

# Die Rolle von koadsorbiertem CO und OH bei der Elektrooxidation von Ameisensäure auf Pt(111)\*\*

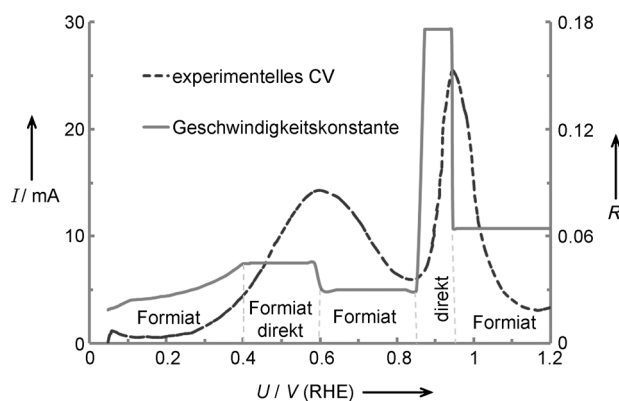
Wang Gao, Jonathan E. Mueller, Qing Jiang und Timo Jacob\*

Die Elektrooxidation von Ameisensäure (HCOOH) auf Metallen der Platingruppe ist eingehend untersucht worden, vor allem wegen ihrer Bedeutung für die Elektrochemie als Prototyp der Elektrooxidation kleiner organischer Moleküle und ihres Einflusses auf das Verständnis der Niedertemperatur-Brennstoffzellen.<sup>[1,2]</sup> Die Elektrooxidation von HCOOH auf Pt läuft gemäß gängiger Lehrmeinung nach einem Zwei-Wege-Mechanismus aus einem indirekten und einem direkten Weg ab.<sup>[1c]</sup> Über Ersteren wird HCOOH erst in adsorbiertes CO und anschließend in CO<sub>2</sub> umgewandelt; über Zweiteren wird HCOOH direkt über ein reaktives Zwischenprodukt, dessen Identität noch umstritten ist, in CO<sub>2</sub> umgewandelt. Die Zwischenprodukte beider Wege konkurrieren um die Adsorptionsplätze und die Möglichkeit, mit Oxidationsmitteln wie OH an der Oberfläche zu reagieren. Diese Konkurrenz koppelt die Reaktionswege kinetisch und hemmt damit auch die Aufklärung ihrer individuellen Mechanismen.<sup>[3,4]</sup>

Mit In-situ-Infrarot-Reflexions-Adsorptions-Spektroskopie (IRAS) wurde adsorbiertes CO, das aus der HCOOH-Dehydrierung resultiert und quasi das Hauptzwischenprodukt des indirekten Weges ist, gefunden. Allerdings wurde auch eine Ansammlung von CO beobachtet, was zur Vergiftung der katalytischen Zentren führt.<sup>[1d,e]</sup> Dagegen ist die Identität des reaktiven Zwischenprodukts entlang des direkten Weges noch immer unklar; Wilhelm et al. schlugen zunächst entweder COH oder CHO vor.<sup>[1f]</sup> Andere Gruppen haben lange vermutet, dass es COOH sei.<sup>[1c,h,2c]</sup> Auf Basis von IR-spektroskopischen Experimenten vermuten Osawa et al. und Feliu et al., dass Formiat (HCOO) das reaktive Zwischenprodukt ist und dass die Oxidation von HCOO nach CO<sub>2</sub> der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Oxidation der Ameisensäure ist.<sup>[3–8]</sup> Dagegen argumentierten Behm et al., dass schwach adsorbiertes HCOOH vielleicht das Hauptzwischenprodukt sein könnte und adsorbiertes

HCOO eher „Zuschauer“ der Reaktion ist.<sup>[9–11]</sup> Die elektrochemischen und spektralen Daten, die unter statischen und dynamischen Bedingungen gewonnen wurden und die Basis der beiden vorgeschlagenen reaktiven Zwischenprodukte bilden, sind im Grunde genommen identisch; allerdings führt die unterschiedliche Interpretation des nichtlinearen Verhältnisses zwischen gemessenem Strom und Formiatbedeckung zu den verschiedenen Schlussfolgerungen.<sup>[4]</sup>

Cyclovoltammogramme (CVs) der HCOOH-Oxidation (Abbildung 1) zeigen, dass der Strom *I* mit steigendem Potential *U* bei 0.6 V ein erstes Maximum erreicht. Danach



**Abbildung 1.** Vergleich der berechneten potentialabhängigen Reaktionsgeschwindigkeiten *R* mit dem experimentellen CV.<sup>[5]</sup> Die Geschwindigkeit der Potentialänderung ist 50 mVs<sup>−1</sup>.

bleibt der Strom stabil oder nimmt zwischen 0.6 und 0.8 V ab, was auch als Bereich der negativen differentiellen Kapazität (negative differential resistance, NDR) bezeichnet wird. Diesem NDR-Bereich folgt ein steiler Anstieg des Stroms bei ca. 0.95 V.<sup>[3,5,10,12–14]</sup> Während dieses Prozesses zeigt die IR-Spektroskopie an polykristallinem Pt, dass die Oberfläche bei < 0.8 V eine relativ konstante CO-Bedeckung aufweist. Über 0.8 V nimmt die Bedeckung von adsorbiertem CO wegen der Oxidation dann rapide ab, während der HCOO-Anteil mit zunehmendem Potential schnell ansteigt, bis die Oberfläche bei > 0.9 V praktisch vollständig mit HCOO gesättigt ist. Sobald die CO-Bedeckung fast aufgebraucht ist (ca. 0.95 V), nimmt die Bedeckung von HCOO mit zunehmendem Potential bis 1.2 V schnell ab.

Auf diese Weise lassen die IR-spektroskopischen Messungen darauf schließen, dass die CV-Kurve als CO-Adsorption, Desorption und Oxidation von OH verstanden werden kann. Gleichwohl müssen die Bedeutungen von adsorbiertem CO und OH noch im Detail untersucht werden,

[\*] Dr. W. Gao, Dr. J. E. Mueller, Prof. Dr. T. Jacob  
Institut für Elektrochemie  
Universität Ulm  
89069 Ulm (Deutschland)  
E-Mail: timo.jacob@uni-ulm.de

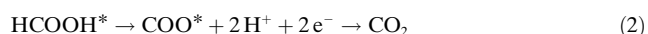
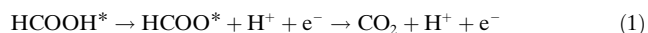
Prof. Dr. Q. Jiang  
School of Materials Science and Engineering  
Jilin University  
130022 Changchun (China)

[\*\*] Wir bedanken uns für die Förderung durch die DFG im Zuge des Emmy-Noether-Programms und der Forschergruppe FOR-1376 sowie beim bw-grid für Rechenressourcen.

Hintergrundinformationen (experimenteller Teil) zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201203078> zu finden.

was erst das genaue Verständnis des Mechanismus dieser fundamentalen Reaktion ermöglichen wird.

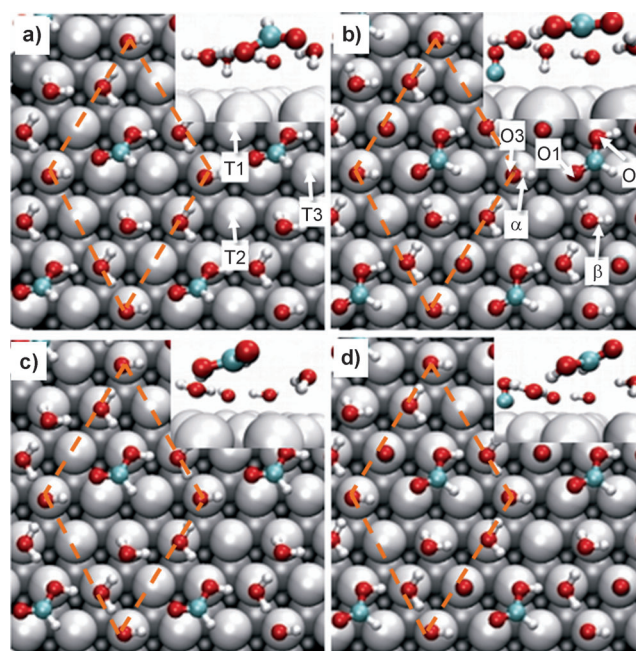
Ab-initio-Simulationen haben sich in der Vergangenheit bereits für Untersuchungen zur HCOOH-Oxidation als nützlich erwiesen. Zwei dichtefunktionaltheoretische (DFT-)Studien lassen darauf schließen, dass die HCOOH-Oxidation unter elektrochemischen Bedingungen entweder über das Zwischenprodukt COOH abläuft oder über schwach adsorbiertes HCOOH eingeleitet wird, dessen C-H-Bindung sich in einer „down“-Konfiguration befindet.<sup>[15]</sup> Mehreren unabhängigen Rechnungen zufolge stimmen jedoch die in dieser Studie verwendeten HCOOH-Adsorptionsmodelle nicht mit der energetisch günstigsten Struktur überein.<sup>[16,17]</sup> Unsere eigenen Rechnungen unter Gasphasenbedingungen (ohne Solvatisierung) zeigen, dass das Formiat in der Bidentat-Konfiguration (HCOO<sub>B</sub>\*) das reaktive Zwischenprodukt der HCOOH-Oxidation ist, übereinstimmend mit experimentellen Untersuchungen im Ultrahochvakuum (UHV).<sup>[17a,18]</sup> Dieselben Mechanismen wurden danach in Lösung und unter dem Einfluss eines Elektrodenpotentials berechnet, um elektrochemische Bedingungen zu simulieren. Hier zeigte sich, dass der direkte Weg aus zwei Mechanismen besteht: einem Formiatweg mit HCOO<sub>B</sub> als Zwischenprodukt [Gl. (1)] sowie einem direkten Weg über ein äußerst kurzlebiges CO<sub>2</sub>-Zwischenprodukt [Gl. (2)].<sup>[17b]</sup>



Auf der Grundlage dieser Studien versuchen wir hier, die Bedeutung von koadsorbiertem CO und OH für den gesamten Reaktionsmechanismus zu verstehen und so die Identität der umstrittenen Zwischenprodukte aufzulösen.

Unsere bisherigen Untersuchungen,<sup>[17b]</sup> bei denen verschiedene Solvatisierungsmodelle verglichen wurden, zeigten, dass Modell B (Abbildung 2; die Bezeichnung entspricht derjenigen in Lit. [17b]), wo HCOOH völlig in eine Wasserdoppelschicht eingebunden ist, das zuverlässigste Modell ist. Zur Untersuchung der Rolle von adsorbiertem CO und OH bei der HCOOH-Oxidation wurden partielle Bedeckungen von CO (Modell C), OH (Modell D) oder der Kombination von beiden (Modell F) zusammen mit solvatisiertem HCOOH koadsorbiert. Während experimentell wegen des beobachteten Auftretens von CO der indirekte Weg bereits etabliert scheint, haben wir in unseren Rechnungen darüber hinaus noch den direkten und den Formiatweg berücksichtigt, da angenommen wird, dass beide die Kinetik des Oxidationsprozesses dominieren. Für beide Wege lassen sich in Abhängigkeit von der CO- und OH-Bedeckung verschiedene Reaktionszwischenprodukte vorschlagen. Durch Betrachtung der Energetik der jeweiligen Wege bei einem angelegten Elektrodenpotential erhalten wir Resultate, die die gewichtige Rolle von CO und OH bei der HCOOH-Oxidation verdeutlichen und den Mechanismus dieses fundamentalen elektrokatalytischen Prozesses erklären.

Experimentelle Untersuchungen von CO\* auf Pt(111) in Gegenwart von HCOOH\* zeigen zwei Adsorptionsgeometrien: Brücken-gebundenes CO\* (CO<sub>B</sub>) und top-gebundenes



**Abbildung 2.** a) Modell B, wobei HCOOH mit vier Wassermolekülen pro Elementarzelle auf Pt(111) adsorbiert ist. b)–d) Modelle C<sub>1</sub>, D<sub>1</sub> und F<sub>1</sub> mit 1/9 ML koadsorbiertem CO, 1/9 ML OH und jeweils 1/9 ML CO + OH. Die Detaildarstellungen zeigen entsprechende Seitenansichten. In (a) indizieren T1, T2, T3 unterschiedliche top-Plätze; O1, O2, O3 in (b) sind die verschiedenen Sauerstoffatome, während α und β unterschiedliche Wasserpositionen beschreiben. Weitere Modelle mit höheren Bedeckungen von CO und OH finden sich in den Hintergrundinformationen.

– oder linear-gebundenes – CO\* (CO<sub>L</sub>). Die Oberflächenbedeckung von CO<sub>B</sub> ist gering und beinahe unabhängig vom angelegten Potential, während die Bedeckung von CO<sub>L</sub> stark mit der angelegten Spannung variiert. Folglich vernachlässigen wir hier CO<sub>B</sub> und konzentrieren uns auf die potentialabhängigen Effekte von koadsorbiertem CO<sub>L</sub>.

Tabelle 1 fasst die für den HCOOH-Oxidationsweg untersuchten Energien unter Verwendung der Modelle B–F zusammen (ausführliche Mechanismen siehe Hintergrundinformationen [SI]). In Abbildung 1b (Modell C<sub>1</sub>) wird die

**Tabelle 1:** Die dominierenden Barrieren entlang der Minimum-Energie-Wege für die Oxidation von HCOOH bei verschiedenen Potentialen. Energiebarrieren sind in eV angegeben.

Modell	Formiatweg		direkter Weg	
	U = 0 V	U > 0.3 V	U = 0 V	U > 0.3 V
B	1.02	0.73	1.31	0.79
C <sub>1</sub>	1.19	0.93	1.69	0.91
C <sub>2</sub>	1.10	0.97	1.77	0.99
D <sub>1</sub>	–	0.81	–	–
D <sub>2</sub>	–	–	–	0.79
D <sub>3</sub>	–	0.71	–	0.77
F <sub>1</sub>	–	–	–	0.50
F <sub>2</sub>	–	–	–	0.59
F <sub>3</sub>	–	–	–	0.45
F <sub>4</sub>	–	–	–	0.59

bevorzugte Struktur für die Beimischung von 1/9 einer Monolage (ML) CO\* gezeigt. In diesem Fall dominiert klar der Formiatweg bei niedrigem Potential, mit einer Energiebarriere von  $E_a = 1.19$  eV bei  $U = 0$  V, was einen gekoppelten Proton-Elektron-Übergang (coupled proton-electron transfer, CPET) als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt umfasst. Sobald sich das Potential erhöht, werden der Abbau von Formiat in der Monodentat-Konfiguration ( $\text{HCOO}_M^*$ ) zu  $\text{CO}_2$  ( $E_a = 0.93$  eV) im Formiatweg und der Abbau von  $\text{HCOOH}^*$  zu  $\text{CO}_2^*$  ( $E_a = 0.91$  eV) im direkten Weg zunehmend wichtiger. Diese Reaktion entspricht dem Modell B und zeigt an, dass die Gegenwart von bis zu 1/9 ML CO\* den HCOOH-Oxidationsmechanismus nicht wesentlich modifiziert. Dennoch macht die Zunahme der Aktivierungsbarriere bei Gegenwart von 1/9 ML CO\* deutlich, dass CO\* die HCOOH-Oxidation unterdrückt, in Übereinstimmung mit Experimenten.<sup>[3]</sup>

Die Beimischung von zusätzlichem CO\* – bis zu 2/9 ML wie in Modell C<sub>2</sub> (siehe Abbildung S1c [SI]) – verändert weder die Struktur des  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{O}$ -Komplexes (Tabelle S2 [SI]) noch den HCOOH-Oxidationsmechanismus wesentlich. Somit sind die Barrieren der einzelnen Reaktionsprozesse mit Modell C<sub>2</sub> nur geringfügig höher als die entsprechenden Werte auf Basis von Modell C<sub>1</sub> (Tabelle 1). Demnach unterdrückt eine geringe Bedeckung von CO\* (1/9–2/9 ML) die HCOOH-Oxidation, indem sie die Reaktionsbarrieren erhöht, ohne die grundsätzlichen mechanistischen Schritte zu modifizieren.<sup>[3]</sup> Wir erwarten jedoch, dass bei einer weiteren Erhöhung der CO\*-Bedeckung die aktiven Plätze für die HCOOH-Oxidation letztlich blockiert werden, was zu einschneidenden Veränderungen führen sollte.

Modelle D<sub>1</sub>–D<sub>3</sub> erhält man, indem man H von einem oder beiden der acidesten Wassermoleküle in Modell B entfernt. Modelle D<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> (Abbildung 1c und Abbildung S1e [SI]) enthalten je ein OH pro Elementarzelle und haben ähnliche Energien. Jedoch bevorzugt Modell D<sub>1</sub> den Formiatweg ( $E_a = 0.81$  eV) und Modell D<sub>2</sub> den direkten Weg ( $E_a = 0.79$  eV). Demzufolge erwarten wir bei einer schwachen Bedeckung von OH\*, dass die HCOOH-Oxidation entlang einem Zwei-Wege-Mechanismus abläuft, wobei beide Wege – abhängig von der lokalen Position des OH\* – involviert sind. Außerdem ist der Schritt mit der höchsten Barriere nicht mehr mit einem CPET-Prozess verknüpft, sondern mit der Spaltung einer Oberflächenbindung von  $\text{HCOO}_B^*$  unter Bildung von  $\text{HCOO}_M^*$  oder mit der Dissoziation von  $\text{HCOOH}^*$  zu  $\text{CO}_2^*$ . Im Unterschied zum Mechanismus des Modells B (kein koadsorbiertes CO\* und OH\*) sind die Reaktionsschritte mit den höchsten Barrieren jetzt rein chemischer Natur (d.h. unabhängig vom angelegten Potential). Dieser Unterschied rührt primär daher, dass OH\* den potentialabhängigen CPET-Schritt bei der HCOOH-Oxidation unterbindet. Demzufolge partizipiert OH\* nicht nur als Ersatz von Wasser in der Wasserschicht, sondern agiert auch als reduzierender Katalysator für die HCOOH-Oxidation.

Wenn wir beide Wassermoleküle oxidieren, um OH\* zu bilden (Modell D<sub>3</sub>,  $\theta_{\text{OH}} = 2/9$  ML), finden wir Reaktionsschritte, deren Barrieren potentialunabhängig sind und auch ähnliche Werte haben ( $E_a = 0.71$  und  $0.77$  eV für den Formiat- bzw. den direkten Weg). Der kleine Unterschied beider Werte

lässt darauf schließen, dass auch hier die HCOOH-Oxidation über einen Zwei-Wege-Mechanismus abläuft.

Adsorbiertes OH\* ist nur für Elektrodenpotentiale  $> 0.5$  V stabil.<sup>[19]</sup> In diesem Potentialbereich sind die höchsten Barrieren im Minimum-Energie-Weg ohne OH\* ( $E_a = 0.73$  und  $0.79$  eV für Modell B) ähnlich den Werten mit OH\* (Modell D). Dies zeigt, dass OH\* nur eine kleine Wirkung auf die Reaktivität der HCOOH-Oxidation hat. Trotzdem bricht seine Gegenwart die Potentialabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Oxidation von HCOOH unter gleichzeitigem Einfluss von koadsorbiertem CO\* und OH\* wurde mit den Modellen F<sub>1</sub>–F<sub>4</sub> modelliert, die den Modellen D<sub>1</sub>–D<sub>3</sub> mit zusätzlichem CO\* entsprechen (siehe Abbildung 1d und Abbildung S1h–j [SI]). Für  $U > 0.5$  V und geringe Oberflächenbedeckungen von CO\* und OH\* (1/9 ML von jedem in Modell F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub>) dominiert der direkte Weg. Desorption von  $\text{CO}_2$  ( $E_a = 0.50$  eV) ist derjenige Schritt mit der höchsten Barriere im Fall von Modell F<sub>1</sub>, während bei Modell F<sub>2</sub> die zweifache Dehydrierung von  $\text{HCOOH}^*$  zu  $\text{CO}_2^*$  ( $E_a = 0.59$  eV) die höchste Barriere hat. Da keiner dieser Prozesse einen CPET-Schritt umfasst, sind die Barrieren auch potentialunabhängig. Die Werte sind  $0.29$  eV niedriger als beim System ohne CO\* und OH\* ( $E_a = 0.79$  eV in Modell B). Daher begünstigen OH\* und CO\* zusammen den direkten Weg, während der Formiatweg unterdrückt wird, da die Barriere um  $0.23$  eV erhöht wird ( $0.96$  und  $0.74$  eV für Modelle F<sub>1</sub> bzw. F<sub>2</sub> verglichen zu  $0.73$  eV für Modell B).

Als nächstes berücksichtigen wir die Präsenz von zusätzlichem OH\*, indem bei Modell F<sub>1</sub> zusätzliches Wasser deprotoniert wird, um schließlich Modell F<sub>3</sub> zu erhalten (2/9 ML OH\* und 1/9 ML CO\*). Dieses ergänzende OH\* verändert nicht den allgemeinen Mechanismus der HCOOH-Oxidation, verringert aber die Barriere des direkten Weges auf  $0.45$  eV, was die Reaktion weiter fördert.

Schließlich modellieren wir die Auswirkung von zusätzlichem CO\* (Modell F<sub>4</sub>, 2/9 ML CO\* und 1/9 ML OH\*), indem wir zu Modell F<sub>1</sub> weiteres CO\* hinzufügen. Während das zusätzliche CO\* die Barriere für den direkten Weg um  $0.09$  eV erhöht, wird dieser Weg weiterhin dem Formiatweg vorgezogen (um  $0.48$  eV). So wirkt sich die Erhöhung der Bedeckung von CO\* über 1/9 ML in Gegenwart von koadsorbiertem OH\* nachteilig auf die HCOOH-Oxidation aus.

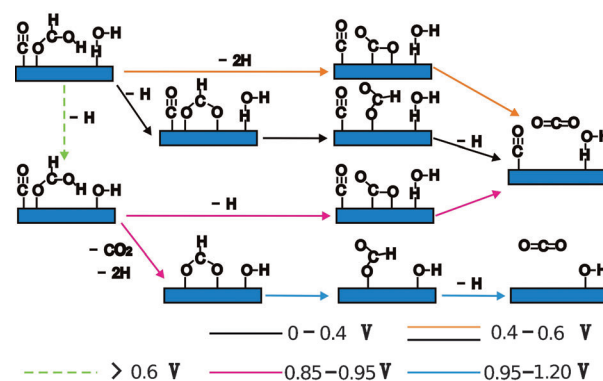
Weder die alleinige Präsenz von CO\* noch die von OH\* kann die Aktivität von Pt(111) bei der HCOOH-Oxidation vorantreiben – erstaunlicherweise kann dies aber die Kombination von CO\* und OH\*. Wir führen diese Synergie auf eine Kombination von Veränderungen im H-Brückennetzwerk sowie der Induktion einer Oberflächenladungsdichte zurück. Basierend auf Änderungen in den Abständen der H-Brücken mit HCOOH (Tabelle 2 [SI]) lässt sich abschätzen, dass die H-Brücken in den Modellen C<sub>1</sub> und D<sub>2</sub> um  $0.16$  und  $0.27$  eV stärker sind als im Modell B. Dagegen ist die H-Brücke in Modell F<sub>1</sub> um  $0.13$  eV schwächer. Weil diese H-Brücken aufgebrochen werden müssen, um ein Produkt zu bilden, nehmen wir an, dass eine direkte Korrelation zwischen der entsprechenden Stärke der H-Brücken und der Geschwindigkeit der HCOOH-Oxidation besteht.



Des Weiteren finden wir, dass OH\* eine positive Ladung induziert, die sich über die ganze Pt-Oberfläche verteilt. (Modelle C<sub>2</sub> und F<sub>1</sub> in Abbildung S5c,d [SI]), während die von CO\* induzierte positive Ladung direkt unterhalb des Adsorbats lokalisiert ist (Modell C<sub>1</sub> in Abbildung S5b [SI]). Analog zu den Arbeiten von Hartnig et al., in denen eine positive Pt-Oberfläche durch Senkung der kritischen C-H-Aktivierungsbarriere die HCOOH-Oxidation aktivierte,<sup>[16b]</sup> vermuten wir, dass die in unserem System von OH\* induzierte lokale Oberflächenspannung das Gleiche tut. Diese Änderungen im H-Brückennetzwerk sowie der Oberflächenladung beeinflussen sich gegenseitig derart, dass CO\* (Modell C<sub>1</sub>) und OH\* (Modell D<sub>2</sub>) allein so gut wie keine Auswirkung auf die HCOOH-Oxidation haben. Die gleichzeitige Gegenwart von CO\* und OH\* (Modell F<sub>1</sub>) hingegen beeinflusst diese jedoch wesentlich (ergänzende mechanistische Details siehe SI).

Wenn wir unsere Ergebnisse mit experimentellen Untersuchungen vergleichen wollen, benötigen wir eine geeignete Wahl des Oberflächenmodells, um vergleichbare Oberflächenbedeckungen zu haben. Deshalb müssen wir die relevanten Oberflächenbedeckungen von CO ( $\theta_{\text{CO}}$ ) und OH ( $\theta_{\text{OH}}$ ) auf Pt(111) für die interessanten Elektrodenpotentiale bestimmen. Basierend auf IR-spektroskopischen Untersuchungen analysierten Osawa et al., dass unterhalb von  $U = 0.85$  V die Bedeckung  $\theta_{\text{COL}}$  im Bereich von 0.1 bis 0.3 ML liegt und bei  $U = 0.95$  V<sup>[6]</sup> fast auf null abfällt. Daher können wir für  $U < 0.85$  V unsere Struktur mit  $\theta_{\text{COL}} = 2/9$  ML<sup>[5]</sup> sowie  $\theta_{\text{COL}} = 0$  ML für  $U > 0.95$  V<sup>[3]</sup> und  $\theta_{\text{COL}} = 1/9$  ML für den Potentialbereich dazwischen annehmen. Hinsichtlich OH\* zeigen Experimente, dass die Adsorption bei etwa  $U = 0.5$  V beginnt. Allerdings nimmt die Bedeckung erst ab  $U = 0.6$  V langsam zu.<sup>[19]</sup> Bei  $U = 0.85$  V gehen wir davon aus, dass die OH-Bedeckung auf  $\theta_{\text{OH}} = 2/9$  ML zugenommen hat. Daher nehmen wir Modell C<sub>2</sub> ( $\theta_{\text{CO}} = 2/9$  ML,  $\theta_{\text{OH}} = 0$  ML) im Potentialbereich  $0 < U < 0.6$  V an. Im NDR-Bereich ( $0.6 \text{ V} < U < 0.85$  V) ist sicherlich ein komplexeres Modell nötig, um die Wasserabgrenzung nachzuweisen, weshalb wir für diesen Bereich hier nur die Kopplung zwischen COOH und HCOOH berücksichtigen wollen. Für höhere Potentiale  $0.85 < U < 0.95$  V scheint dann Modell F<sub>3</sub> ( $\theta_{\text{CO}} = 1/9$  ML,  $\theta_{\text{OH}} = 2/9$  ML) geeignet zu sein. Abschließend verwenden wir Modell D<sub>3</sub> ( $\theta_{\text{CO}} = 0$  ML,  $\theta_{\text{OH}} = 2/9$  ML) für  $0.95 \text{ V} < U < 1.2$  V, wobei wir die Möglichkeit der Oberflächenoxidation außen vor lassen. Demzufolge erhalten wir ein potentialabhängiges Bild des bevorzugten Reaktionsmechanismus (Schema 1) und damit die in Abbildung 1 gezeigte potentialabhängige Darstellung der verallgemeinerten Geschwindigkeitskonstanten ( $R$ ) für den HCOOH-Oxidationsprozess als Funktion von  $U$ .

Beginnend bei  $U = 0$  V erhöht sich  $R$  mit steigendem Potential bis 0.4 V. An diesem Punkt erreicht die Geschwindigkeit ein Plateau, das mindestens bis zum Anfang des NDR-Bereichs ( $U = 0.6$  V) reicht. Nach dem NDR-Bereich ( $U > 0.85$  V) erlangt sie ihren Maximalwert, bevor ab  $U = 0.95$  V der Endbereich erreicht ist, in dem die Geschwindigkeit bis mindestens  $U = 1.2$  V niedrig ist. Diese Tendenzen sind im Einklang mit der experimentellen CV-Kurve, die für den Bereich  $0 \text{ V} < U < 1.2$  V ebenfalls in Abbildung 1 gezeigt ist.



**Schema 1.** Bevorzugter Reaktionspfad für verschiedene Bereiche des Elektrodenpotentials.

Am Anfang (ab  $U = 0$  V) ist die Oxidation vom Formiatmechanismus dominiert, wobei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein potentialabhängiger CPET-Prozess ist. Da HCOOB unmittelbar dem geschwindigkeitsbestimmenden CPET-Schritt vorausgeht, erwarten wir, dass HCOOB bei niedrigen Potentialen detektierbar sein sollte. In der Tat wurde experimentell Formiat bei etwa  $U = 0.2$  V im Spektrum gefunden.<sup>[4,10]</sup> Sowie das Potential  $U = 0.4$  V erreicht, wird der direkte Weg mit dem Formiatweg konkurrenzfähig. Wir erwarten, dass dies zu einem Zwei-Wege-Mechanismus führt, der sich mindestens bis an den Anfang des NDR-Bereichs ( $U = 0.6$  V) fortsetzt. Allerdings kann die starke Bedeckung von CO sowie des brückegebundenen Formiats, das zwar experimentell nachgewiesen wurde, in unserem Modell aber nicht berücksichtigt wurde, möglicherweise zu einer Desaktivierung des direkten Weges zugunsten des Formiatwegs führen.

Beginnend mit dem NDR-Bereich spielt OH eine zunehmend wichtigere Rolle. Dort reagiert es leicht mit CO zu COOH, das als Teil eines deformierten COOH/HCOOH/H<sub>2</sub>O-Komplexes eine H-Brücke zum Carbonyl-O-Atom von HCOOH bildet. Der hohe Bedeckungsgrad von CO bindet das adsorbierte OH und verhindert so die HCOOH-Oxidation. Wichtiger ist allerdings, dass der deformierte Verbund die Barriere des direkten Weges  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2^*$  von 0.99 eV (wie in Modell C<sub>2</sub> bei  $U = 0.4 \approx 0.6$  V) auf 1.50 eV erhöht, während er praktisch keine Auswirkung auf die Barriere des Formiatweges hat. Somit lässt sich, da der direkte Weg unterdrückt ist, anhand der Gegenwart von deformiertem COOH oberhalb von 0.60 V teilweise der abnehmende Strom im NDR-Bereich erklären. Eine wichtige Rolle können aber auch die Adsorption und das Mitwirken anderer (unbekannter, für die Reaktion aber giftiger) Verunreinigungen spielen.<sup>[5,7]</sup>

Geht man über den NDR-Bereich hinaus, wird im Potentialbereich  $0.85 \text{ V} < U < 0.95$  V HCOOH fast ausschließlich über den direkten Weg ( $E_a = 0.45$  eV) oxidiert. Wir finden, dass der Koeffizient von CO\* und OH\* hier effektiv die HCOOH-Oxidation fördert und die traditionelle Auffassung, CO\* würde immer als Gift bei der HCOOH-Oxidation agieren, infrage stellt. Allerdings limitiert die oxidative Ent-

fernung des promotierenden  $\text{CO}^*$  bei höheren Potentialen diesen effizienten Mechanismus auf einen relativ engen Potentialbereich. Während dieses Prozesses ist die Bildung von  $\text{HCOO}_\text{B}^*$  (d.h. der erste Schritt im Formiatweg) fast barriereelos ( $E_a \approx 0 \text{ eV}$ ). Da die nachfolgende Spaltung von  $\text{HCOO}_\text{M}^*$  zu  $\text{CO}_2$  eine hohe Barriere hat ( $E_a = 0.80 \text{ eV}$ ), erwarten wir, dass sich  $\text{HCOO}^*$  schnell an der Oberfläche ansammelt. Tatsächlich zeigen Experimente diese Ansammlung, angefangen bei  $U \approx 0.85 \text{ V}$  mit einem Maximum bei  $U \approx 0.95 \text{ V}$ . Wir erwarten, dass das überschüssige  $\text{HCOO}^*$  die  $\text{HCOOH}$ -Oxidation unterdrückt, indem es Oberflächenplätze blockiert, die ansonsten für die Adsorption und Oxidation von zusätzlichem  $\text{HCOOH}$  entlang des direkten Weges verfügbar wären.

$\text{HCOO}$  zerfällt jedoch bei  $> 0.95 \text{ V}$  unter dem Einfluss von  $\text{OH}^*$  mit einer Barriere von  $E_a = 0.71 \text{ eV}$  zu  $\text{CO}_2$ , wobei sich die Formiatbedeckung, wie im Experiment beobachtet, schnell verringert.<sup>[3,5]</sup> Der experimentell gefundene Stromabfall bei  $U > 0.95 \text{ V}$  wird normalerweise der Oxidation der Pt-Oberfläche zugeschrieben.<sup>[3]</sup> Nehmen wir an, dass das Oberflächenoxid (hier nicht modelliert) ein schlechter Katalysator ist, können wir eine Abnahme der Reaktivität als Nachweis für das Wachstum des Oberflächenoxids nutzen. Da die Oberfläche aber nicht unmittelbar oxidiert, sondern über einen langsamen Prozess, erwarten wir, dass der Formiatweg auch bei der beginnenden Bildung des Oberflächenoxids aktiv bleibt. Während thermodynamisch die Bildung des Oxids bei  $U > 1.2 \text{ V}$  erfolgen sollte,<sup>[19]</sup> ist dieser Prozess durch die Sauerstoff-Absorptionsbarriere, die mit der Koordination der Oberflächenatome variiert, kinetisch limitiert. Daher erwartet man in der Regel eine schnellere Oxidbildung an Defekten oder Stufenkanten als an Terrassenplätzen.

Die Geschwindigkeit der Potentialzyklisierung trägt wesentlich zum Verlauf der CV-Kurve bei. Besonders wenn die Geschwindigkeit verringert wird, rückt das Oxidationsmaximum bei  $0.95 \text{ V}$  (in Abbildung 1) nach links, um schließlich mit dem Maximum bei  $0.6 \text{ V}$  zu einem einzigen Signal zu fusionieren.<sup>[3,20]</sup> Ebenso wurde experimentell gefunden, dass die Pt-Oberfläche bei sehr geringer Zykliergeschwindigkeit ( $3 \text{ mVs}^{-1}$ ) massiv mit  $\text{CO}$  vergiftet ist. Demnach ist die CV-Messung bei  $50 \text{ mVs}^{-1}$  das optimale experimentelle Analogon für Vergleiche mit unseren Rechnungen, da unter diesen Bedingungen  $\text{CO}$ -Vergiftung vermieden wird und (quasi-stationäre)  $\text{HCOOH}$ -Oxidation möglich ist.

Abscheidung einer Monoschicht  $\text{CO}^*$  auf der Pt-Elektrode vor der Oxidation von  $\text{HCOOH}$  führt zur völligen Unterdrückung der ersten Stromspitze im CV und einer positiven Verschiebung der zweiten Stromspitze ( $\Delta U \approx 0.1 \text{ V}$ ), was mit einer Verschiebung des Wachstums der  $\text{HCOO}$ -Bedeckung einhergeht.<sup>[3]</sup> Die völlige Unterdrückung der ersten Stromspitze lässt sich einfach über eine Blockade der aktiven Oberflächenplätze durch adsorbiertes  $\text{CO}^*$  in hoher Bedeckung erklären. Zudem benötigt die oxidative Entfernung von  $\text{CO}^*$  adsorbiertes  $\text{OH}^*$ , das aber auch für die  $\text{HCOOH}$ -Oxidation benötigt wird. Deshalb verringert die Konkurrenz mit überschüssigem  $\text{CO}^*$  um Oberflächenplätze und  $\text{OH}^*$ -Moleküle die Geschwindigkeit der  $\text{HCOOH}$ -Oxidation, da sich die Ansammlung von  $\text{OH}^*$  wie auch der Zerfall von  $\text{CO}^*$  verzögern, um die optimale Bedeckung für die von uns ge-

fundene synergetisch geförderte  $\text{HCOOH}$ -Oxidation zu erreichen. Das Resultat ist schließlich eine positive Verschiebung der zweiten Stromspitze. Der verzögerte Anstieg der  $\text{HCOO}$ -Bedeckung, der experimentell beobachtet werden kann, stimmt ebenfalls mit dieser Interpretation überein.

Ein typisches Chronoamperogramm zeigt, dass bei Anstieg des Elektrodenpotentials von  $0.05$  auf  $0.9 \text{ V}$   $\text{CO}^*$  binnen Sekunden komplett oxidiert wird.<sup>[4]</sup> In dieser Zeit baut der Strom  $I$  rasch ab, worauf ein Maximum folgt, währenddessen die  $\text{HCOO}^*$ -Bedeckung drastisch zunimmt. Das Verhalten von  $I$  entspricht einer raschen Oxidation und Abnahme von  $\text{CO}^*$ . Demnach ist Modell  $F_3$  ( $1/9 \text{ ML CO}^*$  und  $2/9 \text{ ML OH}^*$ ) anfänglich relevant, gefolgt von Modell  $D_3$  ( $0 \text{ ML CO}^*$  und  $2/9 \text{ ML OH}^*$ ), sobald  $\text{CO}^*$  wegoxidiert ist. Die niedrige Energiebarriere ( $E_a \approx 0 \text{ eV}$ ) zur Bildung von  $\text{HCOO}^*$ , gekoppelt mit der hohen Energiebarriere ( $E_a \approx 0.80 \text{ eV}$ ), um es zum Produkt weiter umzusetzen, führt zum anfänglichen Anstieg der  $\text{HCOO}^*$ -Bedeckung. Wir erwarten, dass die Bildung von Oberflächenoxiden (experimentell nahe  $0.9 \text{ V}$  als  $\text{Pt}_4\text{OH}$  identifiziert, aber nicht in unser aktuelles Modell einbezogen) hier die Geschwindigkeit der  $\text{HCOOH}$ -Oxidation verringert.<sup>[19]</sup>

Senken des Potentials auf  $0.6 \text{ V}$  (im Anschluss an die wenigen Sekunden bei  $0.9 \text{ V}$ ) führt zu einem sofortigen Anstieg von  $I$ , gefolgt von einem graduellen Abfall, währenddessen die  $\text{HCOO}^*$ -Bedeckung auf einen Bruchteil ihres Anfangswertes sinkt und schnell in einen stationären Zustand konvergiert. Wir gehen davon aus, dass bei reduzierenden Potentialen Pt-Oxid schnell abgebaut wird und die Elektrodenoberfläche wieder in den Anfangszustand versetzt. Dies befreit zusätzliche Oberflächenplätze für die  $\text{HCOOH}$ -Oxidation, was zu einer erhöhten Oxidationsgeschwindigkeit führt und so die  $\text{HCOO}^*$ -Konzentration verringert. Da die Oberfläche anfangs mit  $\text{HCOO}^*$  bedeckt ist, muss dieses erst unter Oberflächenbedingungen zerfallen, was man in Modell  $D_3$  ( $E_a = 0.71 \text{ eV}$ ) am besten sehen kann. Ist  $\text{HCOO}^*$  wegoxidiert, werden Oberflächenplätze für die  $\text{HCOOH}$ -Adsorption frei. Die Oberflächenbedingungen werden jetzt wohl am besten von einer Kombination der Modelle  $B$ ,  $D_1$  oder  $D_2$  ( $E_a = 0.73, 0.79$  oder  $0.81 \text{ eV}$ ) dargestellt, die alle eine höhere Reaktionsbarriere haben als Modell  $D_3$  ( $E_a = 0.71 \text{ eV}$ ). Daher resultiert die Entfernung des  $\text{OH}^*$  von der Oberfläche in einer langsameren  $\text{HCOOH}$ -Oxidation, in Einklang mit der beobachteten Verringerung von  $I$ .

Wir finden, dass sich  $\text{CO}^*$  (in Abwesenheit von  $\text{OH}^*$ ) nachteilig auf die  $\text{HCOOH}$ -Oxidation auswirkt: Nicht nur, indem es aktive Oberflächenplätze blockiert, sondern auch, weil es die Geschwindigkeit bestimmter Reaktionsschritte verringert. Demgegenüber ändert  $\text{OH}^*$  (in Abwesenheit von  $\text{CO}^*$ ) nicht wesentlich die Reaktivität der  $\text{HCOOH}$ -Oxidation auf einer reinen Pt-Oberfläche. Bei höheren Potentialen jedoch oxidiert  $\text{OH}$  die Pt-Oberfläche und blockiert somit aktive Plätze für die  $\text{HCOOH}$ -Oxidation. Allerdings führt die kombinierte Adsorption von  $\text{CO}^*$  und  $\text{OH}^*$  zu einem synergetischen Koeffekt, wobei schon relativ geringe Bedeckungen beider die  $\text{HCOOH}$ -Oxidation effektiv fördern. Anhand dieser einzelnen und synergetischen Verhaltensweisen von  $\text{CO}^*$  und  $\text{HO}^*$  lassen sich die CV-Messungen der Elektrooxidation von  $\text{HCOOH}$  im Potentialspektrum von  $0.0$ – $1.2 \text{ V}$

erklären. In weiteren Untersuchungen zur vollständigen Rolle von CO\* und OH\* werden wir nun den Schwerpunkt auf die Oxidation der Pt-Oberfläche legen.

Eingegangen am 21. April 2012

Online veröffentlicht am 21. August 2012

**Stichwörter:** Ameisensäure · Dichtefunktionalrechnungen · Elektrochemie · Heterogene Katalyse · Platin

- [1] a) M. W. Breiter, *J. Electroanal. Chem.* **1967**, *14*, 407–413; b) A. Capon, R. Parson, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *44*, 1–7; c) A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *45*, 205–231; d) K. Kunimatsu, H. Kita, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *218*, 155–172; e) D. S. Corrigan, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *241*, 143–162; f) S. Wilhelm, W. Vielstich, H. Buschmann, T. Iwasita, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *229*, 377–384; g) R. Parsons, T. VanderNoot, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *257*, 9–45; h) C. Lamy, J. M. Leger, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1991**, *88*, 1649–1671; i) N. Kizhakevariam, M. J. Weaver, *Surf. Sci.* **1994**, *310*, 183–197.
- [2] a) B. Beden, J. M. Leger, C. Lamy in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 22 (Hrsg.: J. O. M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White), Plenum, New York, **1992**, S. 97; b) T. D. Jarvi, E. M. Stuve in *Electrocatalysis* (Hrsg.: J. Lipkowski, P. Ross), Wiley-VCH, **1998**, S. 75–153; c) S.-G. Sun in *Electrocatalysis* (Hrsg.: J. Lipkowski, P. N. Ross), Wiley-VCH, New York, **1998**, S. 243.
- [3] G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16559–16566.
- [4] M. Osawa, K. Komatsu, G. Samjeské, T. Uchida, T. Ikeshoji, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1191–1195; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1159–1163.
- [5] G. Samjeské, M. Osawa, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5840–5844; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5694–5698.
- [6] G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, A. Yamakata, Y. Mukouyama, H. Okamoto, M. Osawa, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23509–23516.
- [7] Y. Mukouyama, M. Kikuchi, G. Samjeské, M. Osawa, H. Okamoto, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11912–11917.
- [8] V. Grozovski, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, J. M. Feliu, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1641–1644.
- [9] Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 995–1000; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 981–985.
- [10] Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *Langmuir* **2006**, *22*, 10399–10408.
- [11] Y. X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 380–385.
- [12] P. Strasser, M. Lübke, F. Raspel, M. Eiswirth, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 979–990.
- [13] G. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9700–9711.
- [14] H. Okamoto, W. Kon, Y. Mukouyama, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15659–15666.
- [15] a) M. Neurock, M. Janik, A. Wieckowski, *Faraday Discuss.* **2009**, *140*, 363–378; b) H. Wang, Z. Liu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17502–17508.
- [16] a) I. Bakó, G. Pálkás, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 3809–3814; b) C. Hartnig, J. Grimminger, E. Spohr, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 133–139.
- [17] a) W. Gao, J. A. Keith, J. Anton, T. Jacob, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8450–8456; b) W. Gao, J. A. Keith, J. Anton, T. Jacob, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18377–18385.
- [18] a) M. R. Columbia, P. A. Thiel, *Surf. Sci.* **1990**, *235*, 53–59; b) M. R. Columbia, A. M. Crabtree, P. A. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8450–8456.
- [19] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, W. B. A. Sharp, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *43*, 9–36.
- [20] H. Okamoto, W. Kon, Y. Mukouyama, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4432–4438.