

In-situ-Studie der Gasphasen-Wasserelektrolyse auf Platin mittels NAP-XPS**

Rosa Arrigo,* Michael Hävecker, Manfred E. Schuster, Chinmoy Ranjan, Eugen Stotz, Axel Knop-Gericke und Robert Schlögl

Die Elektrolyse von Wasser ist von zentraler Bedeutung für die Integration erneuerbarer Primärelektrizität in bestehende Energiesysteme. Bevor eine praktische Anwendung der Wasserelektrolyse in Stromnetzen möglich wird, benötigt man allerdings leistungsfähigere und stabilere Elektrolysatoren. Ein wichtiges Ziel in den Materialwissenschaften ist es, die Effizienz des Wasserelektrolyse durch Entwicklung einer Elektrode mit niedrigem intrinsischem Überpotential und hoher Stabilität gegen OER-induzierte Korrosion^[1–4] im zyklischen Betrieb zu verbessern (OER = Sauerstoffentwicklungsreaktion). Um ein besseres Elektrodenmaterial zu entwerfen, muss bekannt sein, inwiefern die OER die Oberflächenstruktur des Elektrokatalysators verändert. Pt ist eines der am häufigsten verwendeten Materialien für Polyelektrolytmembran(PEM)-Brennstoffzellen^[5] und wird als Modellsystem betrachtet, um polarisationsinduzierte Strukturveränderungen zu studieren.^[4–11] In wässrigem Medium führt eine hohe anodische Polarisation zum Diffundieren des Sauerstoffs in die metallische Elektrode und unter extremen Bedingungen zur Entwicklung von elementarem Sauerstoff. Das heißt, dass die OER erst nach Erreichen der entsprechenden Sauerstoff-Besetzung in Pt auftritt.^[8] In einer bahnbrechenden Studie von Bockris et al.^[6] wurden mittels In-situ-Ellipsometrie die Bildung einer PtO₂-Phase vor der OER und der Übergang zu instabilen PTO₃ als OER-Mechanismus identifiziert.^[11] Mithilfe von ¹⁸O-Experimenten wurde versucht, die Beteiligung der Oxidschicht an der OER zu klären, jedoch sind diese Experimente widersprüchlich.^[10,11]

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) wurde eingesetzt, um die Eigenschaften der anodischen Oxidschicht auf der Pt-Oberfläche aufzuklären.^[7–13] Bei den meisten dieser Studien wurden elektrochemische Methoden mit Ex-situ-XPS gekoppelt. Zum Beispiel zeigen die ex situ gemessenen Pt4f-XP-Spektren von Pt-Oberflächen nach anodischer Polarisation^[12,14] Komponenten mit derselben Verschiebung der Bindungsenergie (BE) wie thermisch oxidiertes Pt unter hohem O₂-Druck oder nach O₃-Behandlung.^[15] Diese spektralen Komponenten werden einer Mischung aus Pt²⁺ und Pt⁴⁺ zugeordnet. Erst kürzlich haben Studien mittels In-situ-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) 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⁺ zusammengesetzt ist.^[16] 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 Sauerstoffdiffusion in die tieferen Pt-Schichten eine wichtige Rolle in der Oxidbildung spielt.

Hier beschreiben wir Untersuchungen der chemischen Reaktivität der Elektrodenoberfläche unter OER für die Niedertemperatur-Gasphasenelektrolyse an der NAP-XPS-Station der ISS-Beamline am HZB/BESSY II (NAP-XPS = Umgebungsdruck-Röntgenphotoelektronenspektroskopie).^[17,18] Eine 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 Sauerstoffbildung kann nachgewiesen werden. Chronoamperometrie (CA) wurde in Kombination mit In-situ-XPS zur Untersuchung des Elektrodenystems angewendet. Die Gaszusammensetzung wurde kontinuierlich durch Online-Massenspektrometrie (MS) überwacht. Das 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.

Die morphologische und nanostrukturelle Charakterisierung vor der In-situ-Untersuchung ist in Abbildung 1 dargestellt. Der durch Sputterbeschichtung abgeschiedene Pt-Film ist kein Bulk-Pt, sondern ein nanostrukturierter Pt-Film. Elektronenmikroskopische (EM) Aufnahmen ermöglichen es, Informationen über den Pt-Film in einem großen räumli-

[*] Dr. R. Arrigo, Dr. M. E. Schuster, E. Stotz, Dr. A. Knop-Gericke, Prof. Dr. R. Schlögl

Abteilung Anorganische Chemie
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
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 (Deutschland)

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

[**] Wir danken Achim Klein-Hoffmann (FHI) für die Präparation der Cross-Section-TEM-Proben, Youngmi Yi für Hilfe bei den elektrochemischen Messungen, Dr. Detre Teschner und Dr. Tulio Rocha Costa Rizuti für Hinweise zum Manuskript sowie den Mitarbeitern am Bessy II für ihre Unterstützung bei den XPS-Messungen. NAP-XPS = Umgebungsdruck-Röntgenphotoelektronenspektroskopie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201304765> zu finden.

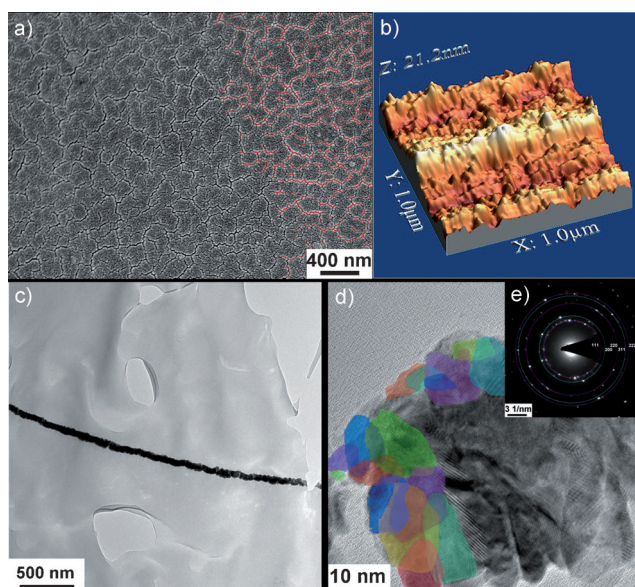


Abbildung 1. a) SEM-Bild des Pt-Films von oben. Der Film weist eine spezielle Morphologie mit willkürlich auftretenden Rissen auf. Die Risse sind auf der rechten Seite rot hervorgehoben, um zu verdeutlichen, dass alle Domänen miteinander verbunden sind. b) Die AFM-Aufnahme erlaubt eine dreidimensionale Darstellung des Films und verdeutlicht die hohe Oberflächenrauigkeit des 70 nm dicken Pt-Films (c). d) Die HRTEM-Aufnahme des Films verdeutlicht dessen Zusammensetzung aus Nanopartikel-Agglomeraten. Die eingefärbten Arealen 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-Muster der überlappenden Partikel. Der Film lagert sich an der Nafion-Oberfläche (oben in d) entsprechend der Morphologie an, wodurch es zu Dickenvariationen und Rauigkeit kommt. Die sehr dünne Region in (d) (10 nm) entspricht den in (a) sichtbaren Rissen. e) Die SAD-Aufnahme (selected area diffraction) verdeutlicht die Polykristallinität des metallischen Pt-Films.

chen Bereich zu erhalten. Während Rasterelektronenmikroskopie (SEM) den Film dreidimensional auf makroskopischer Ebene darstellt, erlaubt Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die Gewinnung von Informationen bis zur atomaren Ebene. Der polykristalline Pt-Film ist etwa 70 nm dick und besteht aus miteinander verbundenen Nanopartikeln, die ein Netzwerk mit mehreren Perkolationswegen bilden. Das typische Übersichtsspektrum der Pt-Filmelektrode enthält neben Peaks der O- und Pt-Kernniveaus auch Signale für C und F (Hintergrundinformationen, Abbildung S1). Dies belegt auch den beabsichtigten löchrigen Aufbau des Pt, der für den Stofftransport erforderlich ist. Die entsprechende Zelle ist in Abbildung 2a skizziert.

Die Zelle ist dicht verschlossen und weist ein Flüssigkeitsreservoir auf, das 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 Permeabilität der Nafion-Membran und der Porosität des Pt-Films), zum anderen gewährleistet es eine gute Befeuchtung der Membran, was für eine gute Ionenleitfähigkeit entschei-

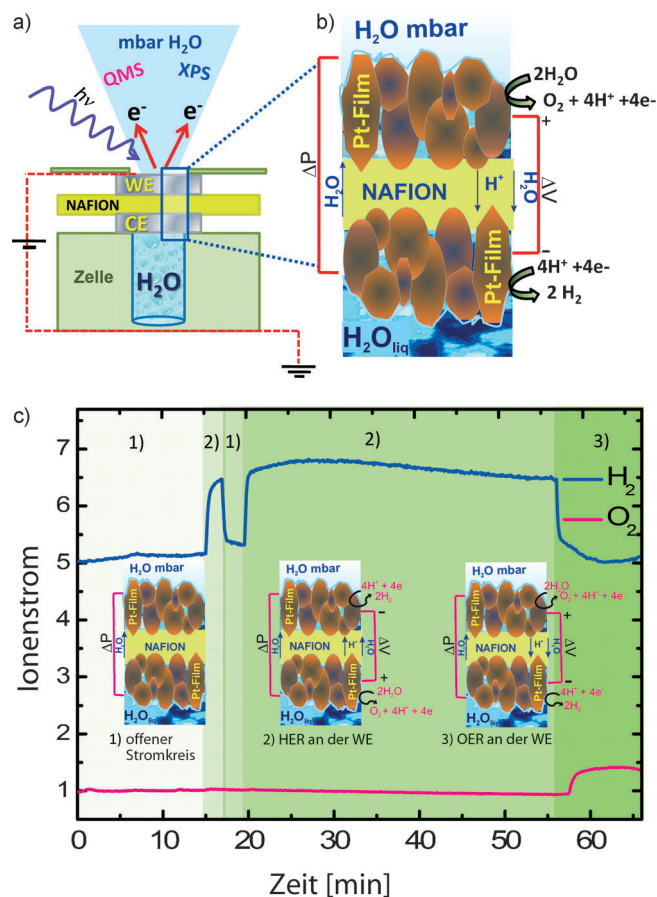


Abbildung 2. a) Die für die In-situ-Untersuchungen verwendete Zelle mit Flüssigkeitsreservoir. b) Aufgrund der Druckunterschieds diffundiert das Wasser aus dem Flüssigkeitsreservoir durch die Membran und erzeugt in der XPS-Kammer einen Wasserdruck im mbar-Bereich. Die Porosität des Pt-Films erlaubt den Wassertransport. Die den Röntgenstrahlen ausgesetzte Elektrode ist die Arbeitselektrode. c) Je nach angelegtem Potential an der WE, findet OER (+ 2 V) oder HER (Wasserstoffentwicklungsreaktion) (− 2 V) statt, wobei m/z 2 für H_2 bzw. m/z 32 für O_2 mittels MS nachgewiesen werden.

dend ist. Die Elektrode im direkten Kontakt mit dem flüssigen Wasser fungiert als Gegenelektrode (CE), während die den Photonen ausgesetzte Elektrode die Arbeitselektrode (WE) ist. Während der Messung der Fermi-Kante (FE) an der CE wird die CE der FE des Spektrometers angepasst, und somit wird jede Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden als eine Verschiebung der Bindungsenergieposition des XPS-Peaks beobachtet. Einzelheiten sind in den Hintergrundinformationen (Abbildung S2) zu finden.

Die Skizze in Abbildung 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^{-2} mbar in der XPS-Kammer. Die MS-Spuren von H_2 und O_2 in Abbildung 2c zeigen die Reaktion des Systems auf das angelegte Potential. Der Wechsel vom Leerlaufpotential (Konfiguration 1 in Abbildung 2c) zu der Konfiguration, in der die WE als Kathode

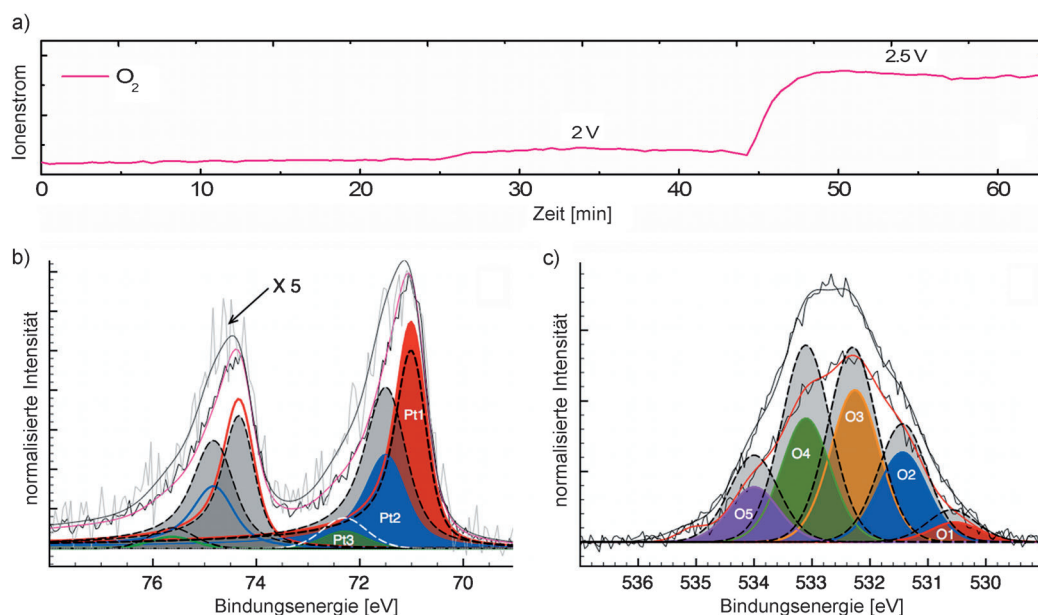


Abbildung 3. Pt/Nafion/Pt-System: a) MS- O_2 -Spuren während der anodischen Polarisation der WE. b,c) XPS-Spektren mit der kinetischen Energie $KE = 150$ eV entsprechend einer Informationstiefe von etwa 0.5 nm. b) Entfaltetes Pt4f-XP-Spektrum mit Pt1- (rot), Pt2- (blau) und Pt3-Komponenten (grün) des Spektrums während der OER bei 2 V sowie entsprechende Komponenten bei 2.5 V (gestrichelte Linien und graue Füllung). c) Entfaltetes O1s-XP-Spektrum mit entsprechenden Komponenten bei 2 V (Farbcode wie in (b)) und bei 2.5 V (gestrichelt und graue Füllung).

funktioniert (Konfiguration 2 in Abbildung 2c) und zurück führt zu einer spürbaren Veränderung in der H_2 -Spur des Massenspektrums. Wenn die WE als Anode fungiert (Konfiguration 3 in Abbildung 2c), steigt die O_2 -Spur an. Diese Ergebnisse belegen, dass Wasserspaltung mit der In-situ-Zellen/Elektroden-Anordnung möglich ist.

Abbildung 3 zeigt die Veränderung der Pt4f- und O1s-Spektren während der OER bei unterschiedlichen Anodenpotentialen. Das MS-Signal für O_2 steigt mit zunehmendem Potential von 2 V auf 2.5 V an, was auf einen Anstieg der OER-Geschwindigkeit (3A) schließen lässt: Der Strom ist repräsentativ für die Stoffbilanz des Produkts. Die Pt4f-Spektren sind in Abbildung 3b dargestellt. Unterschiede in den Spektren werden als Änderungen der drei Komponenten, Pt1, Pt2 und Pt3, beschrieben. Pt1 entspricht metallischem Pt (71 eV),^[9,15] Pt2 und Pt3 sind 0.6 eV bzw. 1.3 eV 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 H_2O bestehen (Abbildung S3). Diese Spezies wird Sauerstoff, der Oxidcluster auf der Pt-Oberfläche bildet,^[9] zugeschrieben. Die Pt3-Komponente bei 72.5 eV wurde auch auf elektrochemisch oxidierte Pt-Folie in sauren Medien zusammen mit einer Komponente Pt4 bei 74.5 eV beobachtet (Abbildung S5C).^[6,9,15] Diese beiden Komponenten werden Pt-Spezies mit einem formalen Valenzzustand von +2 bzw. +4 zugeschrieben.

Die Pt2- und Pt3-Komponenten reichern sich als Reaktion auf das erhöhte Potential an (Abbildung 3b). Die Intensität der Pt2- und Pt3-Spezies ist in den oberflächenempfindlichsten XPS-Messungen höher und nimmt in Richtung des „Bulks“ ab (Abbildung S4), wodurch der Grenzflächencharakter 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. Mit steigender Sauerstoff-Besetzung wird die Pt3-Komponente angereichert, die einen zweiwertigen Zustand eines hydratisierten Pt^{2+} -Oxids darstellt (siehe unten).

Um die Beteiligung der Pt^{2+} -Spezies an der OER besser beurteilen zu können, 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 Abbildung 4a gezeigt. Das Pt4f-Spektrum des mit O_3 behandelten Pt-Films weist einen höheren Anteil der Pt3- und weiterer Komponenten bei höherer BE (hellblauer Peak bei 73.7 eV) auf, die einem geringeren Strom bei 2 V im Vergleich zum Pt-Film vor der O_3 -Vorbehandlung entsprechen. Interessanterweise begünstigt der Anstieg des Potentials auf 4 V die Pt-Reduktion und führt dementsprechend zu einer deutlichen Erhöhung des Stroms.

Der Strom repräsentiert die Reaktionsgeschwindigkeit der OER, wobei zu beachten ist, dass die Pt1/Pt2-Komponente niedriger ist, wenn die OER-Geschwindigkeit 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, dass Sauerstoff mit einer zunehmenden Zahl von Wasserstoffatomen gebunden ist.

In Übereinstimmung mit der Literatur^[8,15,19] werden die Komponenten Pt-O (O1 bei 530.4 eV), stark gebundenem Hydroxy (O2 bei 531.4 eV), hydratisierten $O:H_2O$ -Komplexen (O3 bei 532.2 eV) und chemisorbiertem H_2O (O4 bei

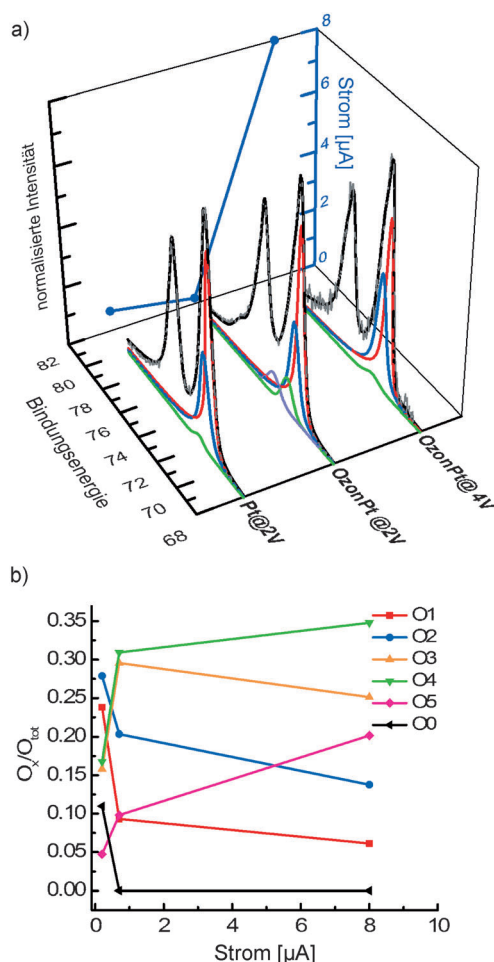


Abbildung 4. Pt/Nafion/Pt vs. Ag-Draht als Referenzelektrode: a) Pt4f-Spektren mit KE = 150 eV bei konstanter anodischer Polarisation und der gemessene Strom für den gesputterten Pt-Film (WE) bei 2 V sowie bei 2 V und 4 V nach Vorbehandlung mit 1 bar O₃. Die Reihenfolge zeigt die zeitliche Abfolge der Experimente. b) Die relative Häufigkeit von Sauerstoffspezies in Abhängigkeit vom Strom in Bezug auf die Experimente in (A).

533 eV) zugeordnet. Eine zusätzliche Komponente (O5 bei 534 eV), die auf der rauen, von Wasser durchdrungenen In-situ-Elektrode auftritt, wird einem mehrschichtigen Wasserfilm zugeordnet.^[19,20] Da der Pt-Film C-Verunreinigungen enthält, können C-O-Spezies zu den Komponenten O2 und O3 beitragen.^[21]

Mit der Erhöhung des Anodenpotentials von 2 V auf 2.5 V nimmt jede O-Komponente zu (Abbildung 3c), allerdings ist der relative Anstieg der O-Komponenten potentialabhängig (Tabelle S1). 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 Oberflächenspezies O:H₂O (O3) und OH (O2) durch mögliche Kohlenstoffverunreinigungen (Abbildung S6) erschwert ist, ist ersichtlich, dass ihre relative Häufigkeit abnimmt, wenn die OER zunimmt (dagegen nimmt die absolute Menge der C-O-Spezies

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

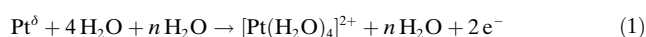
Abbildung 4b zeigt die relative Häufigkeit der Sauerstoffspezies in Abhängigkeit vom Strom während potentiostatischer anodischer Polarisation für die Pt-Schicht vor und nach der O₃-Vorbehandlung. Zu beachten ist, dass die Daten in der Reihenfolge zunehmenden Stroms präsentiert sind, aber nicht die wirkliche Reihenfolge der Experimente widerspiegeln, welche in Abbildung 4a gezeigt sind. Der mit O₃ 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 H₂O: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 ist von einer Abnahme der Pt-O-Komponenten (O0, O1 und O2) begleitet, während relativ dazu die Menge der wasserstoffgebundenen O-Spezies, O3 (O:H₂O), und der molekular chemisorbierten O4- und O5-Spezies zunimmt. Ein höheres Potential ist für oxidiertes Pt²⁺ erforderlich, um die BE der Sauerstoffspezies auf Pt (O0, O1 und O2) zu verringern und um Pt-Reduktion zu induzieren: Eine solche Oberfläche begünstigt eine 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 der OER limitieren.

Die hier vorgestellten Ergebnisse liefern ein klares Bild der chemischen Dynamik von Pt in der OER. Die zentrale Erkenntnis dieser Studie ist die Existenz des Pt-Überzugs in einer dualen Struktur während der OER. Ein metallischer Zustand mit Sauerstoff, oft als „Oberflächenoxid“ bezeichnet, adsorbiert und dissoziiert Wasser, wobei Sauerstoffmodifikationen des sauberen Pt eine Voraussetzung für die dissoziative Adsorption von Wasser sind.^[23] Zusammen mit diesem Zustand tritt auch eine zweiwertige hydratisiert Pt-Spezies während der OER 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 diskutiert, dass eine dünne hochaktive Schicht von einer dickeren Gel-artigen Struktur bedeckt ist, und spekuliert, dass die hochaktive Schicht aus hochvalenten Pt-Oxiden besteht. Dies ist nicht im Einklang mit den vorliegenden spektroskopischen Daten von beispielloser Oberflächenempfindlichkeit bei hoher Auflösung der chemischen Zustände. 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. Kürzlich wurde spekuliert, dass der metallische Charakter des hochaktiven Pt auch in Manganoxid-modifizierten Pt-Systemen auftritt.^[26] Die Erkenntnis, dass die aktive Schicht der OER metallisch anstatt oxidisch ist, hat

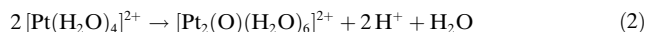
Auswirkungen auf die theoretische Analyse von Widerständen.^[30] Die Annahme, dass nicht-konventioneller Elektronentransport durch eine Oxid-Grenzfläche ein charakteristisches Merkmal der OER ist, ist nicht notwendig. Der Widerstand kann auch aufgrund von Transportvorgängen in Verbindung mit der Bildung 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 der OER-Elektrode zu beeinflussen. Die kinetische Kontrolle des Oxid-Stripping-Prozesses konnte in der Tat beobachtet werden.^[31]

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-Metall 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-Spektrums 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 Referenzexperimente an Pt-Folie in Abbildung S3) als auch für die Mobilisierung von Pt:



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

In Gegenwart des Elektrolyten kondensiert der Pt-Aquo-Komplex gemäß



Das Dimer kann entweder weiter zu wasserhaltigem PtO kondensieren oder zu $[\text{Pt}_2(\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ oxidieren, aus dem wasserhaltiges PtO_2 ^[24] und gemischvalente 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 Hemmung der Oxidhydrat-Fällung kann die Stabilität der Arbeitselektroden verlängern.

Zusammenfassend konnten wir mittels In-situ-Spektroskopie die reaktive Grenzfläche in der Gasphasen-Wasserelektrolyse beobachten und die elektrokatalytische Funktion mittels Online-Produktanalyse nachweisen. Diese Studie ermöglicht die Separierung des transienten aktiven Elektrodenzustands von einem stabileren oxidischen Zustand, der einen deaktivierten Zustand darstellt. Der Einfluss der Spannung auf die OER zeigt, dass die Reaktionskinetik durch Manipulation des Fermi-Niveaus der Elektrode beschleunigt wird: Stärkere Pt-O-Bindungen in stabiler oxidischer Phase

induzieren Überspannung. Die vorliegenden Ergebnisse bieten die Möglichkeit, dass strukturelle Änderungen auf blankem Pt möglich sind, welche die Integrität der dynamischen Arbeitsoberfläche, durch die Verhinderung der Bildung eines unnötigen Oxid-Überzugs während OER, verbessern.

Eingegangen am 3. Juni 2013

Online veröffentlicht am 17. September 2013

Stichwörter: Nafion · Platin ·

Röntgenphotoelektronenspektroskopie · Sauerstoffentwicklung · Wasserelektrolyse

- [1] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 1503–1512.
- [2] A. Vojvodic, J. K. Norskov, *Science* **2011**, 334, 1355–1356.
- [3] J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science* **2011**, 334, 1383–1385.
- [4] A. J. Appleby, *Catal. Rev.* **1970**, 4, 221–244.
- [5] G. Centi, M. Gangeri, M. Fiorello, S. Perathoner, J. Amadou, D. Bégin, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, M. E. Schuster, D. S. Su, J.-P. Tessonnier, R. Schlögl, *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*, eingereicht.
- [9] Z. Zhu, F. Tao, F. Zheng, R. Chang, Y. Li, L. Heinke, Z. Liu, M. Salmeron, G. A. Somorjai, *Nano Lett.* **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. 1* **1982**, 78, 2937–2945.
- [12] M. Peuckert, *Electrochim. Acta* **1984**, 29, 1315–1320.
- [13] E. Rach, J. Heitbaum, *Electrochim. Acta* **1986**, 31, 477–479.
- [14] D. S. Austin, D. C. Johnson, T. G. Hines, E. T. Berti, *Anal. Chem.* **1983**, 55, 2222–2226.
- [15] D. J. Miller, H. Öberg, S. Kaya, H. Sanchez Casalongue, D. Friebe, T. Anniyev, H. Ogasawara, H. Bluhm, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, *Phys. Rev. Lett.* **2011**, 107, 1955021–1955025.
- [16] L. R. Merte, F. Beharfarid, D. J. Miller, D. Friebe, S. Cho, F. Mbuga, D. Sokaras, R. Alonso-Mori, T.-C. Weng, D. Nordlund, A. Nilsson, B. R. Cuenya, *ACS Catal.* **2012**, 2, 2371–2375.
- [17] A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeirotos, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, V. V. Kaichev, I. P. Prosvirin, A. I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *Adv. Catal.* **2009**, 52, 213–272.
- [18] F. Tao, M. Salmeron, *Science* **2011**, 331, 171–174.
- [19] S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Ketteler, H. Ogasawara, M. Salmeron, A. Nilsson, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 184025–184039.
- [20] T. Schiros, K. J. Andersson, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, H. Ogasawara, *J. Electr. Spectrosc. Rel. Phen.* **2010**, 177, 85–98.
- [21] R. Arrigo, M. Hävecker, S. Wrabetz, R. Blume, M. Lerch, J. McGregor, E. P. J. Parrott, J. A. Zeitler, L. F. Gladden, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, D. S. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **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. Electroanal. Chem.* **1992**, 341, 93–109.
- [25] A. E. Bolzan, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 375, 157–162.
- [26] M. S. El-Deab, M. I. Awad, A. M. Mohammad, T. Ohsaka, *Electr. Commun.* **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. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 2549–2555.
 - [31] T. Reier, M. Oezaslan, P. Strasser, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1765–1772.
 - [32] J. O. Bockris, A. Huq, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1956**, 237, 277–296.
 - [33] M. I. Rojas, M. J. Esplandiu, L. B. Avalle, E. P. M. Leiva, V. A. Macagno, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1785–1794.
 - [34] M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1662–1666.
-