ist die WE. Je nach angelegtem Potential an der WE, findet OER (+2 V) bzw. HER (-2V) statt wobei m/z 2 für H₂ bzw. m/z 32 für O₂ mittels QMS (c) nachgewiesen werden konnten.

Die morphologische und nano-strukturelle Charakterisierung vor der *in-situ* Untersuchung ist in Abb.1 dargestellt. Der sputterbeschichtete Pt Film ist kein „Volums“ Pt-Film, sondern ein nanostrukturierter Pt Film. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (EM) ermöglichen es Informationen über den Pt Film in einem großen Bereich räumlicher

Dimensionen zu erhalten. Während SEM Untersuchungen den Film 3-dimensional auf makroskopischer Ebene darstellen, erlauben TEM Studien es Informationen bis zur atomaren Ebene zu erhalten.

Der polykristalline Pt-Film ist etwa 70 nm dick und besteht aus miteinander verbundenen Nanopartikel die ein Netzwerk mit mehreren Perkolations-Wegen formen. Das typische Übersichtsspektrum der Pt-Film Elektrode zeigt neben Peaks aufgrund von O und Pt-„core-level“ auch die Anwesenheit von C und F (Abb. S1). Dadurch kann auch der beabsichtigte löchrige Aufbau des Pt der für den Stofftransport erforderlich ist nachgewiesen werden. Die für diesen Zweck entworfene Zelle ist in Abb. 2a skizziert.

Die Zelle ist dicht verschlossen und weist ein Flüssigkeitsreservoir auf, welches durch den direkten Kontakt mit der Pt beschichteten Nafion® Membran versiegelt ist. Das flüssige Wasser im Reservoir dient zwei Zwecken: Zum einen liefert es den beiden Elektroden die Reaktanten aufgrund der Durchlässigkeit der Nafion® Membran und der Porosität des Pt-Films, auf der anderen Seite gewährleistet es eine gute Befeuchtung der Membran, die für gute Ionenleitfähigkeit fundamental ist. Die Elektrode im direkten Kontakt mit dem flüssigen Wasser fungiert als Gegenelektrode (CE), während die Elektrode die den Photonen ausgesetzt ist, die Arbeitselektrode (WE) ist. Während der Messung der CE Fermi Kante (FE) wird diese der FE des Spektrometers angepasst und somit wird jede Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden als eine Verschiebung der Bindungsenergie (BE) Position des XPS Peaks beobachtet. Weitere Informationen sind in den „supporting information“ (Abb.S2) zu finden. Die Skizze in Abb. 2b zeigt den porösen Pt Film der aus agglomerierten, sich im elektrischen Kontakt miteinander befindlichen, Nanopartikeln aufgebaut ist. Der Wassertransport durch die Nafion® Membran und den porösen Film führt zu einem Druck von bis zu 10⁻²mbar in der XPS-Kammer.

Die MS Spuren von H₂ und O₂ in Abb. 2c zeigen die Reaktion des Systems auf das angelegte Potential. Der Wechsel von Lehrlaufschaltungs-potential (Konfiguration 1 in Abbildung 2c) zu der Konfiguration, in der die WE als Kathode funktioniert (Konfiguration 2 in 2c) und zurück, führt zu einer spürbaren Veränderung in der H₂ -Massenspur. Wenn die WE als Anode fungiert (Konfiguration 3 in Abbildung 2c), steigt die O₂ Spur an. Diese Ergebnisse zeigen, dass Wasserspaltung mit der *in-situ* Zellen/Elektroden-Anordnung möglich ist.

Die Veränderungen der Pt4f und O1s Spektren während OER bei verschiedenen anodischen Potentialen sind in Abb. 3 gezeigt. Das entsprechende QMS-Signal für O₂ steigt mit zunehmendem Potenzial von 2V auf 2,5 V an, was auf einer Zunahme in der OER-Rate (3a) schließen lässt: Der Strom ist repräsentativ für die "Massenbilanz" des Produkts. Die Pt4f Spektren sind in Abb. 3B dargestellt. Unterschiede in den Spektren werden als Änderungen der drei Komponenten, Pt1, Pt2 und Pt3 beschrieben. Pt1 entspricht metallischem Pt (71eV), [9,15] Pt2 und Pt3 sind jeweils 0.6 eV bzw. 1.3eV zu höheren BE verschoben. Die Pt2 Komponente tritt auf der Pt-Folie unter Sauerstoff bei 250° C auf und bleibt teilweise auch nach dem Kontakt mit H₂O (Abb. S3) bestehen: Eine solche Spezies wird Sauerstoff, der 2D Oberflächen-Oxid-cluster [9] auf Pt bildet, zugeschrieben. Die Pt3 Komponente bei 72.5eV wurde auch auf elektrochemisch oxidierte Pt-Folie in sauren Medien zusammen mit einer Komponente Pt4 bei 74.5eV (Abbildung S5c) [6,9,15] beobachtet. Diese beiden Komponenten werden Pt Spezies mit einem formalen Valenzzustand von 2⁺ beziehungsweise 4⁺ zugeschrieben.

Die Pt2 und Pt3 Komponenten nehmen als Reaktion auf das erhöhte Potential (Abb. 3b) zu. Die Intensität der Pt2 und Pt3 Spezies ist in den oberflächenempfindlichsten XPS-Messungen höher und nimmt

in Richtung des „Bulks“ ab (Abb. S4), wodurch der Grenzflächen-Charakter dieser Spezies begründet ist. Die Intensität von Pt2 steigt mit höherer OER Aktivität, was darauf hinweist, dass sie mit der Funktion der Elektrode entweder als aktives Zentrum oder als unmittelbares Reaktionsprodukt verbunden ist. Der Anstieg des O Besetzung führt zur Entwicklung der Pt3 Komponente, die einen zweiwertigen Zustand eines hydratisierten Pt^{2+} -Oxids, wie unten bewiesen, darstellt.

Zur besseren Beurteilung der Beteiligung der Pt^{2+} Spezies an der OER, wurde die WE mit O_3 behandelt um ihre Oxidationsstufe zu erhöhen. Der gemessene Strom bei anodischer Polarisation und das entsprechende Pt4f Spektrum sind in Abb. 4a gezeigt. Das Pt4f Spektrum des O_3 behandelten Pt-Films weist einen höheren Anteil der Pt3 und weiterer Komponenten bei höherer BE (rosa Peak bei

73,7 eV) auf, was einer Abnahme des Stroms bei 2 V im Vergleich zum Pt-Film vor der O_3 Vorbehandlung entspricht. Interessanterweise begünstigt der Anstieg des Potentials auf 4V die Pt Reduktion und führt dementsprechend zu einer deutlichen Erhöhung des Stroms.

Der Strom entspricht der OER Rate wobei zu beachten ist, dass die Pt1/Pt2 Komponente niedriger ist, wenn die OER-Rate höher ist. Solche Ergebnisse schließen jegliche positive Wirkung der Anwesenheit der Pt3 Komponente aus. Die chemische Verschiebung der BE des Sauerstoffanteils in Abbildung 3c kann mit dem Grad der Oberflächenhydratation korreliert werden: eine Verschiebung zu höherer BE zeigt an das Sauerstoff mit einer wachsenden Zahl von Wasserstoffen gebunden ist.

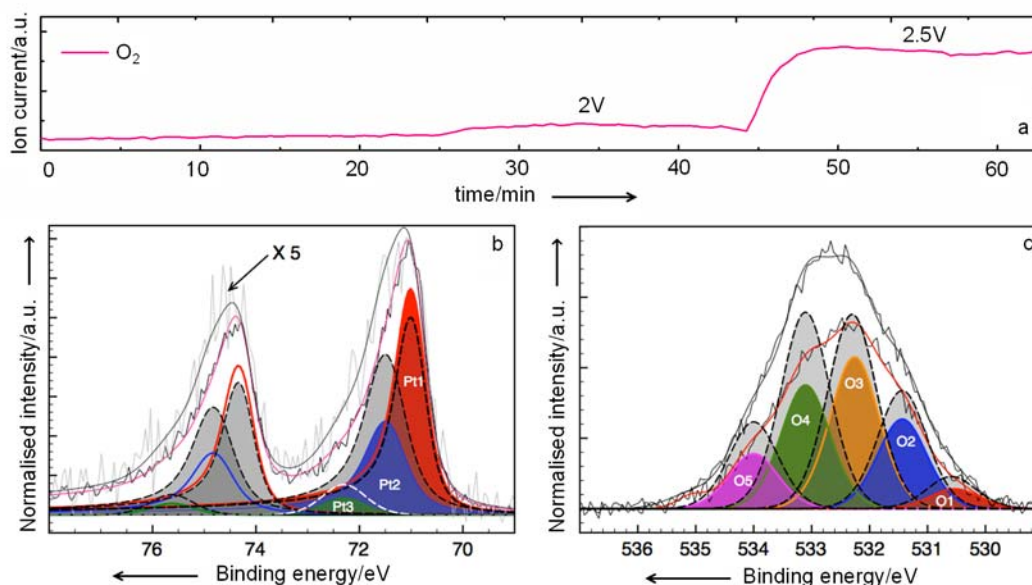


Abbildung 3. Pt/ Nafion® /Pt system: a) QMS O_2 Spuren während der anodischen Polarisation der WE; XPS Spektrum mit $KE=150eV$ entspricht einer Informationstiefe von etwa 0,5 nm: b) entfaltetes Pt4f XP Spektrum: rot (Pt1), blau (Pt2) und grün (Pt3) Komponenten des Spektrums während OER bei 2 V und entsprechende Komponenten bei 2.5 V in gestrichelten Linien und grauer Füllung c) entfaltetes O1s-XP-Spektrum: Komponenten in Farbe bei 2V und Komponenten bei 2.5 gestrichelt und mit grauer Füllung.

Die Komponenten sind in Übereinstimmung mit der Literatur^[8,15,19] Pt-O (O1 bei 530,4 eV), stark gebundenem Hydroxyl (O2 bei 531,4 eV), hydratisierten $O:H_2O$ -Komplexen (O3 bei 532,2 eV) und chemisorbiertem H_2O (O4 bei 533 eV) zugeordnet. Eine zusätzliche Komponente (O5 bei 534 eV), die auf der rauen von Wasser durchdrungenen *in-situ*-Elektrode auftritt, ist einem mehrschichtigen Wasserfilm^[19,20] zugeordnet. Da der Pt-Film C Verunreinigungen enthält können C-O Spezies zu den Komponenten O2 und O3^[21] beitragen.

Mit Erhöhung des anodischen Potentials von 2V auf 2.5 V, nimmt jede O-Komponente zu (Abb. 3c), aber der relative Anstieg der einzelnen O-Komponenten wird, wie in (Tab.S1) gezeigt, unterschiedlich vom Potential beeinflusst. Die O4 und O5 Komponenten für molekulares Wasser steigen am stärksten an, während die Komponente für die Pt-O Oberfläche (O1) am geringsten zunimmt.

Obwohl der genaue Vergleich der Oberflächen $O:H_2O$ (O3) und OH (O2)-Spezies durch die mögliche Kohlenstoffverunreinigung, die zu den Komponenten (Abb. S6) beiträgt, beeinträchtigt ist, ist ersichtlich, dass ihre relative Häufigkeit abnimmt, wenn die OER zunimmt (im Gegensatz dazu nimmt die absolute Menge der C-O

Spezies in Abb. S6 mit zunehmendem Potential zu). Man kann davon ausgehen, dass ihre Oberflächenbesetzung aufgrund des höheren positiven Potentials, das die Bindungsenergie senkt und die OER begünstigt, abgesenkt wird.

Die relative Häufigkeit der Sauerstoffspezies vs Strom während potentiostatischer anodischer Polarisation für die Pt-Schicht vor und nach der O_3 Vorbehandlung wird in 4b gezeigt.

Zu beachten ist, dass die Daten in der Reihenfolge zunehmenden Stroms präsentiert sind, aber nicht die wirkliche Reihenfolge der Experimente widerspiegeln, welche in der Tat in Abb. 4a gezeigt sind. Der mit O_3 behandelte Pt-Film wird hauptsächlich durch Pt-O-Spezies bei 529,6 eV (O0) und 530,4 eV (O1) sowie Pt-OH-Spezies bei 531,4 eV (O2) charakterisiert, während $H_2O:O$ -Komplexe bei 532,2 eV (O3) auf Pt und molekular chemisorbiertes Wasser (O4 bei 533 eV und O5 bei 534 eV) weniger zahlreich sind. Der Anstieg der OER während anodischer Polarisation wird durch eine Abnahme der Pt-O Komponenten (O0, O1 und O2) begleitet, während relativ dazu die Menge der wasserstoffgebundenen O-Spezies O3 ($O:H_2O$) und der molekular chemisorbierten O4 und O5 Spezies zunimmt. Ein höheres Potential ist für oxidiertes Pt^{2+} erforderlich, um die Bindungsenergie der Sauerstoffspezies auf Pt (O0, O1 und O2) zu

verringern und um Pt Reduktion zu induzieren: eine solche Oberfläche begünstigt OER. Der erweiterte und stabile Überzug der chemisorbierten O Schicht kann die Chemisorption von molekularem H₂O auf metallischem Pt verhindern und die Bildung von Pt-O:H₂O-Pt Komplexen (O3) als Zwischenprodukte für OER limitieren.

Die hier vorgestellten Ergebnisse liefern, im Gegensatz zu fragmentierten Literaturerkenntnissen, ein klares Bild der chemischen Dynamik von Pt in der OER Reaktion. Die zentrale Erkenntnis dieser Studie ist die Existenz des Pt Überzugs in einer dualen Struktur während der OER.

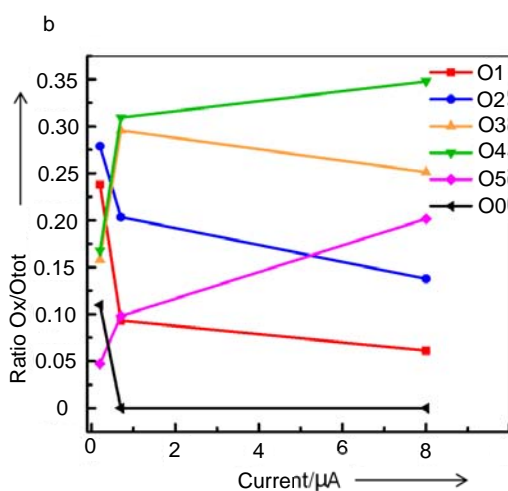
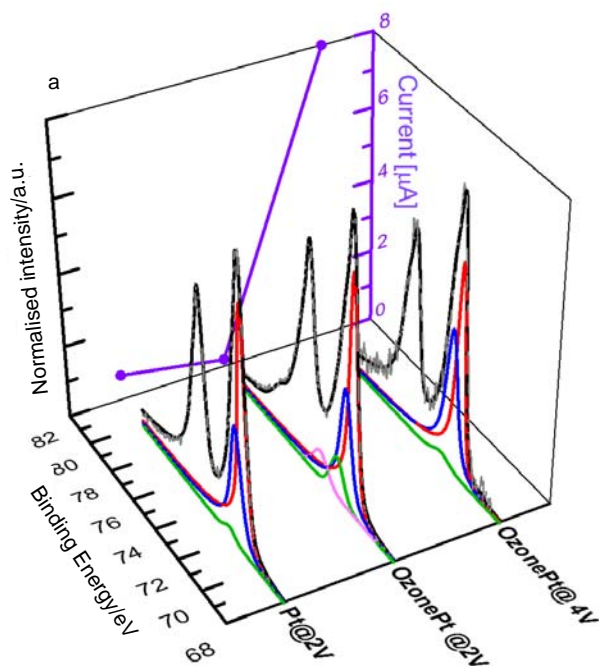


Abbildung 4. Pt/ Nafion®/Pt vs. Ag Draht Referenz Elektrode: **a)** Pt4f Spektren mit KE = 150eV bei konstanter anodischer Polarisation und der entsprechende gemessene Strom für den gesputterten Pt Film WE bei 2V, und bei 2V und 4V nach einer Vorbehandlung in 1 bar O₃: die Reihenfolge zeigt die zeitliche Abfolge der Experimente, **b)** die relative Häufigkeit von Sauerstoffspezies gegen den Strom in Bezug auf die Experimente in **(a)**

Ein metallischer Zustand mit Sauerstoff, oft als "Oberflächenoxid" bezeichnet, adsorbiert und dissoziiert Wasser, wobei Sauerstoff Modifikationen des sauberen Pt eine Voraussetzung für die dissoziative Adsorption von Wasser [23] sind. Zusammen mit diesem Zustand tritt auch eine bivalente hydratisierte Pt Spezies bei der OER-Aktivität auf. Es konnte gezeigt werden dass vierwertige oder höher oxidierte Spezies für die OER nicht notwendig sind. Vierwertiges hydratisiertes Pt-Oxid wird jedoch als Nebenprodukt bei extensiver OER Aktivität in sauren Elektrolyten gebildet.

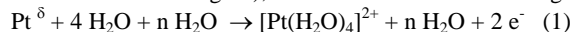
Eine in der OER gebildete doppelte Schichtstruktur des Pt-Oxids konnte durch elektrochemische Daten deutlich identifiziert werden. [24, 25] Es wurde festgestellt, dass eine dünne hochaktive Schicht durch eine dickere gelartige Struktur bedeckt ist, und spekuliert, dass die sehr aktive Schicht aus hoch-wertige Pt-Oxiden besteht.

Dies ist nicht im Einklang mit den vorliegenden spektroskopischen Daten von beispielloser Oberflächenempfindlichkeit bei gleichzeitiger hoher Auflösung von chemischen Zuständen. Die Tatsache, dass die reagierende Oberfläche noch metallisch ist, ist, in Übereinstimmung mit den elektrokinetischen Ergebnissen, wahrscheinlich für die effektive Abgabe der dissoziierten Sauerstoffspezies verantwortlich. Es wurde kürzlich spekuliert dass der metallische Charakter des hochaktiven Pt auch in Mn-Oxid modifizierten Pt-Systemen aufträte. [26] Die Erkenntnis, dass die aktive Schicht der OER metallisch anstatt oxidisch ist, hat Auswirkungen auf die theoretische Analyse von Widerständen. [30]

Es ist nicht notwendig, nicht-konventionelle Elektronentransport durch eine Oxid-Grenzfläche als charakteristisches Merkmal von OER anzunehmen. Der Widerstand kann auch aufgrund von Transportvorgängen in Verbindung mit der Bildung der dicken Oxidschicht entstehen. Dies ist von Bedeutung, da dann Modifikationen der Pt-Oberfläche möglich sind, die kinetisch die Bildung einer dicken Oxidschicht hemmen ohne die Funktion eines OER Elektrode zu beeinflussen. Die kinetische Kontrolle des Oxid-Stripping-Prozess [31] konnte in der Tat beobachtet werden.

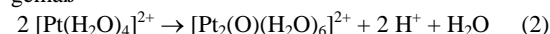
Die vorliegende Arbeit erklärt die rätselhafte [24,27,30,32,33] erste Reaktion der Pt Oxidation bei Raumtemperatur unter elektrochemischer Kontrolle.

Die Bildung eines Oberflächenoxids entkoppelt die Oberfläche des Pt-Metalls teilweise elektronisch von der elektronischen Struktur des Volumens wodurch es zu einer Verringerung der Dichte von Zuständen im Valenzband kommt was in der Verschiebung des Pt4f Spektrum um 0.6 eV (Abbildung 3b) zu sehen ist. Dies ist Voraussetzung für die dissoziative Adsorption sowohl von Wasser (siehe O1s Spektren in Abbildung 3c und Referenz Experimente an Pt-Folie in Abbildung S3), als auch für die Mobilisierung von Pt:



Reaktion (1) wird durch den Energiegewinn durch Solvatisierung energetisch möglich. Wenn dieer durch Arbeiten bei geringem Druck oder in der Gasphase Elektrolyse reduziert wird, kann erwartet werden, dass das oberflächennahe Oxid stabiler bleibt und die Auflösung reduziert wird.

In Gegenwart des Elektrolyten kondensiert der Pt aqua Komplex gemäß



Das Dimer (2) kann entweder zu wasserhaltigem PtO kondensieren oder zu [Pt₂(O)₂(H₂O)₄]⁴⁺ oxidieren, aus dem wasserhaltiges PtO₂ [24] und gemischtvalente Oxide durch weitere Kondensation gebildet werden.

Diese Reaktionen führen zu den chemisch unterschiedlichen OH und H₂O Spezies die in den O1s Spektren von OER Elektroden [34] detektiert wurden (siehe Abbildung 3c) welche zur Schaffung der Gel-Struktur [25, 27] führen (zu sehen in Abbildung S5). Anpassen des

pH Wertes des Elektrolyten und kinetische Störung der Fällung der Oxidhydrate kann die Integrität der Arbeitselektroden verlängern. Zusammenfassend, konnten wir in dieser Arbeit mittels in-situ-Spektroskopie, das Reaktionsinterface während der Gasphasen-Wasser-Elektrolyse beobachten und die elektro-katalytische Funktion mittels on-line Produktanalyse nachweisen.

Diese Studie erlaubt die Trennung des transienten aktiven Elektroden Zustands, von einem stabileren oxidischen Zustand der einen deaktivierten Zustand darstellt. Die Auswirkungen der Spannung auf die OER zeigt, dass die Reaktionskinetik durch die Manipulation des Elektroden Fermi-Niveau gesteigert wird: stärkere Pt-O-Bindungen in stabilen oxydischen Phase induzieren Überspannung. Die vorliegenden Ergebnisse bieten die Möglichkeit, dass strukturelle Änderungen auf blanken Pt möglich sind, welche die Integrität der dynamischen Arbeitsoberfläche, durch die Verhinderung der Bildung von unnötigem Oxid Überzug während OER, erweitert.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Keywords: Pt · NAP-XPS · OER · Wasser Elektrolyse · NAFION

-
- [1] S. Trasatti, *Electrochimica Acta* **1984**, 29, 1503-1512.
- [2] A. Vojvodic, J. K. Nørskov, *Science* **2011**, 334, 1355-1356.
- [3] J. Suntivich *et al.*, *Science* **2011**, 334, 1383-1385.
- [4] A. J. Appleby, *Catal. Rev.* **1970**, 4, 221-244.
- [5] G. Centi, *et al.*, *Catal. Today* **2009**, 147, 287-299.
- [6] A. K. N. Reddy, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris, *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 671.
- [7] M. Peuckert, H.P. Bonzel, *Surf. Sci.* **1984**, 145, 239-259.
- [8] C. Ranjan *et al.*, *ChemSusChem*, submitted.
- [9] Z. Zhu *et al.*, *Nanoletter* **2012**, 12, 1491-1497.
- [10] J. Willsau, O. Wolter, J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 195, 299-306.
- [11] C. R. Churchill, D. B. Hibbert, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1982**, 78, 2937-2945.
- [12] M. Peuckert, *Electrochimica Acta* **1984**, 29, 1315-1320.
- [13] E. Rach, J. Heitbaum, *Electrochimica Acta* **31**, 477-479 (1986).
- [14] D. S. Austin, D. C. Johnson, T. G. Hines, E. T. Berti, *Anal. Chem.* **1983**, 55, 2222-2226.
- [15] D.J. Miller *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 1955021-1955025.
- [16] L. R. Merte *et al.*, *ACS Catal.* **2012**, 2, 2371-2375.
- [17] A. Knop-Gericke *et al.*, *Adv. Catal.* **2009**, 52, 213-272.
- [18] F. Tao, M. Salmeron, *Science* **2011**, 331, 171-.
- [19] S. Yamamoto *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 184025-184039.
- [20] T. Schiros *et al.*, *J. Electr. Spectros. Rel. Phen.* **2010**, 177, 85-98.
- [21] R. Arrigo *et al.*, *JACS* **2010**, 132, 9616-9630.
- [22] Emil project:
http://www.helmholtzberlin.de/pubbin/news_seite?nid=13384&sprache=en
- [23] G.B. Fisher, J.L. Gland, *Surf. Sci.* **1980**, 94, 446-455.
- [24] A.E. Bolzán, A.J. Arvia, *J. Electr. Chem.* **1992**, 341, 93-109.
- [25] A.E. Bolzan, A.J. Arvia, *J. Electr. Chem.* **1994**, 375, 157-162.
- [26] M.S. El-Deab, M.I. Awad, A.M. Mohammad, T. Ohsaka, *Electr. Comm.* **2007**, 9, 2082-2087.
- [27] M. Peuckert, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1984**, 136, 319-326.
- [28] D.L. Bashlakov, L.B.F. Juurlink, M.T.M. Koper, A.I. Yanson, *Catal. Lett.* **2012**, 142, 1-6.
- [29] B.C. Batista, E. Sitta, M. Eiswirth, H. Varela, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 6686-6692.
- [30] A. Damjanovic, V.I. Birss, D.S. Boudreaux, *J. Electr. Soc.* **1991**, 138, 2549-2555.
- [31] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *Acs Catal.*, **2012**, 2, 1765-1772.
- [32] J.O. Bockris, A. Huq, Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, **1956**, 237, 277-296.
- [33] M.I. Rojas, M.J. Esplandiu, L.B. Avalle, E.P.M. Leiva, V.A. Macagno, *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 1785-1794.
- [34] M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Energy & Environmental Science* **2011**, 4, 1662-1666.
-

Entry for the Table of Contents

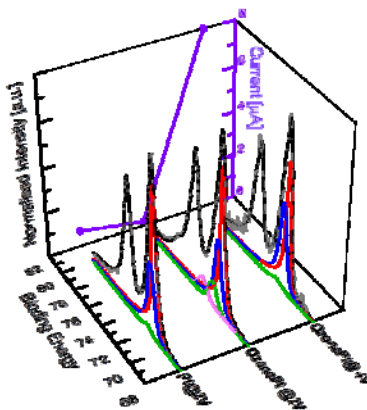
Layout 1:

Eine hydratisierte Pt Metall Phase mit gelöstem Sauerstoff in der sub-Oberfläche ist aktiv für die OER während in-situ NAP-XPS Studien

R. Arrigo^{1,2*}, M. Hävecker^{1,3}, M. E. Schuster¹, C. Ranjan², E. Stotz¹, A. Knop-Gericke¹, R. Schlögl^{1,2}

Page – Page

In-situ Studie der Gasphasen Wasserelektrolyse auf Pt mittels NAP-XPS



PtO₂ wird als chemischer Zustand einer Pt-Elektrode während der anodischen Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) angenommen. Wir haben „near ambient pressure“ Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS-NAP) verwendet, um in-situ die Oberfläche einer Pt-Elektrode während OER zu studieren. Wir haben festgestellt, dass während der Gasphasen Wasserelektrolyse eine hydratisierte Pt Metallphase mit gelöstem Sauerstoff in dem oberflächennahen Bereich aktiv für die OER ist. Diese Phase wird als Vorläufer des analytisch nachgewiesenen PtO₂ gesehen, das in der Tat das Deaktivierungsprodukt der Elektrode ist.