

# Potentialinduzierte Oberflächenrestrukturierung – die Bedeutung der strukturellen Charakterisierung in der Elektrokatalyse\*\*

Albert K. Engstfeld, Sylvain Brimaud und R. Jürgen Behm\*

**Abstract:** Anhand der kontinuierlichen elektrokatalytischen CO-Oxidation an PtRu-Modellelektronen zeigen wir die Bedeutung einer sorgfältigen strukturellen Charakterisierung der Elektrodenoberfläche vor und nach der Reaktion für deren mechanistisches Verständnis. Bimetallische, mit Pt-Monolagen-Inseln modifizierte Ru(0001)-Elektroden, die unter Ultrahochvakuum-Bedingungen präpariert und mittels Rastertunnelmikroskopie charakterisiert wurden, zeigen eine deutliche Restrukturierung nach Potentialzyklen bis  $1.05 \text{ V}_{\text{RHE}}$ , während sie bei Zyklen bis  $0.90 \text{ V}_{\text{RHE}}$  stabil sind. Die im Basis-Voltammogramm kaum erkennbare Restrukturierung führt zu einem erheblichen Anstieg der Aktivität für die CO-Oxidation bei niedrigen Potentialen ( $0.5\text{--}0.8 \text{ V}$ ). Dieser ist offensichtlich auf neue, während der Restrukturierung geschaffene aktive Plätze zurückzuführen, und nicht auf schon vorher auf der Oberfläche vorhandene PtRu-Plätze, die bisher in einem bifunktionalen Mechanismus als Ursache für die hohe Aktivität dieser Bimetall-Elektronen angesehen wurden.

Modellstudien an Einkristallelektronen sind unverzichtbar für das detaillierte Verständnis komplexer Mechanismen elektrokatalytischer Reaktionen, da sie Untersuchungen an strukturell wohldefinierten (und variabel einstellbaren) Oberflächen und so direkten Zugang zu Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen ermöglichen.<sup>[1]</sup> Weiterhin bieten sie eine perfekte Grundlage für den Vergleich mit theoretischen Studien. Voraussetzung für mechanistische Interpretationen ist jedoch eine detaillierte Kenntnis der tatsächlichen Oberflächenstruktur, sowohl vor als auch, noch wichtiger, während/nach der elektrokatalytischen Reaktion. Bereits kleine strukturelle Veränderungen, die nur schwer in der elektro-

chemischen Charakterisierung nachzuweisen sind, z. B. durch Cyclovoltammetrie im reinen Trägerelektrolyten, können die elektrokatalytischen Eigenschaften der Oberfläche signifikant durch Bildung (oder Zerstörung) von hoch aktiven Plätzen verändern.<sup>[2,3]</sup> Dies ist besonders für Elektrodenoberflächen von Bedeutung, die unter Reaktionsbedingungen zu struktureller oder chemischer Instabilität neigen.

Hier zeigen wir die Notwendigkeit einer exakten strukturellen Charakterisierung von Elektroden und deren durch elektrochemische-/katalytische Reaktionen induzierte strukturelle Veränderungen für eine eindeutige mechanistische Interpretation der elektrokatalytischen Reaktion am Beispiel der CO-Oxidation an PtRu-Elektronen. PtRu-Elektronen/Katalysatoren zählen zu den am besten untersuchten Bimetall-Systemen in der Elektrokatalyse,<sup>[4]</sup> sowohl aufgrund ihrer hohen Aktivität für die Oxidation von Methanol und CO als auch wegen ihrer hohen Toleranz gegenüber CO bei der Elektrooxidation von  $\text{H}_2$ -haltigen Gasgemischen. Dies erklärt ihre hohe Attraktivität als Anodenkatalysator in Polymer-elektrolyt-Brennstoffzellen, die mit CO-kontaminiertem  $\text{H}_2$  betrieben werden, oder in Direktmethanolbrennstoffzellen.<sup>[5,6]</sup> Bereits 1975 wurde die hohe Aktivität von PtRu in dieser Reaktion durch einen bifunktionalen Mechanismus erklärt, in dem Ru-Oberflächenatome adsorbiertes OH bei einem geringeren Potential zur Verfügung stellen als Pt Atome, das wiederum mit adsorbiertem CO auf benachbarten Pt Plätzen abreagieren kann.<sup>[7]</sup>

Wir zeigen anhand von rastertunnelmikroskopischen („scanning tunneling microscopy“, STM) und elektrochemischen Messungen für die kontinuierliche CO-Oxidation, dass frühere Ergebnisse stark von Restrukturierungsprozessen während der elektrochemischen-/katalytischen Messungen beeinflusst sind, und dass der vorgeschlagene Mechanismus für die CO-Oxidation weitaus komplizierter ist als bislang angenommen. Die strukturelle Charakterisierung der Modellelektronen mittels STM erfolgte vor und nach den in einer Flusszelle durchgeführten elektrochemischen Messungen. Die Messungen wurden an einem neuartigen kombinierten Ultrahochvakuum(UHV)-STM-Elektrochemie(EC)-System durchgeführt, in dem STM-Messungen vor und nach den elektrochemischen Messungen möglich sind und die Probe unter kontrollierten Bedingungen zwischen UHV und EC-Zelle transferiert werden kann. Pt-modifizierte Ru(0001)-Elektroden, die entweder mit monolagigen Pt-Inseln oder mit einer monolagigen PtRu-Oberflächenlegierung mit ähnlichem Pt-Oberflächenanteil bedeckt sind, wurden untersucht. Sie wurden vor den elektrochemischen Messungen unter UHV-Bedingungen präpariert und charakterisiert.

Strukturelle Veränderungen werden zuerst an der Pt-freien Ru(0001)-Elektrode aufgezeigt. In Abbildung 1a sind

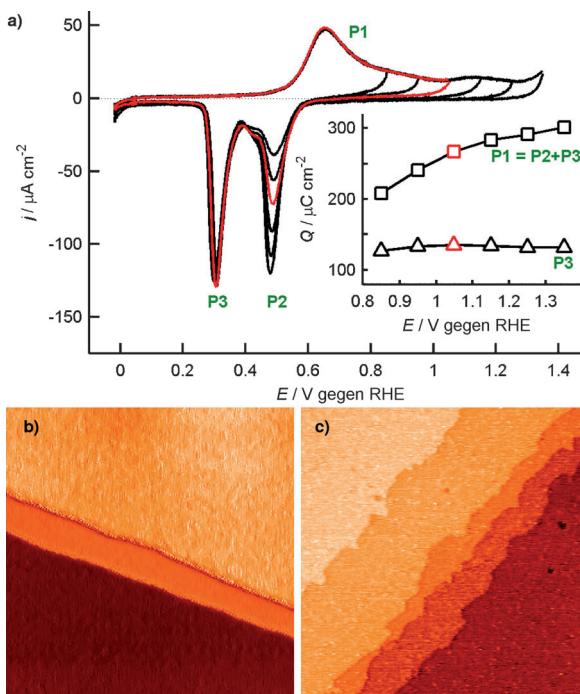
[\*] A. K. Engstfeld,<sup>[+]</sup> Dr. S. Brimaud,<sup>[+]</sup> Prof. Dr. R. J. Behm

Institut für Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 47, 89081 Ulm (Deutschland)  
E-Mail: juergen.behm@uni-ulm.de  
Homepage: <http://www.uni-ulm.de/nawi/iok.html>

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

[\*\*] Dieser Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen der Forschergruppe FOR 1376 (Be 1201/18-1) und der Baden-Württemberg Stiftung im Rahmen des Kompetenznetzwerks funktionelle Nanostrukturen (KFN IV—B1) unterstützt. A.K.E. bedankt sich für ein Stipendium des „Fonds National de la Recherche“ Luxembourg (PHD09-13). Wir danken Johannes Schnaidt (Universität Ulm) für seine Unterstützung beim Entwurf der elektrochemischen Flusszelle und HanByul Chang (Gordon College, Wenham/MA), Martin Schilling und Jens Klein (beide Universität Ulm) für zusätzliche Messungen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (Beschreibung der Experimente und des kombinierten UHV-STM-EC-Systems) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201404479> zu finden.



**Abbildung 1.** a) An Ru(0001) aufgenommene CVs (Potentialvorschub  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) mit unterschiedlichen oberen Potentialgrenzen. Der Einschub zeigt die Ladungsentwicklung unter dem Oxidationspeak P1, der gleich der Summe der Ladung unter den Reduktionspeaks P2 + P3 ist, und die Ladungsentwicklung des Peaks P3, der mit der Pt-freien Ru(0001)-Fläche korreliert. b,c) STM-Bilder ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ) einer reinen, UHV-präparierten Ru(0001)-Elektrode (b) und der gleichen Probe nach wiederholten Potentialzyklen mit einer Potentialobergrenze von  $0.90 \text{ V}$  (c).

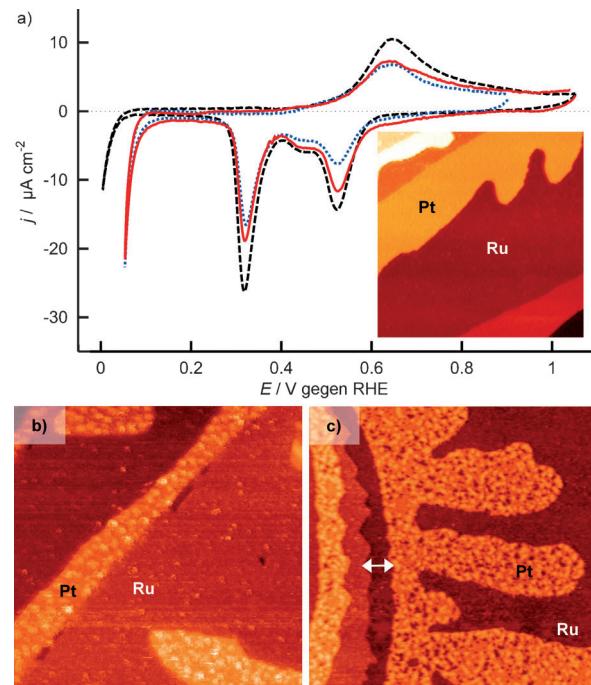
an UHV-präparierten Ru(0001)-Elektroden in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  aufgenommene Cyclovoltammogramme (CVs) dargestellt, bei denen das anodische Umkehrpotential schrittweise erhöht wurde. Diese entsprechen weitestgehend früher publizierten Ergebnissen.<sup>[8–10]</sup> Zu erkennen sind ein ausgeprägter Oxidationspeak bei  $0.64 \text{ V}$  (P1, gefolgt von einer Schulter) und zwei Reduktionspeaks bei  $0.52 \text{ V}$  (P2) und  $0.32 \text{ V}$  (P3). Eine Auswertung der integralen Ladungsdichte der anodischen und kathodischen Halbzyklen (siehe Einschub in Abbildung 1a) bestätigt die Reversibilität der an der Oberfläche ablaufenden Redoxprozesse. Eine detaillierte Diskussion des CVs und der kleinen Veränderungen in den Peakpositionen, in der Schulter des Reduktionspeaks bei  $0.40 \text{ V}$  und im Wasserstoffbereich, finden sich in den Hintergrundinformationen.

STM-Bilder der Ru(0001)-Oberfläche zeigen vor der elektrochemischen Messung ausgedehnte, atomar flache Terrassen mit primär monolagig hohen Stufen und geraden Stufenkanten (Abbildung 1b). Dagegen liegen nach Potentialzyklen bis  $0.90 \text{ V}$  eindeutige Hinweise auf Stufenkantekorrosion vor, zu erkennen am Aufragen der Ru-Stufenkanten (Abbildung 1c). Ähnliche Veränderungen, die eine Oxidation der Ru(0001)-Stufenkanten zeigen, wurde von Vukmirovic et al. anhand In-situ-STM-Messungen berichtet, zusammen mit der Bildung von  $\text{RuO}_2$ -Clustern bei hohen Potentialen.<sup>[11]</sup>

Anhand dieser Bilder kann jedoch keine klare Aussage darüber getroffen werden, ob die Oberflächenkorrosion auf das Aufragen der Stufen beschränkt ist (über Transport auf der Oberfläche) oder ob sie über die Auflösung von Ru-Oberflächenatomen von den Stufenkanten in den Elektrolyten (und möglicher Wiederabscheidung) verläuft. Dies wird deutlicher aus STM-Bildern, die an Bimetall-Oberflächen, mit monolagigen Pt-Strukturen auf der Ru(0001)-Elektrode aufgenommen wurden. Sie zeigen, dass letzteres wesentlich wahrscheinlicher ist (Abbildung 2 und 4).

An dieser Stelle sei festzuhalten, dass die erhöhte Zahl an Ru-Stufenplätzen, die eindeutig in den STM-Bildern erkennbar ist (Abbildung 1b,c), nicht zu einer irreversiblen Veränderung der CVs und ihrer charakteristischen Strukturen führt (siehe die Hintergrundinformationen).

Vergleichbare Messungen wurden an Pt-Monolagen-modifizierten Ru(0001)-Elektroden mit zwei unterschiedlichen anodischen Umkehrpotentialen ( $0.90 \text{ V}$  und  $1.05 \text{ V}$ ) durchgeführt. Abbildung 2a zeigt die CVs (bis  $0.90 \text{ V}$ : blaue



**Abbildung 2.** a) CV (Potentialvorschub  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) aufgenommen an Ru(0001) (schwarze gestrichelte Linie),  $\text{Pt}_{0.32\text{-ML}}/\text{Ru}(0001)$  (blaue punktierte Linie) und  $\text{Pt}_{0.40\text{-ML}}/\text{Ru}(0001)$  (rote durchgezogene Linie). Der Einschub zeigt ein STM-Bild ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ) einer  $\text{Pt}_{0.32\text{-ML}}/\text{Ru}(0001)$ -Elektrode nach der Präparation im UHV. b,c) STM-Bilder ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ) einer Elektrode nach Potentialzyklen mit einer oberen Potentialgrenze von b)  $0.90 \text{ V}$  und c)  $1.05 \text{ V}$ .

punktierte Linie) einer Pt/Ru(0001)-Elektrode mit 0.32 ML Pt, die im UHV durch Aufdampfen von Pt präpariert wurde (siehe die Hintergrundinformationen), und ein STM-Bild (Einschub) der frisch präparierten Probe. Letzteres zeigt monolagig hohe Pt-Strukturen an den Ru-Stufenkanten, die sich über die tieferliegenden Ru(0001)-Terrassen erstrecken. Die CVs zeigen eine geringere integrierte Ladung unter Peak

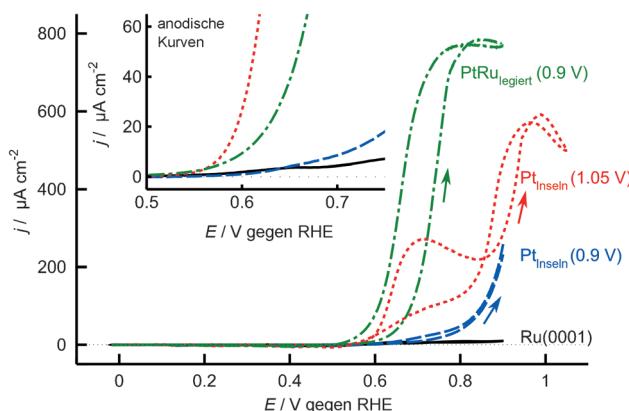
P3 als eine reine Ru(0001)-Oberfläche. Die Ladung ( $85 \pm 2 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) ist ca. 35 % geringer als auf Pt-freiem Ru(0001), in guter Übereinstimmung mit der Pt-Bedeckung, die durch STM bestimmt wurde. Zusätzlich zeigen die STM-Bilder (Abbildung 2), dass Pt-Verluste während der elektrochemischen Behandlung vernachlässigbar sind. Im Unterschied zu elektrochemisch abgeschiedenem Pt auf Ru(0001), bei dem eindeutig die Adsorption von Wasserstoff im CV zu erkennen ist,<sup>[12]</sup> konnten hier keine mit der Adsorption von H<sub>2</sub> auf den monolagigen Pt-Inseln zusammenhängende Strukturen im CV detektiert werden. Dies wird auf die deutlich schwächere H-Pt-Bindung auf diesen Adsorptionsplätzen im Vergleich zur H-Adsorption auf reinem Pt zurückgeführt.<sup>[13,14]</sup> Der einzige Nachweis für die Anwesenheit von Pt auf der Oberfläche ist, neben der Ladungsänderung unter Peak P3, die Verschiebung des Startpotentials der H<sub>2</sub>-Entwicklung um ca. 100 mV bei den Pt-modifizierten Ru(0001)-Oberflächen. Die Positionen der anderen Peaks bleiben unverändert, was darauf hindeutet, dass Pt auf der Oberfläche die Oxidation oder Reduktion der Ru(0001)-Oberfläche nicht beschleunigt.

Ähnliche Messungen, die an einer mit 0.40 ML Pt modifizierten Ru(0001)-Elektrode nach Potentialzyklen bis 1.05 V durchgeführt wurden (Abbildung 2a, rote durchgezogene Linie), zeigen identische elektrochemische Eigenschaften. Lediglich die geringere Ladung unter Peak P3 ( $86 \pm 2 \mu\text{C cm}^{-2}$ ) deutet nun auf einen Pt-freien Anteil der Ru(0001)-Fläche von 0.70 ML hin, in guter Übereinstimmung mit dem Wert, der aus nach den elektrochemischen Messungen aufgenommenen STM-Bildern ermittelt wurde. Das bedeutet, dass sich Pt während der Potentialzyklen entweder aufgelöst hat oder zu Clustern umstrukturierte, was anhand dieser Messungen jedoch nicht unterschieden werden kann. Ansonsten sind die CVs der beiden Bimetall-Oberflächen nahezu identisch, bis auf die erhöhte Ladung unter Peak P2, die auf das höhere anodische Umkehrpotential zurückzuführen ist.

Eine genauere Betrachtung der Elektrodenoberflächen in den STM-Bildern nach der elektrochemischen Untersuchung (Abbildungen 2b,c) zeigt dagegen große Unterschiede in deren Oberflächenmorphologie. Nach Potentialzyklen bis 0.90 V bleiben die monolagig hohen Pt-Strukturen entlang der Ru-Stufenkanten intakt und es sind kein Anzeichen für Ru-Stufenkantenkorrosion zu erkennen, was eine Stabilisierung der Stufen durch das angelagerte Pt impliziert. Im Gegensatz dazu finden sich nach Potentialzyklen bis 1.05 V (Abbildung 2c) monolagig tiefe Löcher entlang der ehemaligen Ru-Stufenkante (siehe Pfeile), was darauf hindeutet, dass unter diesen Bedingungen die Pt-induzierte Stabilisierung nicht mehr ausreicht, um die Korrosion der Ru-Stufenkanten zu verhindern. Anhand des glatten Erscheinungsbilds der Pt-Inselkanten ist davon auszugehen, dass die großen Löcher zwischen den Pt-Streifen und der neu gebildeten Stufenkante auf eine Auflösung von Ru in den Elektrolyten zurückzuführen ist. Weiterhin deuten monolagig tiefe Löcher in den Pt-Strukturen darauf hin, dass diese ebenfalls von Korrosion betroffen sind (Abbildung 2c). Nachdem die Korrosion der Ru-Terrasse entlang der Stufen nicht die Pt-freie Ru(0001)-Fläche vergrößert, muss die nach den Potentialzyklen zu hohen Potentialen gefundene größere zugängliche

Ru-Fläche (siehe Ladungsauswertung weiter oben) auf die Lochbildung in den monolagigen Pt-Strukturen zurückzuführen sein. An dieser Stelle sei angemerkt, dass im Gegensatz zu den in den STM-Bildern erkennbaren erheblichen strukturellen Veränderungen der Bimetall-Oberflächen die CVs keine signifikanten Veränderungen der elektrochemischen Eigenschaften auflösen.

Eindeutige Effekte der potentialinduzierten Restrukturierung werden jedoch in den während der kontinuierlichen potentiodynamischen CO-Oxidation gemessenen *I-U*-Kurven in Abbildung 3 sichtbar, die an Pt-modifizierten Ru(0001)-Proben nach Potentialzyklen bis 0.90 V (blaue gestrichelte



**Abbildung 3.** Potentiodynamische CO-Oxidationskurven (Potentialvorschub  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ), die an Ru(0001) (schwarze durchgehende Linie),  $\text{Pt}_{0.32-\text{ML}}/\text{Ru}(0001)$  nach Potentialzyklen bis 0.90 V (blaue gestrichelte Linie), an  $\text{Pt}_{0.40-\text{ML}}/\text{Ru}(0001)$  nach Zyklen bis 1.05 V (rote gestrichelte Linie) und an einer  $\text{Pt}_{0.3}\text{Ru}_{0.7}/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächenlegierung nach Zyklen bis 0.90 V (grüne Strich-Punkt-Linie) aufgenommen wurden. Die Pfeile zeigen die Richtung der positiv laufenden Potentialkurven. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des Potentialbereichs, in dem die CO-Oxidation startet (nur anodische Potentialkurven).

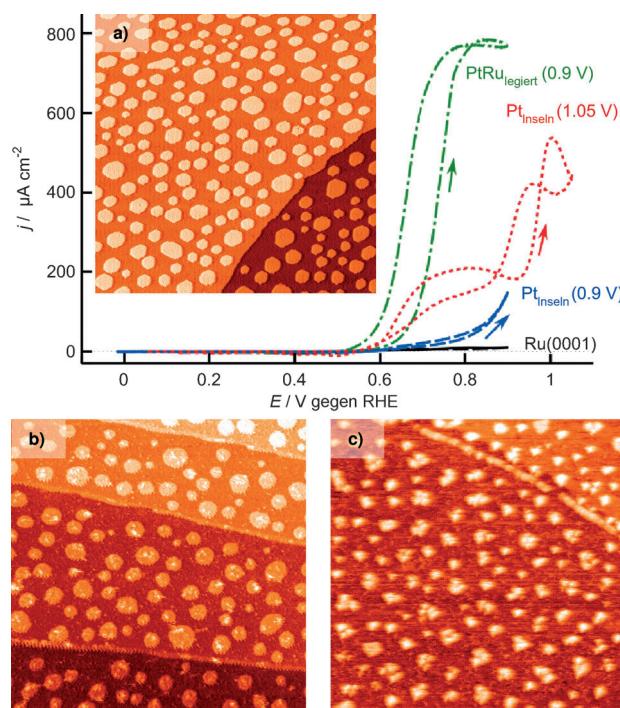
Linie) und 1.05 V (rote gestrichelte Linie) erhalten wurden. Hier sei angemerkt, dass die Oberflächenmorphologie während der CO-Elektrooxidation identisch ist mit der nach der vorangegangenen elektrochemischen Untersuchung bei gleichen anodischen Umkehrpotentialen erhaltenen Oberfläche und es keine Anzeichen für eine zusätzliche reversible Restrukturierung durch die Immersion und Emersion gibt. Obwohl wir den kompletten Zyklus mit seiner typischen Hysterese zeigen, beschränken wir uns im Folgenden auf die anodischen Halbzyklen. Man beachte auch, dass Ru(0001) (schwarze durchgehende Linie) für die Elektrooxidation von CO im gesamten untersuchten Potentialbereich kaum aktiv ist. An beiden Elektroden ist, übereinstimmend mit früheren Befunden, die CO-Oxidation unter 0.50 V unterdrückt.<sup>[14–16]</sup> Unterschiede sind besonders im Potentialbereich zwischen 0.50 V und 0.75 V sichtbar, in dem die Reaktion startet (Abbildung 3, Einschub).<sup>[17]</sup> Im Fall der nichtrestrukturierten Elektrode (blaue gestrichelte Linie), startet die Reaktion bei ca. 0.60 V mit einem näherungsweise exponentiellen Anstieg. Dagegen ist der Start der Reaktion für die restrukturierte Probe, nach Potentialzyklen bis 1.05 V (rote gestrichelte Linie), um fast 100 mV zu geringeren Potentialen verschoben.

In diesem Fall steigt der Strom zuerst steil an und durchläuft ein Maximum bei ca. 0.67 V, um letztlich dem Potentialverlauf der nichtrestrukturierten Probe zu folgen. Folglich haben die strukturellen Veränderungen, die kaum in den CVs, aber eindeutig in den STM-Bildern sichtbar waren, einen drastischen Effekt auf das CO-Oxidationsverhalten, was zu einem ausgeprägten Vorpeak führt.

Zum Vergleich haben wir ähnliche Messungen an einer UHV-präparierten  $\text{Pt}_{0.3}\text{Ru}_{0.7}/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächenlegierung (siehe die Hintergrundinformationen) mit einem vergleichbaren Anteil an Pt-Oberflächenatomen durchgeführt (grüne Strich-Punkt-Linie). Für diese Oberfläche startet die Reaktion bei einem ähnlichen Potential wie bei der restrukturierten Oberfläche. Im Unterschied zu der restrukturierten Oberfläche steigt der Strom dann jedoch kontinuierlich an, was sie zu der aktivsten Oberfläche oberhalb von ca. 0.70 V macht.

Wüsste man nicht von der deutlichen Restrukturierung der mit Pt-Inseln modifizierten Ru(0001)-Oberflächen während der elektrochemischen Messungen und der damit einhergehenden Bildung von neuen (Defekt-)Plätzen aus den STM-Daten, würde man folgern, dass die erhöhte katalytische Aktivität zwischen 0.50 V und 0.80 V von den PtRu-Plätzen entlang der Pt-dekorierten Ru-Stufenkanten und den Pt-Inselkanten herrührt, was dem für diese Reaktion vorgeschlagenen bifunktionalen Mechanismus entspricht.<sup>[7]</sup> Dieses Argument würde auch von der sehr hohen Aktivität der PtRu/Ru(0001)-Oberflächenlegierungen gestützt werden, die einen wesentlich höheren Anteil an bifunktionalen PtRu-Plätzen aufweisen. In der Tat wurde in früheren Studien die hohe Aktivität von Pt-modifizierten Ru-Elektroden in diesem Potentialbereich auf diese Weise erklärt.<sup>[14,17]</sup> Die in den Abbildungen 2 und 3 dargestellten Daten zeigen jedoch, dass diese mechanistischen Schlussfolgerungen nicht korrekt sind, da die Aktivität der nichtrestrukturierten Oberfläche in diesem Potentialbereich eher gering ist. Die dort vorliegenden PtRu-Plätze sind offensichtlich nicht ausreichend aktiv, um einen messbaren Anstieg der Aktivität in diesem Potentialbereich hervorzurufen.

Man könnte argumentieren, dass die geringe Aktivität der nichtrestrukturierten Oberflächen auf die geringe Zahl an PtRu-Plätzen zurückzuführen ist, die aus den relativ großen Pt-Inseln resultieren. Daher wurden ähnliche Messungen an Pt-modifizierten Ru(0001)-Elektroden (mit vergleichbarem Anteil an Pt) durchgeführt, bei denen die Pt-Inseln deutlich kleiner und häufiger sind, was zu einem wesentlich höheren Anteil an PtRu-Plätzen führt (STM-Bild in Abbildung 4a, Einschub).  $I-U$ -Kurven, die nach Potentialzyklen bis 0.90 V aufgenommen wurden (Abbildung 4a, blaue gestrichelte Linie), zeigen einen Start der Reaktion bei 0.60 V und einen nahezu exponentiellen Anstieg des Oxidationsstroms, mit geringer Aktivität im Potentialbereich von 0.50 V bis 0.80 V. Vor und nach den elektrochemischen Messungen aufgenommene STM-Bilder (Abbildung 4a und b) zeigen ähnlich zu den vorherigen Beobachtungen (Abbildung 2), dass die Pt-Bedeckung (0.29 ML) unverändert bleibt. Nach Potentialzyklen bis 1.05 V erhöht sich die katalytische Aktivität zwischen 0.50 V und 0.80 V drastisch (Abbildung 4a, rote punktierte Linie), ähnlich wie es für große Pt-Inseln in Abbildung 3 ge-



**Abbildung 4.** Potentiodynamische CO-Oxidationskurven (Potentialvorschub  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , in  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ) aufgenommen an Ru(0001) (schwarze durchgezogene Linie),  $\text{Pt}_{0.29\text{-ML}}/\text{Ru}(0001)$  nach Potentialzyklen bis 0.90 V (blaue gestrichelte Linie),  $\text{Pt}_{0.39\text{-ML}}/\text{Ru}(0001)$  nach Potentialzyklen bis 1.05 V (rote punktierte Linie) und einer  $\text{Pt}_{0.3}\text{Ru}_{0.7}/\text{Ru}(0001)$ -Oberflächenlegierung nach Potentialzyklen bis 0.90 V (grüne Strich-Punkt-Linie). Die Pfeile zeigen die Richtung der positiv laufenden Potentialkurven. Der Einschub zeigt ein STM-Bild der frisch präparierten Probe mit 0.28 ML Pt auf Ru(0001) ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ). b,c) STM-Bilder ( $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ ) von Elektroden nach Potentialzyklen bis b) 0.90 V und c) 1.05 V.

funden wurde. Dies ist mit einer erheblichen Restrukturierung der kleinen Pt-Inseln verbunden, die nach den Potentialzyklen bis zu vierlagige Strukturen bilden, und deutlich die Pt-freie Ru(0001)-Fläche erhöht, von 0.60 ML zu 0.85 ML, was im STM-Bild in Abbildung 4c dargestellt ist.

Diese Daten zeigen eindeutig, dass im Widerspruch zum bisherigen Verständnis die PtRu-Plätze an den Kanten der monolagigen Pt-Inseln nicht für die höhere Aktivität der PtRu-Elektrode für die CO-Oxidation im Potentialbereich von 0.50 V bis 0.80 V verantwortlich sind. Stattdessen muss diese mit der erheblichen Restrukturierung der mit monolagigen Pt-Inseln modifizierten Ru(0001)-Elektroden während der Potentialzyklen (oder der Bildung ähnlicher Strukturen bei der In-situ-Abscheidung) zurückzuführen sein,<sup>[15,18]</sup> die offensichtlich zur Bildung von sehr aktiven Plätzen führt. Diese Plätze konnten bislang noch nicht mittels STM identifiziert werden, müssen sich jedoch von den Kantenplätzen der monolagigen Pt-Inseln deutlich unterscheiden. Die relativ geringe Aktivität der nichtrestrukturierten Bimettall-Oberfläche spiegelt sich ebenfalls im Startpotential der CO-Oxidation wider, das praktisch identisch mit dem auf Pt(111) ist.<sup>[19]</sup>

Zusammengefasst haben wir am Beispiel der CO-Oxidation an PtRu-Modellelektroden gezeigt, wie notwendig eine

detaillierte strukturelle Oberflächencharakterisierung von Mono- und Bimetall-Modellektroden für eine eindeutige Interpretation der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen und eine exakte Identifizierung der aktiven Plätze auf atomaren Skala ist. Weiterhin haben wir gezeigt, dass potentialinduzierte strukturelle Veränderungen von Bimetall-Oberflächen während elektrochemischer und -katalytischer Prozesse, die aufgrund der geringen Zahl an beteiligten Plätzen nicht oder kaum im CV aufgelöst werden, die katalytischen Eigenschaften empfindlich modifizieren oder sogar dominieren können – ein Aspekt, der in vorangegangenen Studien an Modelloberflächen vernachlässigt wurde und dem in Zukunft mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden muss.

Eingegangen am 19. April 2014,  
veränderte Fassung am 27. Juli 2014  
Online veröffentlicht am 10. Oktober 2014

**Stichwörter:** CO-Oxidation · Korrosion · Platin ·  
Rastersondenverfahren · Ruthenium

- 
- [1] F. Maroun, F. Ozanam, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Science* **2001**, *293*, 1811–1814; L. A. Kibler, A. M. El-Aziz, R. Hoyer, D. M. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2080–2084; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2116–2120; J. Zhang, M. B. Vukmirovic, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2132–2135; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2170–2173; H. E. Hoster, M. J. Janik, M. Neurock, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10388–10397; A. S. Bandarenka, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11845–11848; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 12015–12018; F. Calle-Vallejo, M. T. M. Koper, A. S. Bandarenka, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5210–5230; S. Brimaud, R. J. Behm, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11716–11719.
  - [2] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *Electrochim. Commun.* **2000**, *2*, 487–490.
  - [3] D. S. Strmcnik, D. V. Tripkovic, D. van der Vliet, K. C. Chang, V. Komanicky, H. You, G. Karapetrov, J. P. Greeley, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15332–15339.
  - [4] O. A. Petrii, *J. Solid State Electrochem.* **2008**, *12*, 609–642.
  - [5] T. R. Ralph, *Platinum Met. Rev.* **2002**, *46*, 117–135.
  - [6] M. P. Hogarth, T. R. Ralph, *Platinum Met. Rev.* **2002**, *46*, 146–164.
  - [7] M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **1975**, *60*, 275–283.
  - [8] N. S. Marinkovic, J. X. Wang, H. Zajonz, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 388–394.
  - [9] J. X. Wang, N. S. Marinkovic, H. Zajonz, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2809–2814.
  - [10] N. S. Marinkovic, M. B. Vukmirovic, R. R. Adzic in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Hrsg.: C. Vayenas, R. White, M. Gamboa-Aldeco), Springer, New York, **2008**, S. 1–52.
  - [11] M. B. Vukmirovic, R. L. Sabatini, R. R. Adzic, *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 269–276.
  - [12] S. R. Brankovic, J. McBreen, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *503*, 99–104.
  - [13] T. Diemant, T. Hager, H. E. Hoster, H. Rauscher, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **2003**, *541*, 137–146.
  - [14] H. E. Hoster, R. J. Behm in *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach* (Hrsg.: M. T. M. Koper), Wiley, Chichester, **2009**, S. 465–505.
  - [15] S. R. Brankovic, N. S. Marinkovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 57–66.
  - [16] O. B. Alves, H. E. Hoster, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 6011–6021.
  - [17] M. S. Rau, M. R. Gennaro de Chialvo, A. C. Chialvo, *J. Power Sources* **2012**, *216*, 464–470.
  - [18] A. L. N. Pinheiro, M. S. Zei, G. Ertl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1300–1309.
  - [19] N. M. Markovic, P. N. Ross, Jr., *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *45*, 117–229.
-