

## Elektrokatalyse

DOI: 10.1002/ange.200502172

**Kinetik und Mechanismus der Elektrooxidation von Ameisensäure – spektro-elektrochemische Untersuchungen in einer Flusszelle\*\***

*Yan Xia Chen,\* Martin Heinen, Zenonas Jusys und Rolf Jürgen Behm\**

Die Anwendung der In-situ-Infrarot-Spektroskopie in elektrochemischen Systemen ist weit verbreitet. Sie ist besonders hilfreich für elektrokatalytische Untersuchungen, bei denen die Kenntnis adsorbierter Spezies sehr zum Verständnis des Reaktionsmechanismus beitragen kann (siehe z.B. die Übersichtsartikel [1–3], zit. Lit.). Die meisten dieser Untersuchungen wurden unter Verwendung der IR-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) in einer Dünnschicht-Konfiguration durchgeführt, bei der die Dicke der Elektrolytschicht zwischen der Elektrode und dem IR-Fenster auf ca. 10 µm beschränkt ist, um die Absorption durch den Elektrolyten auf einem akzeptablen Niveau zu halten. Unter diesen Bedingungen ist der Massentransport in der dünnen

[\*] Dr. Y. X. Chen, M. Heinen, Dr. Z. Jusys, Prof. Dr. R. J. Behm  
Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse  
Universität Ulm  
89069 Ulm (Deutschland)  
Fax: (+49) 731-502-5452  
E-mail: yan-xia.chen@uni-ulm.de  
juergen.behm@uni-ulm.de

[\*\*] Wir danken M. Osawa und S. Ye (Universität Hokkaido, Japan) für die Hilfe bei der Einführung in die ATR-FTIRS-Technik sowie der Forschungsallianz Brennstoffzellen Baden-Württemberg und der DFG (BE 1201/8-4, BE 1201/11-1) für finanzielle Unterstützung. Y.X.C. dankt für ein Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Elektrolytschicht stark eingeschränkt, was wegen der möglichen Verarmung an Reaktanten bzw. der Anreicherung und möglichen Readsorption von Nebenprodukten zu falschen Schlussfolgerungen hinsichtlich des Reaktionsprozesses führen kann.<sup>[2]</sup>

Abhilfe können hier IR-Messungen unter Totalreflexion („attenuated total reflection Fourier transform IR spectroscopy“, ATR-FTIR) schaffen.<sup>[4,5]</sup> Bei diesen fungiert ein dünner Metallfilm, der auf einem IR-transparenten Prisma abgeschieden wird, als Arbeitselektrode. Der IR-Strahl passiert zuerst das Prisma von dessen Rückseite her, bevor er an der Grenzfläche Prisma/Film totalreflektiert wird. Bei dieser Technik ist die Arbeitselektrode für den Elektrolyten frei zugänglich. Zwar ist dies eine Verbesserung gegenüber der Dünnschicht-Konfiguration, jedoch ist hier die Diffusion der Ausgangsverbindungen zur Elektrode sowie der Produkte von der Elektrode weg nur wenig definiert.

Hier beschreiben wir eine Erweiterung der In-situ-ATR-FTIR-Technik in Form der Kopplung mit einer elektrochemischen Dünnschicht-Flusszelle; wir demonstrieren das Leistungsvermögen dieser Anordnung für kinetische und mechanistische Untersuchungen von elektrochemischen Reaktionen am Beispiel der Elektrooxidation von Ameisensäure an einer Platin-Film-Elektrode. Diese Reaktion steht modellhaft für die Elektrooxidation kleiner organischer Moleküle und ist zudem von technischem Interesse, da Ameisensäure als ein Zwischenprodukt in der Direkt-Methanol-brennstoffzelle (DMFC)<sup>[6]</sup> auftritt und auch als mögliche Energiequelle für eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle vorgeschlagen wurde.<sup>[7]</sup> Es ist allgemein akzeptiert, dass diese Reaktion über zwei unterschiedliche Reaktionswege ablaufen kann (Zwei-Wege-Mechanismus): über einen „indirekten“ Reaktionsweg, d.h. die Dehydratisierung der Ameisensäure und anschließende Oxidation des adsorbierten CO ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ) zu  $\text{CO}_2$ , und einen „direkten“ Reaktionsweg, bei dem  $\text{CO}_2$  ohne eine  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Zwischenstufe entsteht.<sup>[3,8,9]</sup> Adsorbiertes Formiat wurde als ein stabiles Zwischenprodukt dieser Reaktion vorgeschlagen.<sup>[10]</sup> Unsere Daten zeigen, dass dieses Bild unvollständig ist und dass diese Reaktion zumindest über drei parallele Reaktionswege abläuft. Die relativen Beiträge dieser drei Reaktionswege unter den hier vorliegenden Reaktionsbedingungen werden aus den kinetischen und IR-spektroskopischen Daten abgeschätzt.

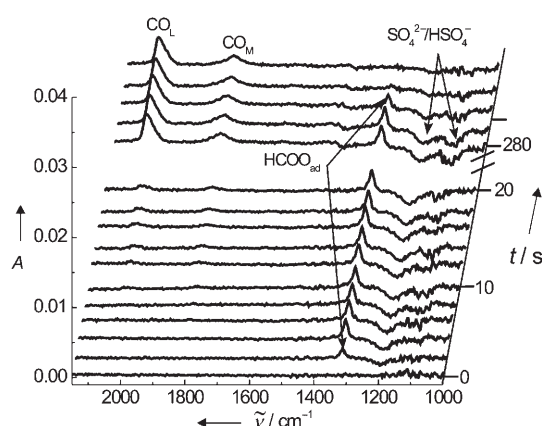
Diese Arbeit zeigt die generelle Verwendbarkeit von In-situ-ATR-FTIR-Untersuchungen unter kontinuierlichen Flussbedingungen mit definiertem Massentransport zu/von der Elektrode, was besonders wichtig für Reaktionen ist, bei denen gelöste Gase oder andere verdünnte Reaktanten eine Rolle spielen. Diese Technik ermöglicht unter anderem:

1. instationäre, zeitaufgelöste spektro-elektrochemische Messungen nach einem plötzlichen Elektrolyttausch unter Potentialkontrolle,
2. spektro-elektrochemische Adsorptions-/Stripping-Experimente von nichtflüchtigen Spezies,
3. die Modifizierung der Elektrodenoberfläche durch chemische oder elektrochemische Adsorption/Desorption in der Flusszelle unmittelbar vor den elektrochemischen Messungen, was Möglichkeiten zum direkten Vergleich von unterschiedlichen Oberflächen eröffnet.

Folglich ist dieser Aufbau von allgemeiner Bedeutung für kinetische und mechanistische spektro-elektrochemische Untersuchungen, weit über Anwendungsmöglichkeiten in der Elektrokatalyse hinaus.

Der Aufbau der spektro-elektrochemischen Dünnschicht-Flusszelle ist analog zu dem einer kürzlich publizierten Mehrzweck-Dünnschicht-Flusszelle;<sup>[11,12]</sup> er wurde für die hier diskutierten Messungen entsprechend modifiziert. Die Zelle besteht aus einer kreisförmigen Kel-F-Platte mit Öffnungen für Einlass- und Ausflusskapillaren, Gegenelektrode und Referenzelektrode sowie einem halbzyklindrischen Silicium-Prisma, das über einen Dichtring gegen die Kel-F-Platte und einen Stromkollektor aus Kupfer gepresst wird; Kel-F = Poly(chlortrifluorethylen). Ein dünner Platin-Film, der auf der reflektierenden Seite des Si-Prismas abgeschieden wurde, fungiert als Arbeitselektrode.<sup>[5]</sup> Der durch die Zelle fließende Elektrolyt kann schnell durch Umschalten auf ein anderes Vorratsgefäß gewechselt werden.

Die Wechselwirkung von Ameisensäure mit Platin-Elektroden, bei Potentialen unterhalb der Pt-Oxid-Bildung, führt zur Bildung einer Adsorbatschicht, deren chemische Natur und Zusammensetzung stark vom jeweiligen Potential abhängt.<sup>[9]</sup> Die Anreicherung der adsorbierten Spezies wurde in potentiostatischen, transienten Experimenten unter kontinuierlichen Flussbedingungen verfolgt, wobei vom Trägerelektrolyten ( $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) zu einem ameisensäurehaltigen Elektrolyten ( $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.1\text{ M HCOOH}$ ) gewechselt wurde ( $t = 0\text{--}4.5\text{ min}$ ); anschließend, nachdem sich ein Gleichgewichtszustand gebildet hatte ( $t = 4.5\text{ min}$ ), wurde die Zelle wieder mit dem Trägerelektrolyten gespült (Absorptions-/Oxidationspotentiale  $0.4, 0.5, 0.6\text{ V}$ ). Die Art der adsorbierten Spezies wird aus der Sequenz von Spektren in Abbildung 1 deutlich, die während dieser Transienten bei einem konstanten Potential von  $0.5\text{ V}$  aufgenommen wurden. Charakteristische Merkmale der Spektren sind drei positive Signale, eines bei ca.  $1322\text{ cm}^{-1}$ , das brückengebundenem, adsorbiertem Formiat zugeordnet wurde ( $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ ),<sup>[10,13]</sup> sowie zwei bei  $2010$  und  $1790\text{ cm}^{-1}$ , die linear- ( $\text{CO}_{\text{L}}$ ) und mehrfachgebundenem ( $\text{CO}_{\text{M}}$ ) adsorbiertem CO ( $\text{CO}_{\text{ad}}$ ) zu-



**Abbildung 1.** Ausgewählte IR-Spektren, aufgenommen während der Adsorption/Oxidation von Ameisensäure auf einer Pt-Dünnschicht-Elektrode bei  $0.5\text{ V}$  nach Austausch von  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  gegen  $0.1\text{ M HCOOH} + 0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $t = 0\text{ min}$ ) und zurück nach ca.  $4.5\text{ min}$  ( $= 270\text{ s}$ ). Elektrolytfluss:  $50\text{ }\mu\text{L s}^{-1}$ ; Zellvolumen:  $10\text{--}20\text{ }\mu\text{L}$ .

geordnet werden können. Zusätzlich zeigen die Spektren zwei breite, negative Banden zwischen 1000 und 1250  $\text{cm}^{-1}$ , die auf die Verdrängung von Hydrogensulfat und Sulfat zurückzuführen sind.<sup>[2]</sup> Das Auftreten signifikanter Mengen weiterer Adsorbate kann aufgrund dieser IR-Spektren ausgeschlossen werden. Die bei 0.4 und 0.6 V aufgenommenen Spektren zeigen dieselben charakteristischen Absorptionspeaks.

Quantitative Informationen über den Aufbau der Adsorbatschicht und über die Beziehung zwischen Adsorbatbedeckung und dem Faradayschen Reaktionsstrom erhält man aus den Stromdichten während der chronoamperometrischen Transienten (Abbildung 2a) und aus dem Verlauf der integrierten IR-Intensitäten mit der Zeit bei verschiedenen Adsorptionspotentialen (Abbildung 2b). Die Stromdichten zeigen einen steilen Anstieg beim Wechsel vom Trägerelektrolyten zum Ameisensäurehaltigen Elektrolyten ( $t=0$ ), errei-

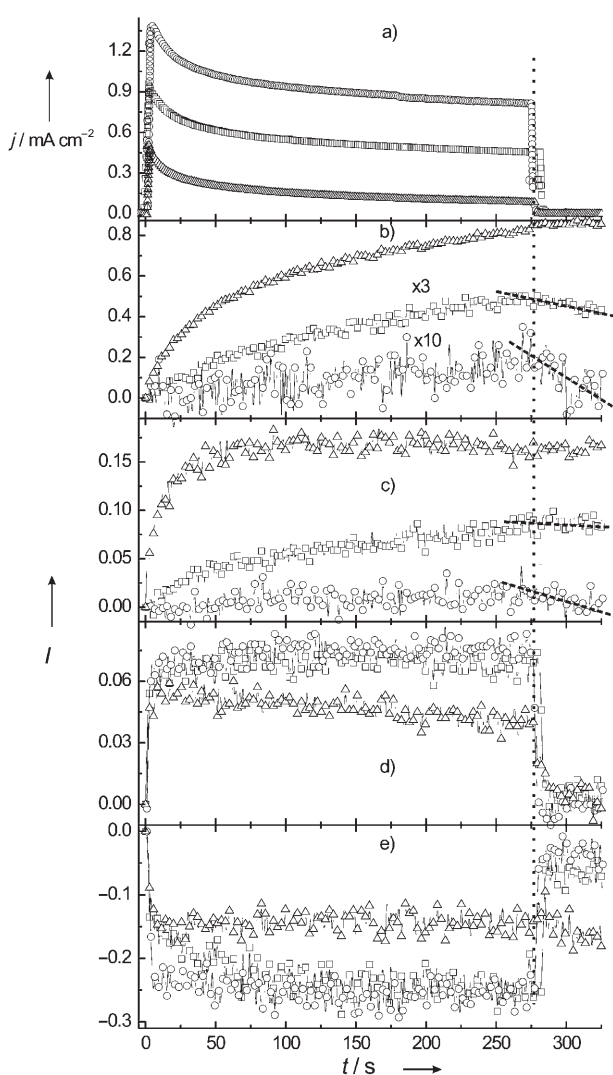
chen ein Maximum nach ca. 3 s und fallen dann langsam mit der Zeit ab, während kontinuierlich 0.1 M HCOOH durch die Zelle fließt. Wird die Zelle nach 4.5 min wieder mit dem Trägerelektrolyten gespült, gehen die Stromdichten sofort auf null zurück.

Im Unterschied zu dem steilen Anstieg der Stromdichten steigen die Intensitäten der IR-Signale von adsorbiertem  $\text{CO}_L$  und  $\text{CO}_M$  nach dem Übergang zum Ameisensäurehaltigen Elektrolyten während der gesamten Adsorptionszeit (4.5 min) nur sehr langsam an (Abbildung 2b,c). Sowohl die höchste  $\text{CO}_{ad}$ -Bedeckung als auch die höchste  $\text{CO}_{ad}$ -Bildungsgeschwindigkeit werden für 0.4 V beobachtet; beide Werte sind kleiner für 0.5 V und sehr gering für 0.6 V. Nach dem erneuten Schalten zu Ameisensäurefreiem Trägerelektrolyten gehen die Intensitäten von  $\text{CO}_L$  nur langsam zurück, wie es wegen der langsamen Kinetik für die  $\text{CO}_{ad}$ -Elektrooxidation bei Potentialen von 0.6 V und darunter zu erwarten ist. Die zu  $\text{HCOO}_{ad}$  gehörigen Intensitäten (Abbildung 2d) zeigen einen abrupten Anstieg nach dem Austausch zu dem Ameisensäurehaltigen Elektrolyten und erreichen einen näherungsweise konstanten Wert ca. 3 s nach dem Elektrolyt-austausch. Während der Adsorption bei 0.4 V können wir einen leichten Rückgang der Formiat-Intensität mit der Zeit erkennen, was wahrscheinlich auf die Verdrängung von Formiat durch  $\text{CO}_{ad}$  zurückzuführen ist. Die Bildung von Formiat wird von einem Rückgang der Sulfat-Intensität (Abbildung 2e) begleitet, der annähernd die zeitliche Entwicklung der Formiat-Intensität widerspiegelt, was darauf schließen lässt, dass Sulfat/Hydrogensulfat durch stärker adsorbierendes Formiat verdrängt wird.

Ähnlich wie die Stromdichten fallen die Formiat-Intensitäten nach dem Austausch zum Trägerelektrolyten schlagartig auf null, während die (Hydrogen-)Sulfat-Intensitäten ähnlich schnell ansteigen. Nur bei 0.4 V bleiben die (Hydrogen-)Sulfat-Intensitäten nahezu konstant, trotz eines abrupten Rückgangs der Formiat-Intensitäten. Dies kann durch eine Kombination von zwei Effekten erklärt werden: Wir nehmen an, dass Formiat gleichmäßig in der  $\text{CO}$ -Adsorptionsschicht verteilt ist und dass bei hohen  $\text{CO}_{ad}$ -Bedeckungen eine Relaxation der  $\text{CO}$ -Adsorptionsschicht energetisch günstiger ist als die zusätzliche Adsorption des großen und schwach adsorbierenden Sulfat-Anions.

Übereinstimmend mit einer früheren Arbeit<sup>[10]</sup> zeigen die Ergebnisse deutlich, dass die Oxidation von Ameisensäure mit der Bildung von adsorbiertem Formiat einhergeht und dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Entwicklung der Formiat-Adschicht viel schneller verläuft als die Bildung von  $\text{CO}_{ad}$ . Demzufolge ist unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Geschwindigkeit der Ameisensäure-Dehydrierung ( $\text{HCOO}_{ad}$ -Bildung) – hierin sollen auch Beiträge aus der Adsorption von Formiat-Anionen aus dem Elektrolyten mit enthalten sein – sehr viel höher als die der Dehydratisierung von Ameisensäure ( $\text{CO}_{ad}$ -Bildung).

Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Dehydratisierung von Ameisensäure zu  $\text{CO}_{ad}$  und die nachfolgende  $\text{CO}_{ad}$ -Oxidation zu  $\text{CO}_2$  können quantitativ aus den IR-Intensitäten von  $\text{CO}_{ad}$  bestimmt werden; hierbei nutzt man die in getrennten Kalibrierungsmessungen bestimmten Korrelationen zwischen der  $\text{CO}_{ad}$ -Bedeckung und der  $\text{CO}_M$ -Intensität bei



**Abbildung 2.** Chronoamperometrische Transienten (a) und Entwicklung der IR-Peak-Intensitäten von adsorbiertem  $\text{CO}_L$  (b) und  $\text{CO}_M$  (c) sowie von adsorbiertem Formiat (d) und (Hydrogen-)Sulfat (e) während der Wechselwirkung von Ameisensäurehaltiger Lösung mit der Pt-Dünnschicht-Elektrode bei 0.4 V ( $\Delta$ ), 0.5 V ( $\square$ ) und 0.6 V ( $\circ$ ); experimentelle Bedingungen siehe Abbildung 1.

kleinen  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Bedeckungen einerseits sowie der  $\text{CO}_{\text{L}}$ -Intensität bei mittleren und höheren  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Bedeckungen andererseits (siehe Hintergrundinformationen). Die  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidationsgeschwindigkeit unter den Bedingungen eines dynamischen Gleichgewichts lässt sich aus der anfänglichen Steigung der  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Intensität unmittelbar nach dem Austausch des Ameisensäurehaltigen Elektrolyten gegen reinen Trägerelektrolyten bestimmen (Abbildung 2b), wobei wir annehmen, dass sich das Verhältnis zwischen  $\text{CO}_{\text{L}}$ - und  $\text{CO}_{\text{M}}$ -Population zwischen 0.4 und 0.6 V nicht erheblich verändert.<sup>[14]</sup> Um diese Abnahme deutlicher zu machen, haben wir die Intensitäten der  $\text{CO}_{\text{L}}$ -Spezies bei 0.5 V (Quadrate) mit dem Faktor drei und bei 0.6 V (Kreise) mit dem Faktor zehn multipliziert. Unter Verwendung einer  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Sättigungsbedeckung von 0.7 Monolagen (ML) berechnen sich unter den gegebenen dynamischen Gleichgewichtsbedingungen normierte Umsatzfrequenzen (turn over frequencies, TOFs) von  $6.4 \times 10^{-5}$  und  $3.3 \times 10^{-4}$  Molekülen  $\text{Pt-Oberflächenatom}^{-1} \text{s}^{-1}$  für die  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidation zu  $\text{CO}_2$  bei 0.5 bzw. 0.6 V. Bei 0.4 V liegt die Oxidationsgeschwindigkeit unterhalb unserer Nachweisgrenze (Tabelle 1). Die Zunahme der  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidationsgeschwindigkeit mit steigendem Potential stimmt gut mit der üblichen Annahme einer erhöhten  $\text{OH}_{\text{ad}}$ -Bildungsgeschwindigkeit bei höheren Potentialen („elektrochemische Aktivierung“) überein.

**Tabelle 1:** Umsatzfrequenzen (TOFs).<sup>[a]</sup>

Reaktion	TOF [Moleküle $\text{Pt-Oberflächenatom}^{-1} \text{s}^{-1}$ ]		
	0.4 V	0.5 V	0.6 V
$\text{HCOOH-Dehydratisierung}^{[b]}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-4}$
$\text{CO}_{\text{ad}}\text{-Oxidation}^{[c]}$	$\approx 0$	$6.4 \times 10^{-5}$	$3.3 \times 10^{-4}$
Gesamt- $\text{HCOOH-Oxidation}^{[d]}$	0.3	1.4	2.5

[a] TOFs für [b] Ameisensäure-Dehydratisierung zu  $\text{CO}_{\text{ad}}$  auf einer adsorbatfreien Pt-Oberfläche (unter der Voraussetzung sehr kleiner  $\text{CO}_{\text{ad}}$ - und  $\text{OH}_{\text{ad}}$ -Bedeckungen), [c]  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidation zu  $\text{CO}_2$  (im dynamischen Gleichgewicht), [d] Gesamtoxidation von Ameisensäure zu  $\text{CO}_2$  im dynamischen Gleichgewicht nach 4.5 min Reaktion, unter kontinuierlichem Fluss von 0.1 M  $\text{HCOOH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , bei unterschiedlichen Reaktionspotentialen.

Auf dieselbe Weise lassen sich die Anfangsgeschwindigkeiten der  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Bildung ( $\text{HCOOH-Dehydratisierung}$ ) auf einer  $\text{CO}_{\text{ad}}$ - und  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ -freien Pt-Oberfläche aus den Anfangssteigungen der  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Intensitätsprofile unmittelbar nach dem Austausch des Trägerelektrolyten gegen den Ameisensäurehaltigen Elektrolyten berechnen. Dabei ergeben sich Werte von  $2.0 \times 10^{-2}$ ,  $1.8 \times 10^{-3}$  und  $3.2 \times 10^{-4}$  Molekülen  $\text{Pt-Oberflächenatom}^{-1} \text{s}^{-1}$  für die Bildungsgeschwindigkeiten bei 0.4, 0.5 bzw. 0.6 V (siehe Tabelle 1).

Im weiteren Verlauf des Adsorptionsprozesses ergibt sich der Anstieg der  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Bedeckung aus der Differenz aus  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Bildung (Ameisensäure-Dehydratisierung) und  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidation, im dynamischen Gleichgewicht haben beide Geschwindigkeiten den gleichen Betrag. Bei 0.6 V sind die Geschwindigkeiten für die  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidation (auf einer teilweise mit CO bedeckten Pt-Oberfläche) und die Ameisensäure-Dehydratisierung (auf einer freien Pt-Oberfläche) von vergleichbarer Größe, was die vergleichsweise geringe gemessene  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Be-

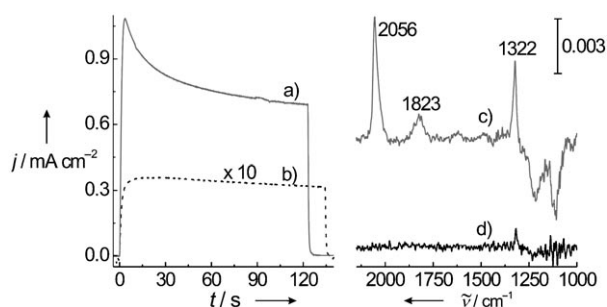
deckung im dynamischen Gleichgewicht bei diesem Potential erklärt. Bei 0.4 V ist die  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidationsgeschwindigkeit vernachlässigbar, was zu einer schnellen Anreicherung von  $\text{CO}_{\text{ad}}$  auf der Oberfläche bis zum Sättigungswert führt. Die Absolutwerte der anfänglichen Dehydratisierungsgeschwindigkeiten stimmen gut mit von Sun et al. aus elektrochemischen Transientenmessungen abgeleiteten Ergebnissen überein; dasselbe gilt für die Tatsache, dass bei 0.4 V die Anfangsgeschwindigkeit der Ameisensäure-Dehydratisierung ungefähr (mehr als) eine Größenordnung höher ist als bei 0.5 V (0.6 V).<sup>[3]</sup>

Den relativen Beitrag des indirekten Reaktionsweges zur Gesamtgeschwindigkeit der Oxidation von Ameisensäure zu  $\text{CO}_2$  unter den gegebenen dynamischen Gleichgewichtsbedingungen erhält man aus dem Verhältnis der oben berechneten  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidationsgeschwindigkeit und dem unter diesen Bedingungen gemessenen Faradayschen Strom; dabei werden die Stromdichten aus den chronoamperometrischen Transienten (Abbildung 2a) 4.5 min nach Beginn der Ameisensäureoxidation verwendet (Tabelle 1). Ein Vergleich der TOFs von 0.28, 1.4 und 2.5 Molekülen  $\text{Pt-Oberflächenatom}^{-1} \text{s}^{-1}$  für die Gesamtgeschwindigkeit der Oxidation von Ameisensäure zu  $\text{CO}_2$  bei 0.4, 0.5 und 0.6 V mit den Werten für die  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidation bei diesen Potentialen (siehe oben) führt zu folgendem Schluss: Der indirekte Reaktionsweg (Dehydratisierung einer  $\text{HCOOH}_{\text{ad}}$ -Vorstufe zu  $\text{CO}_{\text{ad}}$  und nachfolgende Oxidation zu  $\text{CO}_2$ ) macht weniger als 0.1 % der Gesamtgeschwindigkeit bei 0.5 V und weniger als 0.01 % bei 0.6 V aus.

Interessanterweise unterscheiden sich die Verhältnisse der Formiat-Intensitäten gegen Ende der  $\text{HCOOH-Oxidationsperiode}$  bei verschiedenen Potentialen signifikant von den entsprechenden Verhältnissen der Faradayschen Ströme (Abbildung 2a): Einer Abnahme der Formiat-Intensitäten auf 90 % des 0.6-V-Wertes bei 0.5 V und auf 50 % bei 0.4 V stehen Abnahmen der Faradayschen Ströme auf 55 % bei 0.5 V und ca. 10 % bei 0.4 V gegenüber. Der Reaktionsweg über die Dehydratisierung ist unter diesen Bedingungen vernachlässigbar – das heißt, es müssen sich entweder sowohl die Bildung von adsorbiertem Formiat als auch seine Oxidation zu  $\text{CO}_2$  potentialabhängig verändern („elektrochemische Aktivierung“) oder es muss einen weiteren, dritten Reaktionsweg geben. Zur Klärung dieser Frage haben wir weitere Adsorptionstransienten bei 0.6 V bei unterschiedlichen Ameisensäurekonzentrationen gemessen, deren Verlauf denen in Abbildung 2 entsprechen.

Repräsentative Ergebnisse sind in Abbildung 3 gezeigt. Vergleicht man die Faradayschen Ströme für die Oxidation von 0.7 mM und 70 mM  $\text{HCOOH-Lösungen}$  bei 0.6 V, ergeben sich Stromdichten von 0.045 bzw. 0.85  $\text{mA cm}^{-2}$  nach 100 s, d.h., die jeweiligen Stromdichten unterscheiden sich ungefähr um den Faktor 20. Die Formiat-Peaks in bei  $t = 100$  s aufgenommenen IR-Spektren zeigen dagegen nur um den Faktor fünf verschiedene Intensitäten. Folglich sind auch bei gleichen Reaktionspotentialen die Geschwindigkeiten für die Ameisensäureoxidation im dynamischen Gleichgewicht keineswegs proportional zu den entsprechenden Formiat-Intensitäten. Berücksichtigt man, dass der Beitrag des indirekten Reaktionsweges unter diesen Bedingungen vernachlässigbar ist, und nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen





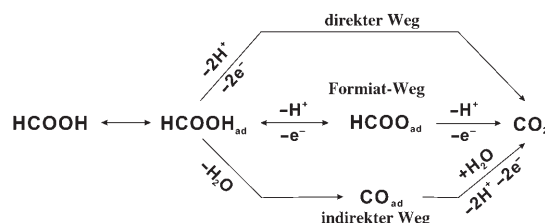
**Abbildung 3.** Chronoamperometrische Transienten (a, b) und IR-Spektren von adsorbiertem Formiat (c, d) auf einer Pt-Dünnschicht-Elektrode bei 0.6 V in einer 70 mM (a, c) und 0.7 mM Ameisensäurehaltigen Lösung (b, d). Die Spektren wurden 100 s nach dem Austausch des Elektrolyten gegen Ameisensäurehaltige Lösung aufgenommen.

der Geschwindigkeit der Formiat-Zersetzung zu  $\text{CO}_2$  und der Formiat-Bedeckung an, belegen diese Befunde deutlich, dass es einen weiteren Reaktionsweg geben muss.

Der Beitrag dieses Reaktionsweges kann aus den vorhandenen Daten nicht exakt bestimmt werden, wohl aber kann eine obere Grenze abgeschätzt werden. Nimmt man an, dass für die 0.7 mM Ameisensäurelösung die gesamte Reaktion über den Formiat-Weg verläuft, sollte die fünfmal größere Intensität des Formiat-Peaks in der 70 mM  $\text{HCOOH}$ -Lösung maximal eine fünfmal größere Stromdichte zur Folge haben. Der experimentell beobachtete Stromanstieg um den Faktor zwanzig ist demnach nur möglich, wenn der Reaktionsweg über die adsorbierte Formiat-Spezies, die IR-spektroskopisch detektiert wurde und das IR-Signal dominiert, unter diesen Bedingungen weniger als 25 % zum Gesamtstrom beiträgt.

Obwohl unsere IR-Spektren keinen Anhaltspunkt auf weitere adsorbierte Spezies geben, ist dieser dritte Reaktionsweg bei Raumtemperatur unter den verwendeten Bedingungen der dominante Reaktionsweg für die Oxidation einer 0.1 M Ameisensäurelösung. Das kann entweder verstanden werden, indem man ein weiteres, bisher nicht detektiertes Zwischenprodukt postuliert, dessen Konzentration sehr niedrig ist (kurze Lebenszeit unter den gewählten Bedingungen), oder indem man eine direkte Reaktion von schwach gebundenen  $\text{HCOOH}_{\text{ad}}$ -Spezies annimmt. (Die Möglichkeit eines flachliegenden Formiats mit einem sehr kleinen IR-Wirkungsquerschnitt wird ausgeschlossen, da hierfür eine nennenswerte Substrat-Adsorbat-Bindung für ein stabiles Reaktionszwischenprodukt erforderlich wäre.)

Wir bevorzugen die zuletzt genannte Erklärung und postulieren einen Drei-Wege-Mechanismus, der mit einer schwach gebundenen  $\text{HCOOH}_{\text{ad}}$ -Vorstufe beginnt, die anschließend direkt zu  $\text{CO}_2$  oxidiert („direkter Reaktionsweg“), zu  $\text{CO}_{\text{ad}}$  dehydratisiert („indirekter Reaktionsweg“) oder zu einem stabilen brückengebundenen adsorbierten Formiat dehydriert wird („Formiat-Reaktionsweg“), wie in Abbildung 4 dargestellt. Die stabilen, adsorbierten Zwischenprodukte aus den letzten beiden Reaktionswegen können dann in einem weiteren Schritt zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden. In diesem Schema sind adsorbierte Formiat-Moleküle in der Tat aktive Zwischenprodukte, aber nicht im dominierenden Reaktions-



**Abbildung 4.** Postuliertes Reaktionsschema für die Ameisensäureoxidation auf Pt, das über drei verschiedene Reaktionswege verläuft: den „indirekten Weg“, den „Formiat-Weg“ und den „direkten Weg“. Der Formiat-Reaktionsweg bezieht sich dabei auf die Formiat-Spezies, die IR-spektroskopisch detektiert werden.

weg (im Unterschied zu kürzlich veröffentlichten Konzepten<sup>[13]</sup>).

Wir haben hier 1. die Leistungsfähigkeit der In-situ-ATR-FTIRS-Messungen erheblich verbessert, indem wir diese Technik mit einer Dünnschicht-Flusszelle kombiniert haben, womit mechanistische und quantitative kinetische, spektroelektrochemische Untersuchungen elektrokatalytischer Reaktionen bei wohldefiniertem Massentransport durchgeführt werden können, und haben 2. das Leistungsvermögen dieses Aufbaus am Beispiel der Elektrooxidation von Ameisensäure an einer Pt-Film-Elektrode in saurem Milieu bei Potentialen zwischen 0.4 und 0.6 V demonstriert. Aus diesen Messungen konnten wir die Beiträge der früher postulierten Reaktionswege, über  $\text{CO}_{\text{ad}}$  oder über  $\text{HCOO}_{\text{ad}}$ , quantitativ bestimmen; dies führte zu dem Schluss, dass unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen diese beiden Reaktionswege den Reaktionsablauf eindeutig nicht dominieren, also Minoritäts-Reaktionswege sind. Dominanter Reaktionsweg ist nach unserer Vorstellung die direkte Oxidation von  $\text{HCOOH}_{\text{ad}}$ -Spezies zu  $\text{CO}_2$ .

## Experimentelles

Die Elektrolyt-Lösungen wurden aus reiner Ameisensäure (p.a.),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung (Merck, suprapure) und Millipore-Wasser (18.2 M $\Omega$ ) hergestellt und vor jedem Experiment 20 Minuten mit Argon (6.0) gespült. Die Pt-Arbeits-Elektrode (geometrische Fläche ca. 1 cm<sup>2</sup>, Rauigkeitsfaktor ungefähr 10) wurde durch stromlose Abscheidung von Pt auf dem Si-Prisma hergestellt (siehe Lit. [10]); eine Pt-Folie und eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) dienten als Gegen- bzw. als Referenzelektrode. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die IR-Spektren wurden mit einem BioRad-FTIR-6000-Spektrometer, ausgestattet mit einem MCT-Detektor, bei einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen; für jedes Spektrum wurde über fünf Interferogramme gemittelt (ca. 1 s pro Spektrum). Die Intensitäten sind als Absorption angegeben, die als  $\lg(R_0/R)$  definiert ist, wobei  $R_0$  und  $R$  die reflektierten Intensitäten bei dem Referenz- bzw. dem Messpotential darstellen. Das Referenzspektrum wird bei demselben Potential in reinem Trägerelktrolyten aufgenommen, um mögliche Hintergrundsignale zu eliminieren. Diese Datenbearbeitung resultiert in positiven Signalen bei erhöhter Absorption und in negativen Signalen bei abnehmender Absorption durch die entsprechende Spezies.

Eingegangen am 21. Juni 2005,  
veränderte Fassung am 27. September 2005  
Online veröffentlicht am 22. Dezember 2005

**Stichwörter:** Elektrokatalyse · Flusszelle · IR-Spektroskopie ·  
Spektro-Elektrochemie · Zeitaufgelöste Spektroskopie

- 
- [1] B. Beden, J. M. Leger, C. Lamy, *Modern Aspects of Electrochemistry* (Hrsg.: J. O. Bockris, B. E. Conway, R. E. White), Plenum, New York, **1992**, S. 97.
  - [2] T. Iwasita, F. C. Nart, *Prog. Surf. Sci.* **1997**, 55, 271–340, zit. Lit.
  - [3] S.-G. Sun in *Electrocatalysis* (Hrsg.: J. Lipkowski, P. N. Ross), Wiley-VCH, New York, **1998**, S. 243–290.
  - [4] N. J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Harrick Scientific Products, Ossining, **1967**.
  - [5] M. Osawa, *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Wiley, Chichester, **2002**, S. 785–799.
  - [6] W.-F. Lin, J.-T. Wang, R. F. Savinell, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 1917–1922.
  - [7] C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, A. Wieckowski, *J. Power Sources* **2003**, 115, 229–235.
  - [8] A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 45, 205–231.
  - [9] O. Wolter, J. Willsau, J. Heitbaum, *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 1635–1638.
  - [10] A. Miki, S. Ye, M. Osawa, *Chem. Commun.* **2002**, 1500–1502.
  - [11] Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 1093–1098.
  - [12] Z. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4650–4660.
  - [13] M. R. Columbia, A. M. Crabtree, P. A. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1231–1237.
  - [14] S. C. Chang, M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 4582–4594.