

ulm university universität
uulm

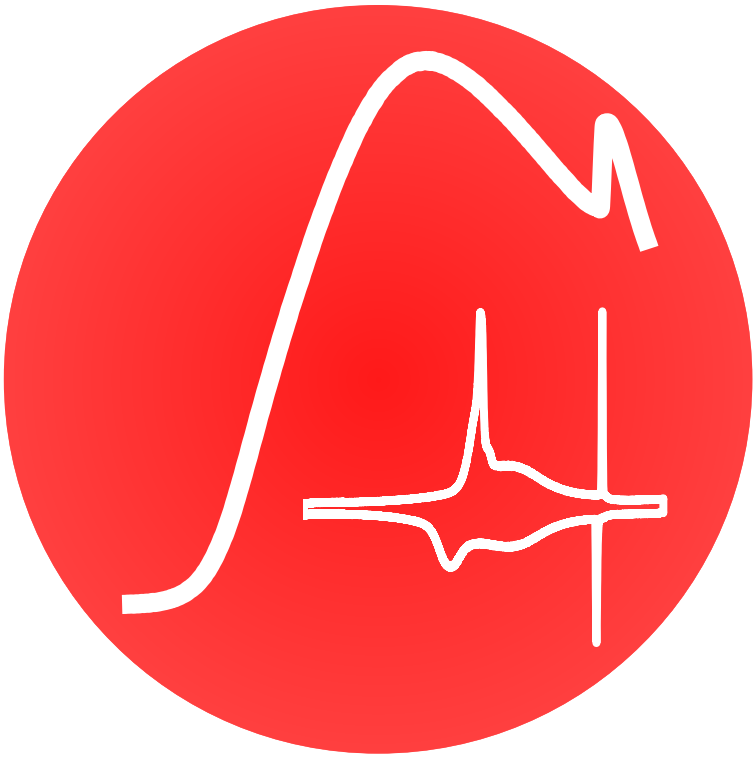
Institut für Elektrochemie



Oberflächendynamik und Elektrokatalyse an Goldeinkristallelektroden

Dissertation von
Johannes M. Hermann
2021

Meinen Eltern



Oberflächendynamik und Elektrokatalyse an Goldeinkristallelektroden

—

Ameisensäureoxidation und Wasserstoffentwicklung

Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades Dr.rer.nat. der
Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Johannes M. Hermann
aus Sigmaringen

Institut für Elektrochemie
Leiter: Prof. Dr. T. Jacob
Universität Ulm

Ulm 2021

Die experimentellen Arbeiten für diese Ausarbeitung wurden in der Zeit von Januar 2012 bis März 2019 am Institut für Elektrochemie der Universität Ulm durchgeführt.

Amtierender Dekan der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm:
Prof. Dr. T. Bernhardt
Institut für Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm

Erstgutachter:
Prof. Dr. T. Jacob
Institut für Elektrochemie, Universität Ulm

Zweitgutachter:
Prof. Dr. A. Kühne
Institut für Organische Chemie III, Universität Ulm

Drittgutachter:
Prof. Dr. H. Over
Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität Gießen

Tag der Promotion: 27.09.2021

Fassung 10. Dezember 2021

Satz: PDF-ConTeXt

© 2021 Johannes M. Hermann



Dieses Werk ist unter einer Creative Commons Lizenz vom Typ Namensnennung 4.0 International zugänglich. Um eine Kopie dieser Lizenz einzusehen, konsultieren Sie https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ oder wenden Sie sich brieflich an Creative Commons, Postfach 1866, Mountain View, California, 94042, USA.

Teile dieser Arbeit sind in folgenden Fachartikeln veröffentlicht:

J.M. Hermann, Y. Mattausch, A. Weiß, T. Jacob, und L.A. Kibler, Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Au(111) in the Presence of Pyridine, *J. Electrochem. Soc.* **165**, J3192 (2018), DOI: 10.1149/2.0251815jes.

L.A. Kibler, J.M. Hermann, A. Abdelrahman, A.A. El-Aziz, und T. Jacob, New Insights on Hydrogen Evolution at Au Single Crystal Electrodes, *Curr. Opin. Electrochem.* **9**, 265 (2018), DOI: 10.1016/j.coelec.2018.05.013.

J.M. Hermann, A. Abdelrahman, T. Jacob, und L.A. Kibler, Potential-Dependent Reconstruction Kinetics Probed by HER on Au(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **347**, 136287 (2020), DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136287.

J.M. Hermann, A. Abdelrahman, T. Jacob, und L.A. Kibler, The Effect of pH and Anion Adsorption on Formic Acid Oxidation on Au(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **385**, 138279 (2021), DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138279.

J.M. Hermann, H. Müller, L. Daccache, C. Adler, S. Keller, M. Metzler, T. Jacob, und L.A. Kibler, Formic Acid Oxidation Reaction on Au(111) Electrodes Modified with 4-Mercaptopyridine SAM, *Electrochim. Acta* **388**, 138547 (2021),
DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138547.

Weitere Artikel wurden in verschiedenen Fachzeitschriften veröffentlicht:

A. Abdelrahman, J.M. Hermann, und L.A. Kibler, Electrocatalytic Oxidation of Formate and Formic Acid on Platinum and Gold: Study of pH Dependence with Phosphate Buffers, *Electrocatalysis* **8**, 509 (2017), DOI: 10.1007/s12678-017-0380-z.

A. Abdelrahman, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, Adsorption of Acetate on Au(111): An *in-situ* Scanning Tunnelling Microscopy Study and Implications on Formic Acid Electrooxidation, *ChemPhysChem* **20**, 2989 (2019), DOI: 10.1002/cphc.201900560.

M. Piescheck, A. Abdelrahman, J.M. Hermann, H. Müller, T. Jacob, und L.A. Kibler, Hydrogen Peroxide Oxidation Reaction on a 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayer on Au(111) Metallized by Platinum Nanoislands, *Electrocatalysis* **12**, 264 (2021), DOI: 10.1007/s12678-021-00647-w.

M.M. Elnagar, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, An Affordable Option to Au Single Crystals through Cathodic Corrosion of a Wire: Fabrication, Electrochemical Behavior, and Applications in Electrocatalysis and Spectroscopy, *Electrochim. Acta* **372**, 137867 (2021), DOI: 10.1016/j.electacta.2021.137867.

M.M. Elnagar, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, Tailoring the Electrode Surface Structure by Cathodic Corrosion in Alkali Metal Hydroxide Solution: Nanostructuring and Faceting of Au, *Curr. Opin. Electrochem.* **27**, 100696 (2021),
DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100696.

Inhalt

Symbole und Abkürzungen iv

Abbildungen vi

1 Einleitung 1

2 Grundlagen 5

2.1 Ideale Kristalle und Rekonstruktion von Oberflächen 5
2.1.1 Struktur der rekonstruierten niederindizierten Goldoberflächen 6

2.2 Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche 9
2.2.1 Adsorption einfacher Anionen 10
2.2.2 Adsorption aromatischer Moleküle 11
2.2.3 Selbstorganisierte Monolagen 13

2.3 Elektrokatalyse 15
2.3.1 Wasserstoffentwicklung – HER 16
2.3.2 Ameisensäureoxidation – FAOR 17

3 Experimentelles 21

3.1 Messaufbau für elektrochemische Messungen 21

3.2 Elektrodenpräparation 21

3.3 Elektrochemische Messmethoden 23

3.4 Verwendete Chemikalien 24

3.5 Reinigung 25

4 Ergebnisse und Diskussion 27

4.1 Rekonstruktion und Wasserstoffentwicklung an Au(111) 27
4.1.1 Zyklische Voltammetrie von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 27
4.1.2 Verfolgung des Fortschritts der potentialinduzierten Rekonstruktionsbildung mit Hilfe der Wasserstoffentwicklung 29
4.1.3 Potentialabhängigkeit der Bildung der rekonstruierten Oberfläche 31
4.1.4 Bildungskinetik der rekonstruierten Oberfläche 32

4.1.5 Abschätzung der potentialabhängigen Aktivierungsenergie ... 35
4.1.6 Einfluss von Anionen ... 37
4.1.7 Potential der Aufhebung der Rekonstruktion, Effekt von Inseln und Defektdichte ... 37
4.1.8 Zyklische Voltammetrie der potentialinduziert rekonstruierten Oberfläche von Au(111) ... 39
4.1.9 Einfluss von CO auf die Rekonstruktionsbildung von Au(111) ... 39
4.1.10 Komplikationen – Wasserstoffoxidation an Au(111) ... 40
4.1.11 Potentialeinfluss auf die potentialinduzierte Rekonstruktion von Au(100) ... 42

4.2 Elektrokatalytische Ameisensäureoxidation an Au(111) 44
4.2.1 pH-Abhängigkeit der Ameisensäure/Formiat-Oxidation ... 44
4.2.2 Einfluss von Phosphaten auf die pH-Abhängigkeit ... 50
4.2.3 Einfluss von Anionen: Nicht-Carboxylate ... 53
4.2.4 Einfluss von Anionen: Carboxylate ... 56
4.2.5 Einfluss von Anionen: Perchlorat ... 58
4.2.6 Einfluss des Reaktionsprodukts CO_2 ... 60
4.2.7 Kinetischer Isotopeneffekt – Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ... 61

4.3 Aktivierung der FAOR auf Au(111) durch Pyridin 64
4.3.1 Adsorption von Pyridin auf Au(111) ... 64
4.3.2 Ameisensäureoxidation bei niedrigen und hohen pH-Werten ... 66
4.3.3 Ameisensäureoxidation bei mittleren pH-Werten ... 68
4.3.4 Pyridin und Anionenadsorption ... 73

4.4 Modifizierte FAOR auf Au(111): Pyrazin 76
4.4.1 Adsorptionsverhalten von Pyrazin ... 76
4.4.2 FAOR auf Au(111) in Anwesenheit von Pyrazin ... 78
4.4.3 Zusammenspiel von adsorbiertem Pyrazin und Anionen ... 83
4.4.4 Einfluss von Perchlorat auf die FAOR ... 87

4.5 FAOR auf 4-Mercaptopyridin modifiziertem Au(111) 89
4.5.1 FAOR auf Au(111)/4-PyS ... 89
4.5.2 (I) – Effekt der SAM-Konfiguration auf die FAOR ... 90
4.5.3 (II) – Bedeutung der SAM-Bedeckung für die FAOR ... 94
4.5.4 (III) – Rolle des pyridinischen Stickstoffs in der FAOR: Position, Verfügbarkeit und Protonierung ... 97
4.5.5 (IV) – Auswirkungen der 4-PyS-Modifikation auf die Formiatadsorption .. 102
4.5.6 (V) – Untersuchung der Selbstorganisation von 4-PyS mittels FAOR ... 106

4.6 Überlegungen zum FAOR-Reaktionsmechanismus 110

5 Zusammenfassung und Ausblick 115

6 Literatur 119

A Anhang zum Ergebnisteil 137

A.1 FAOR auf Au(111) 137

A.2 FAOR auf Au(111)/4-PyS 138

A.3 Vergleich der Tafel-Steigung der FAOR auf blankem und modifiziertem Au(111) 140

Danksagung 145

Lebenslauf 146

Veröffentlichungen 147

Artikel 147

Poster und Präsentationen 148

Symbole und Abkürzungen

y M $A_xBC_{1\text{-}x}$	Kurze Schreibweise für einen Elektrolyten mit der Zusammensetzung $y \cdot (1-x)$ M AB + $y \cdot x$ M BC. So beschreibt z. B. 0,1 M $Na_xHCOOH_{1\text{-}x}$ einen Elektrolyten mit konstanter Konzentration von Ameisensäure + Formiat bei variablem pH.
E_{ad}	Adsorptionspotential
E_l	Potential zur Aufhebung der Rekonstruktion
E_{max}	Potential des Strommaximums
E_{onset}	Onset-Potential der Faraday-Reaktion
E_p	Sondenpotential
E_r	Rekonstruktionspotential
$E_{step\text{-}up}$	Potential des Stromsprungs
FAOR	engl. *formic acid oxidation reaction*, Ameisensäureoxidationsreaktion
HAc	Essigsäure
HER	engl. *hydrogen evolution reaction*, Wasserstoffentwicklungsreaktion
HGlyc	Glycolsäure
HLac	(*S*)-Milchsäure
in situ STM	engl. *in situ scanning tunneling microscopy*, *in situ* Rastertunnelmikroskopie
j_∞	stationäre Stromdichte der potentialinduziert rekonstruierten Oberfläche
j_{max}	Stromdichte am Maximum
$j_{step\text{-}up}$	Stromdichte am unteren Teil des Stromsprungs
j_0	Stromdichte für die HER der unrekonstruierten Oberfläche
MSA	engl. *methane sulfonic acid*, Methylsulfonsäure
MSE	engl. *mercury/mercurous sulfate electrode*, Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode
OER	engl. *oxygen evolution reaction*, Sauerstoffentwicklungsreaktion
P_{ad}	Adsorptionspeak
P_g	Peak der unspezifischen FAOR-Katalyse von Au(111)/4-PyS
P_s	Peak der Co-Adsorption von Perchlorat
P_{s1}	Peak der Co-Adsorption von Perchlorat
P_{sp}	Peak der spezifischen FAOR-Katalyse von Au(111)/4-PyS
P_{spr}	Peak der spezifischen FAOR-Katalyse von Au(111)/4-PyS bei ablaufender Selbstorganisation
P_{s2}	Peak des Phasenübergangs in der Pyrazin-Perchlorat-Phase
P_{up}	Peak der Aufrichtung flach adsorbierter Moleküle
Py	Pyridin
Pyr	Pyrazin
pK_a	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K_a
pzc	engl. *potential of zero charge*, Nullladungspotential
RFAE	engl. *reversible formic acid electrode*, reversible Ameisensäure/CO_2-Elektrode
RHE	engl. *reversible hydrogen electrode*, reversible Wasserstoffelektrode
SAM	engl. *self-assembled monolayer*, selbstorganisierte Monolage

SHE	engl. *standard hydrogen electrode*, Standard-Wasserstoffelektrode
SHG	engl. *second-harmonic generation*, Frequenzverdopplung
STM	engl. *scanning tunneling microscopy/microscope*, Rastertunnelmikroskopie/Rastertunnelmikroskop
SXS	engl. *surface x-ray scattering*, oberflächensensitive Röntgenstreuung
t_l	Dauer der Rekonstruktionsaufhebung
UHV	Ultrahochvakuum
2,2'-PySSPy	2,2'-Dithiodipyridin
2-PymSH	2-Mercaptopyrimidin
2-PyrSH	2-Mercaptopyrazin
2-PySH	2-Mercaptopyridin
4,4'-PySSPy	4,4'-Dithiodipyridin
4-PySH	4-Mercaptopyridin
6-PurSH	6-Mercaptopurin

Abbildungen

2.1.1 Beispiele für Einheitszellen verschiedener Überstrukturen zur Verdeutlichung von Wood-Notation und Matrixschreibweise. 6
2.1.2 Modelle niederindizierter Goldoberflächen mit dazugehöriger Rekonstruktion. 7
2.1.3 Relative Oberflächenspannung einer Au(111)-Elektrode in 0,01 M $HClO_4$. 9
2.2.1 Helmholtz-Modell der elektrischen Doppelschicht. 10
2.2.2 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 und 0,1 M HAc. 11
2.2.3 Strukturformeln von Pyridin und Pyrazin. 12
2.2.4 Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M Pyridin und in 0,1 M Pyrazin. 13
2.3.1 Strukturformeln von Ameisensäure und Formiat. 18
2.3.2 Stromdichte- und Ladungsdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$. 19
3.1.1 Konventionelle elektrochemische Messzelle. 22
4.1.1 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. 28
4.1.2 Stromdichte-Zeitkurven der HER-Aktivität von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4. 30
4.1.3 Stromdichte-Zeittransienten für die HER auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei unterschiedlichen Rekonstruktionspotentialen. 32
4.1.4 Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die potentialinduzierte Rekonstruktion von Au(111). 34
4.1.5 Aktivierungsenergie der potentialinduzierten Rekonstruktion von Au(111) und deren abgeschätzte Potentialabhängigkeit. 36
4.1.6 Stromdichte-Zeittransienten für die HER an Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 nach der Aufhebung der Rekonstruktion bei verschiedenen Potentialen. Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 mit unterschiedlicher Vorgeschichte. 38
4.1.7 Stromdichte-Zeitkurven der HER auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 und bei Anwesenheit von CO. 41
4.1.8 Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in wasserstoffgesättigter 0,1 M H_2SO_4 mit unterschiedlichen negativen Umkehrpotentialen im Bereich der HER. 42
4.1.9 Stromdichte-Zeittransienten der HER auf Au(100) in 0,1 M H_2SO_4 für die frisch präparierte Oberfläche und während der potentialinduzierten Rekonstruktion. 43
4.2.1 Stromdichte-Spannungskurven der Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} in einem breiten pH-Bereich. 45
4.2.2 Potentiale charakteristischer Merkmale von Stromdichte-Spannungskurven der FAOR auf Au(111) in 0,1 M Na_xCOOH_{1-x} als Funktion des pH. 46
4.2.3 Stromdichten von Maximum und unterem Teil des Stromsprungs für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} über einen weiten pH-Bereich. Doppellogarithmische Auftragung der Stromdichten charakteristischer Merkmale gegen die effektive Formiatkonzentration. 49

4.2.4 Stromdichte-Spannungskurven der Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,1 M $Na_yH_{3-y}PO_4$ für pH 1-8 mit potentialabhängigen Blockierungsfaktoren. 51
4.2.5 Strukturformeln einfacher Oxosäuren. 53
4.2.6 Stromdichte-Spannungskurven für die FAOR auf Au(111) in Anwesenheit verschiedener Oxoanionen mit zugehörigen Blockierungsfaktoren. 55
4.2.7 Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M HCOOH + x M $NaClO_4$. 59
4.2.8 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in CO_2 gesättigter 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$. 61
4.2.9 Potentialabhängiges Verhältnis der Stromdichten j_{HCOOH}/j_{DCOOH} für HCOOH und DCOOH bei unterschiedlichen pH-Werten. 63
4.3.1 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M Pyridin bei mittleren pH-Werten. 65
4.3.2 Potential-pH-Diagramm von 0,1 M Pyridin auf Au(111). 66
4.3.3 Zyklische Voltammogramme, die den Effekt von Pyridin auf die FAOR bei niedrigen und hohen pH-Werten zeigen. 69
4.3.4 Stromdichte-Spannungskurven für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin bei pH $\sim$ pK_a^{HCOOH}. 70
4.3.5 Stromdichte-Spannungskurven für die FAOR auf Au(111) in 0,1 M NaHCOO + 0,1 M Pyridin im pH-Bereich 7-9. Maximale Stromdichten über einen weiten pH-Bereich. 72
4.3.6 Stromdichte-Spannungskurven für Au(111) mit verschiedenen Anionen in Gegenwart von Pyridin. 74
4.4.1 Potential-pH-Diagramm der voltammetrischen Merkmale von Au(111) in 0,1 M Pyrazin. 77
4.4.2 Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M Pyrazin + $HClO_4$/NaOH bei verschiedenen pH-Werten. 79
4.4.3 pH-abhängige maximale Stromdichten für die FAOR auf Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,1 M Pyrazin. 80
4.4.4 Einfluss von Anionenadsorption und pH auf die FAOR auf Au(111) in 0,1 M HCOOH und in Anwesenheit von Pyrazin. 81
4.4.5 Stromdichte-Spannungskurven zur Adsorption von Perchlorat auf Au(111) in Gegenwart von Pyrazin. 84
4.4.6 Einfluss von Perchlorat auf die Adsorption anderer Anionen auf Au(111) in Anwesenheit von Pyrazin. 86
4.4.7 Zyklische Voltammogramme zum Einfluss von Perchlorat auf die FAOR auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + Pyrazin. 88
4.5.1 Stromdichte-Spannungskurven für die gesteigerte FAOR auf Au(111)/4-PyS im Vergleich zu Au(111). 90
4.5.2 Zyklische Voltammogramme zum Einfluss der Ordnung der Au(111)/4-PyS-SAM auf die FAOR. 93
4.5.3 *In situ* STM-Aufnahmen zur Struktur von Au(111)/PhS und Vergleich der FAOR-Aktivität zu Au(111)/4-PyS unter Berücksichtigung des SAM-Bedeckungsgrads. 95
4.5.4 Zyklische Voltammogramme der FAOR bzgl. des Einflusses der Verfügbarkeit des Pyridinstickstoffs auf mit unterschiedlichen Molekülen modifiziertem Au(111) und Pd-komplexierendem Au(111)/4-PyS. 99

4.5.5 Auswirkung des pH-Werts auf die FAOR auf Au(111)/4-PyS in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,3-x M $HClO_4$/NaOH. 101
4.5.6 Auswirkung der 4-PyS-SAM auf die Adsorption von Formiat auf Au(111) anhand von Ladungsdichte-Spannungskurven sowie potentialabhängigen SERS-Spektren. 103
4.5.7 Verfolgung der Selbstorganisation der 4-PyS-SAM auf Au(111) mittels der FAOR in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ durch zyklische Voltammetrie sowie Bestimmung der Adsorptionsladung. 108
4.5.8 Überwachung der Selbstorganisation von 4-PyS auf Au(111) während einer *operando* Modifikation mittels FAOR in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$. 109
A.1.1 Ionenstärke von 0,1 M HCOOH für verschiedene pH-Werte und pH-abhängige Pufferkapazität einfacher Elektrolyte. 137
A.1.2 Doppellogarithmische Auftragung der Stromdichte am unteren Teil des Stromdichtesprungs gegen die effektive Formiatkonzentration. 137
A.2.1 Stromdichte-Spannungskurven für die FAOR auf Au(111)/4-PyS bei verschiedenen Bedeckungen von Pd-Nanoinseln sowie bei Durchdringen von Pd durch die SAM. 138
A.2.2 *Operando* Modifikation von Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit verschiedenen aromatischen Thiolen. 138
A.2.3 Konditionierung von Au(111)/4-PyS in 0,1 M HCOOH bei pH 1 und deren Auswirkung auf Stromdichte-Spannungskurven bei pH 7. 139
A.2.4 *IR*-Korrektur von Ladungsdichten für die Konditionierung von Au(111)/4-PyS in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$. Verstärkungsfaktor der FAOR von Au(111)/4-PyS im Vergleich zu Au(111) für pH 1. 139
A.3.1 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} und daraus abgeschätzte Tafel-Steigungen. 140
A.3.2 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,1 M Pyridin und daraus abgeschätzte Tafel-Steigungen. 141
A.3.3 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,1 M Pyrazin und daraus abgeschätzte Tafel-Steigungen. 142
A.3.4 Zyklische Voltammogramme von Au(111)/4-PyS in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} und daraus abgeschätzte Tafel-Steigungen. 143

1 Einleitung

Struktur-Aktivitätsbeziehungen sind in der Katalyse und in der Elektrochemie von zentraler Bedeutung [ATO82, ClF20, HSH05, LLC83]. Ein detailliertes Verständnis ist nicht zuletzt technologisch relevant, um maßgeschneiderte Elektrodenmaterialien mit optimalen Eigenschaften entwickeln zu können [Kol02]. Das Interesse, vor allem im Bereich von Batterien und Brennstoffzellen, wird durch die angestrebte Elektrifizierung des Verkehrs immer weiterer Teile der Gesellschaft befeuert [BuB07]. Mit der Anwendung von Methoden aus der Oberflächenwissenschaft und deren Adaption für elektrochemische Bedingungen (*electrochemical surface science*) wurde das Verständnis für die Struktur der Elektrodenoberfläche und ihre Bedeutung für viele Elementarprozesse vertieft [Kol02, Kol11]. Grundlegende Untersuchungen von Zusammenhängen zwischen Oberflächenstruktur und der Aktivität elektrochemischer Reaktionen wird durch den Einsatz wohldefinierter Einkristallelektroden ermöglicht [ATO82, LLC83].

Für bereits gut untersuchte elektrochemische Systeme kann diese Strategie auch umgekehrt werden, um von der Aktivität auf die Struktur der elektrochemischen Grenzfläche zu schließen. Aufgrund ihrer Strukturensitivität können bereits einfache elektrochemische Reaktionen, wie z. B. Anionenadsorption oder galvanische Abscheidung von Fremdmetallen (z. B. Unterpotentialabscheidung) zur Charakterisierung der Oberflächenstruktur von Metallelektroden verwendet werden [ClF20, HSH05, MSK19, EHJ21, HMA18]. Auf diese Weise wird die Oberflächenqualität von Einkristallelektroden bequem anhand typischer voltammetrischer Merkmale, die als Fingerabdruck eines elektrochemischen Systems dienen, überprüft. Die Adsorption von Sulfat auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 ist eines der bekannten Beispiele, bei dem die Bildung einer geordneten Phase von Sulfat zusammen mit Oxoniumionen einen voltammetrischen Spike ergibt, dessen Höhe mit der durchschnittlich Terrassengröße der Elektrode korreliert, d.h. die Stromdichte ist sehr empfindlich auf die Eigenschaften der Au(111)-Terrassen [DrW97]. Weitere Beispiele sind die charakteristische Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff auf Pt-Einkristallen und die Unterpotentialabscheidung von Metallen auf Einkristalloberflächen [Cla80, CFG80, CDG81, HBA01]. Der gezielte Einsatz strukturensitiver elektrokatalytischer Reaktionen zur Untersuchung morphologischer Veränderungen von Elektrodenoberflächen ist bisher jedoch wenig gebräuchlich.

Der Einsatz von wohldefinierten Einkristallelektroden erlaubt die Verfolgung des zeitlichen Verlaufs struktureller Veränderungen, die durch Elementarprozesse verursacht sind. Die Oberflächenrekonstruktion der bereits grundlegend untersuchten niederindizierten Goldoberflächen, bei der sich die Atomanordnung der Oberfläche im Vergleich zu der

des Kristallinneren verändert, dient in diesem Zusammenhang als Musterbeispiel [Kol96, DaK99]. Dieser elektroneutrale Prozess tritt unter elektrochemischen Bedingungen für adsorbatfreie Oberflächen bei Potentialen negativ des Nullladungspotentials auf, bewirkt eine Verringerung der Oberflächenenergie und führt im Fall von Au(111) zur Bildung der komprimierten $(22 \times \sqrt{3})$-Oberfläche [Kol96]. Die Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. *hydrogen evolution reaction*, HER) ist eine der einfachsten elektrokatalytischen Reaktionen an Metallelektroden. Die Reaktion läuft außerdem im Stabilitätsbereich der rekonstruierten Oberfläche ab und zeigt eine signifikante Strukturempfindlichkeit, wobei die rekonstruierte Oberfläche gegenüber der HER weniger aktiv ist als die (1×1)-Oberfläche [Kib06]. Deshalb ist die HER ideal zur Verfolgung der durch die Rekonstruktion hervorgerufenen strukturellen Veränderungen [KHA18].

Neben der Strukturabhängigkeit der Aktivität elektrochemischer Reaktionen hat die Natur des Elektrodenmaterials oft weit größeren Einfluss auf eine Reaktion. Die Verbesserung der elektrokatalytischen Eigenschaften von Edelmetallelektrokatalysatoren durch die Modifikation deren Oberflächen ist ein verbreitetes Konzept. Die am häufigsten angewandte Methode ist das Legieren verschiedener Metalle, um ihre Eigenschaften zu modifizieren bzw. zu kombinieren. In Brennstoffzellenanwendungen trägt die Bifunktionalisierung durch Legieren von Platin mit Ruthenium, die die Menge des adsorbierten OH erhöht, zu einer tiefgreifenden Verbesserung der Toleranz gegenüber der Vergiftung mit im Brennstoff enthaltenen Kohlenmonoxid bei [GPT08, RVZ10]. Hoch-Entropie-Katalysatoren haben wiederum eine Vielzahl individueller Adsorptionsplätze, von denen ein gewisser Anteil eine optimale Adsorptionsenergie aufweist und das Verhalten des Katalysators dominiert [BPW19]. Oberflächennahe Cu-Pt(111)-Legierungen, die die elektronischen Eigenschaften des Katalysators ändern, führen zu einer Steigerung der HER und der Wasserstoffoxidationsreaktion (engl. *hydrogen oxidation reaction*, HOR) [TCS16]. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Aktivität von Pd-Monolagen für die elektrokatalytische Ameisensäureoxidation (engl. *formic acid oxidation reaction*, FAOR) durch eine Variation des Abstands der Oberflächenatome gesteigert werden kann [KEH05]. Auch die Abscheidung isolierter Bi-Adatome auf Pt-Einkristallelektroden zur Einbringung aktiver Plätze mit neuen Eigenschaften, die den Reaktanten in eine vorteilhafte Konfiguration bringen, führt zu einer Verbesserung der FAOR [LVS09, PFF14].

Während durch die vorgenannten Methoden hauptsächlich die Adsorptionsplätze an der Katalysatoroberfläche modifiziert werden, ermöglicht die Verwendung von molekularen Modifikatoren eine vielfältigere Steuerung der Oberflächenchemie (der Grenzflächenstruktur), indem die Wechselwirkungen zwischen Elektrode und Elektrolyt mit den Eigenschaften des Modifikators, wie z. B. Dipolmoment oder Wasserstoffbrückenbindungen, eingestellt werden, was die Möglichkeiten zu maßgeschneiderten aktiven Zentren für elektrokatalytische Reaktionen enorm erweitert [Kol02]. Eine gesteigerte Aktivität für die Sauer-

stoffentwicklung zeigen cyanidmodifizierte Pt(111)-Elektroden während mit 4,4'-Bipyridin modifizierte Oberflächen von Kupfer, Silber und Gold eine erhöhte HER-Aktivität aufweisen [SEK10, USI17, IUO17]. Ein weiteres Beispiel ist die elektrochemische Reduktion von CO_2 zu Ameisensäure, die durch die Modifikation von Goldelektroden mit 4-Pyridylethylmercaptan (4-PEM) deutlich verbessert werden kann [FaF17, LiT19]. Der molekulare Co-Katalysator dirigiert das CO_2-Molekül in eine reaktive Konfiguration und fungiert als Protonendonator [LiT19].

Obwohl Gold zu den aktivsten Modell-Elektrokatalysatoren für die CO_2-Reduktion zählt [LiT19], ist es gegenüber der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidation nicht besonders aktiv [BSW14, HHC92]. Für die FAOR aktive Plätze auf Au(111) werden leicht durch Adsorption von unreaktiven Anionen [AHK17, BSW14] und insbesondere stark gebundenem Formiat [KiA16] blockiert. Die Unterdrückung der Bildung von stark gebundenem Formiat wird daher als eine vielversprechende Strategie zur katalytischen Aktivierung der FAOR auf Au(111) angesehen, so dass Formiat eher in einer schwächer gebundenen und reaktiven Konfiguration adsorbiert [HMW18]. Pyridin und 4-Mercaptopyridin bieten sich für Au(111) als molekulare Modifikatoren aufgrund ihres gut untersuchten Adsorptionsverhaltens an [SML91, CWN98, BIS04, SMY00, ZBI04]. Während die Adsorptionskonfiguration von Pyridin dynamisch vom Potential abhängt und die Bindung entweder über das π-System oder den Ringstickstoff erfolgt [SML91, CWN98], ist 4-Mercaptopyridin irreversibel über die Sulfidgruppe auf der Goldoberfläche adsorbiert [BIS04, SMY00, ZBI04]. Obwohl 4-Mercaptopyridin irreversibel als selbstorganisierte Monolage adsorbiert ist, hat bei diesem Molekül die Adsorption von Anionen Einfluss auf die Konfiguration der Adschicht [ZBI04, BIS04]. Beide Moleküle können über den Ringstickstoff als Basen fungieren, wodurch der pH-Wert des Elektrolyten zu einem besonders wichtigen Parameter in der Kontrolle der Oberflächenchemie bzw. der Eigenschaften der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche wird.

Gegenstand dieser Arbeit ist nicht nur die detaillierte Untersuchung von elektrokatalytischen Reaktionen auf wohldefinierten Oberflächen, sondern insbesondere die Verfolgung struktureller Änderungen von Elektrodenoberflächen mittels elektrochemischer Reaktionen. Nach einem kurzen Überblick über die für das grundlegende Verständnis relevanten Aspekte wird auf die experimentellen Ergebnisse eingegangen. Motiviert durch die Strukturensitivität der HER wird diese als Sondenreaktion zur Bestimmung der Rekonstruktionskinetik wohldefinierter Au(111)-Elektrodenoberflächen auf makroskopischer Ebene eingesetzt, die die bisherigen durch Röntgenuntersuchungen sowie mittels *in situ* STM-Studien auf lokaler Ebene gewonnenen strukturellen Informationen ergänzen [KHA18, GHC19, WOD92]. Während sich die HER zur Verfolgung struktureller Änderungen bei negativen Potentialen eignet, lässt sich mit der FAOR die Elektrodenoberfläche im positiven Potentialbereich untersuchen. Im zweiten Teil dieser Arbeit wird deshalb zunächst auf

den Einfluss des pH-Werts und der Adsorption von Anionen auf die FAOR an Au(111) eingegangen. Im Anschluss wird die elektrokatalytische Aktivität der komplexeren, molekular modifizierten Elektrodenoberflächen besprochen. Es werden Pyridin, Pyrazin und 4-Mercaptopyridin, als drei Vertreter molekularer Modifikatoren mit Pyridinmotiv, deren Verhalten auf Au(111) bereits gut aufgeklärt ist, näher untersucht. Hierbei liegt das Augenmerk auf dem Zusammenhang von Adsorptionskonfiguration und Aktivität und dem Einfluss der Adsorption von Anionen sowie dem Zustand des Pyridinstickstoffs. Abschließend wird auch die FAOR als strukturensitive Sondenreaktion zur Verfolgung der Selbstorganisation der 4-Mercaptopyridin-SAM eingesetzt.

2 Grundlagen

2.1 Ideale Kristalle und Rekonstruktion von Oberflächen

Ein idealer Kristall besitzt eine unendliche Ausdehnung und kann durch die Translation einer Basiseinheit, der Einheitszelle, beschrieben werden. Eine ausführliche Betrachtung ist in Lehrbüchern der Oberflächenwissenschaften (z. B. [OKL03]) gegeben. Um die Oberfläche des Kristalls zu erhalten, muss er in der geeigneten Orientierung geschnitten werden. Allerdings stellt diese Oberfläche an sich schon einen Defekt dar. Die Bindungen der Oberflächenatome sind nicht mehr wie im Volumen allseitig abgesättigt und es wirken daher zusätzliche Kräfte. Dieser Sachverhalt führt an den Oberflächen der meisten Materialien zu einer Relaxation der obersten Atomlagen. Dabei kommt es meist zu einer Verringerung des Abstands zwischen der obersten und der darunterliegenden Lage. Auch eine laterale Veränderung der Oberflächenstruktur ist möglich. Der Grund für diese Anpassung liegt in der Minimierung der Oberflächenenergie. Für einige Materialoberflächen ergibt sich, mit der sogenannten Oberflächenrekonstruktion, eine umfangreichere Veränderung der Oberfläche. Bei dieser kommt es zu einer Änderung der lateralen Atompositionen, dabei werden neue Bindungen gebildet.

Einer der ersten Nachweise für Oberflächenrekonstruktion gelang mittels Streuung niederenergetischer Elektronen (engl. *low energy electron diffraction*, LEED) an reinen Halbleiteroberflächen. Hierbei wurden für Germanium und Silizium vom Kristallinneren abweichende Strukturen festgestellt [ScF59, ScF57]. Für viele weitere Halbleiter und Metalle konnte in der Folge unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) Rekonstruktionsphänomene beobachtet werden. Eine Begründung für die häufig an Edelmetalloberflächen auftretende Rekonstruktionen ist der Smoluchowski-Glättungseffekt. Er beruht auf einer Verringerung der kinetischen Energie der sp-Elektronen, indem Konturen des Elektronengases geglättet werden. Es kommt zu einer Akkumulation von Elektronendichte zwischen den Atomrümpfen der obersten Lage und somit zu einer verstärkten lateralen attraktiven Wechselwirkung [HeM86]. Alternativ kann die Verlagerung gerichteter Bindungen aufgrund fehlender Nachbarn die Rekonstruktion von Oberflächen erklären [Iba94].

An dieser Stelle soll eine kurze Beschreibung der Schreibweise für Überstrukturen, relevant für Rekonstruktion und Adsorptionsstrukturen, eingeschoben werden. Auch für Oberflächen kann, ähnlich wie für dreidimensionale Kristallgitter, eine (zweidimensionale) Einheitszelle definiert werden, aus der sich die gesamte Oberfläche durch Translation konstruieren lässt. Zur Beschreibung der veränderten Oberfläche wird oftmals die Wood-Notation

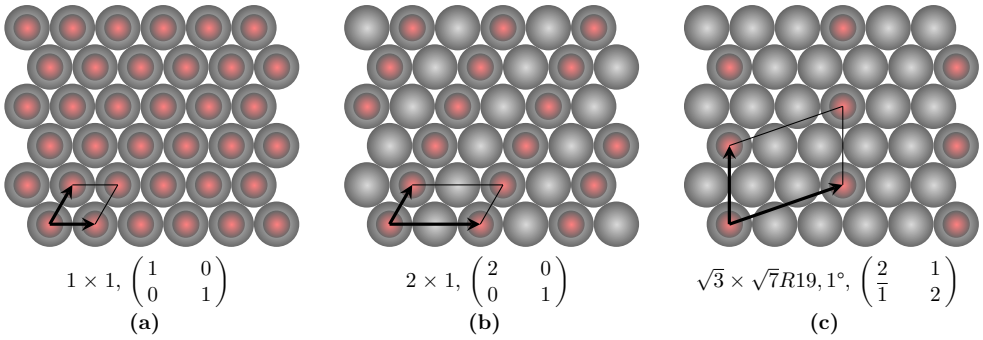
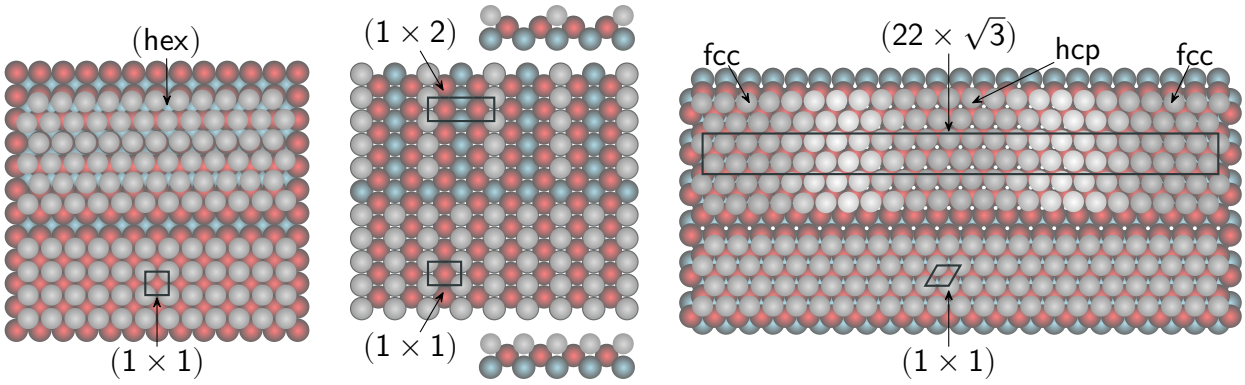


Abb. 2.1.1 Einige Beispiele für Einheitszellen von Überstrukturen für ein hexagonales Gitter mit dazugehöriger Wood-Notation bzw. Matrixschreibweise.

herangezogen, bei der die Vektoren der Zelle der Überstruktur als Vielfache der Einheitsvektoren des Kristallgitters angegeben werden [Woo64]. Ist die Einheitszelle rotiert, so wird dieser Winkel entsprechend angegeben. Beispiele für ein hexagonales Gitter sind in Abb. 2.1.1 gezeigt. Graue Kreise stellen Gitteratome dar und rote Kreise symbolisieren die Atome der Überstruktur. Parallel zur Wood-Notation ist die Matrixschreibweise nach Park und Madden [PaM68] angegeben. Sie ist etwas umständlicher, muss aber streng genommen verwendet werden, sobald sich die Struktur nicht mehr mit den einfachen Basisvektoren beschreiben lässt, bsp. bei einer Änderung des eingeschlossenen Winkels (z.B. Abb. 2.1.1c). Selbst in diesen Fällen wird jedoch häufig die Wood-Notation verwendet.

2.1.1 Struktur der rekonstruierten niederindizierten Goldoberflächen

Für die vorliegende Arbeit sind insbesondere die niederindizierten Goldoberflächen von Bedeutung, im Speziellen Au(111). Für alle niederindizierten Goldoberflächen ist aus zahlreichen UHV-Untersuchungen bekannt, dass sie nach einer Wärmebehandlung rekonstruiert vorliegen. Die thermodynamisch stabile Oberflächenstruktur bildet sich demnach bei Raumtemperatur aufgrund der hohen Aktivierungsenergie nicht aus. Abb. 2.1.2 zeigt modellhaft jeweils die Oberflächen und die dazugehörige Rekonstruktion. (a) Au(100) liegt (hex)-rekonstruiert vor [FeG67, VKS81, BRG84]. Die Atomdichte in der ersten Lage ist um 24% größer als für die unrekonstruierte Oberfläche. Sie ist aufgrund der nicht zusammenpassenden Gitter von erster Lage und Volumen leicht gewölbt. (b) Au(110) bildet durch die (1×2)-Missing-Row-Rekonstruktion (111)-Mikrofacetten aus [BRG83, MoW85, MNH86]. (c) Au(111) ist im rekonstruierten Zustand in eine der drei 110 Richtungen um 4,4% komprimiert, was dazu führt, dass jedes 23. Oberflächenatom mit jedem 22. Gitteratom übereinstimmt, es ergibt sich eine Einheitszelle von $(22 \times \sqrt{3})$ [MeM78, Tak82, HLT85, BBE90]. Die Stapelfehler führen zu einer leichten Wellung der ersten Atomlage, was in Abb. 2.1.2 durch Variation der Graustufen veranschaulicht ist. Die hellen Bereiche sind leicht erhöht. Es ergeben sich parallele Doppelreihen. Die Atome der rekonstruierten Lage sitzen links und rechts in der Einheitszelle in einer fcc-Mulde, während sie in der Mitte



(a) Au(100) **(b) Au(110)** **(c) Au(111)**

Abb. 2.1.2 Modelle niederindizierter Goldoberflächen mit dazugehöriger Rekonstruktion nach [DaK99].

auf einem hcp-Platz liegen. Im Gegensatz zu Au(100) ist bei Au(111) die Rekonstruktion ein Resultat der Verringerung der elastischen Grenzflächenspannung [Iba97].

Durch Adsorption von Molekülen kann die Rekonstruktion der Oberfläche aufgehoben werden [SoV89]. Dies rührt von einer Überkompensation der Rekonstruktionsenergie durch die Adsorptionsenergie her [Ert85]. Andererseits können adsorbierte Moleküle die verwaisten Bindungen an der Oberfläche absättigen. Auch die Ladungsdichte an der Grenzfläche muss berücksichtigt werden. Für einige Edelmetalloberflächen wurde gefunden, dass bei einer Erhöhung der Ladungsdichte durch aufbringen von Alkalimetallatomen eine Rekonstruktion herbeigeführt werden kann [CGG85, HPD83, BDL85].

Ähnliche Phänomene treten auch an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche auf [Kol96]. Hier sind allerdings Oberflächenladung und Adsorptionsprozesse miteinander gekoppelt. Anfänglich bestand keine Klarheit darüber, ob unter elektrochemischen Bedingungen eine Rekonstruktion überhaupt stabil sein kann. Erst eine Kombination von UHV- und elektrochemischen Messungen zeigte, dass bei negativen Potentialen die Rekonstruktion der niederindizierten Goldoberflächen bei Kontakt mit dem Elektrolyten erhalten bleibt und unter diesen Bedingungen sogar erzeugt werden kann [KLZ84, ZLK89]. Eine direkte Beobachtung der Rekonstruktion und deren Aufhebung an diesen Oberflächen gelang später mittels *in situ* STM [GHW91a, GHW91b, GHW91c]. Für Au(111) wurde in 0,1 M H_2SO_4 gezeigt, dass die Morphologie der rekonstruierten Oberfläche von der Temperatur während der zur Präparation eingesetzten Wärmebehandlung abhängt [DaK99, Kle01]. Bei höherer Temperatur (Gelbglut) ergibt sich die Fischgrätenstruktur (engl. *herring-bone*), während bei niedrigerer Temperatur (Rotglut) gerade Rekonstruktionsreihen auftreten. Die Oberflächenrekonstruktion an sich ist zwar ein elektroneutraler Prozess, sie hat aber indirekt Einfluss auf elektrochemische Prozesse und Eigenschaften. Durch eine Änderung der Packungsdichte der Atome wird bsp. die Austrittsarbeit, welche wiederum mit dem Nullladungspotential (engl. *potential of zero charge*, *pzc*) der Elektrode in Zusammenhang steht, verändert [LAP82]. Je dichter die Goldoberfläche gepackt ist, desto höher liegt das

pzc [Kol93]. Auch die Adsorptionsstärke von Teilchen kann sich für rekonstruierte und unrekonstruierte Oberfläche unterscheiden. Das Phänomen der Rekonstruktion diente bereits früh als Erklärung für die bei elektrochemischen Untersuchungen auftretenden Hysterese-Effekte [Ham82, BeH75].

Für die in dieser Arbeit untersuchte Au(111)-Elektrodenoberfläche konnte mittels *in situ* STM gezeigt werden, dass außer der rekonstruierten und unrekonstruierten Oberfläche im Übergangsbereich noch eine weitere Struktur auftritt [VAC10]. Sie zeichnet sich durch das Verschwinden der hcp- und das Wachsen von fcc-Bereichen aus, die durch Versetzungen voneinander abgegrenzt sind. Durch eine Aufhebung der Rekonstruktion und Bildung der (1×1)-Oberfläche kommt es durch den Ausstoß überschüssiger Atome zur Bildung monoatomar hoher Inseln [KDB95, VAC10].

Die thermodynamische Stabilität der rekonstruierten Oberfläche ist durch die Differenz der Oberflächenenergien von rekonstruierter und unrekonstruierter Oberfläche gegeben. In elektrochemischer Umgebung ist die Oberflächenspannung (engl. *surface tension*) die relevante Größe [SaS04]. Eine relative Oberflächenspannung kann unter Vernachlässigung der elastischen Grenzflächenspannung (engl. *surface stress*) leicht aus der Doppelschichtkapazität bestimmt werden [SaS04]. Abb. 2.1.3a zeigt die nach vorstehender Methode berechnete Oberflächenspannungen in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential für die rekonstruierte (schwarz) und unrekonstruierte (rot) Au(111)-Oberfläche. Beim Potential der Aufhebung der Rekonstruktion sind diese Oberflächenspannungen gleich groß, die Kurven schneiden sich. Abb. 2.1.3b beschreibt die Differenz der Oberflächenspannungen. Für negative Werte ist die rekonstruierte und für positive die unrekonstruierte Oberfläche stabiler. Bei negativeren Potentialen nimmt die Differenz und somit auch die Triebkraft für die Bildung der rekonstruierten Oberfläche zu. Aus thermodynamischer Sicht lässt sich, wie bereits für Au(100) gezeigt [ScK88], eine erhöhte Rekonstruktionsgeschwindigkeit mit negativerem Potential erwarten.

Der Übergang zwischen rekonstruierter und unrekonstruierte Au(111)-Elektrodenoberfläche wurde in zahlreichen Studien untersucht [TaL92, FPK89, GHC19, HeB11, KHA18, KZT15, VAC10, WOM96, WOD92]. Der Stabilitätsbereich der rekonstruierten Oberfläche ist stark von der Elektrolytzusammensetzung abhängig, da bei Adsorption von Anionen in der Regel die unrekonstruierte begünstigt ist [SiM98]. Dezidiert kinetische Untersuchungen sind jedoch selten [TaL92, FPK89, WOM96, WOD92] und lediglich zwei Studien beschäftigen sich mit der Kinetik der potentialinduzierten Rekonstruktion in einfachen Elektrolyten [FPK89, WOD92]. Für die Bildung der Rekonstruktion wird ein Phasenübergang erster Ordnung angenommen [FPK89, WOD92]. Aus oberflächensensitiven Röntgenstreuungsuntersuchungen (engl. *surface x-ray scattering*, SXS) in halogenidhaltigen Elektrolyten wurde geschlussfolgert, dass zwei Prozesse dominieren, eine schnellere

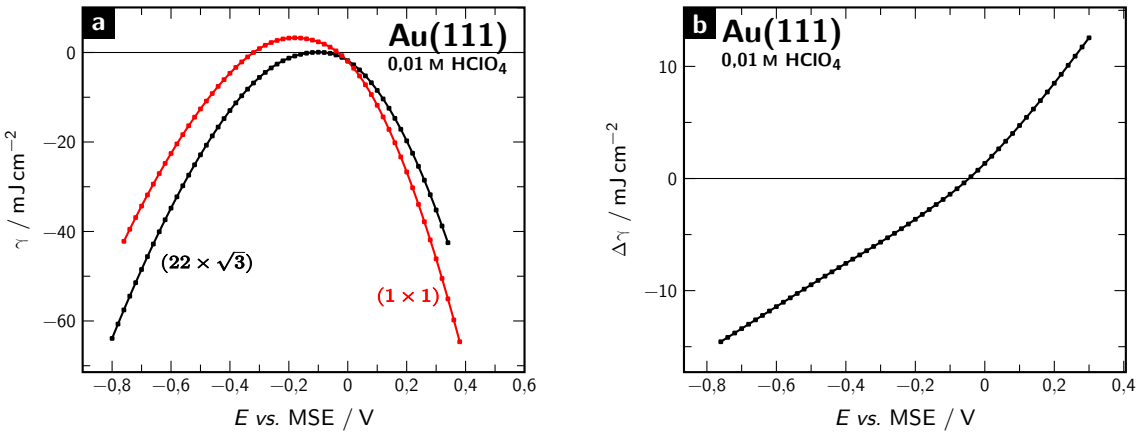


Abb. 2.1.3 **(a)** Relative Oberflächenspannung γ einer Au(111)-Elektrode in 0,01 M $HClO_4$ in rekonstruiertem (schwarz) und unrekonstruiertem Zustand (rot). **(b)** Differenz der relativen Oberflächenspannungen aus (a).

Nukleation gefolgt von einem langsameren Prozess [WOD92]. Ersterer wird für negativere Rekonstruktionspotentialen beschleunigt und letzterer wird bei weniger negativen Potentialen begünstigt [WOD92]. Die resultierende Oberflächenstruktur ist weniger geordnet als die der thermisch rekonstruierten Au(111)-Elektrodenoberfläche und weiterhin vom angelegten Potential abhängig, was in *in situ* STM-Untersuchungen gefunden wurde [KHA18, KDB95]. Niedrigere Potentiale führen eher zu geraden Rekonstruktionsreihen, wohingegen höhere Potentiale eine höhere Dichte an Ellenbogen verursacht. Die Reifung der Inseln, die bei der Aufhebung der rekonstruierten Oberfläche auftreten, erfolgt bei höheren Potentialen schneller als bei niedrigen [NMH90]. Adsorbate können, je nach ihrer Natur, Umstrukturierungsprozesse beschleunigen oder verlangsamen [ASV90, WTK88].

Die Kinetik der potentialinduzierten Rekonstruktion von Au(111) in einfachen Elektrolyten ist ein zentraler Punkt dieser Arbeit und wird in Abschnitt 4.1 ausführlich besprochen.

2.2 Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche

Die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt ist in der Elektrochemie von zentraler Bedeutung. Abgesehen vom Stofftransport laufen hier die entscheidenden Prozesse ab. Taucht eine geladene Elektrode in einen Elektrolyten, kommt es neben der Adsorption von Solvensmolekülen, zur Anlagerung entgegengesetzt geladener Ionen. Der Fall einer positiv geladenen Metalloberfläche ist in Abb. 2.2.1 abgebildet, welche ein einfaches Doppelschichtmodell zeigt. Es beschreibt die elektrische Doppelschicht anhand eines einfachen Plattenkondensatormodells [Hel79]. Während die äußere Helmholtz-Schicht durch vollständig solvatisierte Ionen gebildet wird, sind die Ionen der inneren Schicht spezifisch adsorbiert und nur teilweise solvatisiert [Gra47]. In vielen Fällen ist dieses einfache Modell ausreichend, um das Verhalten verschiedener Prozesse hinreichend genau zu beschreiben.

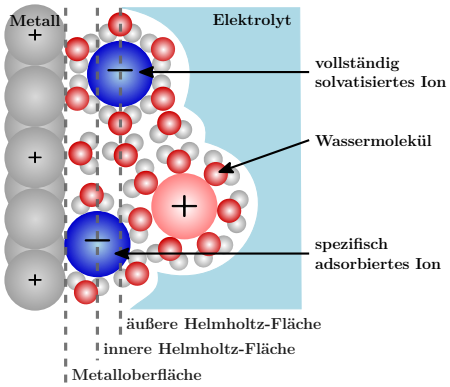


Abb. 2.2.1 Schematische Darstellung der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche mit innerer und äußerer Helmholtz-Schicht, die durch spezifisch adsorbierte bzw. vollständig solvatisierte Ionen gebildet werden (nach [Kol02]).

Eine Adsorption von Teilchen in Lösung steht immer in Konkurrenz zur Adsorption von Solvensmolekülen und der Solvatation der Teilchen.

2.2.1 Adsorption einfacher Anionen

Sulfat und Acetat gehören zur Gruppe der Oxoanionen, die über die Sauerstoffatome mit der Elektrodenoberfläche wechselwirken können. Bei der Adsorption kleiner einfacher Ionen tragen überwiegend zwei Hauptaspekte, elektrostatische Wechselwirkung und chemische Bindung, zur Bindung bei. Die Adsorption einfacher Oxoanionen lässt sich, aus elektrochemischer Perspektive, folgendermaßen beschreiben: Bei negativen Potentialen (große negative Überschussladung) findet nahezu keine Wechselwirkung zwischen Elektrode und Adsorbat statt, leicht negativ des Nullladungspotentials beginnt die Adsorption und die Bedeckung erhöht sich mit positiverem Potential bis zu einem Grenzwert.

Abb. 2.2.2a+b zeigt zyklische Voltammogramme für die Adsorption von Sulfat bzw. Acetat auf Au(111). Im sog. Doppelschichtbereich liegt negativ von −0,3 V rein kapazitives Verhalten ohne spezifische Adsorption vor und positiv davon (bis 0,4 – 0,5 V) schließt sich der Bereich der Adsorption von Anionen an. Der höhere, anodische Peak im Bereich zwischen −0,1 und 0 V steht mit der bereits besprochenen Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche in Zusammenhang und die Peaks zwischen 0,3 und 0,5 V mit der Bildung einer geordneten Adsorbatphase.

Au(111) in H_2SO_4 ist eines der bestuntersuchten elektrochemischen Systeme, das mittels elektrochemischer [ScK84, MHS94, SLG94, DrW97, EGW94a, SiM99], spektroskopischer [RN99, SiM99, ShI99, ShI98, EGW94a, AtO98, SuM10], radiochemischen [SLG94] und rastersondenmikroskopischer Methoden [MHH92, EGW94a, NNK96, SKV07] sowie Beugungsmethoden [KZT15, KMH07] ausführlich studiert wurde. Die (111)-Oberflächen anderer Münzmetalle verhalten sich ähnlich [Mag02]. Die Bildung der geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$R19,1° Phase mit einer Bedeckung von 0,2 ML stellt einen Phasenübergang erster

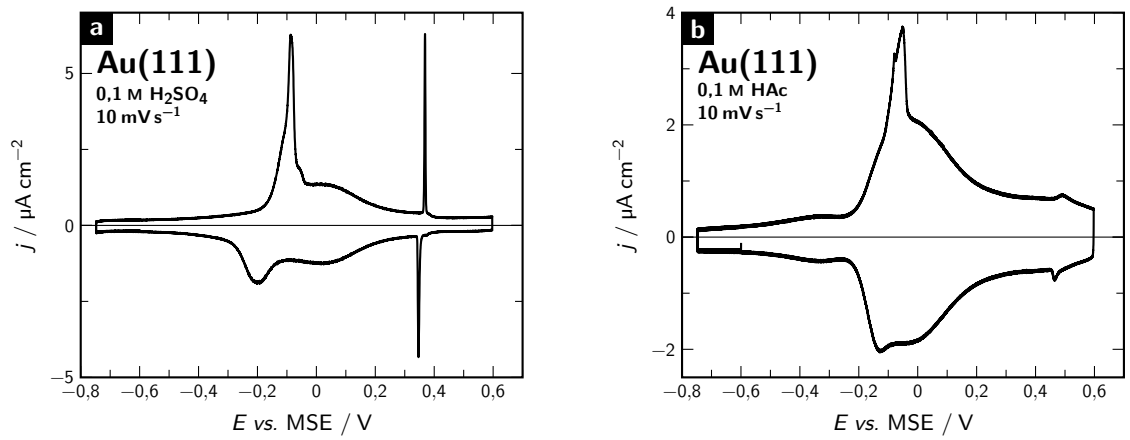


Abb. 2.2.2 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in **(a)** 0,1 M H_2SO_4 und **(b)** 0,1 M HAc mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}.

Ordnung dar, der einem Nukleation-und-Wachstums-Mechanismus folgt [DrW97, Wan07]. Die Höhe des Spikes ist stark von der mittleren Terrassenbreite abhängig und kann Auskunft über die Qualität der Elektrodenoberfläche geben [DrW97]. In der Struktur ist Wasser/Hydronium zusammen mit Bisulfat/Sulfat coadsorbiert [AtO98, SKV07, FDZ20]. Am Beispiel von Phosphaten auf Au(111) zeigt sich der entscheidende Einfluss von Co-Adsorption darauf, ob und welche geordnete Struktur gebildet wird [ScH13, Abd20]. Neben den dreizähnig adsorbierenden Oxoanionen (Sulfat, Phosphat) sind auch die zweizähnig adsorbierenden Carboxylate in der Lage geordnete Adschichten auszubilden [KiA16, AHJ19, Abd20]. Für Acetat bildet sich über eine metastabile Zwischenphase langsam eine (2×2)-Struktur mit einer Bedeckung von 0,25 ML, was den im Vergleich zu bsp. Sulfat wenig ausgeprägten Stromdichtepeak erklären kann [AHJ19].

2.2.2 Adsorption aromatischer Moleküle

Die Adsorption organischer Moleküle auf Elektrodenoberflächen von sp-Metallen hat den Charakter schwacher Physisorption, während sie auf Metallen der Platingruppe oft irreversibel ist [LiS92]. Auf den Oberflächen von Kupfer, Silber oder Gold liegt in der Regel hingegen schwache Chemisorption vor [LiS92]. Eine Triebkraft der Adsorption aus wässriger Lösung ist die Abstoßung des hydrophoben Rests aus der Lösung in die Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche. Neutrale Moleküle sind bei Potentialen im Bereich des Nullladungspotentials adsorbiert und werden bei extremeren Potentialen verdrängt. Die Adsorption ist wenig empfindlich für die kristallographische Orientierung der Oberfläche. Aromatische Moleküle können zusätzlich über das π-Elektronensystem auf der Elektrode adsorbieren [LiS92]. Im Fall von Pyridin (Azabenzol, Abb. 2.2.3a) kann auch das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an der Elektrodenoberfläche binden [LSY94]. Die Adsorption organischer Moleküle beeinflusst Rekonstruktionsphänomene. Bsp. verzögert Pyridin die Bildung der rekonstruierten Oberfläche für Au(111) [WLM98]. Neben den Systemen Pyridin auf

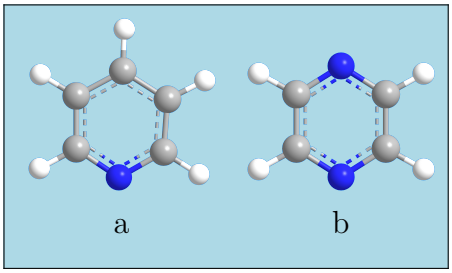


Abb. 2.2.3 Strukturformeln von Azabenzolen: **(a)** Pyridin (Azabenzol), **(b)** Pyrazin (1,4-Diazabenzol).

Au(100), Au(110) und anderen Goldoberflächen [SLI91, LSM93, HKS93, SLI87, YSL92, SLI90] ist insbesondere Pyridin auf Au(111) ausführlich mit elektrochemischen [MSN03, Ham83, SML91, IWP15] und spektroskopischen [CWN98, HLZ98, HFC99, IST01, LZR15] Methoden sowie *in situ* STM [AVS99, CWN98] und AFM [IWP15] untersucht. Die wichtigsten elektrochemischen Prozesse werden im Folgenden beschrieben.

Abb. 2.2.4a zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm für Au(111) in 0,301 M $HClO_4$ + 0,3 M NaOH + 0,1 M Pyridin bei pH 7,2 mit einer Scanrate von 100 $mV\,s^{-1}$. Ein breiter Peak P_{ad} zwischen −1,2 V und −1,0 V zeigt die Adsorption von Pyridin in der flachen Konfiguration auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche an, bei der die π-Elektronen des aromatischen Rings mit der Oberfläche wechselwirken [SML91, AVS97, MGV13]. Mit positiverem Potential vergrößert sich graduell der Winkel der Moleküle zur Oberfläche [SML91, CWN98]. Per *in situ* STM lassen sich Reihen von Pyridinmolekülen abbilden [CWN98]. Die Orientierung des Pyridins ändert sich beim Peak P_{up} bei einem Potential von etwa −0,6 V, ab dem eine aufrechte Konfiguration festgestellt wird [SML91, CWN98]. Der Peak P_{up} setzt sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen, die speziell bei niedrigen Scanraten zu Schultern und Spikes führen. Die Ladung des Prozesses ist mit ungefähr 20 $\mu C\,cm^{-2}$ relativ hoch für die Adsorption eines neutralen Moleküls und wird auf eine negative Verschiebung des Nullladungspotentials aufgrund der einheitlichen Ausrichtung der Dipolmomente der Moleküle zurückgeführt [SML91]. Das effektive Dipolmoment ist mit 0,9 D kleiner als das des freien Pyridins (2,2 D) [SML91]. In dieser Konfiguration vermittelt das freie Elektronenpaar des Stickstoffs die Bindung zur Goldoberfläche. Die ausgebildete geordnete Phase scheint vom pH-Wert abhängig zu sein [AVS97, CWN98]. Ein weiterer Peak P_s bei 0 V (Abb. 2.2.4a) hängt mit einem weiteren Phasenübergang zusammen, für den die Adsorption einer zweiten Lage Pyridin vorgeschlagen wurde [LZR15]. Es wird allerdings gezeigt, dass der Prozess mit der Anwesenheit von sowohl Pyridin als auch Perchlorat zusammenhängt (Abschnitt 4.3.1 und 4.3.4). Der anodische und kathodische Teilprozess von P_{up} sowie P_s zeigen eine deutliche Peak-zu-Peak-Verschiebung für die beiden Scanrichtungen, was mit der Existenz einer Mischungslücke aufgrund des hydrophoben Charakters des aromatischen Rings erklärt wurde [LiS92].

Pyrazin (1,4-Diazabenzol, Abb. 2.2.3b) enthält im Vergleich zu Pyridin ein zweites Stickstoffatom in *para*-Position. Durch das zweite Heteroatom ändern sich einige Eigenschaften teils drastisch. Der pK_a-Wert ist mit 0,65 bsp. deutlich kleiner [HLB17]. Das Molekül besitzt durch die symmetrische Anordnung der Stickstoffatome kein permanentes Dipolmoment. Die Elektronenaffinität ist höher und ermöglicht die elektrochemische Reduktion in wässriger Lösung, die mit einem Protonentransfer einhergeht [KlR72, LGT00, OFR85, OtR86]. Gemeinsamkeiten zeigen sich bsp. im Adsorptionsverhalten auf Au(111) (Abb. 2.2.4b). Wie beim Pyridin ist Pyrazin bei kleinen Bedeckungen flach adsorbiert und wechselt bei größeren Bedeckungen allmählich in eine vertikale Konfiguration [HLK96, IML94]. Die Bedeckung der flachen Phase ist für Pyrazin (0,14 ML) größer als für Pyridin (0,06 ML), was mit Wasserstoffbrücken zwischen Pyrazin- und Wassermolekülen zusammenhängen kann [IML94, CMD74]. *In situ* STM-Untersuchungen für Pyrazin auf Au(111) liegen bisher nicht vor, allerdings wurden auf Cu(111) und Pt(111) geordnete Strukturen von flach adsorbiertem Pyrazin gefunden [WXW02, KYI99]. Die Bedeckungen für die vertikalen Adsorptionsphasen von Pyridin und Pyrazin sind annähernd gleich groß (0,27 – 0,29 ML) [IML94, SML91]. Obwohl das Pyrazin kein permanentes Dipolmoment aufweist, wird angenommen, dass es für die aufrechte Phase zu einer Verschiebung des Nullladungspotentials kommt, was auf die Ungleichheit der Stickstoffe zurückgeführt wird, da das freie Elektronenpaar des zweiten Ringstickstoffs Wasserstoffbrücken zu den Solvensmolekülen bilden kann [IML94]. Allerdings sind differentielle Kapazitätskurven von der Natur der vorliegenden Anionen abhängig [IKS00]. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 4.4.3 näher beleuchtet.

2.2.3 Selbstorganisierte Monolagen

Selbstorganisierte Monolagen (engl. *self-assembled monolayer*, kurz SAM) bestehen aus organischen Molekülen, deren Eigenschaften bei Adsorption auf festen Substraten, aus

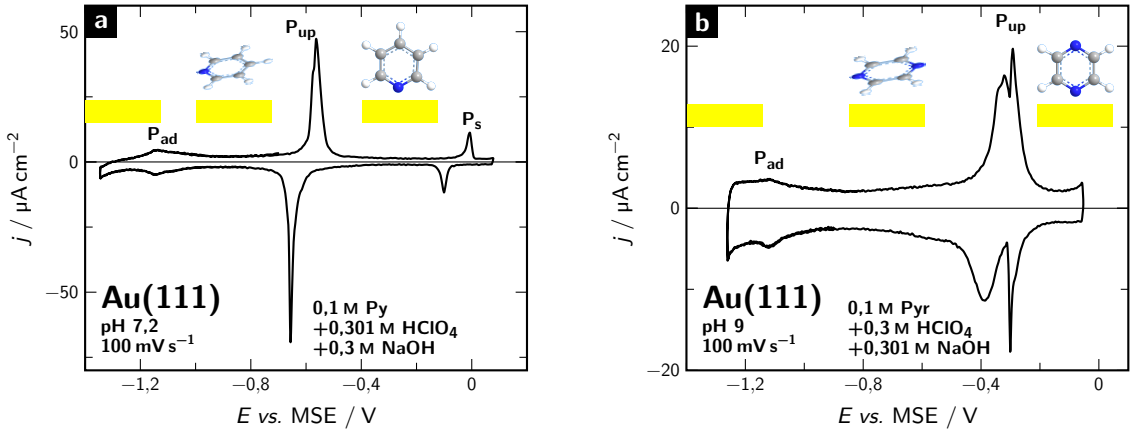


Abb. 2.2.4 **(a)** Stromdichte-Spannungskurve für Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,301 M $HClO_4$ + 0,3 M NaOH bei pH 7,2 mit einer Scanrate von 100 mV s^{-1} nach [HMW18]. **(b)** Zyklisches Voltammogramm von Au(111) in 0,1 M Pyrazin + 0,3 M $HClO_4$ + 0,301 M NaOH bei pH 9,0 mit einer Scanrate von 100 mV s^{-1}.

Lösung oder Gasphase zur Bildung von Domänen geordneter Moleküle führen [Sch00]. Sie werden oft zur Modifikation von Oberflächeneigenschaften eingesetzt. Die Moleküle besitzen eine Kopfgruppe, die teilweise über eine Kette, mit einer Endgruppe verbunden ist [Sch00]. Die Kopfgruppe vermittelt die Bindung zum Substrat und die Endgruppe bestimmt die neuen Eigenschaften der Oberfläche. Ein Kriterium zur Unterscheidung von SAMs und der oben behandelten Adsorption von organischen Molekülen ist die Bindungsstärke zum Substrat, die bei SAMs einer Chemisorption entspricht [Sch00]. Für Goldsubstrate eignet sich, aufgrund der starken Wechselwirkung eine Schwefel-Kopfgruppe. Das Interesse erweiterte sich von den anfänglich oft untersuchten linearen Alkanthiolen auch auf aromatische und heterozyklische Moleküle [Sch00, Ulm96].

Die Betrachtung wird hier vorwiegend auf SAM-Moleküle mit Pyridineinheit auf Au(111) gelegt. Zur Herstellung der Thiol-SAMs können entweder die Thiole oder die entsprechenden Disulfide eingesetzt werden [BIS04, ZBI04, SMT98, SMY00]. Die Adsorption erfolgt aus wässriger Lösung mit kurzen Modifikationszeiten, was einer Zersetzung der adsorbierten Moleküle, der Adsorption von Verunreinigungen und dem Anätzen des Goldsubstrats vorbeugt [RCR12]. Der Precursor kann die SAM-Konfiguration beeinflussen [BIS04, ZBI04]. Mittels *in situ* STM wurden für 4-Mercaptopyridin-SAMs, je nach Elektrolyt, unterschiedlich geordnete Konfigurationen mit vergleichbarer Bedeckung beobachtet [BIS04, ZBI04, SMT98, SMY00, WNH00]. Es bildet aus dem Disulfid eine gestreifte Konfiguration entweder mit einer $(5 \times \sqrt{3})$- oder einer $(7 \times \sqrt{3})$-Einheitszelle [ZBI04, SMT98]. Das Anion des Elektrolyten scheint die Konfiguration zu bestimmen [ZBI04, SMT98]. Der pK_a-Wert des adsorbierten Moleküls bewegt sich in einem Bereich zwischen 3,5 und 5,3 [CZL07, HZX02, YXL99, ZBI04, BrC93]. Die Protonierung des Ringstickstoffs hat Auswirkungen auf die Struktur der SAM [WNH00]. Auch das Elektrodenpotential hat einen Einfluss auf den pK_a-Wert des Ringstickstoffs und kontrolliert somit dessen Protonierungsgrad [CZL07, BrC93]. Für SAM-Moleküle mit Stickstoffatomen in *ortho*-Position bindet auch dieser auf die Goldoberfläche [SMY00, TIM03, TYS99].

Metallisierung selbstorganisierter Monolagen

Die Abscheidung von metallischen Schichten auf selbstorganisierten Monolagen ist unter anderem durch Anwendungen in der molekularen Elektronik motiviert [BIK04, Sem05]. Eine direkte Abscheidung, elektrochemisch oder über die Gasphase, ist jedoch nicht möglich, da die SAM durchdrungen wird und es zur Abscheidung unter die SAM auf das Substrat kommt [HaC08, SAA92, HeC99, JuC94, HSK99, NSY97, EHK01, HEK01, ZCC98]. Für die oben besprochene 4-Mercaptopyridin-SAM kann der Pyridinstickstoff nicht nur die Bindung zur Metalllage vermitteln sondern auch Metallionen komplexieren [IBK05]. Es ist somit möglich die Abscheidung in einen Komplexierungsschritt und einen Reduktionsschritt zu trennen [IBK05, BIK04]. Für eine erste Metallisierung mit bsp. Palladium

ergibt sich eine Bedeckung von 0,37 ML [IBK05, MMB18]. Die geordnete Struktur der SAM geht bei der Metallisierung verloren [IBK05]. Es ist möglich mit mehreren konsekutiven Metallisierungsschritten die Bedeckung weiter zu erhöhen [IBK05, MMB18]. Die elektrokatalytische Aktivität dieser Nanoelektrodenarrays (Palladium und Platin) für die Oxidation einfacher organischer Moleküle wie Methanol und Kohlenstoffmonoxid wurde bereits untersucht [MMB18]. Die Auswirkungen der Metallisierung auf die Aktivität der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidation werden in Abschnitt 4.5.2 erörtert.

2.3 Elektrokatalyse

Der Begriff der Elektrokatalyse wurde bereits 1934 erstmals verwendet, fand aber erst nach 1963 weitere Verbreitung und bezieht sich auf den Einfluss des Elektrodenmaterials und dessen Oberflächenzustand auf eine katalysierte chemische Reaktion, die mit einem Elektronentransfer einhergeht [App83]. Für elektrokatalytische Reaktionen stellt das Elektrodenpotential einen weiteren Freiheitsgrad zur Beeinflussung der Reaktionsrate dar und hat einen mit dem der Temperatur vergleichbaren Einfluss. Die Butler-Volmer-Gleichung Gl. (2.3.1) gibt den Zusammenhang zwischen der Überspannung η, also der Abweichung des Elektrodenpotentials vom Gleichgewichtspotential, und der resultierenden Reaktionsrate bzw. Stromdichte j der Faraday-Reaktion an. Das Gleichgewichtspotential der Elektrodenreaktion kann über die Nernst-Gleichung berechnet werden. Der Durchtrittsfaktor α gibt die Position des aktivierten Komplexes auf der Reaktionskoordinate an und bestimmt somit konkret den Einfluss des Potentials [ScS10]. Die Austauschstromdichte j_0 ist ein Maß für die Aktivität eines Elektrodenmaterials und ist die zu bevorzugende Größe für den Vergleich unterschiedlicher Materialien und Oberflächen.

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT}\right) \right] \tag{2.3.1}$$

Zur Bestimmung der Austauschstromdichte j_0 und des Durchtrittsfaktors α bei größeren Überspannungen wird in der Regel die logarithmierte Form der Butler-Volmer-Gleichung, die Tafel-Gleichung Gl. (2.3.2) herangezogen [Taf05]. Für eine einfache Reaktion mit einem typischen Durchtrittsfaktor von 0,5 ergibt sich bei Raumtemperatur eine Tafel-Steigung $\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}\log j} = 0{,}118\,\mathrm{V\,dec^{-1}}$. Eine Abweichung von diesem Wert kann vielfältige Gründe haben und Aufschluss über den Reaktionsmechanismus geben [Fle09]. In Abschnitt 4.6 werden die Tafel-Steigungen der Ameisensäureoxidation für die unterschiedlichen untersuchten Systeme diskutiert. Es ist nicht eindeutig, aus der Tafel-Steigung auf einen Reaktionsmechanismus zu schließen, allerdings muss ein vorgeschlagener Reaktionsmechanismus natürlich mit den experimentellen Beobachtungen kompatibel sein.

$$\log j = \log j_0 + \frac{2{,}303 \alpha z F \eta}{RT} \tag{2.3.2}$$

2.3.1 Wasserstoffentwicklung – HER

Die Reaktion der Wasserstoffoxidation (engl. *hydrogen oxidation reaction*, HOR) bzw. der Protonenreduktion (engl. *hydrogen evolution reaction*, HER) ist eine der einfachsten elektrokatalytischen Reaktionen (Gl. (2.3.3)). Die HER umfasst klassischerweise drei Elementarreaktionen: Volmer- (Entladung eines Protons, Gl. (2.3.4)), Heyrovsky- (elektrochemische Desorption, Gl. (2.3.5)) und Tafel-Reaktion (Rekombination zweier Wasserstoffatome, Gl. (2.3.6)) [App83]. Je nach Bedingungen überwiegt für die Wasserstoffentwicklung die Volmer-Heyrovsky- oder die Volmer-Tafel-Reaktion. Bei kleinen Bedeckungen von adsorbiertem atomaren Wasserstoff dominiert typischerweise der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus.

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \tag{2.3.3}$$

$$H^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons H_{ad} \tag{2.3.4}$$

$$H^+_{(aq)} + H_{ad} + e^- \rightleftharpoons H_{2(aq)} \tag{2.3.5}$$

$$2H_{ad} \rightleftharpoons H_{2(aq)} \tag{2.3.6}$$

Zu den aktivsten Katalysatoren für HER und HOR gehören Pt- und Pd-Elektroden, was mit einer optimalen Adsorptionsenergie von adsorbiertem Wasserstoff erklärt wird [NBL05]. Gold gehört wegen der geringeren Tendenz zur Adsorption von H-Atomen nicht zu den sehr aktiven HER-Katalysatoren [PBS57, NBL05]. Eine Nanostrukturierung der Elektrodenoberfläche kann die katalytische Aktivität von Gold allerdings steigern [SuB18, TNL18]. Gold weist aufgrund einer positiven Adsorptionsenergie keine spontane Adsorption von Wasserstoff auf [NBL05]. Eine Wasserstoffoxidation ist für massive Elektroden nicht bekannt, kann jedoch auf Nanopartikeln ablaufen [BBL14, TNL18]. Untersuchungen zur HER-Aktivität in Abhängigkeit von der kristallographischen Orientierung [Kib06, BSS84, HSC91, PGV98, Xu09, KBN17] unterscheiden sich in ihren Ergebnissen [PGV98, KBN17], was wahrscheinlich auf Probenpräparation und Oberflächenqualität zurückzuführen ist [KHA18]. Auch Defekte der Oberfläche haben einen signifikanten Einfluss auf die Aktivität [Kib06]. Die Aktivität der unrekonstruierten niederindizierten Goldoberflächen ist größer als die der rekonstruierten Oberflächen [Kib06, KHA18]. Diese Sensitivität gegenüber strukturellen Eigenschaften der Oberfläche macht die HER zu einer geeigneten Sondenreaktion zur Verfolgung der Rekonstruktion von Goldoberflächen [KHA18]. An Au(111) lässt sich, bei kleinen Überspannungen und somit kleinen Bedeckungen von adsorbiertem Wasserstoff, die Aktivität und Tafel-Steigung mit einem einfachen Modell unter Vernachlässigung der Tafel-Reaktion beschreiben [KHA18].

2.3.2 Ameisensäureoxidation – FAOR

Die Elektrooxidation von Ameisensäure (engl. *formic acid oxidation reaction*, FAOR) an Edelmetallelektroden stellt ein weiteres wichtiges Modellsystem in der Elektrokatalyse dar. Das Hauptreaktionsprodukt CO_2 ist bereits im Ameisensäuremolekül enthalten (Abb. 2.3.1) und wird durch die Abstraktion von lediglich zwei H-Atomen freigesetzt (Gl. (2.3.7)). Die FAOR wurde ausführlich mit Elektrodenmaterialien auf Platinbasis untersucht. Ein Modell eines zweipfadigen Mechanismus, das die Bildung von $CO_2 + H_2$ und von $CO + H_2O$ über einen direkten bzw. einen indirekten Pfad berücksichtigt, ist allgemein akzeptiert [CaP73]. Details zum Reaktionsmechanismus, wie z. B. die Art der reaktiven Spezies und der Zwischenprodukte, werden bis heute kontrovers diskutiert. Die Erweiterung des Reaktionsschemas um einen Formiat-Reaktionsweg wurde vorgeschlagen [SaO05]. Im Laufe der Zeit wurden für Pt-Elektroden verschiedene direkte Reaktionswege vorgeschlagen, die über adsorbiertes Formiat [JUC14, SMY06], $HCOO^-$ (C-H in Richtung Elektrodenoberfläche) [PBS15] und HCOOH [CHJ06] aus der Lösung ablaufen.

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \tag{2.3.7}$$

$$HCOOH_{(aq)} \rightleftharpoons HCOO_{ad} + H^+_{(aq)} + e^- \tag{2.3.8}$$

$$HCOOH_{(aq)} \rightleftharpoons HCOO^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \tag{2.3.9}$$

$$HCOO^-_{(aq)} \rightleftharpoons HCOO_{ad} + e^- \tag{2.3.10}$$

$$HCOO_{ad} \rightarrow {CO_2}_{(aq)} + H^+_{(aq)} + e^- \tag{2.3.11}$$

Der pH-Wert ist ein wesentlicher Reaktionsparameter, da bei der FAOR Protonen entstehen und sowohl der Reaktant als auch das Produkt schwache Säuren sind (Gl. (2.3.9), Gl. (2.3.8), Gl. (2.3.11)). Eine maximale Aktivität für entkoppelte Protonen-Elektronentransferreaktionen wurde für den pK_a-Wert des reagierenden Moleküls (pK_a = 3,78) bei konstantem Potential gegenüber RHE vorhergesagt [Kop13, Kop15]. Gleichzeitig senkt die Blockierung aktiver Plätze durch OH-Adsorption die Aktivität bei höheren pH-Werten [JUC14]. Puffersysteme werden typischerweise zur Stabilisierung des pH-Wertes verwendet, was wiederum unweigerlich zusätzliche Spezies in das System einbringt, z. B. spezifisch adsorbierende Anionen [JUC13, JUC14]. Obwohl sich gezeigt hat, dass geringe Mengen Sulfat, die aufgrund einer direkten Wirkung auf das reaktive Zwischenprodukt die elektrokatalytische Aktivität leicht verstärken [PHF14], konkurrieren stark adsorbierende Anionen im Allgemeinen um freie Adsorptionsstellen und können die FAOR-Aktivität senken [BSW14, PBS15]. Das Anion eines Phosphatpuffers, das aktive Stellen blockiert, ändert sich mit dem pH-Wert der Lösung (z. B. HPO_4^{2-} oder PO_4^{3-}) und erschwert daher Untersuchungen zur pH-Wirkung auf die FAOR zusätzlich [AHK17, PBS15]. Der starke

Einfluss eines Phosphatpuffers zeigt sich in einer Änderung der pH-Aktivitätskurve von einer Glockenform mit einem Maximum bei pH = pK_a zu einem Plateau hoher Aktivität bei pH > pK_a für hohe bzw. für niedrige Pufferkonzentration [PBS15]. Darüber hinaus kann sogar Formiat selbst freie Stellen blockieren, da es als Spezies in einer zweizähnigen Konfiguration stark adsorbieren kann [CHJ06]. Im Gegensatz zu Pt-Elektroden wird der unerwünschte indirekte Reaktionsweg, der Kohlenmonoxid erzeugt, an Pd- und Au-Elektroden unterdrückt [CCH13, NKM89]. Diese Eigenschaft macht Goldelektroden zu einer idealen Wahl für die Behandlung grundlegender Fragen. Darüber hinaus eliminiert die moderate elektrokatalytische Aktivität experimentelle Schwierigkeiten, die häufig bei hohen Reaktionsraten auftreten.

Die hexagonale Au(111)-Oberfläche ist die aktivste der niederindizierten Goldoberflächen [HHC92]. Allein die Verwendung wohldefinierter Einkristallelektroden zeigte, dass adsorbiertes Formiat auf Au(111) bei positiven Potentialen einen Phasenübergang durchläuft [KiA16]. Eine Bildung geordneter Adschichten, wurde auch für andere einfache Carboxylate wie Acetat gefunden [AHJ19]. Die Korrelation zwischen dem spektroskopischen Signal von Formiat und der elektrokatalytischen Aktivität von Goldfilmelektroden hat zu der Schlussfolgerung geführt, dass (zweizähnig adsorbiertes) Formiat ein reaktives Zwischenprodukt ist [CCH13, ZhW93]. Andererseits kann ein einfaches Modell, das freie Adsorptionsstellen berücksichtigt, die potentialabhängige Aktivität von Au(111) qualitativ vorhersagen [KiA16]. Die oben erwähnte pH-Aktivitätsbeziehung mit einem Maximum bei pH = pK_a in verschiedenen Basiselektrolyten, die stark adsorbierende Phosphat- oder Sulfatanionen enthalten, tritt auch für Goldelektroden auf, wobei die blockierende Wirkung der Oxoanionen stärker ist als bei Platin [AHK17, BSW14, CLM74]. Spektroskopische Daten deuten darauf hin, dass auf Goldfilmelektroden bei höheren Potentialen zusätzlich zu CO_2 auch adsorbiertes Bioxalat/Oxalat gebildet wird [JuB17].

Eine exemplarische Stromdichte-Spannungskurve für Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ bei pH 1 und einer Scanrate von 10 mV s^{-1} ist in Abb. 2.3.2a (rote Kurve) gegeben. Die glockenförmige Kurve mit einem ausgeprägten Maximum und einem Sprung in der Stromdichte bei positiven Potentialen (0,52 V) sind dominierende Merkmale [KiA16]. Der Abfall der Stromdichte nach dem Maximum steht mit dem Blockieren aktiver Plätze durch unreaktive Adsorbate (engl. *spectator species*), vorwiegend stark gebundenes Formiat, in

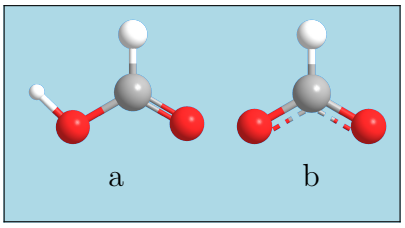


Abb. 2.3.1 Strukturformeln von **(a)** Ameisensäure und **(b)** Formiat.

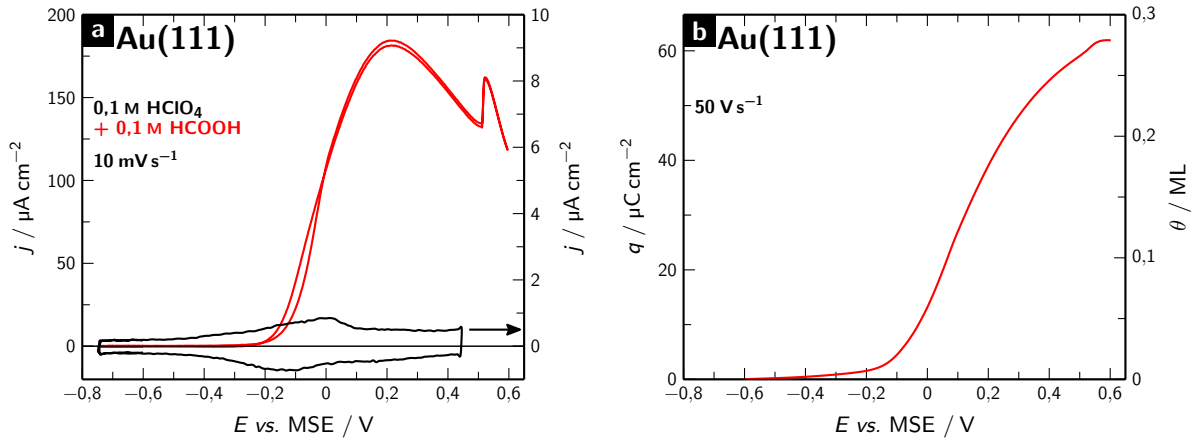


Abb. 2.3.2 **(a)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M $HClO_4$ (schwarz) und 0,1 M $HClO_4$ + 0,1 M HCOOH (rot) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(b)** Ladungsdichte-Spannungskurve mit berechneter Bedeckung aus einem schnellen Scan (50 V s^{-1}).

Zusammenhang [KiA16]. Der auffallende Sprung in der Oxidationsstromdichte ist Folge eines Phasenübergangs in der Formiatadschicht, welcher charakteristisch für wohlgeordnetes Au(111) mit großen Terrassen ist [KiA16, AHK17] und auch für andere Carboxylate wie etwa Acetat beobachtet werden kann [AHJ19]. Basierend auf den Ergebnissen für Au(111) [KiA16] wurden kürzlich auch für Pt(111) Anzeichen für einen Phasenübergang in der Formiatadschicht identifiziert [BBC20]. Allerdings ähnelt das Verhalten von Formiat auf Pt(111) eher dem von Acetat auf Au(111) [AHJ19]. Höhere Scanraten (z. B. 1 V s^{-1}) heben adsorptive sowie kapazitive Prozesse gegenüber Faraday-Prozessen hervor und zeigen einen scharfe Stromdichtepeak für den Phasenübergang in der Adschicht bei 0,52 V (Abb. 4.2.1b). Eine leichte Hysterese in der negativen Flanke der Kurve zwischen −0,2 V und 0 V tritt aufgrund verschiedener Aktivitäten von rekonstruierter und unrekonstruierter Goldoberfläche auf [KiA16]. Die rekonstruierte Oberfläche ist weniger aktiv. Für sehr hohe Scanraten lassen sich direkt aus zyklischen Voltammogrammen Bedeckungen (unter Berücksichtigung der Ladungen im Basiselektrolyten) von adsorbiertem Formiat abschätzen (vgl. Abb. 2.3.2b) [KiA16]. Die abgeschätzte Bedeckung θ bewegt sich im Bereich um ∼0,25 ML. *In situ* STM-Messungen ergeben tendenziell etwas kleinere Bedeckungen, was darauf zurückzuführen sein könnte, dass ein (reaktiver) Teil des Formiats nur schwach gebunden ist und nicht abgebildet werden kann [Abd20].

3 Experimentelles

3.1 Messaufbau für elektrochemische Messungen

Der für die elektrochemischen Messungen verwendete Messaufbau (Abb. 3.1.1) bestand aus einer konventionellen Drei-Elektroden-Anordnung.

Als Referenzelektrode diente entweder eine gesättigte Quecksilber/Quecksilbersulfat-Elektrode (engl. *mercury/mercurous sulfate electrode*, MSE) oder bei chloridhaltigen Elektrolyten eine gesättigte Kalomel-Elektrode. Alle Potentiale in der vorliegenden Arbeit sind bezogen auf die MSE angegeben. Um die zum Teil geringe Leitfähigkeit aufgrund des Kükens zu eliminieren, wurde ein in die Haber-Luggin-Kapillare eingelassener Platindraht mit einem Kondensator der Kapazität 4 µF mit der Referenzelektrode verbunden. Eine ähnliche Vorgehensweise wurde schon für elektrochemische Impedanzmessungen gewählt, um hohe Impedanzen der Referenz zu berücksichtigen [MLC88]. Dies war vor allem für Hochgeschwindigkeitsmessungen wie Stromdichte-Zeittransienten essentiell, bei welchen der Potentiostat aufgrund der benötigten hohen Bandbreite zu Verfälschungen durch Oszillationen neigte. Die Gegenelektrode bestand aus einem (platinierten) Platindraht oder einem porösen Graphitstab. Es wurde darauf geachtet, dass die Fläche der Elektrode weit größer als die Arbeitselektrode war [PlU11]. Die Vermeidung von Platin war zwingend für Messungen mit hohen kathodischen Strömen, da es Hinweise auf eine Auflösung der Pt-Gegenelektrode gab. Die Einkristallelektroden hatten eine zylindrische Form und wurden mit dem Elektrolyten über die Grundfläche in der Hanging-Meniskus-Technik durch sog. Dipping kontaktiert [DKS76]. Die Einkristallelektroden waren in der Regel mit einer Drahtschlaufe desselben Materials gehaltert.

Die Herstellung einer inerten Atmosphäre wurde durch Spülen der Messzelle mit Stickstoff erreicht. Mit dem Spülrohr, das einen Blasenschutz besaß, konnte auch das Abtrocknen der Elektrode beeinflusst werden. Die für die Elektrokatalyse wichtige Voraussetzung einer konstanten Temperatur wurde mit Hilfe eines doppelwandigen Zellkörpers, dessen äußere Wandung mit temperiertem Wasser durchspült wurde, gewährleistet.

3.2 Elektrodenpräparation

Die Elektrodenpräparation stellt einen außerordentlich wichtigen Schritt bei der Durchführung einer Messung dar.

Alle eingesetzten Goldeinkristalle wurden von der Firma MaTecK (Jülich) bezogen. Die Durchmesser betrugen 4 mm und die Höhen 4–5 mm. Die Ausrichtung der Oberfläche

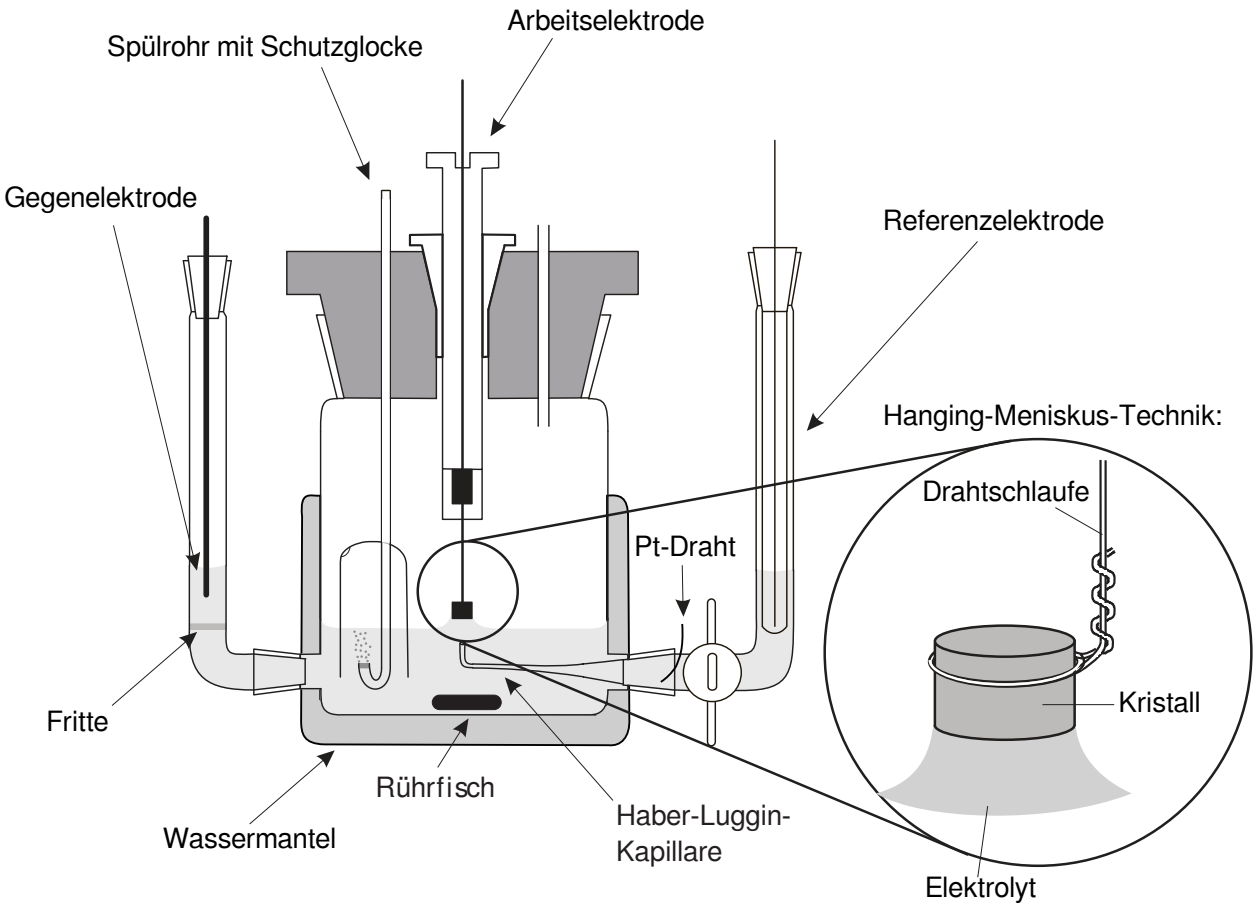


Abb. 3.1.1 Konventionelle elektrochemische Zelle für Messungen mit Einkristallen mit Wassermantel zur Temperaturkontrolle (mit freundlicher Genehmigung von Herrn Kibler modifiziert nach [Kib00, Pet03]).

war besser als 1° bzw. 0,1°. Stark beanspruchende Verfahren zur Präparation, die zum Teil in anderen Untersuchungen bei der Eingangsbehandlung von Kristallen eingesetzt wurden (bsp. Abschrecken [DrW97] oder wiederholte Oxidation-Reduktion-Zyklen [BSW14]), wurden vermieden. Nur in seltenen Fällen wurde auf Ätzen mit Königswasser oder Elektropolieren zurückgegriffen, wenn mit Tempern und einfachen Oxidation-Reduktion-Zyklen keine Verbesserung bzw. Wiederherstellung der Oberflächenqualität erzielt werden konnte.

In der Regel wurde die Elektrode vor einem Experiment für 3 min bei Gelbglut in einer Bunsenbrennerflamme getempert. Dies sorgte für eine Beseitigung von organischen Verunreinigungen und eine Ausbildung der thermisch rekonstruierten Oberfläche. Bei stark beanspruchenden Messungen, z. B. mehrmalige Oxidation der Oberfläche, wurde die Elektrode entweder mehrere Stunden in einem Muffelofen (Carbolite, CWF 1200) oder mindestens 20 min induktiv bei 960 °C geglüht. Nach dem Glühen wurde, entsprechend der Masse des Kristalls, ca. 1–2 min in der stickstoffgespülten Messzelle oder in einem separaten Gefäß über der Wasseroberfläche abgekühlt, bis die Temperatur niedriger als 100 °C war. Dieses Vorgehen verhindert große Spannungen im Material und gewährleistet eine saubere, wohldefinierte Kristalloberfläche [BDK94].

Für die Modifikation von Elektrodenoberflächen mit aromatischen Thiolen und Disulfiden wurden stets wässrige Lösungen verwendet. Bei einer Konzentration von 20 µM wurde die nach dem Tempern abkühlte Elektrode (ohne Potentialkontrolle) für etwa 10 min modifiziert [BIS04, ZBI04]. Reste der Modifikationslösung wurden, vor der Messung gründlich mit Reinstwasser abgespült. Niedrige Konzentrationen der Moleküle und kurze Modifikationszeiten verringern die unerwünschte Adsorption von Verunreinigungen und verhindern Veränderungen in der Adschicht der Goldoberfläche [LHP97, TYY00].

Für die Abscheidung von Metallen auf der 4-Mercaptopyridin-SAM wurde das bewährte Zweistufenverfahren von stromloser Komplexierung in 0,1 M H_2SO_4 + 0,1 mM Metallsalz und anschließender elektrochemischer Reduktion in 0,1 M H_2SO_4 eingesetzt [BIK04].

3.3 Elektrochemische Messmethoden

Zyklische Voltammetrie ist eine vielseitige Messmethoden in der Elektrochemie. Das Potential der Arbeitselektrode wird von einem Startwert beginnend zwischen einer oberen und unteren Grenze kontinuierlich gezykelt. Der fließende Strom kann als Antwort des Systems betrachtet werden. Die konstante Geschwindigkeit der Potentialänderung wird als Potentialvorschubgeschwindigkeit bzw. Scanrate bezeichnet. Als Ergebnis wird die Graphik des geflossenen Stroms bzw. der Stromdichte gegen das anliegende Potential erstellt. Aus den sich ergebenden zyklischen Voltammogrammen lassen sich zahlreiche Informationen über das System und in ihm ablaufende Prozesse gewinnen. Es kann beispielsweise leicht eine Abschätzung der Doppelschichtkapazität vorgenommen werden. Auch die Kinetik elektrochemischer Prozesse (z.B. Adsorption) kann aus der Peakform abgelesen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode mit unterschiedlichen Scanraten je nach Zielsetzung eingesetzt. Zur Bestimmung von Adsorptionsladungen wurden hohe Geschwindigkeiten (in der Regel $50\,\mathrm{V\,s^{-1}}$) verwendet. Die hierbei zurückgedrängten Ströme der Faraday-Reaktionen konnten wiederum mit langsamen Scanraten ($10\,\mathrm{mV\,s^{-1}}$) untersucht werden.

Weiterhin wurden potentiostatische Stromdichte-Zeittransienten aufgenommen. Aus der Stromdichte konnte durch zeitliche Integration eine Ladungsdichte bestimmt werden, die unter bestimmten Annahmen einen Rückschluss auf die Bedeckung adsorbierter Moleküle ermöglichte. Alle Messungen wurden mit einem Potentiostat vom Typ Autolab PGSTAT 128N der Firma Metrohm (Filderstadt) durchgeführt. Als Erweiterung kamen die Module Scan250 für linearen Potentialvorschub in der Voltammetrie und ADC10M für hohe Abtastraten zum Einsatz. Normalerweise wurde die lineare Voltammetrie, bei der sich das Potential tatsächlich kontinuierlich ändert, angewandt. Nur in speziellen Fällen wurde die Staircase-Voltammetrie eingesetzt, bei der das Potential schrittweise angepasst wird. Dabei gehen Ströme für die Doppelschichtumladung und teilweise auch für die Adsorption verloren.

Der Elektrolytwiderstand wurde über Impedanzspektroskopie bei Frequenzen der Größenordnung 1 kHz abgeschätzt. Da die Elektrolytwiderstände für hohe Ströme ($> 1\,\mathrm{mA}$) einen deutlichen Einfluss auf das tatsächlich anliegende Potential haben können, wurden die gemessenen Potentiale in diesen Fällen über das Ohmsche Gesetz korrigiert.

3.4 Verwendete Chemikalien

Die direkt für Messungen verwendeten Chemikalien (siehe Tbl. 3.4.1) wurden wie vom Hersteller bezogen, soweit nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Für die Herstellung der Elektrolyte und auch für alle andere Tätigkeiten, die Wasser erforderten, wurde ausschließlich Reinstwasser Typ I (18,2 MΩ cm, TOC < 5 ppb, Sartorius Arium 611 UV) verwendet.

Name	Summenformel	Hersteller	Reinheit	Gehalt
Schwefelsäure	H_2SO_4	Merck	Suprapur	96%
Perchlorsäure	$HClO_4$	Aldrich	TraceSELECT	70%
Natriumperchlorat-hydrat	$NaClO_4 \cdot x\ H_2O$	Aldrich	99,99%	
Natriumhydroxid-Monohydrat	$NaOH \cdot H_2O$	Fluka	TraceSELECT	
Phosphorsäure	H_3PO_4	Merck	Suprapur	85%
Natriumdihydrogen-phosphat	NaH_2PO_4	Fluka	TraceSELECT	
Natriumhydrogen-phosphat	Na_2HPO_4	Fluka	TraceSELECT	
Ameisensäure	HCOOH	Merck	Suprapur	98–100%
D-Ameisensäure	DCOOH	Aldrich	98% D	95%
Natriumformiat	NaHCOO	Aldrich	99,998%	
Essigsäure	CH_3COOH	Merck	Suprapur	100%
Glycolsäure	$HOCH_2COOH$	Sigma-Aldrich	≥98%	
Methansulfonsäure	CH_3SO_3H	Merck	≥99%, für Synthese	
Pyridin	C_5H_5N	Sigma-Aldrich	≥99,9%, ChromasolPlus	
Pyrazin	$C_4H_4N_2$	Aldrich	≥99%	
4,4'-Dithiodipyridin	$C_{10}H_8N_2S_2$	Acros Organics	98%	
4-Mercaptopyridin	C_5H_5NS	Acros Organics	96%	
2,2'-Dithiodipyridin	$C_{10}H_8N_2S_2$	Acros Organics	98%	
2-Mercaptopyridin	C_5H_5NS	Acros Organics	96%	
2-Mercaptopyrazin	$C_4H_4N_2S$	Acros Organics	96%	
2-Mercaptopyrimidin	$C_4H_4N_2S$	Acros Organics	96%	
6-Mercaptopurin	$C_5H_4N_4S$	Sigma-Aldrich	≥98%	
Thiophenol	C_6H_6S	Merck	99%	
Stickstoff	N_2	Linde	99,999%	

Tbl. 3.4.1a Chemikalien für die Herstellung der Elektrolyte und Modifikationslösungen sowie Gase.

Name	Summenformel	Hersteller	Reinheit	Gehalt
Kohlenstoffmonoxid	CO	Linde	99,997%	
Kohlenstoffdioxid	CO_2	Linde	99,998%	
Wasserstoff	H_2	Linde	99,999%	

Tbl. 3.4.1b Chemikalien für die Herstellung der Elektrolyte und Modifikationslösungen sowie Gase.

3.5 Reinigung

Die Reinigung der direkt mit Elektrolyt oder Elektrode in Kontakt stehende Geräten und Messapparaturen ist ein essentieller Punkt für das Erhalten aussagekräftiger Messergebnisse. Aus diesem Grund wurden alle für Messungen oder für die Herstellung der Elektrolyte verwendete Glas- und PTFE-Teile sowie die Gegenelektroden in Caroscher Säure in der Regel über Nacht jedoch mindestens mehrere Stunden eingelegt. Dies diente insbesondere dazu organische Verunreinigungen zu beseitigen. Im Anschluss dazu wurden die Gerätschaften sorgfältig mit Reinstwasser Typ I abgespült und mehrere Male ausgekocht.

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel widmet sich detailliert den experimentellen Befunden und deren Interpretation. Im ersten Abschnitt wird auf die mit Hilfe der strukturensitiven elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklung (HER) untersuchte potentialinduzierte Oberflächenrekonstruktion von Au(111) eingegangen. In den weiteren Abschnitten werden zuerst grundsätzliche Eigenschaften der elektrokatalytischen Ameisensäureoxidation (FAOR) wie bsp. die pH-Abhängigkeit oder die kompetitive Adsorption besprochen, um im Weiteren das komplexere Verhalten der FAOR in Gegenwart organischer Moleküle, die die Pyridineinheit enthalten, zu beleuchten. Es werden hierbei hauptsächlich Pyridin, Pyrazin und 4-Mercaptopyridin als Beispiele untersucht. Die FAOR wird abschließend als Sondenreaktion zur Verfolgung der Selbstorganisation der 4-Mercaptopyridin-SAM eingesetzt.

4.1 Rekonstruktion und Wasserstoffentwicklung an Au(111)

In diesem Abschnitt wird dargelegt, wie die Sulfatadsorption und die elektrokatalytischen Wasserstoffentwicklung (HER) als strukturensitive elektrochemische Reaktionen eingesetzt werden können, um strukturelle Informationen zu gewinnen. Die HER eignet sich hervorragend, um die potentialinduzierte Rekonstruktion kontinuierlich zu verfolgen. Mit Hilfe der Reaktion wird der Potentialeinfluss auf die Kinetik der Rekonstruktion im Potentialbereich zwischen $-0{,}7\,\mathrm{V}$ und $-0{,}1\,\mathrm{V}$ *vs.* MSE bei $20\,^{\circ}\mathrm{C}$ systematisch untersucht. Die scheinbare Aktivierungsenergie für den Rekonstruktionsprozess wird im Temperaturbereich von $17\,^{\circ}\mathrm{C}$ bis $25\,^{\circ}\mathrm{C}$ bei $-0{,}4\,\mathrm{V}$ *vs.* MSE bestimmt und ihre Potentialabhängigkeit abgeschätzt. Die Einflüsse von im Elektrolyten gelösten Anionen sowie Kohlenmonoxid wird diskutiert. Der Hauptteil dieses Abschnitts ist unter dem Titel „Potential-Dependent Reconstruction Kinetics Probed by HER on Au(111) Electrodes“ veröffentlicht [HAJ20]. Es handelt sich dabei um eine erweiterte, quantitative Betrachtung struktureller Befunde [KHA18].

4.1.1 Zyklische Voltammetrie von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4

Die zyklische Voltammetrie ist eine einfache, aber leistungsfähige Methode, um Informationen über die Qualität von Einkristallelektrodenoberflächen und die Sauberkeit des Systems zu erhalten. Sie gibt Auskunft sowohl über thermodynamische als auch kinetische Aspekte. Abb. 4.1.1 zeigt das zyklische Voltammogramm (schwarze Kurve) einer frisch präparierten Au(111)-Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 mit einer Scanrate von $10\,\mathrm{mV\,s^{-1}}$. Da das elektrochemische Verhalten dieses Systems bekannt ist, wird im Folgenden lediglich auf bestimmte Aspekte näher eingegangen [DaK99]. Im Potentialbereich negativ von $-0{,}3\,\mathrm{V}$

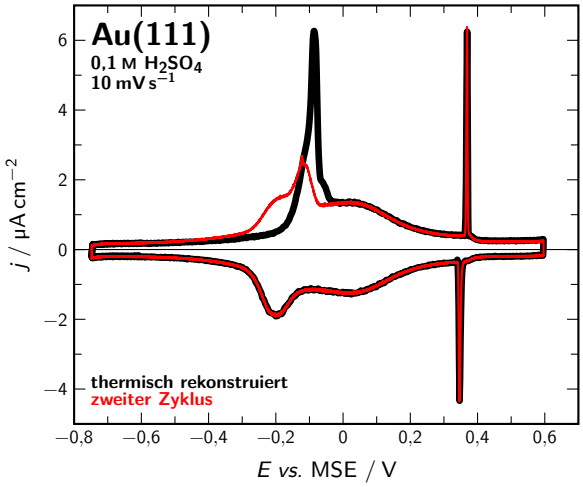


Abb. 4.1.1 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} und unterschiedlicher Vorgeschichte nach [HAJ20]. Die Stromdichte-Spannungskurve der frisch präparierten, thermisch rekonstruierten Oberfläche (schwarz) wird nach dem Eintauchen bei −0,6 V erhalten. Der nachfolgende Zyklus mit identischen Potentialgrenzen ist in rot dargestellt.

liegt einfaches kapazitives Verhalten vor. Positiv von −0,2 V kommt es zur Adsorption von Sulfat/Bisulfat, gekoppelt mit der Aufhebung der Rekonstruktion, was durch einen scharfen anodischen Peak bei −0,08 V angezeigt wird. Die absoluten Stromdichten des negativen Scans stimmen, außer bei Potentialen zwischen −0,05 V und −0,3 V, mit denen des positiven Scans überein. Ein zweiter Zyklus (rote Kurve) ist, abgesehen von Unterschieden im positiven Scan für den Potentialbereich zwischen −0,3 V und −0,05 V, in dem sich das Verhalten zwischen rekonstruiertem und unrekonstruiertem Au(111) unterscheiden, identisch mit dem ersten Zyklus.

Die folgende Diskussion konzentriert sich auf diesen Potentialbereich. Die Aufhebung der Rekonstruktion sowie deren Bildung sind *per se* elektroneutrale Prozesse, da mit ihnen kein Ladungsdurchtritt durch die elektrische Doppelschicht verbunden ist. Die geometrische Anordnung der Atome an der Elektrodenoberfläche bestimmt die Austrittsarbeit und das mit ihr zusammenhängende Nullladungspotential (*pzc*). Die der Verschiebung des Nullladungspotentials von −0,09 V nach −0,18 V für die rekonstruierte bzw. unrekonstruierte Oberfläche zugehörige Ladungsdichte von ∼2 µC cm^{-2} ist relativ klein [KoS86, Kol93]. Da die Sulfatadsorption strukturensitiv ist und deshalb stark durch die kristallographische Orientierung des Substrats beeinflusst wird, liefert der Sulfatadsorptionspeak wertvolle Informationen über den Zustand der Oberflächenrekonstruktion. Für qualitativ hochwertige Au(111)-Oberflächen setzt sich der Sulfatadsorptionspeak im Bereich von −0,3 bis 0 V aus mindestens drei Beiträgen zusammen, von denen zwei mit der Aufhebung der Rekonstruktion in Zusammenhang stehen. Für eine thermisch rekonstruierte Oberfläche mit großen Terrassen (Abb. 4.1.1, schwarze Kurve), für die im positiven Scan ein ausgeprägter Peak bei −0,08 V zusammen mit einer Schulter (−0,12 V) auftritt, ist dies offensichtlich.

Der Vergleich mit dem zweiten Zyklus (rote Kurve), bei dem der Peak bei −0,08 V nicht auftaucht, zeigt an, dass große geordnete Domänen verschwunden sind [DaK99, Kol96]. Der Prozess bei −0,2 V ist mit der Adsorption von Sulfat auf unrekonstruierten Teilen der Oberfläche verknüpft, was durch das ähnliche Potential und die vergleichbare Form des Desorptionsprozesses im negativen Scan deutlich wird. Eine Minimierung der Verweildauer bei Potentialen im Stabilitätsbereich der rekonstruierten Oberfläche, entweder durch Wahl des negativen Umkehrpotentials leicht negativ des Adsorptionsprozesses (z. B. −0,3 V) oder durch Verwendung hoher Scanraten, verhindert deren Bildung und führt zu zyklischen Voltammogrammen, die nur einen anodischen Prozess bei −0,2 V aufweisen, was diese Zuordnung untermauert. Es soll erwähnt werden, dass die anodische Schulter für Kristalle geringerer Qualität schwächer ausgeprägt ist (nicht gezeigt), was möglicherweise auf eine höhere Defektdichte, eine daraus resultierende erhöhte Anzahl von Nukleationszentren und damit schnellere Bildungskinetik der rekonstruierten Oberfläche zurückzuführen ist. Der Prozess bei −0,12 V ist wahrscheinlich mit der Adsorption von Sulfat auf kleineren, defektreichen rekonstruierten Domänen verbunden. Diese Interpretation wird unterstützt durch zyklische Voltammetrie von Au(111)-Elektroden mit einer Verkippung von 6°, bei denen die durchschnittliche Terrassenbreite im Bereich weniger Nanometer liegt [ElK02, DrW97]. Für solch eine Elektrode tritt ein einzelner, kleiner Peak in Zusammenhang mit der Aufhebung der Rekonstruktion bei −0,12 V auf. Bei Au(111)-Elektroden hoher Qualität können Terrassen mit einigen hundert Nanometern Breite, oft getrennt durch zahlreiche schmale gestufte Bereiche (engl. *step bunching*), mittels *in situ* STM abgebildet werden [HZK95, ESK99, DrW97]. Aus diesem Grund kann darüber spekuliert werden, dass der Peak bei −0,12 V für hochqualitative Au(111)-Oberflächen mit der Aufhebung der Rekonstruktion an Stellen mit *step bunching* oder allgemein in der Nähe von Stufenkanten verbunden ist.

4.1.2 Verfolgung des Fortschritts der potentialinduzierten Rekonstruktionsbildung mit Hilfe der Wasserstoffentwicklung

Die Untersuchung des Prozesses der Sulfatadsorption auf Au(111) mit zyklischer Voltammetrie kann genutzt werden, um detaillierte Informationen über die Oberflächenstruktur zu erhalten. Sie eignet sich allerdings wenig zur kontinuierlichen Verfolgung des Rekonstruktionsfortschritts, da die Rekonstruktion jedes Mal zur Beprobung aufgehoben werden muss. Für Au(100) ist bekannt, dass sich die Aktivität für Elektronentransferreaktionen zwischen rekonstruierter und unrekonstruierter Oberfläche unterscheidet, was auf den Unterschied im Nullladungspotential zurückgeführt wird [FFK94]. Die HER-Aktivität von thermisch rekonstruiertem Au(111) ist kleiner als die einer teilweise potentialinduziert rekonstruierten Oberfläche [Kib06]. Aus diesem Grund wird in dieser Studie die HER als Sondenreaktion zur Untersuchung des Fortschritts der Oberflächenrekonstruktion herangezogen. Es gibt verschiedene Gründe für die Wahl der HER: (i) Es handelt sich um eine der

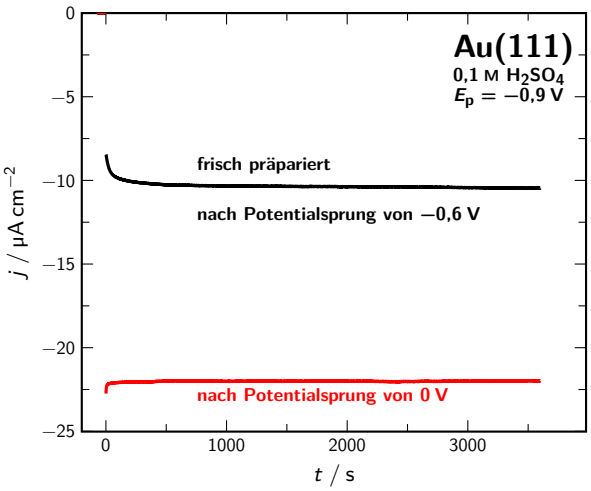


Abb. 4.1.2 Stromdichte-Zeitkurven der HER-Aktivität von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei einem Potential von −0,9 V nach [HAJ20]. Die Aktivität der frisch präparierten Elektrode (schwarze Kurve) ist nur halb so groß wie die Aktivität, welche im Anschluss an einen Potentialsprung nach 0 V für 1 min, bei welchem eine Aufhebung der Rekonstruktion stattfindet, erhalten wird.

einfachsten strukturensitiven Reaktionen [Kib06], (ii) sie läuft im Potentialbereich von Interesse ab, (iii) sie ist nicht diffusionslimitiert und (iv) das Zwischenprodukt (adsorbierter Wasserstoff) ist nicht stabil auf Gold [NBL05] und Akkumulationseffekte sind somit ausgeschlossen.

Abb. 4.1.2 zeigt die Stromdichte der HER auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 (schwarze Kurve) bei einem Potential E_p von −0,9 V im Verlauf einer Stunde. Die Stromdichte liegt konstant bei etwa $-10\,\mu A\,cm^{-2}$. Dies repräsentiert eine untere Grenze der HER-Aktivität für eine vollständig rekonstruierte Oberfläche und zeigt, dass andere Au-Oberflächenstrukturen die aktiveren Reaktionszentren für die HER sind. Im Unterschied dazu zeigt die rote Kurve die Aktivität der Goldoberfläche nach dem Aufheben der Rekonstruktion bei 0 V für 1 min. Die konstante Aktivität von $22\,\mu A\,cm^{-2}$ ist mehr als doppelt so groß wie die der thermisch rekonstruierten Oberfläche.

Die Abwesenheit einer substantiellen Änderung der Aktivität über solch eine lange Zeit für die Oberfläche mit aufgehobener Rekonstruktion ist überraschend. Zu erwarten wäre ein Abfall der kathodischen Stromdichte über die Zeit mit fortschreitender Rekonstruktion und eine Annäherung an die Aktivität der thermisch rekonstruierten Oberfläche. Entweder laufen Prozesse ab, deren Effekte sich gegenseitig aufheben oder die Rekonstruktion ist unter diesen Bedingungen sehr langsam. Wie unten gezeigt wird, trifft letztere Annahme zu. Obwohl die Bedeckung von adsorbiertem Wasserstoff bei der vorliegenden Überspannung aufgrund der geringen Adsorptionsstärke auf Gold als sehr klein angenommen werden kann, ist ein Einfluss auf die Rekonstruktionsbildung nicht völlig auszuschließen [KHA18]. Die Mobilität von Goldadatomen kann je nach Natur eines Adsorbats erhöht oder erniedrigt

werden. Chlorid und Kohlenmonoxid erhöhen die Mobilität, wohingegen z. B. Pyridin sie verringert [ASV90, EGW94b, GiK00].

4.1.3 Potentialabhängigkeit der Bildung der rekonstruierten Oberfläche

Da die potentialinduzierte Oberflächenrekonstruktion bei −0,9 V unmessbar langsam ist, wird alternierend ein vom Sondenpotential E_p abweichendes Rekonstruktionspotential E_r angelegt. Dies wird durch ein einfaches Potentialstufenprogramm realisiert. Mit diesem Ansatz ist nur das Rekonstruktionspotential für die Kinetik der Rekonstruktion entscheidend, da strukturelle Änderungen beim Sondenpotential vernachlässigbar scheinen. Abb. 4.1.3b zeigt den zeitlichen Verlauf des Potentials für verschiedene Rekonstruktionspotentiale E_r (grün: −0,3 V, blau: −0,6 V) bei identischem Sondenpotential E_p von −0,9 V. Zur Aufhebung der Rekonstruktion wird anfangs für 1 min ein Potential von 0 V angelegt, gefolgt von einer Serie von alternierenden Potentialsprüngen zwischen Sonden- und Rekonstruktionspotential. Das zeitliche Verhältnis von 1:10 zwischen E_p (1,3 s) und E_r (13 s) ist mit nur einer geringen Störung des Prozesses von Interesse durch die HER verknüpft. Die zugehörigen Stromdichte-Zeitkurven sind in Abb. 4.1.3a (blaue und grüne Kurve) dargestellt. Als Referenz und zum Vergleich sind die Transienten für die thermisch rekonstruierte (schwarz) und die unrekonstruierte Elektrode (rot) mit abgebildet. Sowohl für die Sprungserie mit einem Rekonstruktionspotential von E_r = –0,3 V (grün) als auch mit E_r = –0,6 V (blau) ergibt sich ein kontinuierlicher Abfall der HER-Aktivität über die Zeit, der die strukturellen Änderungen durch die potentialinduzierte Rekonstruktion widerspiegelt. Die niedrigere Aktivität der thermisch rekonstruierten Oberfläche wird mit den Sprungserien allerdings nicht ganz erreicht. Dieses Verhalten wird erwartet, da die thermisch rekonstruierte Oberfläche sehr geordnet ist und deutlich weniger Defekte vorhanden sind als bei der Elektrodenoberfläche nach der potentialinduzierten Rekonstruktion. Die Aktivitätsabnahme ist für das positivere Potential deutlich schneller. Dies stimmt mit *in situ* STM-Untersuchungen überein, die bei Potentialen nahe dem Potential der Aufhebung der Rekonstruktion innerhalb von Minuten ein rasches Auftreten von Rekonstruktionsreihen zeigen [HeB11]. Es wurde mittels *in situ* STM beobachtet, dass die Morphologie der rekonstruierten Oberfläche vom Rekonstruktionspotential abhängig ist [KHA18]. Bei negativeren Potentialen (z. B. −0,6 V) dominieren gerade Reihen, wohingegen bei positiveren Potentialen (z. B. −0,3 V) die Fischgrätenstruktur überwiegt. Unabhängig vom Rekonstruktionspotential und der dominierenden Oberflächenstruktur nimmt die HER-Aktivität für lange Zeiten vergleichbare Werte an. Ellenbogen sind eine Art von Defekten der rekonstruierten Oberfläche, die eine entscheidende Rolle als Nukleationszentren für die Metallabscheidung, sowohl unter UHV als auch unter elektrochemischen Bedingungen, spielen [BCC97, CFS09, MBK96]. Die sehr ähnlichen Aktivitäten von Au(111)-Oberflächen

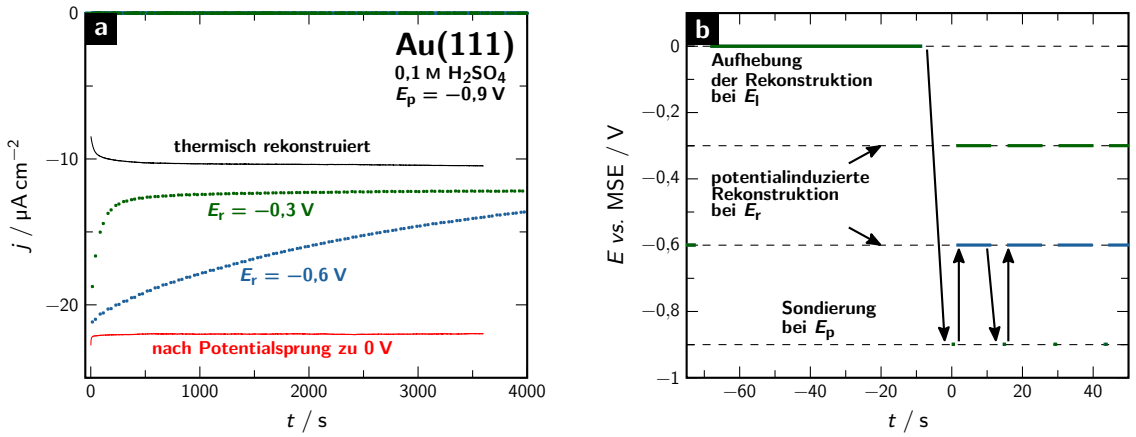


Abb. 4.1.3 **(a)** Stromdichte-Zeittransienten für die HER auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei einem Sondenpotential von −0,9 V. Die thermisch rekonstruierte Oberfläche zeigt ohne Aufhebung der Rekonstruktion die niedrigste HER-Aktivität (schwarze Kurve). Die Stromdichte-Zeitkurven für Rekonstruktionspotentiale von −0,3 V, −0,6 V und −0,9 V nach der Aufhebung durch einen Potentialsprung (0 V für 1 min) sind in grün, blau und rot dargestellt. **(b)** Darstellung des Potentialstufenprogramms für Messungen bei denen Rekonstruktionspotential E_r (grün: −0,3 V, blau: −0,6 V) und Sondenpotential $E_p = -0{,}9$ V voneinander verschieden sind. Nach dem Aufheben der Rekonstruktion bei $E_l = 0$ V wird alternierend E_p und E_r angelegt. Nach [HAJ20].

mit einer großen Differenz in der Anzahl von Ellenbogen deutet darauf hin, dass diese Art von Defekten keine besonders hohe HER-Aktivität aufweisen [KHA18].

4.1.4 Bildungskinetik der rekonstruierten Oberfläche

Quantitative kinetische Untersuchungen zur Rekonstruktion von Au(111) sind trotz zahlreicher, detaillierter Studien dieses Phänomens mithilfe diverser Techniken rar [FPK89, WOD92, WOM96]. Eine frühe Untersuchung mittels *in situ* Frequenzverdopplung (engl. *second-harmonic generation*, SHG) ergab in 0,01 M $HClO_4$ eine Übergangskinetik erster Ordnung [FPK89], während eine *in situ* SXS-Untersuchung in halogenidhaltigen Lösungen wiederum zwei unterscheidbare Prozesse fand [WOD92]. Eine weitere Studie zeigte in Anwesenheit organischer Moleküle ein noch komplizierteres Verhalten [WOM96].

Unter der Annahme einer Phasenbildung erster Ordnung für einfache Elektrolyte [FPK89], wurde Gl. (4.1.1.a) (anschaulicher in Gl. (4.1.1.b)) herangezogen, um die potentialabhängige Geschwindigkeitskonstante k_E aus den Stromdichte-Zeitkurven zu bestimmen. Die Differenz der Stromdichte $j_{t,E}$, bezogen auf den stationären Wert j_∞ der vollständig (potentialinduziert) rekonstruierten Oberfläche, unterliegt einem exponentiellen Abfall, da sie mit einer Rate proportional zum derzeitigen Wert (Gl. (4.1.1.c)) abnimmt, was allgemein in der Relaxationskinetik angewandt wird. Die Stromdichte bei $t = 0$ s für die unrekonstruierte Oberfläche wird mit j_0 bezeichnet.

$$j_{t,E} = j_\infty + (j_0 - j_\infty)e^{-k_E t} \tag{4.1.1.a}$$

$$a = a_0 e^{-k_E t} \tag{4.1.1.b}$$

$$\text{mit } a = j_{t,E} - j_\infty \text{ und } a_0 = j_0 - j_\infty$$

$$\frac{\mathrm{d}(j_{t,E} - j_\infty)}{\mathrm{d}t} = -k_E (j_{t,E} - j_\infty) \tag{4.1.1.c}$$

Abb. 4.1.4a zeigt ausgewählte Stromdichte-Zeitkurven der HER auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei 20 °C für ein Sondenpotential von −0,9 V und verschiedene Rekonstruktionspotentiale (−0,45 V: schwarz, −0,55 V: blau, −0,65 V: grün). Die roten Kurven sind die entsprechenden Anpassungen nach Gl. (4.1.1.a) für die unterschiedlichen Rekonstruktionspotentiale. Der Bereich der für j_∞ erhaltenen Werte ($12{,}5 \pm 0{,}5\ \mu\mathrm{A\,cm^{-2}}$) ist in grau kenntlich gemacht. Die aus den nichtlinearen Anpassungen der Transienten gewonnenen Geschwindigkeitskonstanten sind logarithmiert in Abhängigkeit vom Rekonstruktionspotential in Abb. 4.1.4b (schwarze Punkte) aufgetragen. Für Rekonstruktionspotentiale, bei denen mehr als eine Sprungserie aufgenommen wurde, geben die Punkte den Mittelwert der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten an und die Fehlerbalken deren Spannweite. Für die erste potentialinduzierte Rekonstruktion ergeben sich allgemein kleinere Geschwindigkeitskonstanten als für die Nachfolgenden, was sich durch eine leicht erhöhte Defektdichte erklären lässt. Aus diesem Grund wurden die Geschwindigkeitskonstanten der ersten Messungen in der kinetischen Analyse nicht berücksichtigt. Obwohl die Differenz in den Geschwindigkeitskonstanten aus dem Einbringen von Defekten durch die wiederholte Aufhebung der Rekonstruktion stammt, ist sie nur zwischen erster und zweiter Aufhebung signifikant. Ein ähnlicher Effekt wurde in einer Studie zur Kinetik der Rekonstruktion von Au(100) gefunden und einer „leichten Aufrauung“ der Elektrodenoberfläche zugerechnet [ScK88]. Für Rekonstruktionspotentiale von −0,4 V und kleiner zeigt sich für Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 ein linear abfallender Trend von $\log(k/\mathrm{s^{-1}})$ mit dem Potential, was auf eine exponentielle Abhängigkeit bzgl. des Potentials hinweist. Die Extrapolation dieses linearen Trends ergibt für −0,9 V in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (rote Kurve), die in Abb. 4.1.4c gezeigte simulierte Transiente (türkis, gestrichelt). Für eine noch zuverlässigere Aussage der linearen Extrapolation wären weitere Messserien notwendig, damit für jedes Rekonstruktionspotential einerseits die gleiche Anzahl von Geschwindigkeitskonstanten in die Berechnung einfließt und somit jedes Potential gleich gewichtet wird und andererseits eine größere Anzahl Konstanten, damit eine statistische Auswertung möglich wird. Für den positiveren Potentialbereich nahe der Aufhebung der Rekonstruktion ergibt sich ein invertierter, parabolischer Verlauf mit einem Maximum bei etwa −0,3 V. Positiv von −0,18 V findet kein Abfall der Stromdichte statt, was darauf hindeutet, dass die Oberfläche unter diesen Bedingungen nicht mehr rekonstruiert. Abb. 4.1.4d zeigt die aus den nichtlinearen Anpassungen nach Gl. (4.1.1.a) abgeleiteten charakteristischen Stromdichten j_0 und j_∞ der HER-Aktivität für Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 (schwarze Symbole,

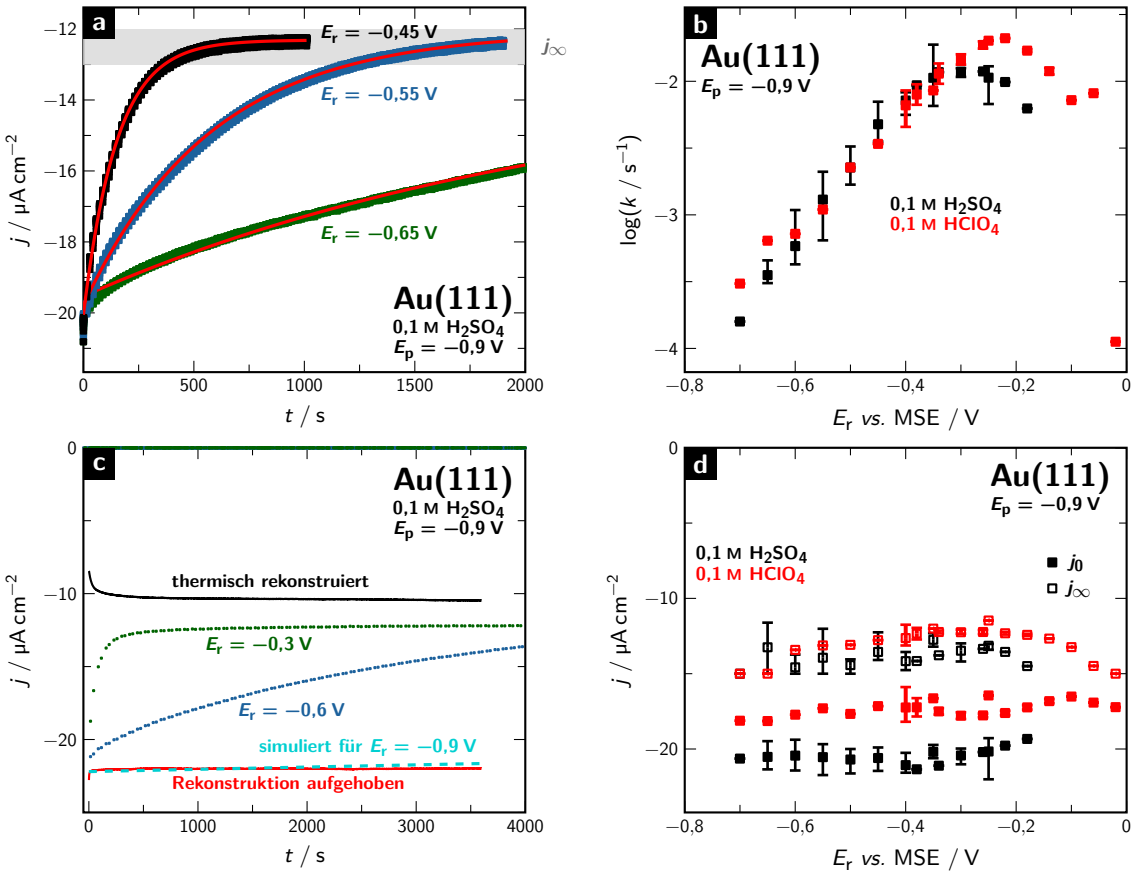


Abb. 4.1.4 **(a)** Stromdichte-Zeitkurven der HER auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei einem Sondenpotential $E_p = -0{,}9$ V und 20 °C für verschiedene Rekonstruktionspotentiale, $E_r = -0{,}45$ V (schwarz), $E_r = -0{,}55$ V (blau) und $E_r = -0{,}65$ V (grün). Die entsprechenden exponentiellen Anpassungen sind in rot dargestellt. Der Bereich der stationären Stromdichten der Anpassungen j_∞ ist grau hinterlegt. **(b)** Dekadischer Logarithmus $\log(k/s^{-1})$ der mittleren Geschwindigkeitskonstanten aus den exponentiellen Anpassungen aufgetragen gegen das Rekonstruktionspotential für Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 (schwarz) und 0,1 M $HClO_4$ (rot). Die Fehlerbalken geben die Spannweite der beinhalteten Messungen an. **(c)** Wie Abb. 4.1.3a mit dem für ein Rekonstruktionspotential von −0,9 V simulierten Transienten (türkise, gestrichelte Kurve). **(d)** Zu (b) gehörige Anfangsstromdichten j_0 (gefüllte Quadrate) und Stromdichten j_∞ (offene Quadrate) für die vollständig rekonstruierte Oberfläche. Nach [HAJ20].

Mittelwerte aller Messserien bei einem Rekonstruktionspotential mit der Spannweite als Fehlerbalken). Die Stromdichte der unrekonstruierten (schwarze, gefüllte Quadrate, Mittelwert $-20{,}5\ \mu A\,cm^{-2}$ mit $\sigma = 0{,}8\ \mu A\,cm^{-2}$) und der potentialinduziert rekonstruierten Oberfläche (schwarze, offene Quadrate, Mittelwert $-13{,}7\ \mu A\,cm^{-2}$ mit $\sigma = 0{,}9\ \mu A\,cm^{-2}$) zeigen im untersuchten Potentialbereich, verglichen mit ihrer Streuung, eine hinreichend große Differenz. Die Schwankungen der Werte zeigen, dass das System sehr empfindlich auf kleinste Änderungen reagiert, obwohl bei der Präparation von Elektrode und Messzelle immer gleich vorgegangen wurde.

Die Differenz der Oberflächenspannungen zwischen rekonstruierter und unrekonstruierter Oberfläche nimmt wie bereits angesprochen (Abb. 2.1.3b) mit negativeren Potentialen

zugunsten der rekonstruierten Oberfläche zu und kann als Triebkraft für die Bildung der rekonstruierten Oberfläche angesehen werden (Abschnitt 2.1.1). Mit steigender Triebkraft, also negativeren Potentialen, wäre eine höhere Geschwindigkeit zu erwarten. Das Verhalten von Au(100) entspricht dieser Erwartung [ScK88]. Für Au(111) wird jedoch ein entgegengesetzter Trend beobachtet (Abb. 4.1.4b). Die Näherung der Oberflächenenergie mit der Oberflächenspannung vernachlässigt Spannungseffekte, die als sehr klein angenommen werden [SaS04]. SXS-Studien haben eine potentialabhängige laterale Kompression der rekonstruierten Atomlage von Au(111) bei negativen Potentialen bis −0,9 V nachgewiesen und eine nachfolgende Relaxation für noch negativere Potentiale [GHC19, WOD92]. Auch DFT-Berechnungen zeigen eine laterale Kompression sowie eine vertikale Verschiebung der obersten Atomlage für einen Elektronenüberschuss bei einer negativ geladenen Oberfläche [UEM08, UEM07]. Die erhöhte Elektronendichte zwischen den Oberflächenatomen kann mit einer erhöhten Bindungsstärke [UEM08] und somit einer erhöhten Aktivierungsenergie für Atombewegungen in Verbindung gebracht werden. Dieser Sachverhalt erklärt den beobachteten Trend für Rekonstruktionspotentiale negativer als −0,4 V. Es soll angemerkt werden, dass ein linearer Trend bei negativen Potentialen auftritt, da die Doppelschichtkapazität in diesem Bereich konstant ist. Damit liegt nicht nur eine Proportionalität zur Ladungsdichte vor, sondern auch zum Potential.

Ein quantitativer Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten mit der bereits erwähnten *in situ* SHG-Studie ergibt bei vergleichbarem Potential (∼−0,6 V) einen Unterschied von zwei Größenordnungen [FPK89]. Wie bereits angesprochen, reagiert die Geschwindigkeit der Rekonstruktionsbildung sehr empfindlich auf geringste Unterschiede in der Oberflächenstruktur. Es gibt einige Aspekte, die zu einer erhöhten Geschwindigkeitskonstante in der SHG-Studie führen können: (i) Der Fehlschliff des verwendeten Einkristalls ist größer 0.1°. (ii) Die Elektrode wurde bei der Präparation nach dem Tempern abgeschreckt (Quenchen). Beides kann eine erhöhte Defektdichte und somit auch eine Erhöhung der Anzahl von Nukleationszentren zur Folge haben. (iii) Die Elektrode wird mit einem Laser bestrahlt, was den Bruch von Bindungen zwischen Oberflächenatomen erleichtern kann.

4.1.5 Abschätzung der potentialabhängigen Aktivierungsenergie

Die scheinbare, potentialabhängige Aktivierungsenergie $\varepsilon_{\mathrm{A},E}$ wurde mit einer Temperaturmessserie für Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei einem konstanten Rekonstruktionspotential nach Gl. (4.1.2) kalibriert. Die aus der Arrhenius-Auftragung (Abb. 4.1.5a) bestimmte Aktivierungsenergie $\varepsilon_{\mathrm{A},-0,4\,\mathrm{V}} = 0{,}62 \pm 0{,}02\,\mathrm{eV}$ sowie der präexponentielle Faktor $k_0 = (3{,}2 \pm 2{,}3) \cdot 10^8\,\mathrm{s}^{-1}$ werden als temperaturunabhängig angenommen. Die Arrhenius-Analyse wurde lediglich für −0,4 V durchgeführt und die Potentialabhängigkeit des präexponentiellen Faktors wurde vernachlässigt. Darüber hinaus wurde der Temperaturbereich

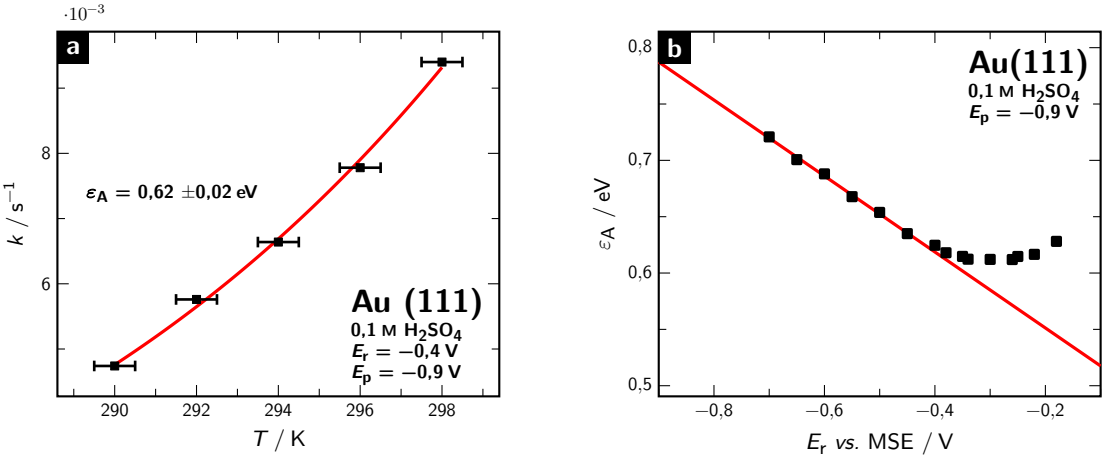


Abb. 4.1.5 **(a)** Arrhenius-Auftragung für die Geschwindigkeitskonstante der potentialinduzierten Rekonstruktion von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei einem Rekonstruktionspotential $E_r = -0{,}4\,\mathrm{V}$ und einem Sondenpotential $E_p = -0{,}9\,\mathrm{V}$. **(b)** Abgeschätzte augenscheinliche potentialabhängige Aktivierungsenergie ε_A gegen das Rekonstruktionspotential E_r. Nach [HAJ20].

klein gewählt, um Temperatureffekte auf die Oberflächenstruktur der Elektrode und die HER zu vermeiden.

$$k_{T,E} = k_{0,E} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{A,E}}{k_B T}\right) \tag{4.1.2}$$

Mit der Arrhenius-Analyse für ein Potential von $-0{,}4\,\mathrm{V}$ wird eine quantitative Abschätzung der scheinbaren Aktivierungsenergie für andere Potentiale bei konstanter Temperatur (20 °C) möglich. Gl. (4.1.3.a) gibt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k_E und der Aktivierungsenergie $\varepsilon_{A,E}$ bei konstanter Temperatur wieder. Gl. (4.1.3.b) zeigt die Abhängigkeit dieser Größen vom Potential. Es wird angenommen, dass die Potentialabhängigkeit des präexponentiellen Faktors k_0 wesentlich schwächer ausgeprägt ist als diejenige der Geschwindigkeitskonstanten, weshalb $\left(\frac{\mathrm{d}\ln(k_0)}{\mathrm{d}E}\right)_T$ keine wichtige Rolle spielt.

$$\varepsilon_{A,E} = k_B T(-\ln(k_E) + \ln(k_{0,E})) \tag{4.1.3.a}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon_{A,E}}{\mathrm{d}E}\right)_T = k_B T\left(\left(\frac{\mathrm{d}\ln(k_0)}{\mathrm{d}E}\right)_T - \left(\frac{\mathrm{d}\ln(k)}{\mathrm{d}E}\right)_T\right) \approx -k_B T\left(\frac{\mathrm{d}\ln(k)}{\mathrm{d}E}\right)_T \tag{4.1.3.b}$$

Verschiedene Aspekte tragen zur Aktivierungsenergie und deren Abhängigkeit vom Elektrodenpotential bei: (i) Bindungsstärke der Oberflächenatome, (ii) Adsorption von Ionen oder Molekülen und (iii) Überschussladungsdichte. Nach Abb. 4.1.5b bewegt sich die Aktivierungsenergie im Potentialbereich von $-0{,}4\,\mathrm{V}$ bis $-0{,}7\,\mathrm{V}$ zwischen 0,6 eV und 0,73 eV. Für positivere Potentiale sind die Ergebnisse durch spezifische Adsorption stark beeinflusst.

Im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen ist die Aktivierungsenergie der Goldselbstdiffusion auf polykristallinen Goldfilmen mittels STM mit einem Wert von ca.

0,93 eV bestimmt worden [LiC89]. Die für Au(100) unter elektrochemischen Bedingungen bestimmte Aktivierungsenergie, verbunden mit Diffusionsprozessen, liegt in einem ähnlichen Bereich (0,87 eV bei −0,77 V) [ScK88].

4.1.6 Einfluss von Anionen

Zusätzlich zu den bereits besprochenen Ergebnissen für Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 (schwarze Symbole) sind in Abb. 4.1.4b Geschwindigkeitskonstanten für die potentialinduzierte Rekonstruktion von Au(111) in 0,1 M $HClO_4$ (rote Symbole) dargestellt. Im Unterschied zu Sulfat, wird das Perchloratanion auf Au-Elektrodenoberflächen allgemein als nichtspezifisch adsorbierend betrachtet und zeigt eine wesentlich schwächere Wechselwirkung mit Au(111). Aus diesem Grund wurde das Potential zur Aufhebung der Rekonstruktion auf 0,2 V angepasst. Es ist offensichtlich, dass für Rekonstruktionspotentiale kleiner als −0,35 V kein signifikanter Unterschied zwischen Perchlorat und Sulfat existiert. Bei positiveren Potentialen, jedoch negativer als das Nullladungspotential, adsorbiert Sulfat spezifisch auf der Goldoberfläche und verringert die Geschwindigkeitskonstante. Die höchsten Geschwindigkeitskonstanten wurden bei −0,22 V und −0,3 V für 0,1 M $HClO_4$ bzw. 0,1 M H_2SO_4 erhalten. Ferner konnte für letzteren Elektrolyten bei Potentialen positiver als −0,18 V kein Zeichen von Rekonstruktion beobachtet werden, was in Übereinstimmung mit *in situ* STM-Studien ist [VAC10]. In Anwesenheit von $HClO_4$ wird eine Oberflächenrekonstruktion bis zu einem Potential von −0,1 V ermöglicht. Dies steht im Widerspruch zum mittels zyklischer Voltammetrie (Scanrate 10 $mV\,s^{-1}$) bestimmten Potential von −0,15 V, was wahrscheinlich auf Zeiteffekte zurückzuführen ist [ZPR14]. Die charakteristischen HER-Stromdichten in 0,1 M $HClO_4$ (Abb. 4.1.4d, rote Symbole), j_0 (rote, gefüllte Quadrate, Mittelwert $-17{,}4\,\mu A\,cm^{-2}$, $\sigma = 0{,}6\,\mu A\,cm^{-2}$) und j_∞ (rote, offene Quadrate, Mittelwert $-12{,}9\,\mu A\,cm^{-2}$, $\sigma = 1{,}0\,\mu A\,cm^{-2}$), sind deutlich kleiner als in 0,1 M H_2SO_4 (Abb. 4.1.4d, schwarze Symbole). Dieser systematische Unterschied kann an (i) unterschiedlichen Oberflächenstrukturen nach dem Aufheben der Rekonstruktion und (ii) einem leicht abweichenden pH-Wert (weniger sauer im Fall von $HClO_4$) liegen.

4.1.7 Potential der Aufhebung der Rekonstruktion, Effekt von Inseln und Defektdichte

Bisher wurde der Einfluss von monoatomar hohen Inseln auf die Bildung der rekonstruierten Oberfläche nicht angesprochen, obwohl er naheliegend ist. Inseln werden bei der Aufhebung der Rekonstruktion gebildet und sind eine Quelle von Atomen bei der Bildung einer komprimierten (rekonstruierten) Oberflächenlage. Bei Au(100) ist dieser Einfluss ausgeprägter, da die Menge von Atomen in den Inseln deutlich größer und der Massentransport limitierend ist [SSK99, ScK88].

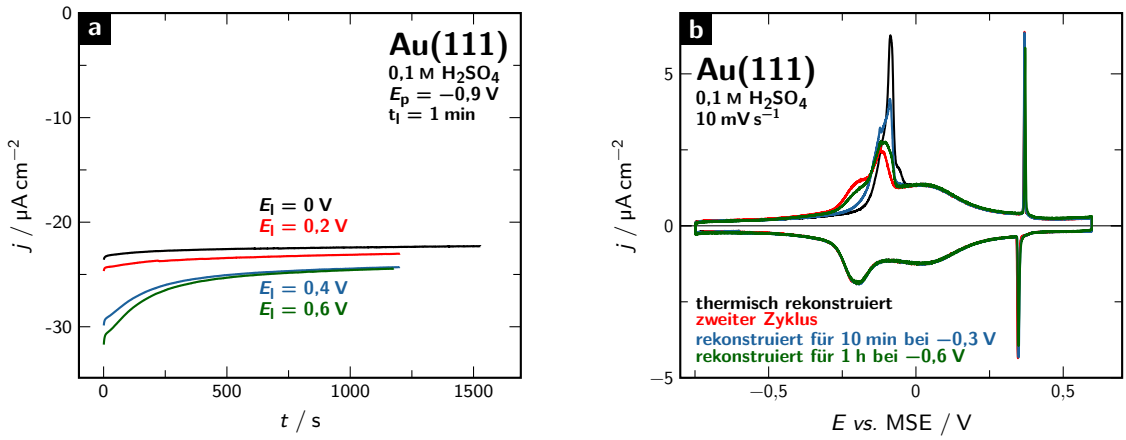


Abb. 4.1.6 **(a)** Stromdichte-Zeittransienten für die HER auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei −0,9 V nach der Aufhebung der Rekonstruktion bei verschiedenen Potentialen E_l (0 V: schwarz, 0,2 V: rot, 0,4 V: blau und 0,6 V: grün). **(b)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} und unterschiedlicher Vorgeschichte. Schwarz bezeichnet die Stromdichte-Spannungskurve der frisch präparierten, thermisch rekonstruierten Oberfläche und Rot den zweiten Zyklus. Die blaue und die grüne Kurve wurden nach unterschiedlichen Wartezeiten (blau: 10 min bei −0,3 V, grün: 1 h bei −0,6 V) im Anschluss an den zweiten Zyklus aufgenommen. Nach [HAJ20].

Abb. 4.1.6a zeigt Stromdichte-Zeittransienten für die HER an Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei −0,9 V nach Warten für 1 min bei verschiedenen Potentialen zur Aufhebung der Rekonstruktion. Je positiver das Aufhebungspotential E_l, umso größer ist die anfängliche Stromdichte und umso ausgeprägter die Schulter zu Beginn des Transienten. Die Schulter ist wahrscheinlich auf die Existenz von Inseln aus der Aufhebung der Rekonstruktion bei höheren Potentialen zurückzuführen. Bei Au(100) findet die Bildung der rekonstruierten Oberfläche im Beisein von monoatomar hohen Inseln schneller statt, da die Atome der Inseln im Prozess der Rekonstruktion konsumiert werden [ScK88]. Die anfängliche Schulter in den Transienten (Abb. 4.1.6a) ist bei einem Aufhebungspotential von 0,2 V (rote Kurve) nahezu verschwunden und bei 0 V nicht beobachtbar (schwarze Kurve). Eine *in situ* STM-Studie unterstützt diese Beobachtungen und zeigt, dass bis zu einem Aufhebungspotential von 0,06 V keine Inseln auftreten, sondern eine andere (metastabile) Phase vorliegt [VAC10]. Es wird ein Dislokationsnetzwerk gebildet, das in der vorliegenden Studie als Ausgangspunkt für die Bildung der rekonstruierten Oberfläche dient. Es wird aus Abb. 4.1.6a offensichtlich, dass die (1 × 1)-Oberfläche mit Inseln eine ähnliche Aktivität für die HER wie das Dislokationsnetzwerk zeigt. Das einfachere Rekonstruktionsverhalten der Dislokationsstruktur ohne Inseln wird in dieser Studie ausgenutzt, um die Komplexität des Systems zu reduzieren und erlaubt es die bereits besprochene einfache kinetische Analyse ohne den Einsatz von elektrochemischem Tempern anzuwenden [GiK00]. Des Weiteren wurde in dieser Modellstudie eine Au(111)-Elektrode höchster Qualität mit einer sehr geringen Dichte an Oberflächendefekten eingesetzt. Während es nicht das Ziel dieser Studie war die Kinetik der Oberflächenrekonstruktion von gestuften Au-Einkristallen zu

untersuchen, lassen sich mit der HER (oder anderen passenden elektrokatalytischen Reaktionen) prinzipiell auch kinetische Untersuchungen von strukturellen Änderungen anderer Oberflächen anstellen, solange die Differenz zwischen j_0 und j_∞ ausreichend groß ist.

4.1.8 Zyklische Voltammetrie der potentialinduziert rekonstruierten Oberfläche von Au(111)

Wie in Abschnitt 4.1.1 besprochen, kann zyklische Voltammetrie einfach Informationen über den strukturellen Zustand der rekonstruierten Oberfläche liefern. Abb. 4.1.6b enthält, zusätzlich zu den in Abb. 4.1.1 gezeigten Stromdichte-Spannungskurven, zyklische Voltammogramme, die den Effekt von verschiedenen Rekonstruktionspotentialen und -zeiten verdeutlichen. Die blaue Kurve wurde nach (nur) 10 min Wartezeit bei −0,3 V aufgenommen und zeigt das für vollständig rekonstruierte Oberflächen charakteristische, scharfe Stromdichte-Spannungsprofil, das keine Sulfatadsorption auf unrekonstruierten Bereichen bei −0,2 V aufweist. Gleichzeitig weist das Wiederauftauchen des Peaks bei −0,08 V auf die Bildung großer, rekonstruierter Domänen hin. Wird bei −0,6 V für 1 h gewartet (grüne Kurve), ist dieser Prozess, als Konsequenz der diskutierten Potentialabhängigkeit (Abschnitt 4.1.3), nur teilweise abgeschlossen.

4.1.9 Einfluss von CO auf die Rekonstruktionsbildung von Au(111)

Es ist bekannt, dass organische Moleküle einen deutlichen Einfluss auf die rekonstruierte Oberfläche und deren Bildung haben können [GBL05, Sko14, WOM96]. Nicht nur die Adsorption von großen, organischen Molekülen wie Coumarin sondern auch die von Kohlenmonoxid erhöhen die Geschwindigkeit der Rekonstruktionsbildung [BAR04, Sko14, EGW94b]. Es wurde von einer stark erhöhten Rekonstruktionsrate von Au(111) in alkalischer Lösung in Anwesenheit von CO berichtet [GBL05, EGW94b].

Abb. 4.1.7a zeigt die zeitabhängige HER-Aktivität von Au(111) in CO-gesättigter 0,1 M H_2SO_4 bei −0,9 V. Die thermisch rekonstruierte Oberfläche (blaue Kurve) hat mit $-5\,\mu A\,cm^{-2}$ ungefähr die halbe Aktivität als in Abwesenheit von CO (vergleiche Abb. 4.1.2), da ein Teil der aktiven Zentren durch CO blockiert ist. Interessanterweise tritt nach der Aufhebung der Rekonstruktion eine signifikante Abnahme der Aktivität von $-17\,\mu A\,cm^{-2}$ auf $-8\,\mu A\,cm^{-2}$ auf (rote Kurve). Obwohl berichtet wurde, dass CO die Oberflächenrekonstruktion bereits bei Potentialen von −0,6 V und höher aufhebt [SOY05], zeigt die frisch präparierte Oberfläche keine Anzeichen von Rekonstruktion (z. B. Abnahme der Aktivität über die Zeit). Die insgesamt kleinere Aktivität in Anwesenheit von CO, sowohl für rekonstruiertes als auch unrekonstruiertes Au(111), kann mit der (irreversiblen) blockierenden Adsorption des Moleküls auf für die HER aktiven Plätzen in Zusammenhang stehen [BAR04, SOY05].

Abb. 4.1.7b demonstriert anhand der Stromdichte-Zeittransienten von Au(111) in CO-gesättigter 0,1 M H_2SO_4 für Rekonstruktionspotentiale von −0,9 V (rote Kurve) und −0,6 V (blaue Kurve) den großen Effekt des Rekonstruktionspotentials auf die Rekonstruktionskinetik.

Um den Einfluss von CO auf die Rekonstruktionsrate abzuschätzen, wurde eine lineare Extrapolation (siehe Abb. 4.1.4b+c) der kinetischen Daten ohne CO für Potentiale kleiner −0,4 V verwendet. Die Geschwindigkeitskonstante für die potentialinduzierte Rekonstruktion bei −0,9 V ist in Gegenwart von CO etwa um drei Größenordnungen höher. Es soll jedoch erwähnt werden, dass CO auf Au(111) bei dem zur Aufhebung der Rekonstruktion verwendeten Potential (0 V) oxidiert wird und aktive Zentren frei werden [BAR04]. Sobald das Potential zum Rekonstruktionspotential geändert wird, wird die CO-Bedeckung wiederhergestellt, was die Zahl aktiver Zentren für die HER reduziert. Es wurde berichtet, dass CO auf Au(111) in Bridge- und Three-Fold-Hollow-Konfiguration adsorbiert [BAR04]. Der überwiegende Teil des CO ist in Bridge-Position adsorbiert und damit beim Potential der Aufhebung der Rekonstruktion stabil [BAR04]. Die erneute Adsorption von CO wird als relativ schnell angenommen und hat somit nur einen kleinen Einfluss auf die scheinbare Rekonstruktionskinetik.

Ein weiteres Detail soll angesprochen werden. Bei einer mit CO bedeckten Au(111)-Elektrode wurde in einer *in situ* SXS-Studie keine potentialabhängige Kompression gefunden, welche typischerweise die oberste, rekonstruierte Atomlage verändert [GHC19]. Es wird angenommen, dass CO als veränderlicher Dipol die Oberflächenladung der Goldatome ausgleicht [GHC19]. Während die Erhöhung der Bindungsstärke der Goldoberflächenatome, begleitet von einer Oberflächenkompression, für negative Potentiale als Argument für höhere Aktivierungsenergien verwendet wird, erfordert die Erhöhung der Geschwindigkeit der Rekonstruktionskinetik durch adsorbiertes CO ohne eine Änderung der lateralen Spannung weitergehende Untersuchungen.

Es ist ein enormer anfänglicher Abfall der Stromdichte für die Au(111)-Oberflächenrekonstruktion in Anwesenheit von CO bei −0,6 V (Abb. 4.1.7b, blaue Kurve) zu beobachten. Die Stromdichte für lange Zeiten ist jedoch für −0,6 V im Vergleich zu −0,9 V leicht erhöht. Dies hängt möglicherweise damit zusammen, dass CO eine vollständige Rekonstruktion verhindert, da es auch dazu führt, dass die Rekonstruktion bereits bei negativeren Potentialen aufgehoben wird [SOY05].

4.1.10 Komplikationen – Wasserstoffoxidation an Au(111)

Im Zusammenhang mit der Wasserstoffentwicklung an Au(111) zur Verfolgung der Oberflächenrekonstruktion soll ein weiteres Phänomen angesprochen werden, das unter bestimmten Umständen die Interpretation von Ergebnissen erschweren kann (aus [KHA18]). Es

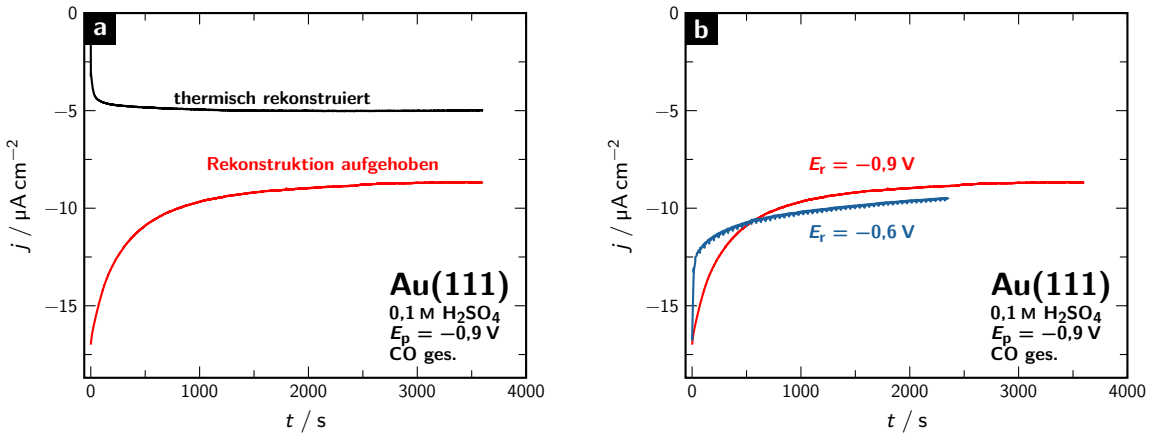


Abb. 4.1.7 **(a)** Stromdichte-Zeitkurven der HER auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei −0,9 V und 20 °C in Gegenwart von CO. Die schwarze Kurve zeigt die Aktivität der thermisch rekonstruierten Oberfläche und die rote Kurve wurde nach Aufhebung der Rekonstruktion aufgenommen. **(b)** Stromdichte-Zeitkurven für die aufgehobene Rekonstruktion bei Rekonstruktionspotentialen E_r von −0,9 V (rote Kurve) und −0,6 V (blau Kurve) aufgenommen nach dem Aufheben der Rekonstruktion. Nach [HAJ20].

ist bekannt, dass massive, reine Goldelektroden für die elektrokatalytische Wasserstoffoxidation (HOR) inaktiv sind. Allerdings katalysieren Goldteilchen unterhalb einer kritischen Größe diese Reaktion [BBL14]. Abb. 4.1.8 zeigt den kapazitiven Doppelschichtbereich von zyklischen Voltammogrammen für Au(111) in wasserstoffgesättigter 0,1 M H_2SO_4 mit einem positiven Umkehrpotential von −0,38 V und schrittweise erniedrigtem negativen Umkehrpotential mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Ab einem negativen Umkehrpotential von −1,2 V verringert sich die Überspannung der HER im nachfolgenden positiven Scan und es tritt bei −0,6 V ein anodischer Peak auf (rot Kurve). Für weitere Zyklen bleibt die Stromdichte-Spannungskurve stabil (grüne Kurve). Bei noch negativeren Potentialen tritt auch im negativen Scan beim selben Potential ein anodischer Peak auf (nicht gezeigt). Es handelt sich folglich um einen Faraday-Prozess und keinen Desorptionsprozess, einer bei sehr negativen Potentialen gebildeten Spezies. Bei einer mit CO gesättigten Lösung wurde dieser Prozess nicht beobachtet (nicht gezeigt).

Es gibt mehrere mögliche Erklärungen: (i) Einerseits könnten sich, für die HOR aktive Nanostrukturen durch kathodische Korrosion bilden [BBL14, HMC16], andererseits (ii) könnte es zu einer Segregation von Fremdmetallatomen an die Oberfläche kommen, wie z. B. für Legierungen beim Anbieten unterschiedlicher Adsorbate [PJJ13, EHK10]. Theoretische Untersuchungen von AuPd-Legierungen zeigen eine Segregation von Pd an die Oberfläche, wenn Wasserstoff angeboten wird [MKK14]. (iii) Es ist auch denkbar, dass durch entwickelten Wasserstoff Kontaminationen von der Oberfläche entfernt werden, worauf es bisher allerdings keine Hinweise gibt. Es erscheint im Moment am wahrscheinlichsten, dass es sich um ein für die HOR aktives Fremdmetall handelt, da für den Effekt der kathodischen Korrosion wesentlich negativere Potentiale und höhere Elektrolytkonzentrationen notwendig sind [HMC16, KHA18]. Der Effekt der Segregation könnte möglicherweise auch schon

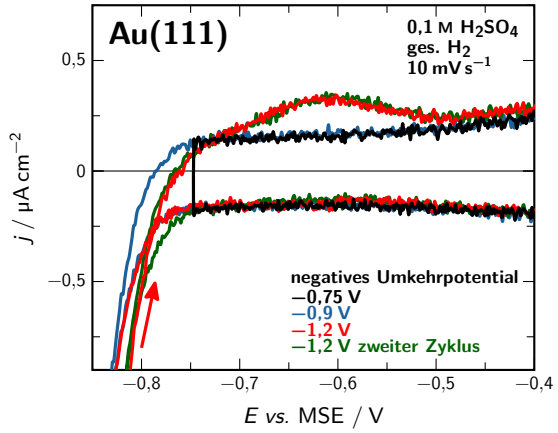


Abb. 4.1.8 Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in wasserstoffgesättigter 0,1 M H_2SO_4 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} und schrittweise erniedrigten negativen Umkehrpotentialen (−0,75 V: schwarz, −0,9 V: blau, −1,2 V: rot und grün) nach [KHA18].

bei weniger negativen Potentialen auftreten, jedoch nicht zu einer Oberfläche führen, die die HOR katalysiert. Dies könnte sich in dem beobachteten leichten anfänglichen Anstieg der HER-Aktivität für eine frisch präparierte, rekonstruierte Au(111) Elektrode (Abb. 4.1.2, schwarze Kurve) äußern. Der Effekt des initialen Stromdichteanstiegs tritt erneut auf, wenn die Elektrode lange bei positiven Potentialen gehalten wird (nicht gezeigt).

4.1.11 Potentialeinfluss auf die potentialinduzierte Rekonstruktion von Au(100)

Die Bildung der rekonstruierten Oberfläche von Au(111) zeigt, wie oben besprochen, einen starken Einfluss des Elektrodenpotentials. Im Vergleich dazu sind vorläufige Messungen für Au(100) in 0,1 M H_2SO_4 nach der bereits für Au(111) angewandten Methode (siehe Abschnitt 4.1.3) in Abb. 4.1.9 dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt als Referenz die konstante HER-Aktivität von −8 µA cm^{-2} einer frisch präparierten Elektrode bei −0,9 V. Die beiden Transienten für die rekonstruierende Oberfläche (nach Aufhebung der Rekonstruktion bei 0,0 V) beginnen bei −50 µA cm^{-2}, was der Aktivität einer unrekonstruierten, inselbedeckten Au(100)-Oberfläche entspricht. Für das negativere Rekonstruktionspotential (E_r = −0,6 V, blaue Kurve) fällt die Stromdichte schneller ab als für das Positivere (E_r = −0,3 V, grüne Kurve). Dies deckt sich qualitativ mit Beobachtungen von Elektroreflexionsuntersuchungen, wobei sich der zeitliche Verlauf deutlich unterscheidet [ScK88]. Eine zufriedenstellende Anpassung nach Gl. (4.1.1.a) ist, aufgrund sich überlagernder Prozesse [ScK88], nicht möglich. Der Potentialeinfluss scheint wesentlich schwächer ausgeprägt als für Au(111). Die thermisch rekonstruierte Oberfläche zeigt im Gegensatz zum leichten Anstieg der Aktivität über die Zeit für Au(111) einen schwachen Rückgang der derselben (schwarz Kurve), was ein weiterer Hinweis auf grundlegende Unterschiede im Verhalten der Rekonstruktion der beiden kristallographischen Orientierungen ist.

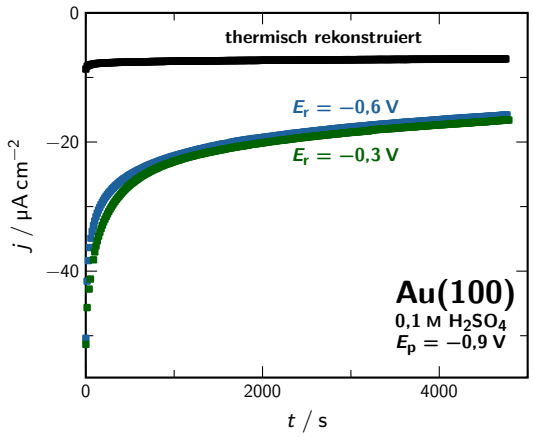


Abb. 4.1.9 Stromdichte-Zeittransienten der HER-Aktivität von Au(100) in 0,1 M H_2SO_4 bei −0,9 V für die frisch präparierte Oberfläche (schwarz) und während der potentialinduzierten Rekonstruktion bei einem Rekonstruktionspotential von −0,3 V (grün) und −0,6 V (blau).

4.2 Elektrokatalytische Ameisensäureoxidation an Au(111)

In diesem Abschnitt werden grundlegende Eigenschaften der elektrokatalytische Ameisensäureoxidation diskutiert. Zu diesen zählen zuallererst der für die Säure-Base-Chemie relevante pH-Wert der Lösung, aber auch die Co-Adsorption von Anionen. Nach dem Effekt des Elektrolyt-pH wird der Einfluss von spezifisch adsorbierenden Phosphaten betrachtet, im Speziellen die Potentialabhängigkeit. Die Auswirkung der Natur von konkurrierenden adsorbierten Anionen wird bei niedrigem pH untersucht. Ergänzend dazu wird der Effekt des Reaktionsprodukts CO_2 angesprochen. Informationen über den geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt werden mithilfe des kinetische Isotopeneffekt gewonnen. Der größte Teil dieses Abschnitts ist unter dem Titel „The Effect of pH and Anion Adsorption on Formic Acid Electro-Oxidation on Au(111)“ veröffentlicht [HAJ21].

4.2.1 pH-Abhängigkeit der Ameisensäure/Formiat-Oxidation

In früheren Untersuchungen des pH-Einflusses auf die elektrokatalytischen Ameisensäureoxidation an Goldelektroden wurden Basiselektrolyte verwendet, die stark adsorbierende Anionen wie Sulfat oder Phosphat enthalten [AHK17, BSW14]. Eine Serie von Messungen in einem breiten pH-Bereich wurde lediglich mit schwach adsorbierendem Perchlorat durchgeführt, um Störungen durch zusätzliche spezifische Adsorption von Anionen zu vermeiden. Bezüglich des grundlegenden Verhaltens der FAOR an Au(111) sei hier auf Abschnitt 2.3.2 verwiesen.

Eine Serie negativer Scans von zyklischen Voltammogrammen mit niedriger ($10\,\mathrm{mV\,s^{-1}}$, Abb. 4.2.1a) und hoher Scanrate ($1\,\mathrm{V\,s^{-1}}$, Abb. 4.2.1b) sind für Elektrolyt-pH-Werte zwischen 0 und 12 dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber werden nur die negativen Scans gezeigt, die abgesehen vom Potentialbereich, in dem die Oberflächenrekonstruktion aufgehoben wird, mit den positiven Scans identisch sind (vgl. Abb. 2.3.2a). Die Elektrolytzusammensetzung ist auf eine Gesamtkonzentration von 0,1 M Ameisensäure + Formiat beschränkt. Perchlorsäure und Natriumhydroxid werden zur Einstellung des pH des Elektrolyten verwendet. Der Potentialbereich der Oberflächenoxidation von Au(111) wird bei den Messungen vermieden, damit die wohldefinierte Elektrodenoberflächenstruktur erhalten bleibt. Die Glockenform ist für alle Stromdichte-Spannungskurven charakteristisch, die bei pH-Werten kleiner 11,8 aufgenommen wurden (Abb. 4.2.1a). Die Glockenform der Kurve wird mit steigendem pH-Wert ausgeprägter und symmetrischer, während die Gesamtaktivität enorm ansteigt. Ein weiterer, reversibler Peak (in dieser Studie nicht weiter untersucht) tritt nur für sehr hohe pH-Werte (Abb. 4.2.1b, pH 11,8, violette Kurve) im Doppelschichtbereich bei $-0{,}63\,\mathrm{V}$ auf. Der ungewöhnlich negative Potentialbereich des Auftretens des Adsorptionsprozesses zeigt Parallelen zur CO-unterstützten OH-Adsorption in stark alkalischen Elektrolyten [RGK10]. Möglicherweise handelt es sich auch in diesem

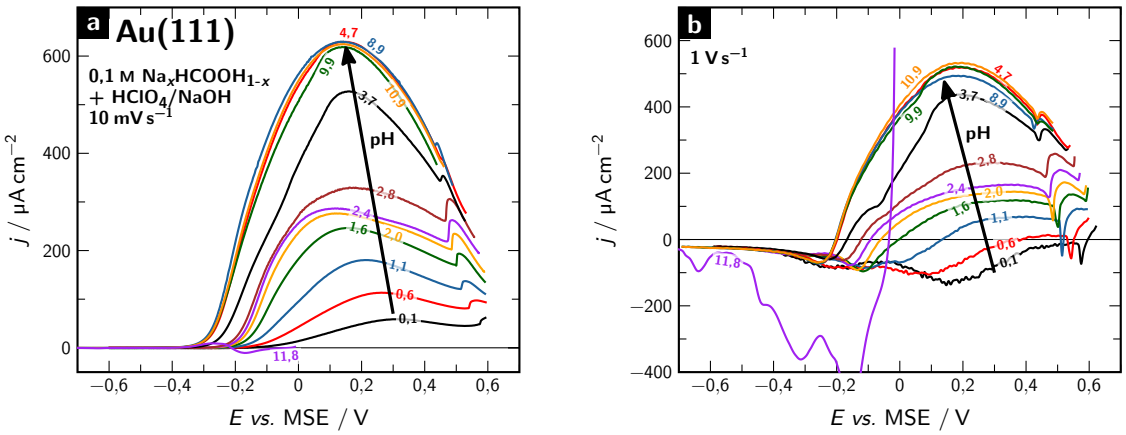


Abb. 4.2.1 Negative Scans von Stromdichte-Spannungskurven der Ameisensäureoxidation auf Au(111) in einem breiten pH-Bereich (0-12) in 0,1 M Na$_x$HCOOH$_{1-x}$ + HClO$_4$ / NaOH (pH 0,1; 0,6; 1,1; 1,6; 2,0; 2,4; 2,8; 3,8; 4,8; 8,9; 9,9; 10,9; 11,8) mit einer Scanrate von **(a)** 10 mV s^{-1} und **(b)** 1 V s^{-1}. Nach [HAJ21].

Fall um eine Adsorption in Zusammenhang mit CO. Allerdings spricht die geringe Ladung von 4 µC cm^{-2} und die Unterdrückung des indirekten Reaktionsweg auf Gold eher gegen diese Annahme.

Abb. 4.2.2 zeigt die pH-Abhängigkeit von drei charakteristischen Potentialen, die aus den Messungen in Abb. 4.2.1 und Abb. 4.2.4a extrahiert wurden. Zunächst sollen die Daten ohne zusätzliche stark adsorbierende Anionen (Abb. 4.2.2, gefüllte Symbole) besprochen werden. Die drei Potentiale, Onset-Potential E_{onset}, Potential des Stromdichtemaximums E_{max} und Potential des Aktivitätssprungs $E_{\text{step-up}}$ folgen einem gemeinsamen Trend. Sie nehmen im pH-Bereich von 0 bis 4 ab und gehen für höhere pH-Werte in Plateaus bei −0,38 V, 0,14 V und 0,45 V für E_{onset}, E_{max} bzw. $E_{\text{step-up}}$ über. Die individuelle Potentialverschiebung variiert in ihrer Ausprägung. E_{onset} (schwarze Symbole; willkürlich festgelegt als Potential, bei welchem die Stromdichte des negative Scans 1 µA cm^{-2} überschreitet) weist eine negative Potentialverschiebung von −0,06 V pH^{-1} im pH-Bereich zwischen 0 und 4 auf, während $E_{\text{step-up}}$ eine weniger ausgeprägte mittlere Verschiebung von −0,03 V pH^{-1} zeigt. E_{max} weicht von diesem einfachen Verhalten ab, da es im niedrigen pH-Bereich (pH < 2,4) zunächst mit −0,1 V pH^{-1} auf 0,12 V abfällt und anschließend wieder auf 0,14 V, den Wert des Plateaus, ansteigt. Die OH-Adsorption setzt bei pH 11,8 (positiv von −0,2 V) ein und stört die Ameisensäureoxidation, was zu einer massiven Negativverschiebung des Peakpotentials im negativen Scan führt.

Wie oben beschrieben, lässt sich das Verhalten der charakteristischen Potentiale zwei pH-Bereichen zuordnen (Abb. 4.2.2), wobei ein dynamischer Bereich und ein Plateau bei pH-Werten kleiner bzw. größer als der pK_a der Ameisensäure auftreten. Dies stimmt mit der Säure-Base-Chemie von Ameisensäure überein und scheint gut mit der Nernstschen Verschiebung des Onset-Potentials zusammenzupassen. Die abweichende konzentrationsabhängige Verschiebung des Onset-Potentials bei pH 1 mit einer höheren Steigung von

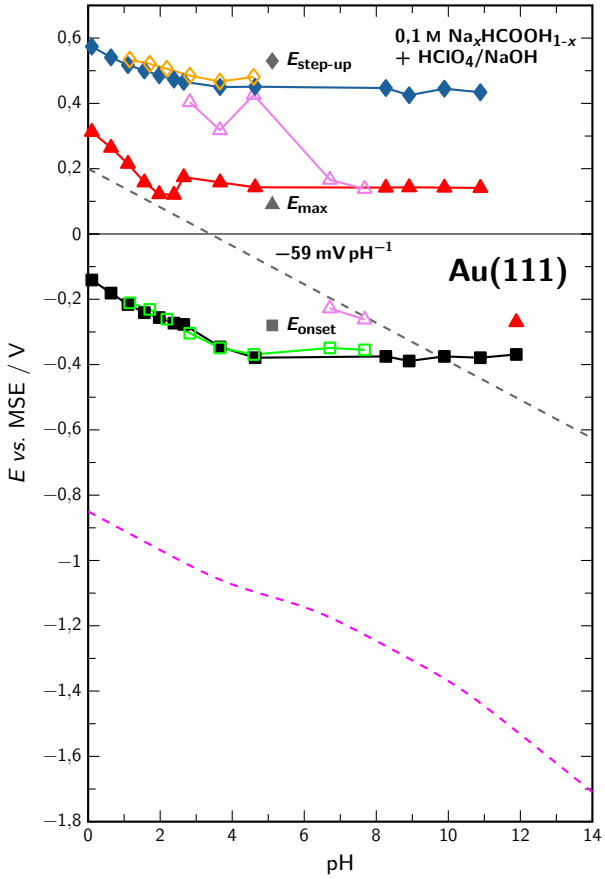


Abb. 4.2.2 Potentiale charakteristischer Merkmale: Reaktionsonset (E_{onset}, Quadrate), maximale Stromdichte (E_{max}, Dreiecke) und Stromdichtesprung ($E_{step-up}$, Diamanten) entnommen aus Stromdichte-Spannungskurven (negative Scans, aus Abb. 4.2.1) als Funktion des pH nach [HAJ21]. Die Konzentration von HCOOH + NaHCOO wird konstant bei 0,1 M gehalten, während der pH durch Zugabe von $HClO_4$ + NaOH angepasst wird. Die offenen Symbole gehören zu Messungen, bei denen Phosphate eingesetzt wurden (0,1 M H_3PO_4 / $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}, Abb. 4.2.4a). Die magentafarbene gestrichelte Kurve zeigt die pH-Abhängigkeit des Potentials der reversiblen Ameisensäure/CO_2-Elektrode.

$-0{,}1\,\mathrm{V\,pH^{-1}}$ [KiA16] weist jedoch darauf hin, dass der Stoffmengenanteil von Formiat nicht die einzige Einflussgröße ist. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass die Steigung des Onset-Potentials für niedrige pH-Werte (pH < 2,4) größer ist als für höhere. Dies trifft auch auf E_{max} und $E_{step-up}$ zu, jedoch in unterschiedlichem Ausmaß. Die ausgeprägtere Potentialverschiebung fällt hierbei in einen pH-Bereich, in dem sich sowohl die Perchloratkonzentration als auch die Ionenstärke (Abb. A.1.1a) stark ändern. Der Einfluss von Perchlorat und Ionenstärke werden im Abschnitt zum Einfluss von Perchlorat diskutiert und es wird gezeigt, dass das ungewöhnliche Verhalten von E_{max} durch diese beiden Größen beeinflusst wird.

Elektrokatalytische Aktivitäten werden typischerweise als Stromdichten als Funktion der Überspannung im Rahmen der bekannten Butler-Volmer-Theorie und nach Erdey-Grúz-Volmer ausgedrückt. Speziell die Evaluierung verschiedener Elektroden bei identischer Elektrolytzusammensetzung ist direkt möglich. Wenn sich der pH ändert, werden

Stromdichten elektrokatalytischer Reaktionen oft auf der Skala der reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE) verglichen. Die pH-Abhängigkeit der elektrokatalytischen Aktivität ist natürlich stark von der gewählten Referenz abhängig [AHK17]. Hier wird die Überspannung auf das Gleichgewichtspotential der Ameisensäureelektrode (engl. *reversible formic acid electrode*, RFAE) bezogen. Für pH-Werte kleiner als der pK_a(HCOOH) ist das Potential der RFAE kollinear zu dem der RHE, die häufig in verschiedenen Studien zur FAOR verwendet wird [AHK17, BSW14]. Auf der RHE-Skala wird, im Rahmen eines einfachen Modells zur entkoppelten Proton-Elektron-Übertragungsreaktion, eine vulkanförmige Beziehung zwischen elektrokatalytischer Aktivität und pH erhalten [Kop15]. Dies könnte irreführend sein, da die FAOR für pH $> pK_a^{HCOOH}$ eine andere pH-Abhängigkeit als die Wasserstoffelektrode aufweist. Die pH-Abhängigkeit der RFAE nach dem Nernstschen Gesetz unter Berücksichtigung der Säurekonstanten $K^{(1)}_{CO_2} = 10^{-6,39}$ und $K^{(2)}_{CO_2} = 10^{-10,32}$ des Reaktionsprodukts CO_2 ist in Gl. (4.2.1) gegeben.

$$E_{RFAE} = E^0_{RFAE} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(1 + K^{(1)}_{CO_2}/10^{-pH})(1 + K^{(2)}_{CO_2}/10^{-pH})}{(1 + K_a/10^{-pH})10^{-2pH}} \tag{4.2.1}$$

Die Entwicklung des Potentials der RFAE E_{RFAE} ist in Abb. 4.2.2 (magenta gestrichelte Linie) enthalten. Die Steigung der RFAE-Skala bei pH $> pK_a$ weicht offensichtlich von der der RHE-Skala ab. Mehr noch: Keine der beiden Referenzen scheint für die Interpretation der Plateauregion geeignet, da die FAOR auf Au(111) unter Berücksichtigung der großen Differenz zwischen Standardpotential ($E^0 = -0{,}85$ V) und Onset-Potential (z. B. $E_{onset} = -0{,}15$ V bei pH 0 mit 0,1 M HCOOH) eine irreversible Reaktion ist. Da ein Anstieg der katalytischen Aktivität der Ameisensäureoxidation als Funktion des pH für pH $< pK_a$ und ein Plateaubereich für pH $> pK_a$ bei konstantem Potential gegen MSE oder SHE beobachtet werden, wird die wichtige Rolle von adsorbiertem Formiat als reaktivem Intermediat unterstrichen [Kop15]. Folglich kann die Adsorption des Formiatanions grundsätzlich die pH-Abhängigkeit der FAOR erklären, da Protonen nach Gl. (2.3.8) (niedriger pH) und Gl. (2.3.10) (hoher pH) nur im niedrigen pH-Bereich beteiligt sind. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem Plateaubereich in Abb. 4.2.2. Eine pH-Abhängigkeit der Formiatadsorption ist nur für pH $< pK_a$ zu erwarten. Formiat ist nicht nur die reaktive Spezies in der Lösung, sondern kontrolliert auch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der FAOR an Au(111), was unten weiter diskutiert wird.

Der interessierte Leser kann die pH-Abhängigkeit der verschiedenen Referenzen vergleichen. Die Stromdichte-Spannungskurven sind in interaktiven Graphen (unter DOI 10.18725/OPARU-40140 als MSE_RHE_RFAE.html abrufbar) gegen MSE, RHE und reversible Ameisensäure/CO_2-Elektrode (RFAE) aufgetragen, welche von aktuellen, gängigen Browsern dargestellt werden können [Bok18]. Das Auswählen des gewünschten

Potentials in den Stromdichte-Spannungsgraphen hebt die entsprechenden Aktivitäten in den Aktivitäts-pH-Graphen hervor. Da die FAOR sowohl adsorptionskontrolliert [KiA16, CCH13] als auch von konkurrierender Adsorption (Perchlorat) und Ionenstärke (siehe unten) beeinflusst ist, wird auch die elektrokatalytische Aktivität bei vergleichbaren Zusammensetzungen der Adschicht (d.h. identische Formiatbedeckung) verglichen, welche beim Onset, beim Maximum und beim Stromdichtesprung vorherrschen [KiA16]. Auch hierzu sind interaktive Graphen (unter DOI 10.18725/OPARU-40140 als onset_max_step.html abrufbar) vorhanden [Bok18]. In der folgenden Diskussion soll das Augenmerk auf der pH-Abhängigkeit von Stromdichtemaximum und Stromdichtesprung liegen.

Sowohl die maximalen Stromdichten (Abb. 4.2.3a, schwarze Quadrate) als auch die Stromdichte des unteren Teils des Stromdichtesprungs (Abb. 4.2.3b, schwarze Quadrate) zeigen einen dynamischen Bereich für pH-Werte kleiner 4 und einen Plateaubereich für größere pH-Werte, vergleichbar mit dem Verhalten der charakteristischen Potentiale (Abb. 4.2.2). Bei pH 11,8 kommt es durch die Überlagerung mit der OH-Adsorption zu einer drastischen Verringerung der maximalen Stromdichte. Da angenommen wird, dass die FAOR auf Au(111) durch Adsorption gesteuert wird, wurde die partielle Ordnung der FAOR in Bezug auf Formiat in Lösung bei ähnlicher Formiatbedeckung bestimmt, die z. B. bei der maximalen Stromdichte und beim Stromdichtesprung erwartet wird (Abb. 4.2.3c, Abb. A.1.2). Alternativ wurde die Reaktionsordnung bei konstanter Überspannung (0,9 V *vs.* RFAE) bestimmt (Abb. 4.2.3d). In beiden Fällen lassen sich zwei Unterbereiche für (I) pH ≤ 1 und (II) pH $\geq 2{,}4$ identifizieren. Die Abhängigkeit des Stromdichtemaximums von der Formiatkonzentration in Lösung (Abb. 4.2.3c) zeigt eine formalkinetische Ordnung a von $\sim 0{,}25\,\mathrm{dec}^{-1}$ (Gl. (4.2.2)) in Bereich II (blaue Gerade), was mit derjenigen bei niedrigem, konstantem pH-Wert an Au(111) gefundenen [KiA16] übereinstimmt und nahe an der von Goldfilmelektroden liegt [BSK05].

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{HCOO^-}]}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{HCOO^-}]^a = \left|\frac{j}{2F}\right| \tag{4.2.2.a}$$

$$\log(j) = \log(2Fk) + a\log([\mathrm{HCOO^-}]) \tag{4.2.2.b}$$

Der lineare Zusammenhang von $\log(j_{\max}/\mu\mathrm{A\,cm^{-2}})$ *vs.* $\log([\mathrm{HCOO^-}]/\mathrm{M})$ in pH-Bereich II, in welchem die Majoritätsspezies von HCOOH nach Formiat wechselt, bestätigt Formiat erneut als reaktive Spezies. In Bereich I wird eine Ordnung von $0{,}5\,\mathrm{dec}^{-1}$ (rote Gerade) beobachtet. Bereich I weist eine hohe, variierende Perchloratkonzentration auf, während in Bereich II kein Perchlorat zugesetzt ist. Dies ist ein klarer Hinweis auf einen signifikanten Einfluss dieses schwach adsorbierenden Anions. Bei konstanter Überspannung ergibt sich im niedrigen pH-Bereich mit 0,6 eine ähnliche Reaktionsordnung wie für das Stromdichtemaximum, während im Bereich höherer pH-Werte eine deutlich andere Ordnung von

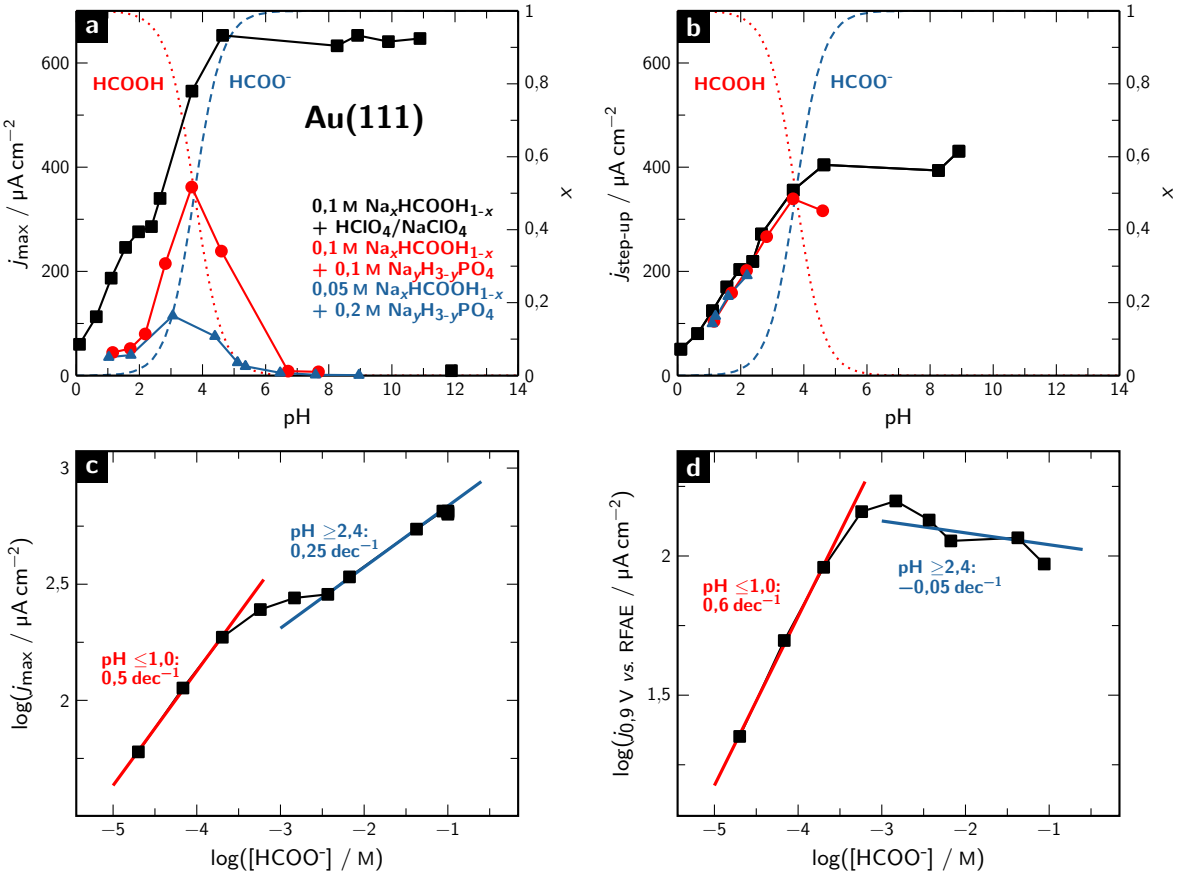


Abb. 4.2.3 **(a)** Maximale Stromdichten der Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + $HClO_4$/NaOH (schwarz, entnommen aus den negativen Scans der zyklischen Voltammogramme in Abb. 4.2.1a) sowie Stromdichte beim selben Potential in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,1 M $Na_yH_{3-y}PO_4$ (rot) und 0,05 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,2 M $Na_yH_{3-y}PO_4$ (blau) in einem breiten pH-Bereich. **(b)** Auftragung der Stromdichten des negativen Scans des unteren Teil des Stromdichtesprungs gegen den pH-Wert des Elektrolyten. Doppellogarithmische Auftragung der Stromdichte **(c)** am Maximum und **(d)** bei einer Überspannung von 0,9 V *vs.* RFAE gegen die effektive Formiatkonzentration in Lösung mit linearen Anpassungen für pH ≤ 1,0 (rote Gerade) und pH ≥ 2,4 (blaue Gerade). Nach [HAJ21].

−0,05 beobachtet wird (Abb. 4.2.3d). Auch für den Stromdichtesprung ist die beschriebene Zweiteilung vorhanden (Abb. A.1.2). Die absoluten Steigungen sind mit 0,4 dec^{-1} und 0,2 dec^{-1} für Bereich I bzw. II zwar kleiner als für das Stromdichtemaximum, jedoch ist deren Verhältnis mit 2:1 identisch. Das Besprochene zeigt klar, dass die pH-abhängige Aktivität durch die Formiatkonzentration in Lösung erklärt werden kann.

Eine Randbemerkung zur pH-Stabilität an der Elektrodenoberfläche: Für ungepufferte Lösungen, wie sie bisher in dieser Studie eingesetzt wurden, kann der pH-Wert an der Elektrodenoberfläche durch Akkumulation von Protonen im Laufe der Reaktion deutlich von demjenigen im Elektrolyten abweichen. Anhaltspunkte für die Instabilität des Oberflächen-pH wurden durch eine Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Rotierende-Scheiben-Elektrode in Perchlorat-Basiselektrolyten bei verschiedenen Lösungs-pH-Werten geliefert [PBS15]. Des Weiteren hat eine kürzlich veröffentlichte Studie zum Effekt des

pH auf die Aktivität das Plateau für pH > p$K_a$der Instabilität des pH an der Elektrodenoberfläche zugeschrieben [ZWC20]. Eine vereinfachte Abschätzung, die nur den Massentransport durch Diffusion berücksichtigt, ergibt am Ende eines typischen zyklischen Voltammogramms (mit einer Stromdichte von 600 µA cm^{-2} über 180 s) einen Oberflächen-pH-Wert von ∼2. Dies kann als minimaler pH-Wert betrachtet werden, der durch die während einer Messung gebildeten Protonen bei einem Lösungs-pH zwischen 2 und 11 vorliegen kann. Abb. A.1.1b zeigt die pH-abhängigen Kurven der Pufferkapazität β von reinem Wasser (violette Kurve) und von 0,1 M Lösungen von HCOOH (schwarze Kurve), H_2SO_4 (rote Kurve), H_3PO_4 (blaue Kurve) und Pyridin (grüne Kurve). Wird davon ausgegangen, dass eine minimale Pufferkapazität von $\beta = 0{,}01\ \mathrm{mol\,l^{-1}\,pH^{-1}}$ für eine Stabilisierung des Oberflächen-pH-Werts nötig ist, so ergibt sich unter Berücksichtigung des puffernden Effekts von HCOOH / $HCOO^-$ (pK_a = 3,78) für hohe Lösung-pH-Werte ein Oberflächen-pH von minimal ∼5. Messungen in der Anwesenheit von Pyridin, dessen puffernder Effekt sich ab pH ∼6,2 entfaltet, weisen vergleichbare Aktivitäten wie Messungen ohne Pyridin auf (siehe Abschnitt 4.3) [HMW18]. Diese Überlegungen weisen darauf hin, dass das Aktivitätsplateau (pH 5-11), zumindest im pH-Bereich 5-6, eine intrinsische Eigenschaft der FAOR ist und keineswegs ein Artefakt aufgrund der pH-Instabilität. Weiterhin wird in Gegenwart von Pyridin selbst bei einem Lösungs-pH-Wert von 12,9, bei welchem der Oberflächen-pH während der Reaktion annähernd dem der Lösung entspricht, eine beträchtliche FAOR-Aktivität festgestellt [HMW18].

4.2.2 Einfluss von Phosphaten auf die pH-Abhängigkeit

Abb. 4.2.4a stellt zyklische Voltammogramme (negative Scans) für die Ameisensäureoxidationsreaktion an Au(111) in 0,1 M HCOOH / NaHCOO + 0,1 M Phosphatspezies (H_3PO_4 / $H_2PO_4^-$ / HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} in einem breiten pH-Bereich (pH 1-8) dar. Mit steigendem pH, nimmt die elektrokatalytische Aktivität bis pH = pK_a (HCOOH) zu. Die Aktivität nimmt für höhere pH-Werte in Gegenwart von Phosphaten wieder ab, was im Gegensatz zur konstanten Stromdichte für pH > pK_a von HCOOH ohne Phosphate steht Abb. 4.2.1a. Der Phasenübergang innerhalb der Formiatadschicht und der damit zusammenhängende Stromdichtesprung wird trotz der Anwesenheit von Phosphatspezies für pH < 5 beobachtet.

Abb. 4.2.2 zeigt die charakteristischen Potentiale spezifischer Merkmale von zyklischen Voltammogrammen (offene Symbole, aus Abb. 4.2.4a) in gleicher Weise wie für Systeme ohne Phosphate (gefüllte Symbole, aus Abb. 4.2.1). Es ist offensichtlich, dass das Onset-Potential (grüne, offene Quadrate) durch die Anwesenheit von Phosphaten nicht signifikant verändert wird. Das Potential des Stromdichtesprungs (orange, offene Diamanten), welcher auf einen Phasenübergang in der Formiatadschicht zurückzuführen ist, ist leicht positiv verschoben. Im Gegensatz zu diesen relativ kleinen Änderungen ist das Stromdichtemaximum

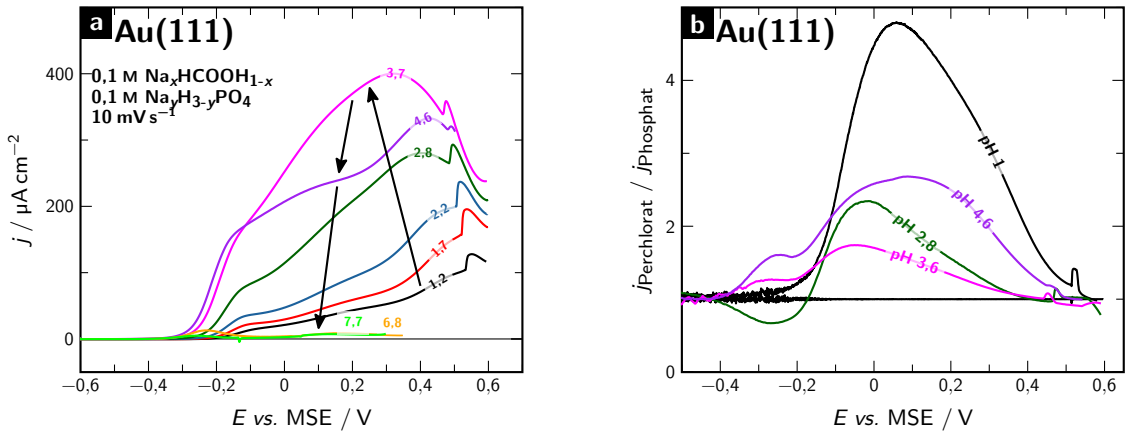


Abb. 4.2.4 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven der Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,1 M $Na_yH_{3-y}PO_4$ für pH-Werte zwischen 1 und 8 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} (pH 1,2: schwarz, pH 1,7: rot, pH 2,2: blau, pH 2,8: grün, pH 3,7: pink, pH 4,6: violett, pH 6,8: orange, pH 7,7: hellgrün). **(b)** Potentialabhängiger Blockierungsfaktor ($j_{ClO_4^-}/j_{Phosphat}$) für den pH-Bereich zwischen 1 und 4,6. Nach [HAJ21].

stark durch Phosphate beeinflusst. Die Stromdichte-Spannungskurven weisen für niedrige pH-Werte (pH 1-2,5) kein Maximum negativ des Phasenübergangs auf. Für höhere pH-Werte können Maxima, welche als violette, offene Dreiecke in Abb. 4.2.2 dargestellt sind, identifiziert werden. Nahe pH = pK_a ist die Positivverschiebung groß und nimmt für höhere pH-Werte ab. Gleichzeitig tritt bei pH > 6 ein zweites Maximum bei −0,25 V auf, welches mit dem bei OH-Adsorption (Abb. 4.2.2, pH 11,8, einzelnes rotes Dreieck) auftretenden vergleichbar ist. Das Vorliegen des zweiten Peaks weist auf verschiedene Adsorptionsregime hin, welche weiter unten besprochen werden.

Abb. 4.2.3a zeigt die extrahierten Stromdichten des Kurvenmaximums (schwarze Quadrate) ohne zusätzliche stark adsorbierende Anionen und in Anwesenheit von 0,1 M Phosphatspezies beim selben Potential (rote Punkte) in einem weiten pH-Bereich. Die pH-abhängige Stromdichte mit 0,1 M Phosphatspezies weist ein Maximum beim pK_a von Ameisensäure auf. Mit einem kleineren Verhältnis zwischen Ameisensäure/Formiat und Phosphat (blau Dreiecke) verschiebt sich die maximale Aktivität zu kleineren pH-Werten, was auf eine stärkere Blockade bei höheren pH-Werten hindeutet. Abb. 4.2.3b zeigt die Aktivität am unteren Teil des Stromdichtesprungs gegen den pH. Es existieren nur kleine Unterschiede für pH < pK_a mit und ohne Phosphat.

Der Potentialbereich, in welchem der Effekt von Phosphaten auf die elektrokatalytische Aktivität bestimmt wird, spielt eine entscheidende Rolle [AHK17]. Der potentialabhängige Blockierungsfaktor (Verhältnis $j_{ClO_4^-}/j_{Phosphat}$) liefert eine genauere Sicht auf den blockierenden Effekt von Phosphaten. Abb. 4.2.4b zeigt diesen Blockierungsfaktor im pH-Bereich unterhalb von pH 5. Da der Blockierungsfaktor aus den negativen Scans von zyklischen Voltammogrammen berechnet wird, wurde ein konstanter Wert von 2 µA cm^{-2} auf die

Stromdichte addiert, um Abweichungen durch Adsorptions- bzw. Desorptionsprozesse zu minimieren. Die Blockierung ist in zwei Potentialbereiche unterteilt, die mit dem pH-Wert variieren. Der Blockierungsfaktor nimmt für hohe Potentiale Werte von eins an. Der positive Bereich der Blockierung (Bereich I) reicht hinab bis etwa −0,2 V. Das Potential der maximalen Blockierung zeigt einen Zusammenhang mit deren Ausmaß. Je geringer die Blockierung ausgeprägt ist, desto niedriger ist das Potential der maximalen Blockierung. Der maximale Blockierungsfaktor des positiven Bereichs sinkt ausgehend von niedrigen pH-Werten, durchläuft ein Minimum beim pK_a (HCOOH) und steigt für höhere pH-Werte extrem an (nicht gezeigt). Die Blockierung im niedrigen Potentialbereich weist keinen klaren Trend auf. Für pH > 2 zeigt sich klar ein zusätzlicher Blockierungsbereich (Bereich II) zwischen −0,4 V und −0,2 V, dessen Maximum weniger ausgeprägt als das von Bereich I ist. Für pH 2,8 tritt sogar ein Blockierungsfaktor kleiner eins auf.

Das pH-abhängige Verhalten des Blockierungsfaktors lässt sich mit den Konzentrationen von Lösungsspezies und der Natur der adsorbierenden Spezies erklären. Es wurde für Gold- und Platinelektroden untersucht [AHK17, PBS15]. Während die adsorbierte Phosphatspezies bei pH-Werten zwischen 1 und 4 $HPO_{4\,ad}$ ist [YUM16] und die Formiatkonzentration in Lösung ansteigt, nimmt die Blockierung beim Potential des Stromdichtemaximums ab (Abb. 4.2.3a, rote und blaue Punkte). Wenn sich die adsorbierende Phosphatspezies für pH-Werte größer 4 graduell zu $PO_{4\,ad}$ ändert [YUM16] werden die Stromdichten, im Vergleich zu Lösungen ohne Phosphate, dramatisch verringert. Der mit dem Phasenübergang in der Formiatadschicht zusammenhängende Stromdichtesprung ist für pH-Werte < 5 selbst in Anwesenheit von Phosphaten vorhanden (Abb. 4.2.4a), was auf eine Verdrängung von $HPO_{4\,ad}$ durch Formiat hinweist. Gleichzeitig nimmt die Blockierung in der Nähe des Phasenübergangs ab (Abb. 4.2.3b) und der Blockierungsfaktor nähert sich eins an (Abb. 4.2.4b). Der maximale potentialabhängige Blockierungsfaktor ist bei pH = pK_a(HCOOH) am kleinsten, bei dem die Formiatkonzentration schon nahezu ihr Maximum erreicht (0,1 M), während $HPO_{4\,ad}$ die vorherrschende Phosphatspezies auf der Elektrodenoberfläche ist. Schon kleine Mengen von $PO_{4\,ad}$ bei pH 4,6 führen zu einer stärkeren Positivverschiebung des Phasenübergangs in der Formiatadschicht (Abb. 4.2.2, vgl. orange und blaue Rauten). Für pH-Werte größer 5 ist dessen Verdrängung durch Formiat nicht zu erwarten, was durch die Abwesenheit von Formiatbanden in der IR-Spektroskopie angezeigt wird [JUC14]. Die Blockierung ist sehr stark im gesamten Potentialbereich (Abb. 4.2.4a, hellgrüne und orange Kurven). In diesem pH-Bereich weist das Auftreten von Spikes (bei −0,13 V und 0,05 V) auf Phasenübergänge in der Phosphatadschicht mit coadsorbierten Natriumkationen hin [SSM94].

Einer der Gründe für die starke Blockierung könnte die hohe Ladung des adsorbierten PO_4^{3-} sein, was zur Co-Adsorption von Kationen und dadurch zur Blockierung von mehr

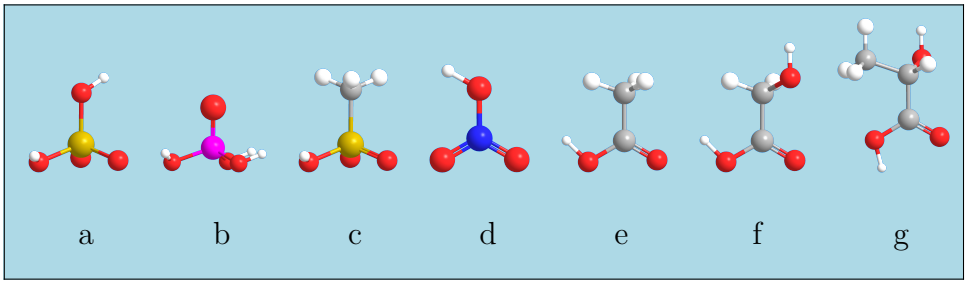


Abb. 4.2.5 Strukturformeln von **(a)** Schwefelsäure ($pK_{a,1}$ = –3; $pK_{a,2}$ = 2,0), **(b)** Phosphorsäure ($pK_{a,1}$ = 2,2; $pK_{a,2}$ = 7,2; $pK_{a,3}$ = 12,3), **(c)** Methylsulfonsäure (pK_a = −1,9), **(d)** Salpetersäure (pK_a = −1,4) und der einfachen Carbonsäuren, **(e)** Essigsäure (pK_a = 4,8), **(f)** Glycolsäure (pK_a = 3,8) und **(g)** (*S*)-Milchsäure (pK_a = 3,9) [TLK16, HLB17, Bel73].

aktiven Plätzen führt als bei niedrigen pH-Werten, bei denen Co-Adsorption nicht so stark begünstigt wird [YUM16]. Es wird berichtet, dass die Adsorption so stark ist, dass selbst stark adsorbierende Chloridanionen nicht in der Lage sind das adsorbierte Phosphat zu verdrängen [SSM94]. Dies führt zur Schlussfolgerung, dass die beobachteten Änderungen der elektrokatalytischen Aktivität mit dem pH eher durch die Blockierung durch unterschiedliche, adsorbierte Phosphatspezies zustande kommen, als dass sie eine intrinsische Eigenschaft des FAOR-Mechanismus sind [AHK17]. Der Einfluss der Natur des konkurrierenden Anions wird im nächsten Abschnitt besprochen. Die vorstehende Diskussion unterstreicht die Notwendigkeit dynamische Systeme in einer potentialabhängigen Untersuchung zu vergleichen, wie z.B. die FAOR in Anwesenheit adsorbierender Fremdionen.

4.2.3 Einfluss von Anionen: Nicht-Carboxylate

Nach der Diskussion des Einflusses von Phosphatanionen auf die FAOR in einem breiten pH-Bereich wird nun die Natur der Oxoanionen für niedrige pH-Werte betrachtet. Abb. 4.2.6a zeigt zyklische Voltammogramme für die Ameisensäureoxidation an Au(111) in 0,1 M HCOOH bei pH 1 und einer Scanrate von 10 mV s^{-1} mit verschiedenen Anionen (c = 0,1 M, vgl. Abb. 4.2.5a–d). Abhängig von der Natur des Anions ergeben sich spezifische Effekte. Wie bereits oben diskutiert, enthält nicht nur die Form der Stromdichte-Spannungskurve sondern auch der abgeleitete potentialabhängige Blockierungsfaktor j_{HClO_4}/j_{Anion} bezogen auf die Aktivität in schwach adsorbierender 0,1 M $HClO_4$ (Abb. 4.2.6c, extrahiert aus den negativen Scans, bei denen Adsorptionseffekte mit einer Verschiebung von +2 µA cm^{-2} korrigiert wurden) wertvolle Informationen. Wenn nötig, wurde der pH-Wert durch Zugabe von $HClO_4$ angepasst. Die Nicht-Carboxylate (Sulfat: blau, Phosphat: grün, Nitrat: rot, Methylsulfonat (MSA): purpur, Perchlorat: schwarz) zeigen den bekannten scharfen Stromdichtesprung, ausgelöst durch den Phasenübergang in der Formiatadschicht [KiA16]. Das Potential des Phasenübergangs zeigt für alle Nicht-Carboxylate einen Trend zu höheren Potentialen, der mit der Adsorptionsstärke des Anions der entsprechenden Oxosäure korreliert ($E_{step\text{-}up}$: $HClO_4 \approx HNO_3 \approx$ MSA <

$H_3PO_4 < H_2SO_4$). Das Potential der maximalen Blockierung (Abb. 4.2.6c) zeigt einen vergleichbaren systematischen Trend ($E^{max}_{blocking}$: $HNO_3 \approx MSA < H_3PO_4 < H_2SO_4$). Die schwächer adsorbierenden Anionen, Methylsulfonat und Nitrat, weisen das Maximum bei 0 V auf, wohingegen die stärker Adsorbierenden, Phosphat und Sulfat, das Maximum bei 0,07 V bzw. 0,2 V zeigen. Der Blockierungsfaktor für alle vier Oxosäuren nähert sich für hohe Potentiale dem Wert 1 an, wobei der Potentialbereich der Blockierung für stärker adsorbierende Anionen größer ist als für schwächer Adsorbierende. Eine Ausnahme bildet MSA, welches für Potentiale oberhalb von 0,2 V eine moderate Aktivierung aufweist. Das Ausmaß der maximalen Blockierung zeigt einen vergleichbaren Trend wie ihr Potential (maximaler Blockierungsfaktor: $MSA < HNO_3 < H_3PO_4 < H_2SO_4$).

Um einen Einblick in die stattfindenden Adsorptionsprozesse zu gewinnen, wurden zyklische Voltammogramme mit höherer Scanrate aufgenommen. Abb. 4.2.6e zeigt die Stromdichte-Spannungskurve von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 mit einer Scanrate von 1 V s^{-1} (schwarz Kurve), welche mit dem System nach Zugabe von 0,1 M HCOOH (rote Kurve) verglichen wird. Aufgrund der hohen Reversibilität wird erneut der negative Scan diskutiert. Offensichtlich wird das Verhalten negativ von 0,2 V durch adsorbierendes Sulfat beherrscht. Bei Anwesenheit von HCOOH (rote Kurve) ist bei Potentialen positiv von 0,2 V zusätzliche Ladung und ein für Phasenübergänge typischer Spike zu beobachten.

Der sich dem Wert 1 annähernde Blockierungsfaktor (Abb. 4.2.6c) sowie das Vorhandensein des scharfen Phasenübergangs für alle Nicht-Carboxylatanionen deutet auf eine vollständige Verdrängung der Anionen durch adsorbiertes Formiat bei hohen Potentialen hin. Elektrochemische Quarzmikrowaagenexpermiente ergaben nach Zugabe von HCOOH kleinere adsorbierte Massen verglichen mit dem sulfathaltigen Basiselektrolyten, was ebenfalls auf eine Verdrängung von Sulfat durch Formiat hinweist [CWC97]. Dies und die zusätzliche Adsorptionsladung positiv von 0,2 V (Abb. 4.2.6e, rote Kurve) zeigen klar, dass der Phasenübergang selbst in Anwesenheit von Sulfat der Formiatadschicht zuzuordnen ist. Die Anwesenheit von Formiat unterdrückt demnach den charakteristischen Sulfatspike. Des Weiteren wurde im Potentialbereich, in dem der Sulfataustausch beginnt, eine Änderung der adsorbierten Sulfatspezies von Bisulfat zu Sulfat festgestellt [FDZ20]. Dies könnte mit dem Verschwinden der Blockierung durch Sulfat bei höheren pH-Werten zusammenhängen, bei denen Sulfat als Adsorbat erwartet werden kann [BSW14].

Die Reihenfolge der aus dem Potential der Aufhebung der Rekonstruktion von Au(111) bestimmten Adsorptionsstärke für die Säureanionen ist: $HClO_4 < HNO_3 < H_2SO_4 < H_3PO_4$ [SiM98]. Sulfat blockiert bei niedrigem pH in der vorliegenden Studie jedoch stärker als Phosphat, was mit der Co-Adsorption von Oxoniumionen/Wassermolekülen zusammenhängen kann, die Teil der Sulfatadschicht sind [SKV07, FDZ20]. Dies könnte auch mit der nachlassenden Blockierung von Sulfat bei höheren pH-Werten verbunden sein [BSW14],

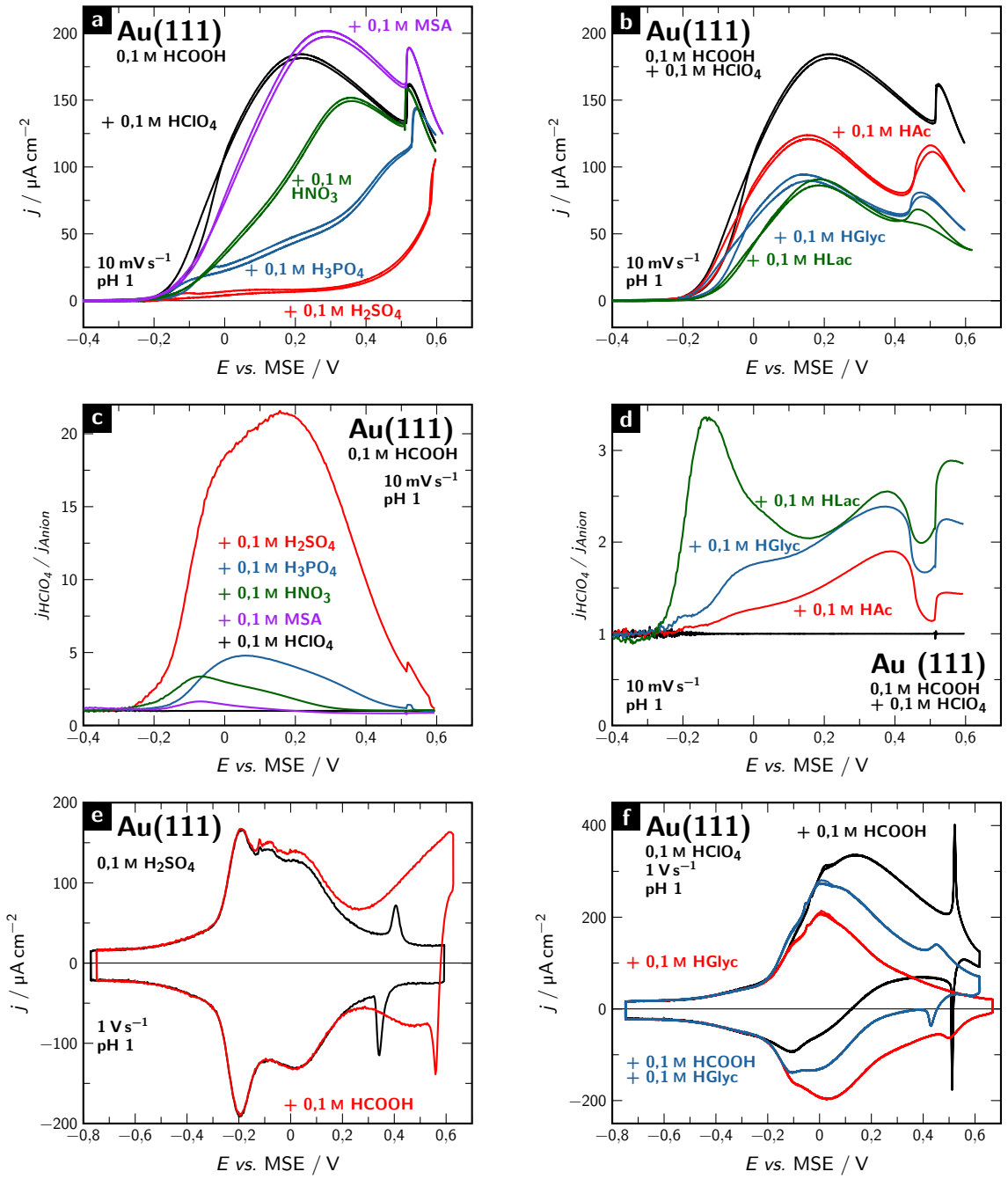


Abb. 4.2.6 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (schwarz), + 0,1 M H_2SO_4 (rot), + 0,1 M H_3PO_4 + 0,1 M $HClO_4$ (blau), + 0,1 M HNO_3 (grün) bzw. + 0,1 M MSA (violett) bei pH 1 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(b)** Zyklische Voltammogramme für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (schwarz) und mit 0,1 M Zusatz der Carbonsäuren, HAc (rot), HGlyc (blau) und HLac (grün) bei pH 1 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(c)** Potentialabhängiger Blockierungsfaktor für die Ameisensäureoxidation bestimmt aus den Verhältnissen der Stromdichten der negative Scans für die in (a) eingesetzten Anionen und $HClO_4$ (Farbcode entsprechend). **(d)** Potentialabhängiger Blockierungsfaktor für die Ameisensäureoxidation bestimmt aus den Verhältnissen der Stromdichten der negativen Scans für die in (b) zugesetzten Carbonsäuren und 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (Farbcode entsprechend). **(e)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 (schwarz) und 0,1 M HCOOH + 0,1 M H_2SO_4 (rot) bei pH 1 mit einer Scanrate von 1 V s^{-1}. **(f)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M $HClO_4$ mit 0,1 M HCOOH (schwarz), 0,1 M HGlyc (rot) und 0,1 M HCOOH + 0,1 M HGlyc (blau) mit einer Scanrate von 1 V s^{-1}. Nach [HAJ21].

da unter diesen Bedingungen kein Phasenübergang der Sulfatadschicht mehr beobachtet wird. In Übereinstimmung damit zeigen Phosphate den größten blockierenden Effekt bei hohen pH-Werten, wo geordnete Oberflächenphasen in Verbindung mit der Co-Adsorption von Alkalimetallkationen auftreten [ScH13, SSM94]. Diese Ergebnisse betonen die Bedeutung sekundärer Effekte, wie Adsorption von Anionen und Wasserstruktur der elektrischen Doppelschicht.

4.2.4 Einfluss von Anionen: Carboxylate

Carboxylate verhalten sich deutlich anders als Nicht-Carboxylate. Die Anwesenheit von Carbonsäuren (Abb. 4.2.5e–g) vermindert die Aktivität der FAOR im kompletten Potentialbereich (Abb. 4.2.6b+d, mit 0,1 M Essigsäure (HAc), Glycolsäure (HGlyc) oder (*S*)-Milchsäure (HLac) als rote, blaue bzw. grüne Kurve). Der Stromdichtesprung (mit dem Phasenübergang innerhalb der Formiatadschicht zusammenhängend) ist zu deutlich negativeren Potentialen verschoben (0,45 V *vs.* 0,52 V) und weniger scharf als in Gegenwart von Nicht-Carboxylaten. Auch das Stromdichtemaximum der Glockenkurve ist negativ verschoben (∼0,15 V *vs.* 0,22 V). Der Blockierungsfaktor steigt mit dem Potential an und erreicht Werte von 1,9; 2,4 und 2,6 bei 0,4 V für Acetat, Glycolat bzw. (*S*)-Lactat. Bei Potentialen positiv vom Phasenübergang in reiner HCOOH (+ 0,1 M $HClO_4$, 0,52 V) liegen stabile Werte von 1,5; 2,3 bzw. 2,9 vor. Der außergewöhnlich hohe Blockierungsfaktor für (*S*)-Lactat im Potentialbereich von −0,25 V bis 0,1 V ist möglicherweise auf die Adsorption des Anions über die Hydroxygruppe und dessen Hydrophobizität oder auch auf eine Polymerisation durch Veresterung zurückzuführen, was an dieser Stelle jedoch nicht vertieft werden soll. Der relativ kleine Blockierungsfaktor zwischen 0,42 V und 0,52 V ist ein Resultat der Potentialverschiebung des Stromdichtesprungs und als Artefakt der Vergleichsmethode zu betrachten. Abb. 4.2.6f zeigt ein zyklisches Voltammogramm von Au(111) in 0,1 M Glycolsäure + 0,1 M $HClO_4$ (rote Kurve) mit einer Scanrate von 1 $V\,s^{-1}$. Während das Adsorptionsverhalten mit dem von HCOOH (schwarze Kurve) vergleichbar ist, tritt nur im negativen Scan bei 0,5 V ein kathodischer Peak auf, der ähnlich wie bei Acetat mit einem Phasenübergang zusammenhängt [AHJ19]. Nach Zusatz von 0,1 M HCOOH (blaue Kurve) zeigt die Stromdichte-Spannungskurve, zusätzlich zum Peak im negativen Scan, einen anodischen Peak bei 0,44 V im positiven Scan, der den Phasenübergang anzeigt. Der Peak im positiven Scan ist weniger scharf ausgeprägt als im negativen Scan, was sich auch in der unterschiedlichen schärfe des Stromsprungs in Abhängigkeit von der Scanrichtung bei langsamen Scanrate widerspiegelt (Abb. 4.2.6b).

Das voltammetrische Verhalten bei der Kombination von Essig-, Glycol- oder (*S*)-Milchsäure mit Ameisensäure deutet auf synergistische Effekte bei der Adsorption hin.

Die Negativverschiebung von spezifischen Merkmalen (bsp. das Potential des Stromdichtemaximums und Stromdichtesprungs) ist ausgeprägter als aus einer einfachen Konzentrationsabhängigkeit zu erwarten wäre. Die konzentrationsabhängige Potentialverschiebung des Stromdichtemaximums bezüglich Formiat als Folge der Verschiebung seiner Adsorptionsisotherme beträgt $-80\,\mathrm{mV\,dec^{-1}}$ [KiA16]. Nach Verdoppelung der Carboxylatkonzentration durch Zugabe von Glykolsäure wird eine Verschiebung von $-24\,\mathrm{mV}$ erwartet. Es wird jedoch eine Potentialverschiebung von $-60\,\mathrm{mV}$ beobachtet, was auf einen synergistischen Effekt schließen lässt. Die Hysterese könnte mit einem langsamen Austausch der Carboxylate in der geordneten Adschicht zusammenhängen, z. B. aufgrund einer Akkumulation von Formiat. Zwei Faktoren tragen wesentlich zur Blockierung bei. Einerseits der Protonierungsgrad, der durch den $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$ bestimmt wird, und andererseits die Größe des Rests der Carbonsäure. Der Blockierungsfaktor bei Glycolsäure von etwa 2 bei hohen Potentialen ist in Übereinstimmung mit den Erwartungen, da der $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$-Wert mit dem von HCOOH vergleichbar ist und die Anionenkonzentrationen in Lösung gleich groß sind. Ein Wert von 2 weist auf das Ersetzen der Hälfte des reaktiven Formiats durch Glycolat hin. Wird von einer ähnlichen Adsorptionsstärke der Carboxylate ausgegangen, könnte der Austausch von Molekülen rein zufällig sein. Mit einem sterisch anspruchsvolleren Molekülrest wie bei (*S*)-Milchsäure wird die Blockierung insgesamt gesteigert. Nahe dem Nullladungspotential ist der blockierende Effekt massiv erhöht, was mit der Wechselwirkung des hydrophoben Rests mit der Elektrodenoberfläche zusammenhängt [LiS92]. Eine geringere Konzentration des konkurrierenden Anions in Lösung durch einen höheren $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$, wie z. B. bei Acetat, führt erwartungsgemäß zu einer Verringerung der Blockierung.

Im Gegensatz zur Natur des Anions, spielt die Adsorptionsgeometrie, z. B. zwei- oder dreizähnig, keine entscheidende Rolle, was sich am offensichtlich unterschiedlichen Verhalten von Glycolat und Nitrat bei gleicher Adsorptionskonfiguration zeigt.

Zusammengefasst: (i) Verschiedene Carboxylate können gemischte (geordnete) Adschichten bilden, oft im Zusammenhang mit synergistischen Effekten. (ii) Carboxylate verdrängen andere adsorbierte Oxoanionen bei hohen Potentialen, ohne die Bildung von gemischten Phasen. (iii) Der Potentialbereich der Blockierung von Nicht-Carboxylaten erstreckt sich mit größerer Adsorptionsstärke zu positiveren Potentialen, da die Verdrängung durch Formiat verzögert wird. (iv) Die Co-Adsorption von Kationen kann den blockierenden Effekt verstärken und die Wasserstruktur der Grenzfläche verändern.

Die beobachtete Potentialabhängigkeit der Konkurrenz zwischen Sulfat- und Formiatadsorption (positiv von 0,2 V wird Sulfat graduell durch Formiat ersetzt) weist auf eine bevorzugte Adsorption von Formiat bei hohen Potentialen hin. Verschiedene Aspekte tragen zu diesem Verhalten bei: (i) Die Adsorptionsstärke, (ii) (bedeckungsabhängige) Wechselwirkungen mit benachbarten adsorbierten Molekülen und (iii) die Fähigkeit die

Überschussladung der Elektrodenoberfläche zu kompensieren. Weiterhin kann die stärkere Adsorption von Formiat bei positiven Potentialen Details der glockenförmigen Aktivität-Potentialbeziehung erklären. Dies bedeutet, dass die Reaktivität des adsorbierten Intermediats (z. B. monodentates Formiat) durch die stärkere Adsorption bei positiven Potentialen herabgesetzt ist, zusätzlich zur verringerten Anzahl freier Plätze.

4.2.5 Einfluss von Anionen: Perchlorat

Der Effekt der verschiedenen Anionen auf die FAOR wurde durch den Vergleich der Stromdichte-Spannungskurven mit denjenigen von perchlorathaltigen Elektrolyten ermittelt (siehe oben). Während Perchlorat typischerweise als schwach adsorbierend betrachtet wird, zeigt die diskutierte pH-Abhängigkeit der FAOR offensichtliche Effekte auf die elektrokatalytische Stromdichten. Um den Einfluss von Perchlorat auf die FAOR aufzuklären, wurden Messungen mit konstanter Formiatkonzentration und variierender Perchloratkonzentration durchgeführt. Abb. 4.2.7a–b zeigen zyklische Voltammogramme für die FAOR auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + x M $NaClO_4$ (x = 0 mM: schwarz, 12 mM: rot, 32 mM: blau, 60 mM: grün, 96 mM: orange) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} (negative Scans) bzw. 1 V s^{-1}. Die FAOR-Aktivität wird systematisch mit steigender Perchloratkonzentration verändert. Es können drei Potentialbereiche identifiziert werden, in denen die Stromdichten (i) verringert ($E < 0{,}05$ V), (ii) erhöht ($0{,}05\,\text{V} < E < 0{,}3\,\text{V}$) und (iii) wiederum verringert ($E > E_{\text{step-up}}$) sind (Abb. 4.2.7c). Gleichzeitig wird das Potential des Stromdichtemaximums E_{max} mit steigender Perchloratkonzentration positiv verschoben (Abb. 4.2.7e).

Der Potentialbereich (i) steht vermutlich mit der Perchloratadsorption in Zusammenhang, was sich bei hohen Scanraten durch höhere Stromdichten äußert (Abb. 4.2.7b, positiver Scan). Eine ähnliche aber ausgeprägtere Verringerung der Aktivität bei niedrigen Potentialen der FAOR wird auch für andere schwächer adsorbierende Nicht-Carboxylate (z. B. Methylsulfonat und Nitrat, siehe Abb. 4.2.6a+c) beobachtet. Sie wird ausgelöst durch einen teilweisen Austausch von Formiat gegen das Anion. Es wird angenommen, dass der Anstieg der Stromdichte im Bereich (ii) mit einer Änderung in der Wasserstruktur der Grenzfläche aufgrund der strukturbrechenden Eigenschaften von Perchlorat verbunden ist [Mar09] oder mit einem dirigierenden Effekt durch das coadsorbierte Anion, welche die Adsorption von Formiat in der reaktiven Konfiguration begünstigen und für niedrige Konzentrationen von Sulfat bei der FAOR an Pt(111) berichtet wurde [PHF14]. Interessanterweise verschwindet der aktivierende Effekt mit der Annäherung an das Potential des Phasenübergangs, was mit der Verdrängung von Perchlorat durch Formiat, ähnlich wie für Sulfat, zusammenhängen kann. Das Potential des Phasenübergangs wird nicht signifikant durch die Zugabe von Perchlorat beeinflusst. Die entgegengesetzten Trends in Bereich (ii) und (iii) sind überraschend. Da Formiat sogar stark gebundenes Sulfat im positiven

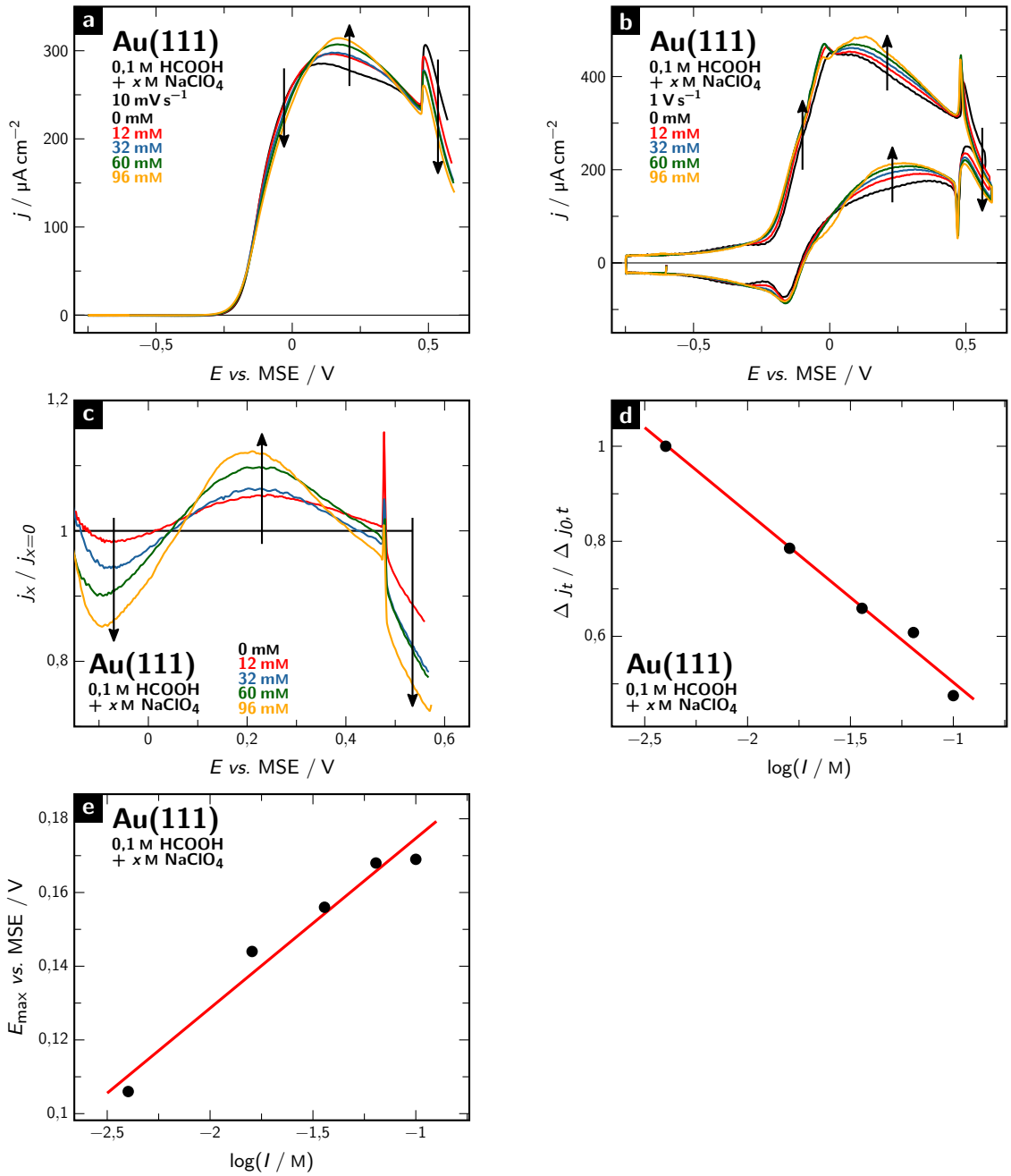


Abb. 4.2.7 Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M HCOOH + x M $HClO_4$ (x = 0 mM: schwarz, 12 mM: rot, 32 mM: blau, 60 mM: grün, 96 mM) mit einer Scanrate von **(a)** 10 mV s^{-1} (negative Scans) und **(b)** 1 V s^{-1}. **(c)** Potentialabhängiger Einfluss $\frac{j_x}{j_{x=0}}$ von Perchlorat auf die FAOR, bezogen auf die perchloratfreie Lösung (abgeleitet aus a). **(d)** Stromdichtesprung $\Delta j_{t,x}$ bezogen auf den Wert in Abwesenheit von Perchlorat $\Delta j_{t,0}$ gegen $\log(I/\mathrm{M})$ mit linearer Anpassung (rote Gerade). **(e)** Potential des Stromdichtemaximums E_{max} gegen $\log(I/\mathrm{M})$ mit linearer Anpassung (rote Gerade). Nach [HAJ21].

Potentialbereich verdrängen kann, ist es unwahrscheinlich, dass schwach adsorbierende Perchlorationen durch eine direkte Adsorption auf der Elektrodenoberfläche beteiligt sind. Es ist jedoch für Pt(111) beobachtet worden, dass basierend auf dem Konzept von strukturbildender und -brechender Eigenschaften von Ionen diese einen spezifischen Effekt auf die Adsorption anderer Ionen haben [BCF07]. Mit der Zugabe von Perchlorat wird der Peak

für den Phasenübergang bei hohen Scanraten schärfer (Abb. 4.2.7b). Als Strukturbrecher zeigt Perchlorat einen ähnlichen Effekt auf den Formiat-Phasenübergang wie Chlorid auf die OH-Adsorption an Pt(111) [BCF07]. Das Potential des Phasenübergangs ist durch die Zugabe von Perchlorat leicht negativ verschoben.

Es wird angenommen, dass die verringerte Aktivität der mit der geordneten Formiatadschicht bedeckten Elektrode durch eine graduellen Veränderung der Struktur der elektrischen Doppelschicht inklusive der Anordnung von Wassermolekülen hervorgerufen wird. Das Verhältnis $\Delta j_{0,\mathrm{t}}/\Delta j_{\mathrm{t}}$ des Stromdichtesprungs beim Phasenübergang mit (Δj_{t}) und ohne Perchlorat ($\Delta j_{0,\mathrm{t}}$) ist proportional zum Logarithmus der Ionenstärke (Abb. 4.2.7d). $\log(I/\mathrm{M})$ ist kollinear zu $\log([\mathrm{ClO_4^-}]/\mathrm{M})$ und erlaubt, die Messung ohne Perchlorat mitaufzunehmen. Die Co-Adsorption von Natriumionen bei den sehr hohen positiven Überschussladungsdichten könnte die Oxidationsströme bei der FAOR beeinflussen. Die annähernd lineare positive Potentialverschiebung des Stromdichtemaximums E_{max} mit dem Logarithmus der Ionenstärke / Perchloratkonzentration (Abb. 4.2.7e) kann als Erklärung für die außerordentlich große Steigung (ca. $-100\,\mathrm{mV}$) von E_{max} mit dem pH für pH-Werte kleiner 2,4 dienen (Abb. 4.2.2). In diesem pH-Bereich nimmt die Perchloratkonzentration ab, während die Formiatkonzentration steigt, wobei beides zu einer negativen Verschiebung von E_{max} führt. Drei Ursachen tragen zur negativen Verschiebung bei: (a) Die höhere Formiatkonzentration führt zu einer Verschiebung der Adsorptionsisotherme und (b) der blockierende Effekt des Perchlorats bei niedrigen Potentialen sowie (c) die Ionenstärke nehmen ab. Die positive Verschiebung von E_{max} bei pH $>$ 2,4 vor der Stabilisierung bei hohen pH-Werten (Abb. 4.2.2) kann jedoch weder mit einer Änderung der Perchlorat- noch der Formiatkonzentration in Zusammenhang stehen. Sie könnte mit der Gesamtkonzentration von Ionen / Ionenstärke oder sogar mit der Anwesenheit von Natriumionen verbunden sein.

4.2.6 Einfluss des Reaktionsprodukts CO_2

Das Hauptreaktionsprodukt der Ameisensäureoxidation ist CO_2. Es reagiert mit Wasser und bildet Kohlensäure, welche wiederum zu Bicarbonat oder sogar Carbonat deprotonieren kann. Obwohl bekannt ist, dass CO_2 auf Au(111) sogar unter sauren Bedingungen in Form von Bicarbonat oder Carbonat [BRF07] adsorbiert, wurde es bisher bei der Betrachtung der FAOR auf Au(111) ignoriert. Wie bereits in vorherigen Abschnitten gezeigt, beeinflussen Anionen die FAOR teils stark. Auf ähnliche Weise könnte auch (Bi-)Carbonat Formiat in bestimmten Potentialbereichen verdrängen und die FAOR beeinflussen.

Abb. 4.2.8 zeigt Stromdichte-Spannungskurven für die Adsorption von (Bi-)Carbonat auf Au(111) in CO_2-gesättigter 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von $10\,\mathrm{mV\,s^{-1}}$. Die Adsorption beginnt bei 0,2 V (vgl. rote und schwarze, gestrichelte Kurven), was mit dem Stromdichtemaximum der FAOR zusammenfällt. Das Auftreten von adsorbiertem (Bi-)Carbonat

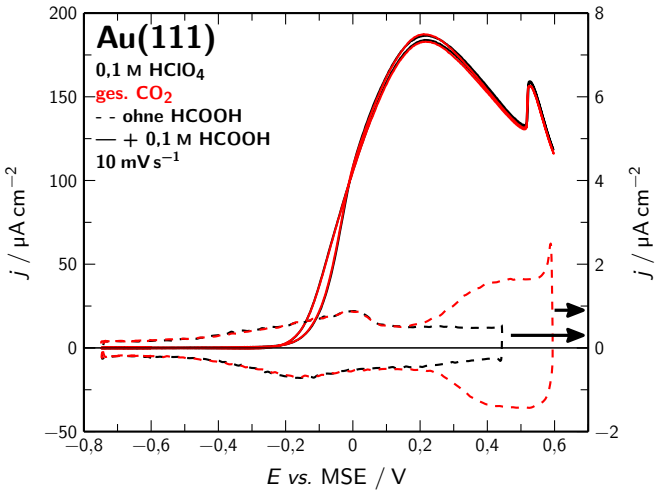


Abb. 4.2.8 Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M $HClO_4$ (gestrichelt, pH 1) und in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (durchgezogen, pH 1). CO_2-gesättigte Elektrolyte sind in rot dargestellt nach [HAJ21].

bei solch niedrigen pH-Werten ist vermutlich mit einer Erniedrigung des pK_a der adsorbierten Spezies verbunden [BRF07]. Scheinbar existiert kein signifikanter Effekt auf die Oxidation (Abb. 4.2.8, durchgezogen Kurven). Entweder ist die CO_2-Konzentration in der Nähe der Elektrode durch die FAOR ähnlich der einer CO_2-gesättigten Lösung und CO_2 beeinflusst die Reaktion oder es hat gar keinen Effekt. Letzteres scheint wahrscheinlicher, da anzunehmen ist, dass die Bildung von adsorbiertem (Bi-)Carbonat aus CO_2 freie Adsorptionsplätze benötigt [BRF07].

4.2.7 Kinetischer Isotopeneffekt – Geschwindigkeitsbestimmender Schritt

Der kinetische Isotopeneffekt des C-ständigen H-Atoms für die elektrochemische Ameisensäureoxidation wurde für Platinfilmelektroden [CHJ07] und Pt(111) untersucht [WZH17]. Hierbei ergaben sich für den direkten Reaktionsweg Werte im Bereich von 3. Für Goldfilmelektroden liegen die Werte zwischen 1 und 4 [JuB15]. Mit Hilfe des kinetischen Isotopeneffekts lassen sich grundsätzlich Aussagen darüber machen, welche Elementarreaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (engl. *rate determining step*, RDS) einer Reaktionsfolge darstellt [AnD06]. Die Größe des Verhältnisses der Geschwindigkeitskonstanten lässt bei bekanntem Schwingungsverhalten bedingt Rückschlüsse auf die Geometrie des aktivierten Komplexes zu. Am größten fällt der kinetische Isotopeneffekt für mittlere Übergangszustände und lineare aktivierte Komplexe aus. Der Grund hierfür liegt in der Vernachlässigung der Masse des übertragenen Atoms für die relevante symmetrische Streckschwingung. Solche Bedingungen liegen in der Regel vor, wenn Edukte und Produkte ähnliche freie Energien aufweisen.

Für $HCOO^-$ und $DCOO^-$ ergeben sich aus Gl. (4.2.3) Faktoren von etwa 5,0-6,3[1]. Der faradaysche Strom ist annähernd proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit, weshalb das Verhältnis der Stromdichten j_{HCOOH}/j_{DCOOH} aus zyklischen Voltammogrammen mit geringer Scanrate herangezogen werden kann.

$$\frac{j_H}{j_D} = \frac{k_H}{k_D} = e^{\frac{\frac{1}{2}hc(\nu_H - \nu_D)}{k_B T}} \tag{4.2.3}$$

In Abb. 4.2.9a ist das Ergebnis (schwarze Kurve) zusammen mit den negativen Scans der entsprechenden zyklischen Voltammogramme (rote und blaue Kurve) für 0,1 M HCOOH / DCOOH bei einem pH-Wert von 1 gezeigt. Bei hohen positiven Potentialen ist der kinetische Isotopeneffekt etwa 4,6. Es kommt bei ca. 0,5 V zu einem Artefakt durch die Methode der Berechnung, da der Phasenübergang innerhalb der adsorbierten Formiatschicht für deuterierte Ameisensäure leicht zu positiveren Potentialen verschoben ist. Ein Vergleich der Stromdichte-Spannungskurven von HCOOH (rot) mit den normierten Kurven von DCOOH (blau, gestrichelt) zeigt eine positive Verschiebung der Glockenkurven für DCOOH. Die Verschiebung könnte darauf beruhen, dass durch den Atomaustausch auch die Schwingungen der anderen Bindungen und somit das Adsorptionsverhalten leicht beeinflusst werden. Wird das Potential gesenkt so steigt j_{HCOOH}/j_{DCOOH} an bis zu einem Maximum von 5,4 bei −0,07 V. Bei noch kleineren Potentialen sinkt das Verhältnis auf einen formalen Wert von etwa 1. Dabei wurden Doppelschichtumladung und Desorptionsprozesse wie bereits für die Bestimmung des Einflusses von Anionen durch einen Wert von $+2\,\mu A\,cm^{-2}$ kompensiert. Bei pH 5 (Abb. 4.2.9b) ist das Verhalten für Potentiale größer −0,05 V mit demjenigen bei pH 1 identisch (vgl. Abb. 4.2.9c rote und blau Kurve). Für kleinere Potentiale schließt sich allerdings ein Plateau mit $j_{HCOOH}/j_{DCOOH} = 5{,}4$ an, das sich von −0,08 V bis −0,23 V erstreckt, bevor das Verhältnis beim Onset-Potential abfällt.

Die identischen Werte für j_{HCOOH}/j_{DCOOH} zwischen 4,6 und 5,4 für die beiden pH-Werte bei denen einerseits HCOOH / DCOOH (pH 1) bzw. $HCOO^-$ / $DCOO^-$ (pH 5) die Majoritätsspezies in Lösung sind, deuten auf einen vom pH unabhängigen Übergangszustand hin. Sie decken sich mit der Annahme, dass die reaktive Spezies im gesamten, untersuchten pH-Bereich das Formiatanion ist. Die Abweichung von für Goldfilmelektroden erhaltenen Werten lässt sich auf die Beiträge der anderen Oberflächenorientierungen zurückführen [JuB15]. Die pH-Unabhängigkeit von j_{HCOOH}/j_{DCOOH} für Au(111) unterscheidet sich von Pt(111) bei welchem einen Änderung des H/D KIE mit dem pH für eine Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts spricht [WZH17].

[1] Die eingesetzten Wellenzahlen von $HCOO^-$ (2915-2825 cm^{-1}) und $DCOO^-$ (2160 cm^{-1}) wurden aus [JuB15, BSK05] entnommen.

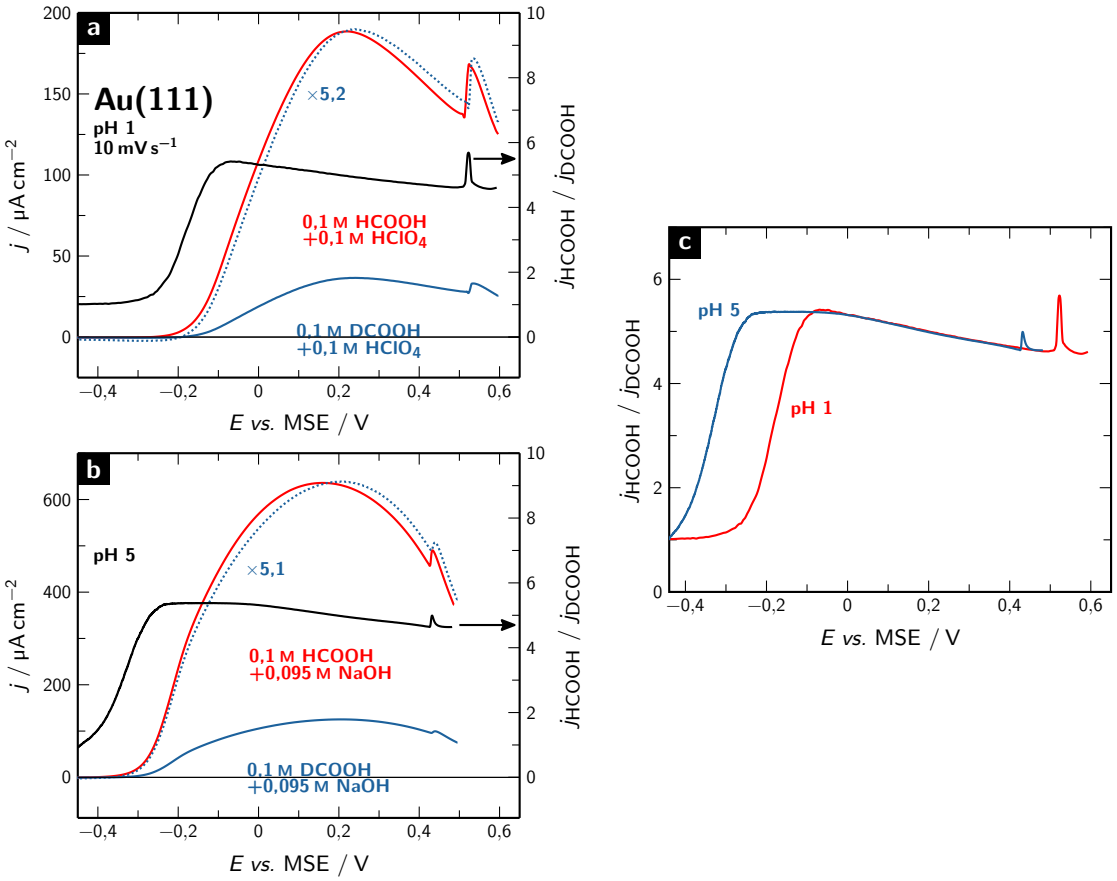


Abb. 4.2.9 Potentialabhängiges Verhältnis der Stromdichten $j_{\mathrm{HCOOH}}/j_{\mathrm{DCOOH}}$ des negativen Scans für HCOOH und DCOOH (schwarze Kurven) mit dazugehörigen Stromdichte-Spannungskurven zur Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts für **(a)** pH 1 (rot: 0,1 M $HClO_4$ + 0,1 M HCOOH und blau: 0,1 M $HClO_4$ + 0,1 M DCOOH) und **(b)** pH ∼5 (rot: ∼0,095 M NaOH + 0,1 M HCOOH und blau: 0,095 M NaOH + 0,1 M DCOOH) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Die blauen, gestrichelten Kurven geben die Stromdichten von DCOOH normiert auf die Aktivität von HCOOH wieder. **(c)** $j_{\mathrm{HCOOH}}/j_{\mathrm{DCOOH}}$ für pH 1 (rot) und 5 (blau) im direkten Vergleich.

4.3 Aktivierung der FAOR auf Au(111) durch Pyridin

Die Adsorption von Fremdmolekülen führt oft zu einer Deaktivierung durch Blockierung aktiver Oberflächenplätze. Manchmal eröffnen sich neue Reaktionswege durch Adsorption geeigneter molekularer Katalysatoren. Nach der Diskussion der wichtigsten Aspekte der FAOR auf Au(111) wird in diesem Abschnitt auf den Einfluss von adsorbiertem Pyridin auf diese Reaktion eingegangen. Hierzu werden die relevanten Adsorptionseigenschaften von Pyridin auf Au(111), insbesondere die pH-Abhängigkeit, diskutiert. Der Einfluss von Pyridin auf die FAOR wird in unterschiedliche pH-Bereiche eingeteilt. Ergänzend wird das Zusammenspiel zwischen Pyridin und nicht-reaktiven Oxoanionen angesprochen. Teile dieses Abschnitts sind unter dem Titel „Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Au(111) in the Presence of Pyridine“ veröffentlicht [HMW18].

4.3.1 Adsorption von Pyridin auf Au(111)

Das Adsorptionsverhalten von Pyridin auf Au(111) in neutraler Lösung wurde bereits in Abschnitt 2.2.2 besprochen. Bevor der Einfluss von adsorbiertem Pyridin auf die Ameisensäureoxidation diskutiert wird, sollen zunächst systematische Trends der Adsorption von Pyridin an einer wohldefinierten Au(111)-Oberfläche in unterschiedlichen pH-Bereichen der Lösung betrachtet werden.

Abb. 4.3.1 zeigt eine Serie von zyklischen Voltammogrammen von Au(111) in 0,1 M Pyridin + ca. 0,3 M $NaClO_4$ bei verschiedenen pH-Werten. Die charakteristischen Peaks P_{ad}, P_{up} und P_s, die Änderungen in der Adsorptionsstruktur anzeigen, weisen eine deutliche pH-Abhängigkeit auf. Für P_{ad} und P_{up} ist eine negative Verschiebung für steigende pH-Werte von 3,8 nach 7,3 zu beobachten. P_s zeigt jedoch ein gegensätzliches Verhalten. Der Prozess verschiebt sich mit steigendem pH-Wert zu positiveren Potentialen. Für pH > 9 überlappt der Prozess mit der beginnenden Oberflächenoxidation von Au(111) und verschwindet bei pH 12. In allen drei Fällen ist für pH > 6, wo Pyridin praktisch vollständig in unprotonierter Form ($pK_a = 5{,}23$) vorliegt, keine weitere Potentialverschiebung zu beobachten.

Zusätzlich zu den in Abb. 4.3.1 gezeigten Daten wurde eine systematische Serie von Messungen in einem größeren pH-Bereich durchgeführt. Aus den Peakpositionen von P_{ad}, P_{up} und P_s wurde ein Potential-pH-Diagramm für die Adsorption von Pyridin auf Au(111) erstellt (Abb. 4.3.2). Es wurden zyklische Voltammogramme mit einer Scanrate von $10\,mV\,s^{-1}$ für die Ermittlung der Potentiale von P_{up} und P_s verwendet. Aufgrund der Überlappung von Pyridinadsorption und Wasserstoffentwicklung wurden zur besseren Bestimmung von P_{ad} hingegen Messungen mit höheren Scanraten herangezogen. Das Potential-pH-Diagramm in Abb. 4.3.2 beinhaltet Informationen über die voltammetrischen

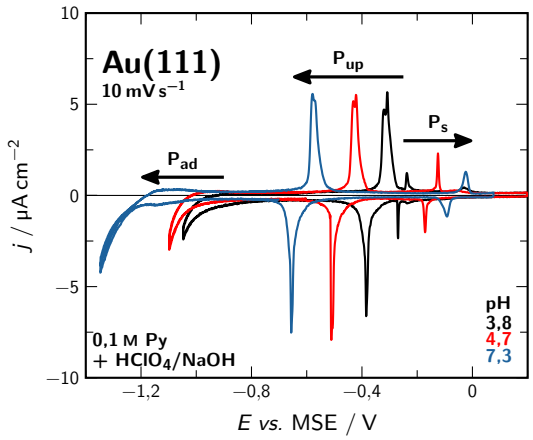


Abb. 4.3.1 Serie ausgewählter zyklischer Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M Pyridin + ca. 0,3 M $HClO_4$ + ca. 0,3 M NaOH mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} für mittlere pH-Werte (pH 3,8: schwarz, 4,7: rot, 7,3: blau) nach [HMW18].

Peaks aus 25 Experimenten zur Pyridinadsorption auf Au(111) in einem pH-Bereich zwischen 1 und 13. Der „Fehlerbalken“ jedes Messpunkts gibt die Peak-zu-Peak-Verschiebung des anodischen und kathodischen Peaks des jeweiligen Prozesses an.

Zwischen den Gleichgewichtspotentialen von HER und Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) können verschiedene stabile Pyridinphasen auf Au(111) klassifiziert werden:

Phase I: Pyridin adsorbiert flach auf der rekonstruierten Oberfläche und ist überwiegend über das π-System des aromatischen Rings gebunden. Die Bedeckung ist etwa 0,06 ML und DFT Berechnungen legen einen gewissen kleinen Neigungswinkel der Moleküle relativ zur Au(111)-Oberfläche nahe [SML91, ToG10].

Phase II: Nach der graduellen Änderung von der flachen zur vertikalen Orientierung, verbunden mit Schultern und Spikes im Hauptpeak, ist Pyridin mit P_{up} jetzt durch eine σ-Bindung über das Stickstoffatom an die Au(111)-Oberfläche gebunden [CWN98]. Die Bedeckung beträgt etwa 0,3 ML [SML91]. Die relativ hohe transferierte Ladung des Prozesses ergibt sich aufgrund der drastischen Verschiebung des Nullladungspotentials [SML91].

Phase III: Bedeckung und Orientierung von Pyridin ändern sich nur wenig, während Anionen adsorbieren und die Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche aufgehoben wird [WLM98].

Es wird erwartet, dass die Potentiale der Phasengrenzen unabhängig vom pH-Wert des Elektrolyten sind, da die Adsorption von Pyridin als neutrales Molekül keinen Protonentransfer erfordert. Daher ist anzunehmen, dass die pH-Abhängigkeit der Potentiale für pH < 6 überwiegend durch die geringere Konzentration des unprotonierten Pyridins in Lösung nach Gl. (4.3.1) zustande kommt. Abb. 4.3.2 zeigt für 0,1 M Pyridinlösungen somit einen Konzentrationseffekt mit Steigungen $\frac{dE}{dpH} = \frac{dE}{d\log([Py]/M)}$ für P_{ad}: −0,12 – −0,13 V dec^{-1}, P_{up}: −0,18 V dec^{-1} und P_s: +0,13 V dec^{-1}. Der pH-abhängige Potentialverlauf aller Phasenübergänge E_t lässt sich mit Gl. (4.3.2) beschreiben.

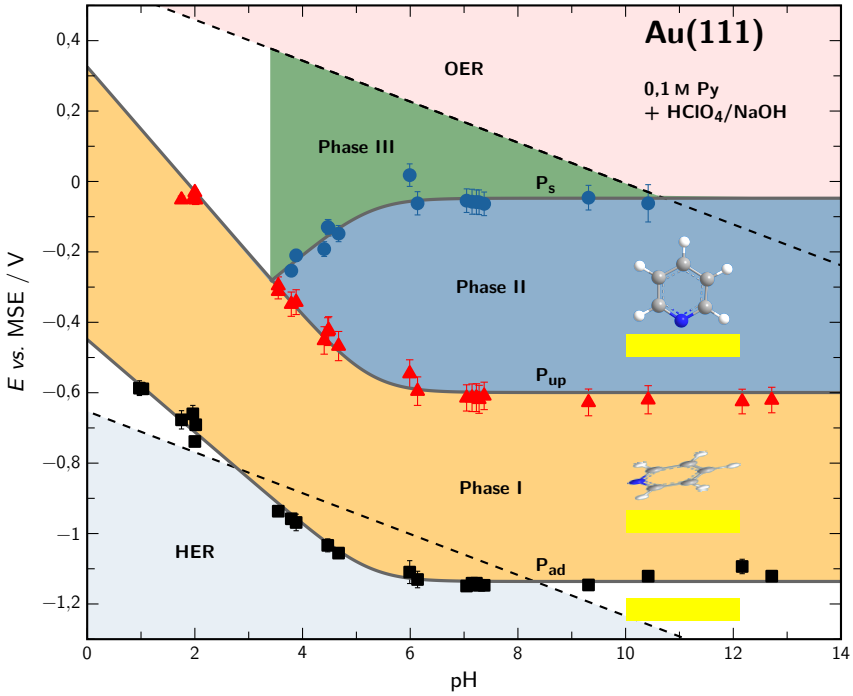


Abb. 4.3.2 Potential-pH-Diagramm der voltammetrischen Merkmale von Au(111) in 0,1 M Pyridin + $HClO_4$/NaOH nach [HMW18]. Potentiale sind aus zyklischen Voltammogrammen mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} entnommen und aus höheren Scanrate, wo die Wasserstoffentwicklung überlagert ist. Die Fehlerbalken geben den gesamten Potentialbereich zwischen anodischem und kathodischem Peak für den jeweiligen elektrochemischen Prozess an. Die gestrichelten Linien folgen den Gleichgewichtspotentialen der Wasserelektrolyse, Sauerstoffentwicklung und Wasserstoffentwicklung, OER bzw. HER. Drei adsorbierte Hauptphasen des Pyridins, zwischen den voltammetrischen Peaks, sind farblich kenntlich gemacht.

$$E_\mathrm{t} \propto \log([\mathrm{Py}]/\mathrm{M}) \tag{4.3.1}$$

$$E_\mathrm{t} = E_\mathrm{t}^{0{,}1\,\mathrm{M}} + \frac{\mathrm{d}E_\mathrm{t}}{\mathrm{d}\log([\mathrm{Py}]/\mathrm{M})} \log\left(\frac{10^{-\mathrm{pH}} + 10^{-\mathrm{p}K_\mathrm{a}}}{10^{-\mathrm{p}K_\mathrm{a}}}\right) \tag{4.3.2}$$

Eine Impedanzstudie in nicht-spezifisch adsorbierender fluoridhaltiger Lösung zeigt eine konzentrationsabhängige Negativverschiebung des Potentials des Adsorptionspeaks von Pyridin $\frac{\mathrm{d}E_\mathrm{ad}}{\mathrm{d}\log([\mathrm{Py}]/\mathrm{M})} = -0{,}14\,\mathrm{V\,dec^{-1}}$, eine mit der vorliegenden Studie vergleichbare Verschiebung [MSN03], während in sulfathaltiger Lösung eine kleinere Verschiebung $-0{,}09\,\mathrm{V\,dec^{-1}}$ vorliegt [Ham83]. Dies hängt möglicherweise mit einem Einfluss von adsorbiertem Sulfat auf die flache Pyridinadsorption zusammen. Das hier besprochene Verhalten ist wesentlich für das Verständnis der Elektrooxidation von Ameisensäure in Anwesenheit von Pyridin im untersuchten pH-Bereich.

4.3.2 Ameisensäureoxidation bei niedrigen und hohen pH-Werten

Die Auswirkung von Pyridin auf die elektrokatalytische Ameisensäureoxidation ist sehr stark vom pH-Wert abhängig, was im Folgenden diskutiert wird und in Abb. 4.3.3, 4.3.4

und 4.3.5 gezeigt ist. Wie bereits besprochen (Abschnitt 4.2.1) zeigt die Ameisensäureoxidation bereits ohne Zugabe von Pyridin eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit (rote Kurven in den Abbildungen 4.3.3, 4.3.4a und 4.3.5) [BSW14, AHK17, HAJ21]. Das Stromdichtemaximum des glockenförmigen Oxidationspeaks erhöht sich mit steigendem pH bis sich für pH > 5 ein Plateau einstellt. Es lassen sich unterschiedliche pH-Bereiche für die Aktivitätssteigerung durch 0,1 M Pyridin (Py) für die HCOOH-Oxidation an Au(111) identifizieren. Es soll erwähnt werden, dass unterschiedliche Mengen an $HClO_4$ und/oder NaOH zusammen mit dem Pyridin zugegeben wurden, um einen vergleichbaren pH zu gewährleisten (blaue Kurven in Abb. 4.3.3, 4.3.4 und 4.3.5). Dieser Umstand hat weitere Konsequenzen, da Anioneneffekte sowohl ohne (siehe Abschnitt 4.2.3, 4.2.4) als auch mit adsorbiertem Pyridin eine zentrale Rolle bei der Ameisensäureoxidation auf Au(111) spielen, was weiter unten diskutiert wird. Für sehr niedrige als auch sehr hohe pH-Werte ist der aktivitätssteigernde Effekt weniger ausgeprägt als im mittleren pH-Bereich ($2 < \text{pH} < 10$). Zuerst sollen die zwei ersteren pH-Regionen besprochen werden, bevor auf die starke Aktivitätssteigerung eingegangen wird (siehe nächster Abschnitt).

pH 1: Der Zusatz von 0,1 M Pyridin zeigt nur einen kleinen Effekt auf die Ameisensäureoxidation (Abb. 4.3.3, blaue Kurve, rote Kurve zum Vergleich ohne Pyridin). Das Pyridiniumkation, welches in Lösung vorherrscht, scheint mit der Au(111)-Oberfläche nur schwach wechselzuwirken. Die schwarze Kurve in Abb. 4.3.3a gibt ein zyklisches Voltammogramm für Au(111) in 0,2 M $HClO_4$ + 0,1 M Pyridin wieder. Es sind keine typischen Pyridinpeaks wie bei höheren pH-Werten vorhanden. Die Oberflächenrekonstruktion wird bei etwa 0 V aufgehoben. Der Stoffmengenanteil von Pyridin ist relativ klein, weshalb unter diesen Bedingungen nur ein kleiner Effekt auftritt und keine charakteristischen Pyridinpeaks vorhanden sind. Es zeigt sich im Wesentlichen die wohlbekannte glockenförmige Kurve der Ameisensäureoxidation mit dem charakteristischen Sprung im Oxidationsstrom aufgrund des bereits besprochenen Phasenübergangs innerhalb der Lage des stark gebundenen Formiats bei etwa 0,52 V sowohl mit als auch ohne Pyridin in Lösung (rote und blaue Kurve in Abb. 4.3.3a) [KiA16]. Die leichte Hysterese der elektrokatalytischen Aktivität zwischen −0,2 V und −0,05 V ist durch Rekonstruktionsphänomene verursacht, da die rekonstruierte weniger aktiv ist als die unrekonstruierte Oberfläche [Kol96, KiA16].

pH 2: Nach der Zugabe von 0,1 M Pyridin ist der Beginn der Ameisensäureoxidation nur leicht zu negativeren Potentialen verschoben (rote und blaue Kurve in Abb. 4.3.3b). In diesem niedrigen Potentialbereich ist die elektrokatalytische Steigerung recht ausgeprägt, schwächt sich aber mit steigendem Potential ab bis die beiden Oxidationskurven über 0,5 V zusammenfallen, wo das Vorhandensein des charakteristischen Sprungs im Oxidationsstrom auf eine Dominanz des stark gebundenen Formiats in der Adschicht der Grenzfläche hinweist. Diese Beobachtung zeigt, dass das adsorbierte Pyridin bei ausreichend hohen Potentialen durch stark gebundenes Formiat ersetzt wird. Die Stromdichte

erreicht ein Maximum von über 400 µA cm^{-2} bei einem Potential, bei dem Pyridin die vertikale Orientierung annimmt. Das Basissystem Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,11 M $HClO_4$ zeigt einen Peak bei −0,05 V, der dem Aufrichten des Pyridins entspricht. In Anwesenheit von HCOOH gibt es jedoch keine klaren Hinweise auf diesen Phasenübergang in der Pyridinadschicht. Eine nähere Betrachtung der elektrokatalytischen Stromdichten mit und ohne Pyridin ergibt eine Steigerung der Aktivität um 50% im Potentialbereich zwischen −0,1 V und 0,2 V mit einer nachfolgenden graduellen Verringerung mit steigendem Elektrodenpotential (Abb. 4.3.3b). Es wird angenommen, dass eine gemischte Pyridin-Formiat-Adsorbatlage, mit steigender Anionenbedeckung für Potentiale größer 0,2 V, gebildet wird. Bei kleineren Potentialen, negativ von Peak P_{up}, ist die Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität deutlich größer als 50%, was zeigt, dass flach orientiertes Pyridin bei niedriger Bedeckung einen echten Verstärkungseffekt unter diesen experimentellen Bedingungen hat. Es kann zusammengefasst werden, dass (i) Pyridin in der flachen Konfiguration eine größere Steigerung zeigt als in der Aufrechten und (ii) dass die Co-Adsorption von Anionen den verstärkenden Effekt abschwächt (spezifische Adsorption von nicht-reaktiven Spezies (*spectator species*) führt zu einer Blockierung aktiver Zentren bereits in Abwesenheit von Pyridin, siehe Abschnitt 4.2 [KiA16]). Bei pH 2 ist der Stoffmengenanteil von unprotoniertem Pyridin etwa 10^{-3}, was eine effektive Konzentration von 0,1 mM ergibt, welche für eine Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität am Stromdichtemaximum um 50% groß genug ist.

pH 12: Die Oxidationsreaktion beginnt nach Zugabe von 0,1 M Pyridin im selben Potentialbereich (rote und blaue Kurve in Abb. 4.3.3c). In diesem Fall liegt Pyridin bereits in der vertikalen Orientierung vor und die elektrokatalytische Aktivität ist anfangs nur leicht erhöht. Scharfe Oxidationspeaks, mit deutlich erhöhter Stromdichte, treten in beiden Scanrichtungen bei etwa −0,2 V auf. Es wird angenommen, dass OH auf Au(111) oberhalb von −0,2 V adsorbiert (schwarze Kurve in Abb. 4.3.3c). Adsorbiertes Pyridin verschiebt die Oberflächenoxidation zu leicht positiveren Potentialen und führt so zu einer Erhöhung der Ameisensäureoxidation in einem schmalen Potentialbereich. Das bedeutet, dass Pyridin die intrinsische Aktivität von Au(111) durch eine kleine Verschiebung der OH-Adsorption zu positiveren Potentialen offenlegt.

4.3.3 Ameisensäureoxidation bei mittleren pH-Werten

Der mittlere pH-Bereich ($2 < \mathrm{pH} < 10$) zeigt nach Zugabe von 0,1 M Pyridin eine sehr starke Verstärkung der Ameisensäureoxidation (blaue Kurven in Abb. 4.3.4a+b und in 4.3.5a–c). In diesem Fall ist Pyridin bereits in der vertikalen Konfiguration, wenn die Oxidation der Ameisensäure einsetzt. Für pH-Werte kleiner als der pK_a des Pyridiniums (5,23), also für kleine Konzentrationen von unprotoniertem Pyridin, sind relativ scharfe Stromdichtemaxima bei etwa 0,05 V zu beobachten, bevor die Steigerung bei positiven Potentialen

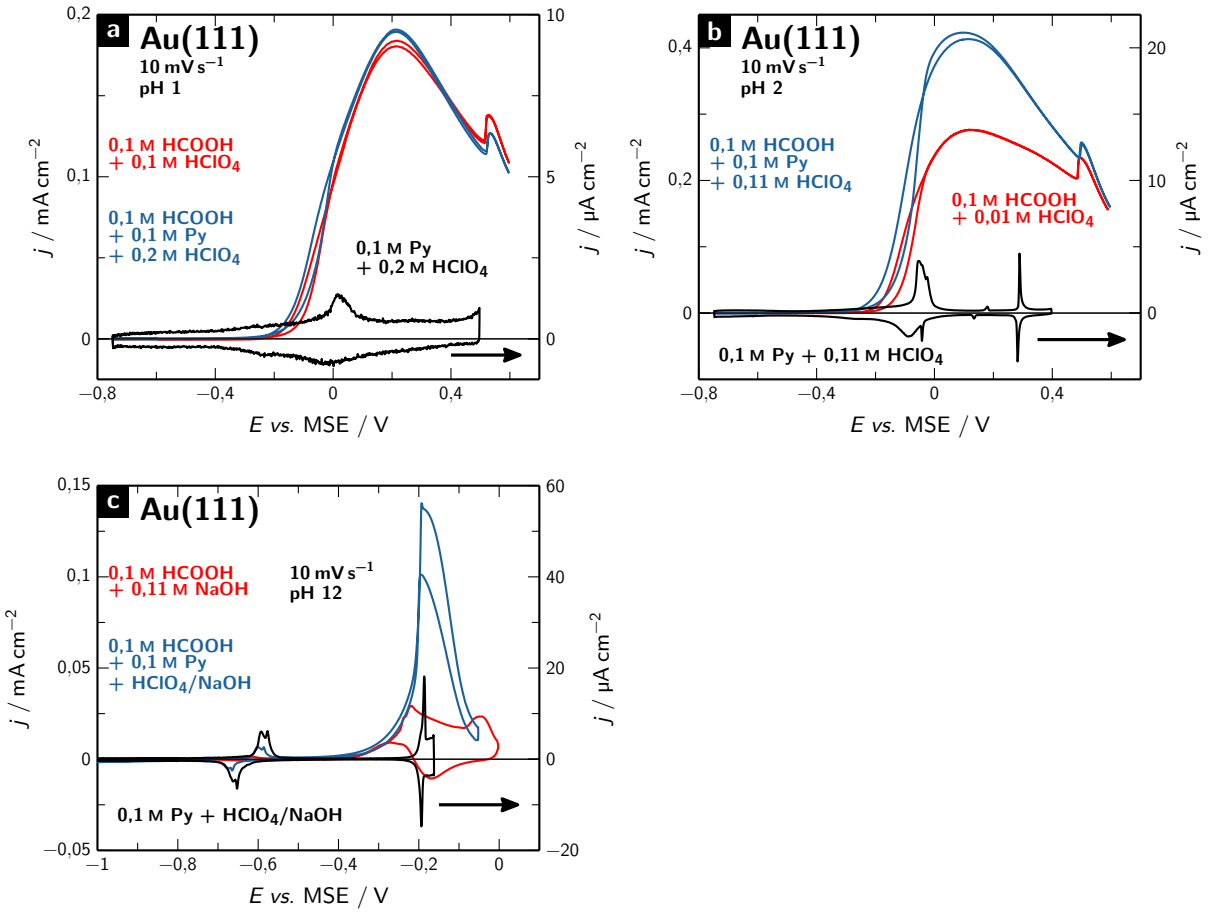


Abb. 4.3.3 Zyklische Voltammogramme, die den Effekt von Pyridin auf die Ameisensäureoxidation bei niedrigen und hohen pH-Werten zeigen. **(a)** Stromdichte-Spannungskurven der Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (rot) und mit Zugabe von Pyridin in 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin + 0,2 M $HClO_4$ (blau) bei pH 1 und einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Das zyklische Voltammogramm des Basissystems ohne HCOOH für Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,1 M $HClO_4$ ist in schwarz dargestellt. **(b)** Stromdichte-Spannungsprofile für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,01 M $HClO_4$ (rot) und mit Zusatz von Pyridin in 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin + 0,11 M $HClO_4$ (blau) bei pH 2 und einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Das zyklische Voltammogramm von Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,11 M $HClO_4$ (schwarz) zeigt Peaks des Pyridins. **(c)** Stromdichte-Spannungskurven für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,11 M NaOH (rot) und in 0,1 M HCOOH + 0,32 M $HClO_4$ + 0,52 M NaOH (blau) bei pH ∼12-13 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Das zyklische Voltammogramm des Basissystems ohne HCOOH ist für Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,3 M $HClO_4$ + 0,31 M NaOH (schwarz, pH 12,6) dargestellt. Nach [HMW18].

zusammenbricht, der verstärkende Effekt von Pyridin abnimmt und die Kurven mit und ohne Pyridin schließlich zusammenfallen (blaue und rote Kurven in Abb. 4.3.4a+b). Es ist auch anhand der sinkenden Stromdichte mit steigendem Potential in der Einfügung von Abb. 4.3.4a zu erkennen, dass die Phase, die positiv von P_s bei −0,25 V auftritt, weniger aktiv ist als die vertikale Pyridinphase, welche bei P_{up} gebildet wird. Daraus kann gefolgert werden, dass die elektrokatalytische Aktivität sowohl durch die Anwesenheit von Pyridin als auch von Perchlorat beeinflusst wird, welche beide am Prozess bei Peak P_s beteiligt

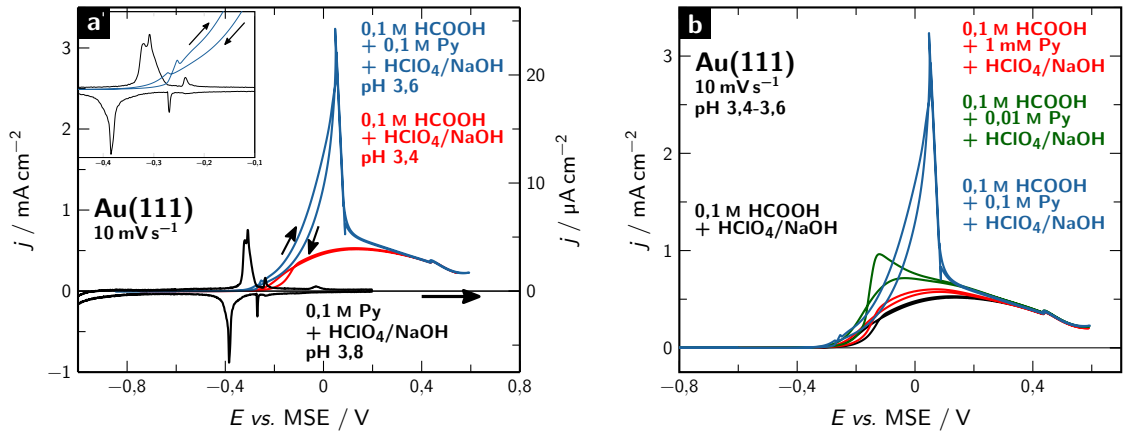


Abb. 4.3.4 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,125 M NaOH + 0,075 M $HClO_4$ (pH 3,4, rot) und gesteigerte Reaktion für Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,1 M HCOOH + 0,05 M $HClO_4$ + 0,1 M NaOH (pH 3,6, blau) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Die schwarze Kurve zeigt das Verhalten des Basissystems Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,3 M $HClO_4$ + 0,2 M NaOH. **(b)** Zyklische Voltammogramme für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,075 M $HClO_4$ + 0,125 M NaOH (schwarz, pH 3,4) und mit Zugabe von Pyridin in 0,1 M HCOOH + 1 mM Pyridin + 0,051 M $HClO_4$ + 0,1 M NaOH (rot, pH 3,4), in 0,1 M HCOOH + 0,01 M Pyridin + 0,06 M $HClO_4$ + 0,1 M NaOH (grün, pH 3,6) und in 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin + 0,1 M $HClO_4$ + 0,2 M NaOH (blau, pH 3,6) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Nach [HMW18].

sind. Da Perchlorat meist als schwach adsorbierendes Anion angesehen wird, ist es überraschend, dass es im Zusammenspiel mit adsorbiertem Pyridin zu einer Beeinflussung der elektrokatalytischen Aktivität führt.

Orientierung und Oberflächenbedeckung des adsorbierten Pyridins auf Au(111) sind zwar stark von pH und Elektrodenpotential abhängig (Abb. 4.3.2), jedoch kann der Stabilitätsbereich der individuellen Phasen durch eine Veränderung der eingesetzten Konzentration um etwa 0,15 V dec^{-1} verschoben werden [IWP15]. Da die flache Pyridinkonfiguration aktiver ist als die vertikale (siehe oben), wurde versucht durch eine Verringerung der Konzentration von Pyridin den Peak P_{up} zu positiveren Potentialen zu verschieben.

Die Abhängigkeit der Ameisensäureoxidation von der Pyridinkonzentration ist in Abb. 4.3.4b bei einer Scanrate von 10 mV s^{-1} und einem annähernd konstanten pH-Wert von 3,5 ± 0,1 gezeigt. Im Gegensatz zu 0,1 M Pyridin ist mit 10 mM Pyridin (Abb. 4.3.4b, grüne Kurve) kein scharfes Stromdichtemaximum der FAOR mehr vorhanden. Tatsächlich ist die Aktivität, wie für die flache Pyridinadschicht zu erwarten, in einem schmalen Potentialbereich zwischen −0,2 V und −0,1 V für 10 mM höher als für 0,1 M. Ist die Pyridinkonzentration zu klein, bsp. bei 1 mM, ist die Verstärkung vernachlässigbar klein (rote Kurve). In allen Fällen wird Pyridin bei Potentialen größer 0,2 V durch stark adsorbierendes Formiat verdrängt und die Stromdichte-Spannungskurven werden von der Pyridinkonzentration nicht beeinflusst.

Der katalytische Effekt von adsorbiertem Pyridin ist in diesem mittleren pH-Bereich vielfältig: (i) Pyridin ist in der Lage, die Adsorption von stark gebundenem Formiat zu positiveren Potentialen zu verschieben. Da stark gebundenes Formiat aktive Zentren blockiert, ist die Anwesenheit von Pyridin vorteilhaft. (ii) Pyridin repräsentiert einen starken molekularen Dipol, welcher möglicherweise dazu beitragen kann, Formiat in eine schwach gebundene, reaktive Konfiguration zu bringen und eine Adsorption in der stark gebundenen Konfiguration zu unterdrücken. (iii) Pyridin kann als starke Base fungieren und die bei der Ameisensäureoxidation gebildeten Protonen aufnehmen. (iv) Pyridin kann direkt mit reaktiven Zwischenstufen in einem katalytischen Schritt wechselwirken. Ein Beispiel für die Beteiligung eines Pyridinrings an einer elektrokatalytischen Reaktion ist die durch 4,4'-Bipyridin gesteigerte HER an Kupfer-, Silber- und Goldelektroden [USI17, IUO17].

Es ist offensichtlich, dass elektrochemische Messungen allein nicht ausreichen, um die katalytische Rolle von Pyridin aufzuklären. Während weitere spektroskopische und theoretische Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der FAOR auf pyridinmodifiziertem Au(111) notwendig sind, zeigt die vorliegende systematische Untersuchung den Effekt von pH und Elektrodenpotential auf. Die Unterdrückung spezifischer Adsorption von Anionen durch adsorbiertes Pyridin in einem bestimmten Potentialbereich erscheint momentan als der wichtigste Faktor.

Bei pH-Werten größer als der pK_a von Pyridinium ändert sich die Form der Stromdichte-Spannungskurven drastisch. Die Stromdichtemaxima in Abb. 4.3.5a+b für die Ameisensäureoxidation sind weniger scharf als bei kleineren pH-Werten, gleichzeitig sind die beobachteten Stromdichten wesentlich höher. Zusätzlich tauchen charakteristische Stromdichteoszillationen im Bereich des Maximums auf. Ähnliche Oszillationen sind bei der Ameisensäureoxidation für andere Edelmetalloberfläche bekannt, im Speziellen für Pt-Elektroden [SLR97, SaO05].

Die Ergebnisse für die Steigerung der Ameisensäureoxidation in einem breiten pH-Bereich weisen darauf hin, dass nicht nur die absolute Pyridinkonzentration sondern auch der Stoffmengenanteil von Formiat und Pyridin relevant ist. Dies wird durch die zyklischen Voltammogramme in Abb. 4.3.4b belegt, bei denen die Pyridinkonzentration bei konstantem pH und konstanter Ameisensäurekonzentration variiert wird. Für hohe Pyridinkonzentrationen ist der scharfe Peak (siehe oben) vorhanden, welcher für niedrigere Konzentrationen verschwindet.

$$r = \frac{[\mathrm{HCOO^-}]}{[\mathrm{Pyridin}]} \tag{4.3.3}$$

Dementsprechend ändert sich über den pH-Wert das Verhältnis r von freier Formiat- und Pyridinkonzentration (Gl. (4.3.3)). Es können drei Bereiche identifiziert werden: (i, $r >$ 25) Bei pH-Werten weit kleiner als der pK_a-Wert von HCOOH sind die Konzentrationen

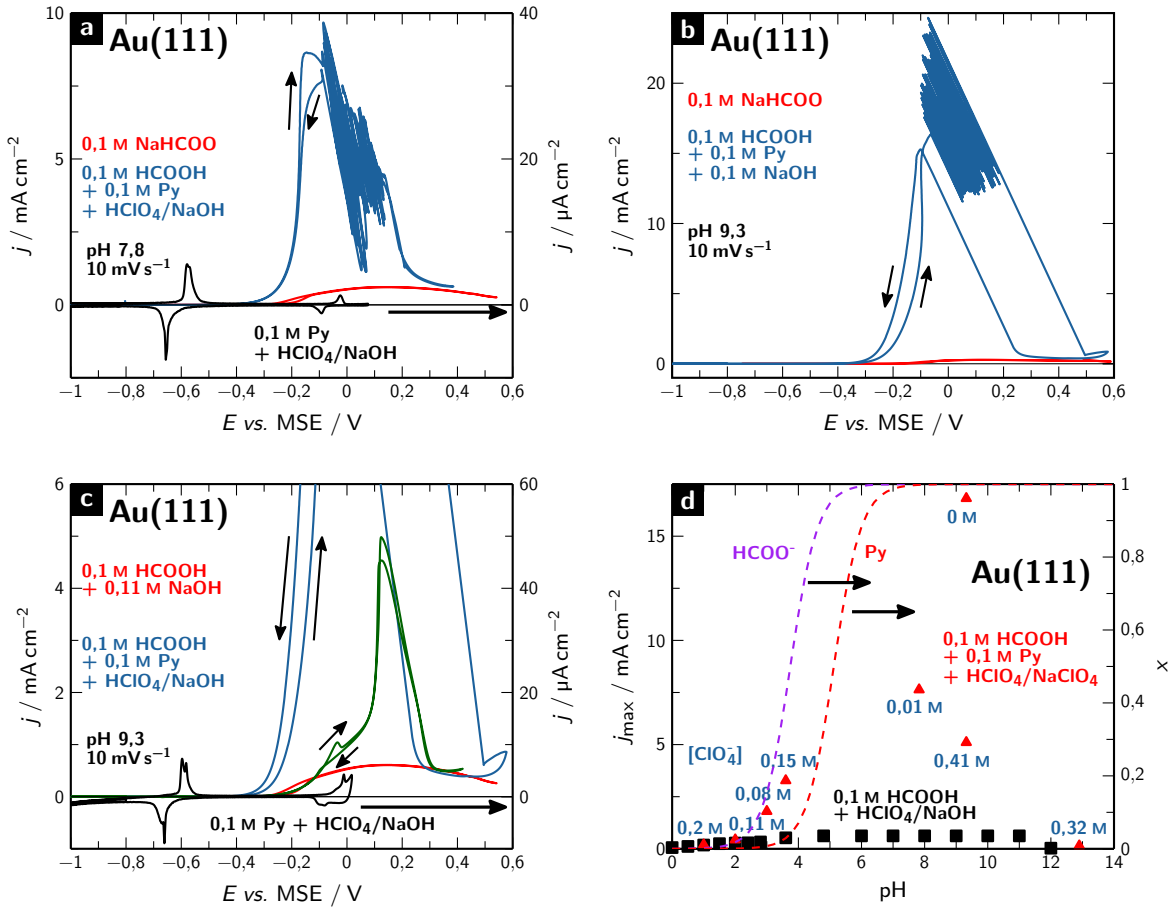


Abb. 4.3.5 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven für die Ameisensäureoxidation auf Au(111) in 0,1 M NaHCOO und in 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin + 0,013 M $HClO_4$ + 0,117 M NaOH (blau, pH 7.2) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(b)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M NaHCOO (rot) und in 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin + 0,1 M NaOH (blau) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(c)** Das Gleiche wie (b) mit Kurven für eine Lösung von 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin + 0,41 M $HClO_4$ + 0,51 M NaOH und den Basiselektrolyten 0,1 M Pyridin + 0,29 M $HClO_4$ + 0,29 M NaOH (schwarz, pH 9,3). **(d)** Maximale Stromdichten entnommen aus zyklischen Voltammogrammen für Au(111) in 0,1 M HCOOH/NaHCOO + $HClO_4$/NaOH (schwarze Quadrate) und mit Zusatz von 0,1 M Pyridin (rote Dreiecke) gegen den pH der Lösung. Blauer Text zu den roten Punkten gibt die Konzentration von Perchlorat an. Der Stoffmengenanteil x von unprotoniertem Pyridin (rot) und Formiat (violett) ist durch die gestrichelten Linien angegeben. Nach [HMW18].

sowohl von unprotoniertem Pyridin als auch Formiat in Lösung klein (bsp. bei pH 2), was in einer glatten Kurve und einer erhöhten Aktivität über einen weiten Potentialbereich resultiert. (ii, $5 < r < 25$) Bei pH-Werten nahe des pK_a-Werts von HCOOH ist die absolute Konzentration von Formiat bereits deutlich höher und die obere Grenze der Aktivitätssteigerung ist aufgrund von Formiatadsorption zu niedrigeren Potentialen hin verschoben. (iii, $1 < r < 5$) Bei pH-Werten nahe oder oberhalb des pK_a-Werts von Pyridinium sind die absoluten Konzentrationen der beiden Spezies hoch und das Verhältnis ist nahezu äquimolar. Der Potentialbereich, in dem die Reaktion gesteigert wird, ist positiv erweitert.

Ein Überblick über die durch Pyridin gesteigerte Reaktionskinetik ist in Abb. 4.3.5d dargestellt, in der die maximale Stromdichte für die Ameisensäureoxidation mit und ohne Pyridin als Funktion des pH-Werts wiedergegeben ist. Die Ameisensäureoxidation ohne Pyridin zeigt das bereits in Abschnitt 4.2.1 besprochene Verhalten. Es zeigt sich eine ansteigende Stromdichte mit steigendem pH-Wert für Werte kleiner als der pK_a-Wert von HCOOH, gefolgt von einem Plateau bis pH 11. Bei pH > 12 bricht die Aktivität aufgrund konkurrierender OH-Adsorption auf Au(111) ein (siehe auch Abb. 4.3.3c). In Anwesenheit von Pyridin ist die Aktivitätssteigerung zwischen pH 3 und pH 10 offensichtlich und verschwindet für sehr hohe pH-Werte nahezu (niedrige Aktivität bei pH 13). In Abb. 4.3.5d ist die jeweilige Perchloratkonzentration in blau bei den Messpunkten angegeben. Besonders bei pH 9 wird ein dramatischer unterdrückender Effekt des schwach adsorbierenden Perchlorat deutlich. Gleichzeitig führen Änderungen im Basiselektrolyt zum Verschwinden der Oszillationen, ein Effekt, der bereits bei anderen Systemen beobachtet wurde [SVM09].

4.3.4 Pyridin und Anionenadsorption

Zusätzlich zum außergewöhnlichen, steigernden Effekt von Pyridin für die Ameisensäureoxidation spielt die Co-Adsorption von Anionen eine zentrale Rolle in diesem elektrokatalytischen System. Nicht nur die Perchloratkonzentration beeinflusst die maximalen elektrokatalytischen Stromdichten (Abb. 4.3.5d) sondern auch die für positive Potentiale auftretende Adsorption von stark gebundenem Formiat, welche die Verstärkung außer Kraft setzt, sodass die Stromdichten mit und ohne Pyridin identisch sind (Abb. 4.3.3, 4.3.4 und 4.3.5). Leider ist die Untersuchung der Formiatadsorption durch die Oxidationsreaktion selbst erschwert. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf das Verhalten anderer Oxoanionen zusammen mit adsorbiertem Pyridin eingegangen.

Acetat als Carboxylat wird gewählt, da angenommen wird, dass sein Adsorptionsverhalten dem von Formiat (*spectator species* in der FAOR, siehe Abschnitt 4.2.4) sehr ähnlich ist. Abb. 4.3.6a zeigt ein zyklisches Voltammogramm von Au(111) in 0,1 M HAc + 0,1 M Pyridin (pH 4,4). Der Prozess der Orientierungsänderung in der Pyridinschicht bei −0,45 V wird durch die Anwesenheit von Acetat nicht beeinflusst (Abb. 4.3.6a). Bei einem Potential von −0,03 V tritt ein „Doppelspike“ auf (Abb. 4.3.6a, Einfügung), gefolgt von einem breiten Peak bei 0,11 V. Diese Prozesse weisen eine bemerkenswert niedrige Peak-zu-Peak-Verschiebung von weniger als 10 mV auf. Der „Doppelspike“ bei −0,03 V zeigt eine Aufspaltung von 5 mV. Diese Prozesse sind der Acetatadsorption an Au(111) zuzuordnen und entsprechen einer Gesamtladungsdichte von etwa 70 µC cm^{-2}. Der Beginn der Acetatadsorption wird durch die vertikale Pyridinstruktur leicht verzögert. Beim scharfen Spike (ca. 0 V) scheint das adsorbierende Acetat die Pyridinstruktur aufzubrechen. Bei positiveren Potentialen kommt es zu einer Co-Adsorption und/oder dem fortschreitenden

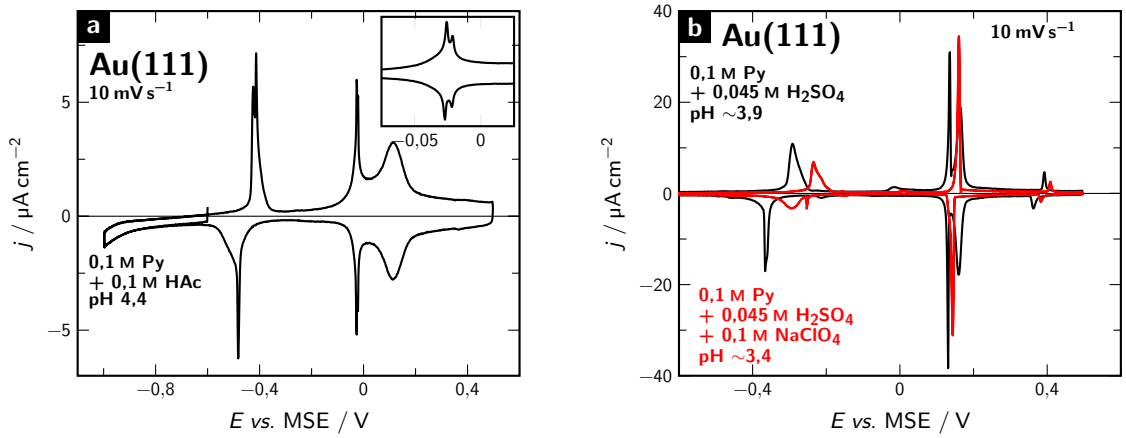


Abb. 4.3.6 Stromdichte-Spannungskurven für verschiedene Anionen in Gegenwart von Pyridin nach [HMW18]. **(a)** Zyklisches Voltammogramm von Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,1 M Essigsäure. **(b)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,1 M H_2SO_4 (pH ~3,9, schwarz) und mit zusätzlich ~0,1 M $NaClO_4$ (pH ~3,4, rot).

Austausch von adsorbiertem Pyridin. Ein Vergleich des Adsorptionsverhaltens von Acetat mit den Ergebnissen der Formiatadsorption bei der Ameisensäureoxidation bei pH 3,6 (siehe oben und Abb. 4.3.4a) liefert Hinweise darauf, dass die in Richtung leicht positiverer Potentiale verlagerte Anionenadsorption durch adsorbiertes Pyridin, einen wesentlichen Teil der Verstärkungswirkung darstellt. Sobald die Pyridinstruktur durch (Co-)Adsorption von Anionen bei positiven Potentialen zerfällt, verschwindet die Aktivitätssteigerung.

Ein weiteres, stark adsorbierendes Oxoanion ist Sulfat. Im Vergleich zu Acetat zeigt es einen sehr ähnlichen Effekt auf die Stromdichte-Spannungskurve von Au(111) in 0,1 M Pyridin (Abb. 4.3.6b, schwarze Kurve). Die Zugabe von Perchlorat zum Elektrolyten (rote Kurve) wird im Folgenden erläutert. Sulfat weist eine Kombination aus einem scharfen Spike bei 0,13 V und einem breiteren Adsorptionspeak bei 0,16 V auf. Der Peak P_{up} für die Bildung der vertikalen Pyridinstruktur bei −0,29 V zeigt eine deutlich andere Form als acetat- und perchlorathaltige Elektrolyte. Zusätzlich erscheint ein zweiter Spike bei 0,39 V. Dieser ist leicht mit der Bildung der bekannten $(\sqrt{7} \times \sqrt{3})$R19,1°-Struktur von Sulfat auf Au(111) in Verbindung zu bringen [MHH92]. Auch in diesem Fall wird das adsorbierte Pyridin durch spezifische Anionenadsorption verdrängt.

Hydroxid ist ein weiteres Beispiel für ein stark adsorbierendes Anion, das besonders wichtig für die Oberflächenoxidation von Metallen bei positiven Potentialen in wässrigen Elektrolyten ist. Für pH 12 ($[OH^-] \approx 0{,}01$ M) wird bei der beginnenden OH-Adsorption bei einem Potential von −0,195 V ein Spike beobachtet mit nachfolgend weiterer Adsorption von OH, die in Anwesenheit von Pyridin reversiblen Charakter hat (Abb. 4.3.3c, schwarze Kurve).

Überraschenderweise sind Voltammogramme für die Pyridinadsorption mit stark adsorbierenden Anionen unter bestimmten Bedingungen denen der Pyridinadsorption in Gegenwart von Perchlorat sehr ähnlich. Im Gegensatz zu den oben genannten Anionen gilt Perchlorat als schwach adsorbierend und wird daher in den meisten Studien zur Pyridinadsorption eingesetzt [SML91, IWP15, LZR15, WLM98]. Abb. 4.3.3b zeigt die Stromdichte-Spannungskurve für Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,11 M $HClO_4$ (schwarze Kurve). Die Pyridinadsorption erfolgt bei −0,65 V und die Orientierungsänderung findet bei −0,05 V am Peak P_{up} statt. Die beiden anderen Prozesse bei 0,15 V und 0,28 V wurden lediglich im pH-Bereich um 2 beobachtet. Bemerkenswert ist, dass der scharfe Spike bei 0,28 V eine sehr kleine Peak-zu-Peak-Verschiebung aufweist, was auch für die spezifisch adsorbierenden Anionen gilt (siehe oben). Der enge pH-Bereich für das Auftreten dieser beiden voltammetrischen Merkmale ist wahrscheinlich mit dem extremen Verhältnis von freiem Pyridin und Perchlorat verbunden. Unter diesen Bedingungen scheint Perchlorat mit der pyridinbedeckten Au(111)-Oberfläche in einer Weise ähnlich derjenigen stark adsorbierender Anionen wechselzuwirken.

Das einzigartige Adsorptionsverhalten von Perchlorat zeigt sich auch bei Mischelektrolyten. Die rote Kurve in Abb. 4.3.6b wird für Au(111) in 0,1 M Pyridin + 0,1 M $NaClO_4$ + 0,045 M H_2SO_4 erhalten. Ein deutlich verändertes Verhalten bei der Adsorption von Sulfat im Vergleich zur Messung ohne Perchlorat wird beobachtet (vgl. schwarze Kurve in Abb. 4.3.6b). Der scharfe Spike und die anschließende weitere Adsorption verschmelzen zu einem einzigen scharfen Peak bei einem Potential von 0,15 V mit deutlicher Peak-zu-Peak-Verschiebung. Diese signifikante Änderung des Adsorptionsverhaltens durch Perchlorat deutet auf eine überraschend starke Wechselwirkung von Perchlorat mit der Pyridinadschicht hin. Darüber hinaus steht es im Einklang mit dem beobachteten stark verringerten Strom für die Ameisensäureoxidation in Gegenwart von Perchlorat (Abb. 4.3.5c). Obwohl Perchlorate anfällig für Chloridverunreinigungen sind, kann davon ausgegangen werden, dass dies eine intrinsische Eigenschaft von Perchlorat ist, da keine Akkumulationseffekte aufgrund von Chloridadsorption beobachtet wurden.

4.4 Modifizierte FAOR auf Au(111): Pyrazin

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die Frage aufgeworfen, in wie weit das Dipolmoment von senkrecht adsorbiertem Pyridin günstig für die FAOR sein könnte. Dies kann prinzipiell durch die Adsorption eines vergleichbaren Moleküls ohne permanentes Dipolmoment beantwortet werden. Zu diesem Zweck wird die Ameisensäureoxidation in Gegenwart von Pyrazin (Pyr, 1,4-Diazabenzol, Abb. 2.2.4b), das aufgrund seiner D_{2h} Symmetrie kein Dipolmoment aufweist, untersucht. Gleichzeitig kann die Rolle des in Richtung Lösung zeigenden Stickstoffs untersucht werden. Es wird zuerst die Adsorption von Pyrazin auf Au(111) in Abhängigkeit vom pH-Wert besprochen, um im Anschluss auf die FAOR in Anwesenheit von Pyrazin einzugehen. Zuletzt wird der Aspekt der Co-Adsorption von Anionen ausführlicher besprochen. Es wird jeweils der Vergleich zum Verhalten von Pyridin gezogen.

4.4.1 Adsorptionsverhalten von Pyrazin

Die Kenntnis des Adsorptionsverhaltens von Pyrazin ist entscheidend für das Verständnis seines Einflusses auf die FAOR. Aus diesem Grund wird zunächst die Adsorption von Pyrazin in einem breiten pH-Bereich betrachtet. Die Adsorption von Pyrazin auf Au(111) bei pH 9 wurde bereits in Abschnitt 2.2.2 angesprochen. Kurz zusammengefasst hat das Molekül die Möglichkeit entweder flach über das π-System oder aufrecht über das freie Elektronenpaar eines der Ringstickstoffe auf der Elektrode zu adsorbieren [IKS00, IML94, Laz95, LGT00, HLK96]. Das Adsorptionsverhalten ist mit dem von Pyridin vergleichbar. Abb. 4.4.1 zeigt ein Diagramm der Adsorptionsphasen von Pyrazin (0,1 M) mit unterschiedlicher Elektrolytzusammensetzung (mit Perchlorat, Carboxylaten oder Methylsulfonat) auf Au(111) in Abhängigkeit vom pH-Wert. Der Stabilitätsbereich ist bei negativen Potentialen durch die Pyrazinreduktion (hellblaue Punkte) bzw. -desorption (schwarze Quadrate) und bei positiven Potentialen durch Pyrazinoxidation bzw. OH-Adsorption (rote Punkte) beschränkt. Die Reduktion kann sowohl chemisch, durch Abfangen von Wasserstoff, als auch elektrochemisch (von adsorbiertem Pyrazin) ablaufen [LGT00]. Der Bereich der Wasserstoffentwicklung und Sauerstoffentwicklung ist violett bzw. rötlich hinterlegt.

Die Punkte im Diagramm entsprechen dem Mittelwert der Peakpotentiale von anodischem und kathodischem Prozess aus zyklischen Voltammogrammen, während die Fehlerbalken die Potentialverschiebung (*peak to peak*) der Peaks anzeigen. Die Phasengrenzen sind durch graue Striche angedeutet. Für hohe pH-Werte kommt es bei $-1{,}13\,\mathrm{V}$ (P_{ad}) zur Adsorption von Pyrazin in der flachen Konfiguration (Phase I) mit einer Bedeckung von 0,14 ML (Abb. 4.4.2) [IML94, IKS00]. Die Ladung des Adsorptionsprozesses ist mit $2\,\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$ klein, typisch für die Adsorption von neutralen Molekülen. Beim Überschreiten von $-0{,}58\,\mathrm{V}$ (P_{up}, nur schwach angedeutet in Abb. 4.4.2a) steigt die Bedeckung auf

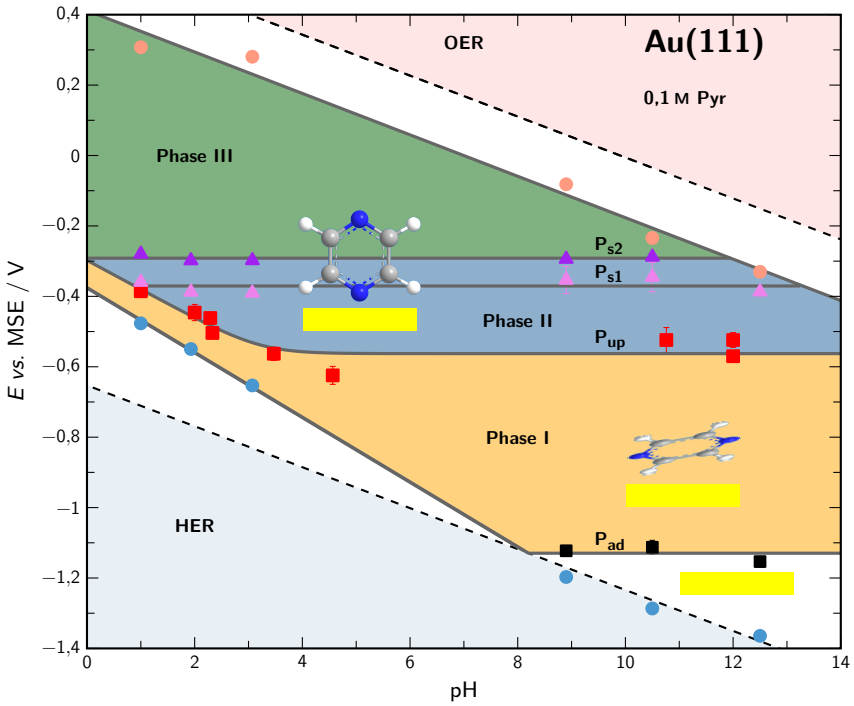


Abb. 4.4.1 Potential-pH-Diagramm der voltammetrischen Merkmale von Au(111) in 0,1 M Pyrazin. Potentiale sind aus zyklischen Voltammogrammen mit einer Scanrate von $1\,\mathrm{V\,s^{-1}}$ entnommen. Die Fehlerbalken geben den gesamten Potentialbereich zwischen anodischem und kathodischem Peak für den jeweiligen elektrochemischen Prozess an. Die gestrichelten Linien folgen den Gleichgewichtspotentialen der Wasserelektrolyse, Sauerstoffentwicklung und Wasserstoffentwicklung, OER bzw. HER. Pyrazin liegt in Phase I flach und in den Phase II + III aufrecht adsorbiert vor.

0,29 ML an, während sich die Moleküle aufrichten (Phase II) [IML94, HLK96, IKS00]. Die Ladungsdichte scheint von der Natur des Anions beeinflusst zu sein und bewegt sich im Bereich von 2-8 $\mu\mathrm{C\,cm^{-2}}$. Der Prozess des Aufrichtens wurde zu Beginn mit einer wesentlich größeren Ladung assoziiert, was einer Ungleichheit der beiden Stickstoffatome zugeschrieben wurde [IML94]. Später wurde durch elektrochemische Messungen in 0,1 M NaF offensichtlich, dass der Prozess von den in Lösung vorliegenden Anionen abhängig ist [IKS00]. Die große Ladungsdichte kam durch die Zurechnung der Prozesse P_{s1} und P_{s2} zu P_{up} zustande, welche in Zusammenhang mit der Co-Adsorption von Perchlorat stehen und den Übergang in Phase III anzeigen. Der Einfluss von Anionen, im Speziellen von Perchlorat, wird in einem späteren Abschnitt genauer behandelt. Für pH-Werte kleiner 4 zeigt der Prozess P_{up} eine ausgeprägte pH-Abhängigkeit (Abb. 4.4.2b), der Phasenübergang verschiebt sich mit abnehmendem pH-Wert zu positiveren Potentialen ($0{,}22\,\mathrm{V\,dec^{-1}}$). Es erscheint unwahrscheinlich, dass die Konzentration von unprotoniertem Pyrazin in Lösung ($\mathrm{p}K_\mathrm{a} = 0{,}6$; also oberhalb von etwa pH 1,6 annähernd konstante Konzentration), wie im Fall von Pyridin, für diese Potentialverschiebung verantwortlich ist. Für die Adsorption auf Hg-Elektroden wird angenommen, dass die flach adsorbierten Pyrazinmoleküle über Wassermoleküle verbrückt sind [CMD74], was bei Au(111) als Erklärung für den im Vergleich zu

Pyridin höheren Bedeckungsgrad der flach adsorbierten Phase dient [IML94]. Eine Beeinflussung dieser über Wasserstoffbrücken vermittelten Verbrückungen oder der Protonierung des nichtbindenden Stickstoffs in der vertikalen Phase durch die Aktivität von Protonen in Lösung erscheint möglich und würde eine pH-Abhängigkeit erklären.

Der Vergleich der Adsorption von Pyrazin und Pyridin auf Au(111) zeigt, dass die flache Adsorptionskonfiguration zwar von der Ladung her ähnlich ist (etwa $2\,\mu C\,cm^{-2}$), die entsprechende Bedeckung jedoch um einen Faktor von zwei abweicht [IML94, SML91]. Dieser Unterschied kann durch die unterschiedlich ausgeprägte Wechselwirkung mit dem Elektrolyten bzw. die Verdrängung unterschiedlich vieler Wassermoleküle zustanden kommen [IML94]. Es kann erwartet werden, dass Pyridin mit seinem hydrophoberen Charakter mehr Wassermoleküle verdrängt als Pyrazin, was bei kleinerer Bedeckung zu einer ähnlichen Ladung führen kann. Gleichzeitig wird angenommen, dass die Pyrazinmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen mit Wassermolekülen verbrückt sind [CMD74, IML94], was repulsiven Wechselwirkungen der Adsorbate entgegenwirkt [IML94]. Die bei Pyridin ausgeprägte Peak-zu-Peak-Verschiebung des Peaks P_{up} der vertikalen Adsorption ist für Pyrazin nur wenig vorhanden, was auf die Abwesenheit einer Mischungslücke durch die stärkere Wasser-Pyrazin-Wechselwirkung aufgrund des zweiten Stickstoffatoms zurückgeführt werden kann [IML94]. Der große Unterschied in den Adsorptionsladungen von P_{up} (Pyridin $20\,\mu C\,cm^{-2}$, Pyrazin 2-8 $\mu C\,cm^{-2}$) hat verschiedene Gründe: (i) Pyridin hat im Gegensatz zu Pyrazin ein permanentes Dipolmoment, was zu einer größeren Ladung beiträgt [SML91]. (ii) Aufgrund der unterschiedlichen Hydrophobizität der beiden Moleküle unterscheidet sich deren Verdrängungsverhalten gegenüber dem Elektrolyten. (iii) Die Änderung im Bedeckungsgrad ist für Pyridin deutlich größer. Entgegen aller Unterschiede zwischen Pyridin und Pyrazin sind die Potentiale für die flache Adsorption (Pyridin: −1,13 V *vs.* Pyrazin: −1,12 V) sowie für den Übergang zur vertikalen Phase (Pyridin: −0,6 V *vs.* Pyrazin: −0,58 V) bemerkenswert ähnlich. Offensichtlich ist sowohl die Bindung über das π-System als auch über den Stickstoff bei beiden Molekülen vergleichbar.

4.4.2 FAOR auf Au(111) in Anwesenheit von Pyrazin

Die FAOR auf Au(111) zeigte in Anwesenheit von Pyridin (Abschnitt 4.3) eine teils enorme Aktivitätssteigerung. Die Steigerung ist nicht nur durch den Stoffmengenanteil von Formiat sondern auch durch den Stoffmengenanteil von unprotoniertem Pyridin beeinflusst. Abb. 4.4.3 zeigt die maximalen Stromdichten aus zyklischen Voltammogrammen in Abb. 4.4.4b für die FAOR auf Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + 0,1 M Pyrazin (rote Symbole) in einem breiten pH-Bereich. Die schwarzen Punkte geben als Referenz die Stromdichten ohne den Zusatz von Pyrazin an (aus Abb. 4.2.3a). Die unterschiedlichen roten Symbole (Kreise, Dreiecke) kennzeichnen Messungen mit verschiedenen Au(111)-Kristallen, die geringfügige Unterschiede in ihrer Aktivität zeigen und die Strukturensitivität der Faraday-Reaktion

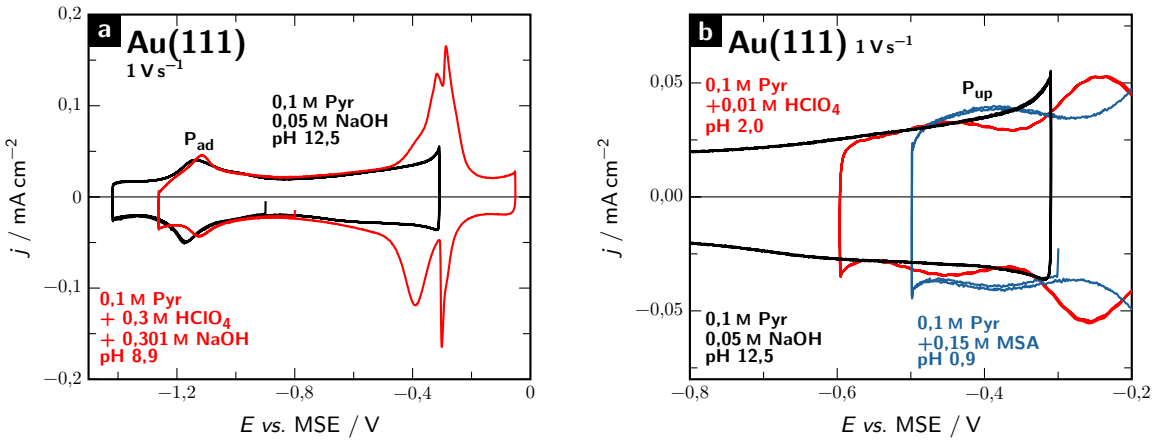


Abb. 4.4.2 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M Pyrazin + $HClO_4$/NaOH bei pH 8,9 und 12,5 mit einer Scanrate von $1\,V\,s^{-1}$ zeigen den Peak für die flache Adsorption von Pyrazin P_{ad} bei −1,15 V. **(b)** Ausschnitt von zyklischen Voltammogrammen, die den pH-abhängigen Peak der vertikalen Adsorption P_{up} bei pH 0,9; 2,0 und 12,5 zeigen.

unter Beweis stellen. Bei den Messungen in Anwesenheit von Perchlorat ist dessen jeweilige Konzentration in hellblau mit angegeben. Die Aktivitätssteigerung ist mit Perchlorat deutlich abgeschwächt. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 4.4.3 gesondert besprochen. Der Steigerungsfaktor der maximalen Stromdichte von Pyrazin bewegt sich im betrachteten pH-Bereich zwischen 9 und 17. Eine Ausnahme stellt ein Wert von 100 bei pH 12 dar, was mit der Unterdrückung der OH-Adsorption durch adsorbiertes Pyrazin zusammenhängt. Die Plateauregion der Aktivität für pH-Werte größer 4 ohne Pyrazin scheint mit Pyrazin weniger deutlich ausgeprägt, allerdings sind hier weitere Messungen notwendig, um das Ausmaß der Streuung der Messpunkte besser einschätzen zu können. Für den Datenpunkt bei pH 1 ohne Perchlorat wurde 0,1 M Methylsulfonsäure eingesetzt, die schwächer als Schwefelsäure adsorbiert und keine starke Wechselwirkung mit Pyrazin zeigt (siehe Abschnitt 4.4.3). Dennoch könnte die FAOR-Aktivität verringert sein. Im Gegensatz zu Pyridin liegt durch den niedrigen pK_a von Pyrazin (0,65, [HLB17]) selbst bei pH 1 über die Hälfte des Pyrazins unprotoniert vor. Weiterhin kann grundsätzlich auch protoniertes Pyrazin über das zweite Stickstoffatom auf die Oberfläche binden und eine Aktivitätssteigerung bewirken. Es ist noch offen, ob auch protoniertes Pyrazin über das zweite Stickstoffatom auf die Goldoberfläche bindet.

Wie bereits bei Pyridin beobachtet, ist auch für Pyrazin das Zusammenspiel der Adsorption des neutralen Moleküls und der konkurrierenden Anionenadsorption von großer Bedeutung. Um den Einfluss der Adsorption auf die FAOR zu untersuchen, wurden Vergleichsmessungen mit Glycolsäure durchgeführt. Abb. 4.4.4a zeigt zyklische Voltammogramme der FAOR auf Au(111) in 0,1 M HCOOH (schwarze Kurve) und mit Zusatz von 0,1 M Pyrazin (rote Kurve) mit einer Scanrate von $10\,mV\,s^{-1}$. Die Stromdichte in Anwesenheit von Pyrazin ist im Potentialbereich bis 0,25 V deutlich erhöht. Bei positiveren Potentialen

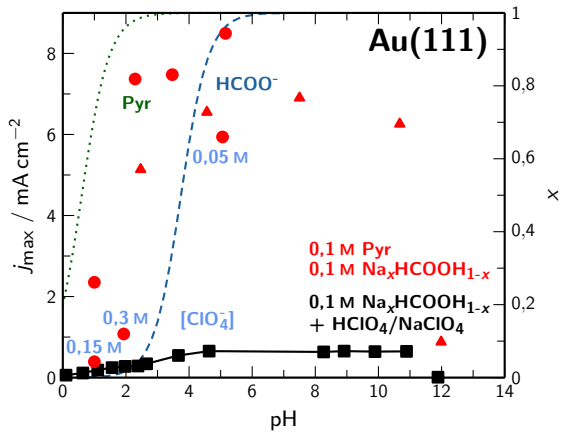


Abb. 4.4.3 pH-abhängige maximale Stromdichten aus zyklischen Voltammogrammen von Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} (schwarze Quadrate) und mit Zusatz von 0,1 M Pyrazin (rote Punkte). Dreiecke und Kreise geben die Werte verschiedener Einkristalle an. Die grüne und blaue Linien geben den Stoffmengenanteil x von unprotoniertem Pyrazin bzw. Formiat an. Bei Messungen mit Perchlorat ist dessen Konzentration in hellblau mit angegeben.

stellt sich eine ähnliche Aktivität wie ohne Pyrazin ein (vgl. rote und schwarze Kurve). Überlagert sind vergleichbare Stromdichte-Spannungskurven in 0,1 M Glycolsäure (grüne Kurve) und in 0,1 M Glycolsäure + 0,1 M Pyrazin (blaue Kurve) mit einer Scanrate von $1\,\mathrm{V\,s^{-1}}$. Die Adsorption von Glycolat wird durch Pyrazin im niedrigen Potentialbereich ($< 0\,\mathrm{V}$) teilweise unterdrückt. Sie lässt sich in zwei Bereiche unterteilen, eine Schulter bei $-0{,}1\,\mathrm{V}$ und einen Peak bei 0,1 V. Das Maximum der FAOR liegt etwa beim Potential des Übergangs von der Schulter zum Peak bei Glycolsäure ($-0{,}02\,\mathrm{V}$). Der Peak des Phasenübergangs im negativen Scan bei 0,48 V ist sowohl ohne als auch mit Pyrazin vorhanden [HAJ21, AHJ19]. Es kommt also für positive Potentiale ab 0,25 V zu einer vollständigen Verdrängung von Pyrazin durch Glycolat bzw. Formiat.

Die vorliegende Übereinstimmung von Stromdichtemaximum der FAOR und dem Übergang zwischen den beiden Adsorptionsprozessen bei der Messung mit Glycolsäure wird folgendermaßen interpretiert: Von negativen Potentialen her betrachtet findet die FAOR auf der Elektrode mit vertikal adsorbierter Pyrazinstruktur statt. Zusätzlich zum Pyrazin lässt sich eine gewisse Menge an Formiat adsorbieren, ohne dass die Pyrazinlage gravierend gestört wird (im Potentialbereich bis $-0{,}05\,\mathrm{V}$). Die Stromdichte der FAOR steigt steil an. Ab einer bestimmten Bedeckung an adsorbiertem Formiat muss für die weitere Adsorption Pyrazin desorbieren und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab. Ist nur noch wenig adsorbiertes Pyrazin vorhanden verschwindet der aktivitätssteigernde Effekt. Zur Untersuchung der potentialabhängigen Zusammensetzung der Adschicht würden sich spektroskopische Methoden an Einkristalloberflächen mit oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (EC-SERS) eignen [EHJ21, LDY11]. Außerdem wäre es interessant mittels *in situ* STM zu untersuchen, ob und wie die Bedeckung sowie die Ordnung der Pyrazinadschicht durch die Adsorption von Anionen beeinflusst wird.

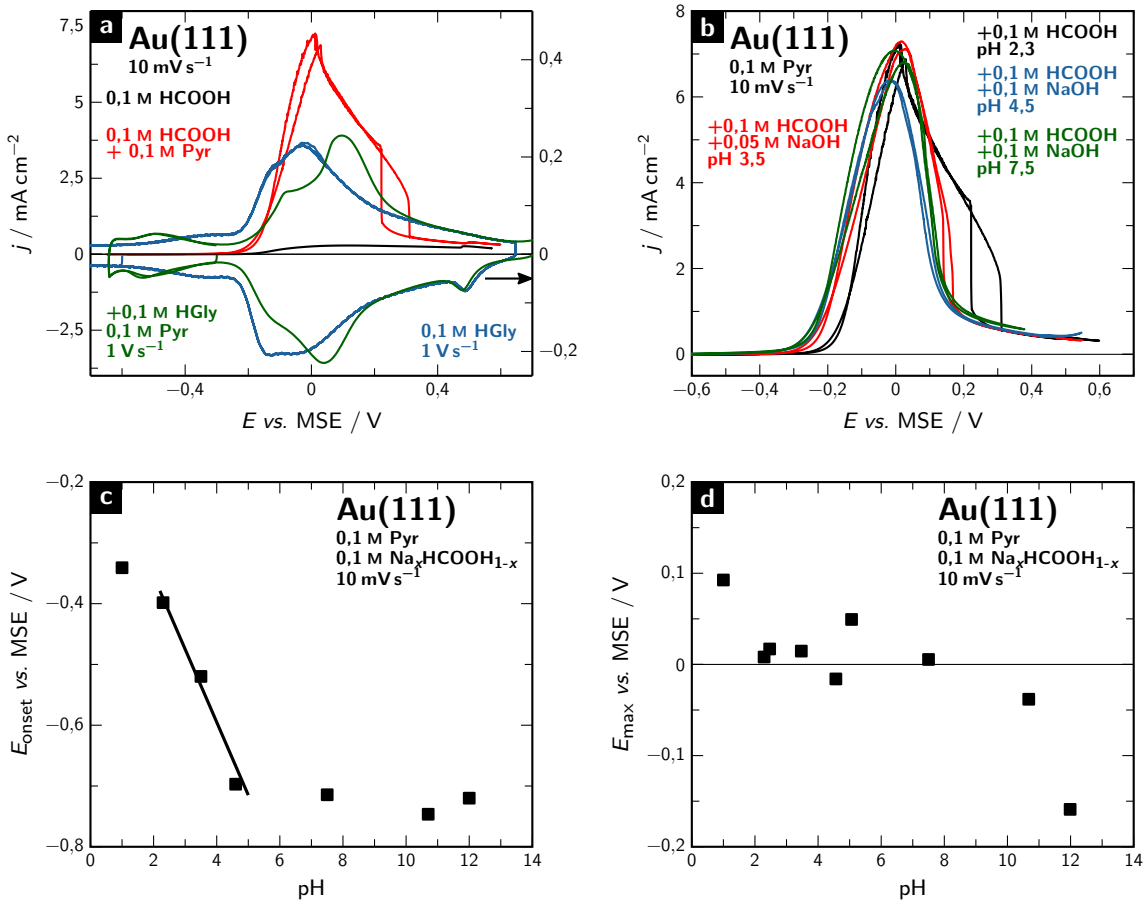


Abb. 4.4.4 **(a)** Stromdichte-Spannungskurve von Au(111) in 0,1 M HCOOH (schwarz) und mit Zusatz von 0,1 M Pyrazin (rot) zusammen mit zyklischen Voltammogrammen der Elektrode in 0,1 M Glycolsäure ohne (blau) und mit (grün) 0,1 M Pyrazin. **(b)** Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyrazin + x M NaOH bei pH 2,3 (schwarz), 3,5 (rot), 4,5 (blau) und 7,5 (grün). **(c)** Onset-Potential E_{onset} und **(d)** Potential des Stromdichtemaximums E_{max} der FAOR in Abhängigkeit vom pH-Wert der Reaktionslösung.

Abb. 4.4.4b zeigt ausgewählte zyklische Voltammogramme für die FAOR an Au(111) in 0,1 M $\text{Na}_x\text{HCOOH}_{1\text{-}x}$ + 0,1 M Pyrazin bei verschiedenen pH-Werten. Das Potential des Beginns der Reaktion E_{onset} zeigt einen klaren Zusammenhang mit der Formiatkonzentration in Lösung, welche pH-abhängig ist (siehe Abschnitt 4.2.1). Zwischen pH 2 und 5 fällt E_{onset} mit $-0{,}12\,\text{V}\,\text{pH}^{-1}$ bis auf ein Plateau bei $-0{,}72$ V ab (Abb. 4.4.4c). Da die Stromdichte-Spannungskurven auch im Doppelschichtbereich nicht parallel zur x-Achse verlaufen, wurden Geraden im linearen Bereich angelegt, um zu bestimmen, bei welchem Potential die Faraday-Reaktion einsetzt. Der Wert bei pH 1 wurde in Anwesenheit von MSA gemessen, was zu einer minimalen Veränderung des Potentials führt. Das besonders negative Potential für den Beginn der Faraday-Reaktion liegt etwa 0,1 V negativer als das Peakmaximum des Prozesses für das Aufrichten des Pyrazins. Eine Oxidation von HCOOH ist ausgehend vom Gleichgewichtspotential für die FAOR (vgl. Abb. 4.2.2 bzw. Gl. (4.2.1)) auch bei solch negativen Potentialen thermodynamisch möglich. Es deutet

darauf hin, dass nicht nur vertikal adsorbiertes Pyrazin die FAOR verstärkt, sondern auch das flach adsorbierte Molekül. Evtl. ist die Eigenschaft von Pyrazin die Adsorption von Anionen zu beeinflussen entscheidend, wie später am Beispiel Perchlorat besprochen wird.

Das Potential des Stromdichtemaximums E_{max} zeigt u. U. einen Abwärtstrend für steigende pH-Werte allerdings lassen die relativ starken Schwankungen zwischen −0,05 und 0,05 V keine definitive Aussage zu (Abb. 4.4.4d). Lediglich in Anwesenheit von MSA (pH 1) sowie bei konkurrierender OH-Adsorption weicht es mit 0,1 V bzw. −0,15 V davon ab. Überraschenderweise hat die Formiatkonzentration keinen wesentlichen Einfluss auf das Potential der Stromdichtemaximums. Einerseits kommt es mit steigender Formiatkonzentration zum Einsetzen der Reaktion bei negativeren Potentialen sowie zu höheren Stromdichten, andererseits beginnt die Verdrängung des Pyrazins bereits bei negativeren Potentialen. Die Hysterese zwischen positivem und negativem Scan für pH 2,3 (schwarze Kurve) und 3,5 (rote Kurve) sind der geringen Leitfähigkeit ohne Zusatz eines Leitsalzes zuzurechnen. Das Potential, bei welchem die ausgeprägte Aktivitätssteigerung aufhört, ist ebenfalls von der Formiatkonzentration abhängig und verschiebt sich mit steigender Konzentration zu niedrigeren Potentialen. Dies ist im Bereich zwischen pH 2,3 und 4,5 offensichtlich und lässt sich auf die kompetitive Adsorption von Formiat und Pyrazin zurückführen. Mit steigender Formiatkonzentration wird die überwiegende Verdrängung des Pyrazins zu kleineren Potentialen hin verschoben.

Pyrazin und Pyridin unterscheiden sich deutlich in ihrem Einfluss auf die Adsorption von Carboxylaten (vgl. Abb. 4.4.4a, Abb. 4.3.6). Einerseits scheint bei Pyridin die Adsorption von Acetat im Potentialbereich bis 0 V vollständig unterdrückt zu sein und andererseits erlaubt Pyrazin die gleichzeitige Adsorption von Glycolat in begrenztem Umfang. Außerdem könnte adsorbiertes Pyrazin die Adsorption von Formiat bereits bei Potentialen von −0,72 V erlauben, was durch das außergewöhnlich negative Onset-Potential angedeutet wird. Ein Grund für diese Unterschiede kann in der unterschiedlichen Hydrophobizität der aromatischen Moleküle liegen, die auch eine Rolle bei der Bildung der vertikalen Phase spielt und bei Pyridin im Gegensatz zu Pyrazin zu einer Mischungslücke führt [IML94]. Die Stromdichte am Maximum in Anwesenheit von Pyridin (bei etwa 0 V) mit 17 mA cm^{-2} (Abb. 4.3.5b) entspricht etwa dem 2,5-fachen des Wertes für Pyrazin mit 7 mA cm^{-2} (Abb. 4.4.4b). Dieser Unterschied der Aktivität hat mehrere Ursachen: (i) Pyridin verhindert die Adsorption nicht reaktiver Anionen und es stehen somit mehr freie Goldplätze für die Reaktion zur Verfügung. (ii) Das permanente Dipolmoment von Pyridin und (iii) dessen Hydrophobizität verändern, im Vergleich zu Pyrazin, die Wasserstruktur in der elektrischen Doppelschicht. Es bleibt zu klären, welche Beiträge die unterschiedlichen Effekte haben.

4.4.3 Zusammenspiel von adsorbiertem Pyrazin und Anionen

Das Zusammenspiel von auf Au(111) adsorbiertem Pyrazin mit Anionen wurde bisher noch nicht systematisch untersucht. Es wurde allerdings bereits früher gefunden, dass Unterschiede zwischen den Kapazität-Spannungskurven von Au(111) in Pyrazinelektrolyten mit Perchlorat bzw. Fluorid existieren [IKS00, IML94].

Abb. 4.4.5a zeigt zyklische Voltammogramme für Au(111) in 0,1 - 0,13 M $HClO_4$ mit Zusatz von 0,001 M (schwarze Kurve), 0,01 M (rote Kurve) und 0,1 M (blaue Kurve) Pyrazin mit einer Scanrate von $1\,V\,s^{-1}$. Der Adsorptionsprozess im Potentialbereich zwischen $-0{,}5\,V$ und $0\,V$ setzt sich aus zwei Teilprozessen zusammen, wobei der negativere Peak P_{s1} breit und der positivere P_{s2} relativ scharf ist. Mit zunehmender Pyrazinkonzentration nimmt die Separation der Teilprozesse zu und der positivere Peak wird schärfer. Die Potentialverschiebung von P_{s1} und P_{s2} in Abhängigkeit vom Logarithmus der Pyrazinkonzentration zeigt mit einem Wert von $-0{,}106$ bzw. $-0{,}095\,V\,dec^{-1}$ einen systematischen Trend (Abb. 4.4.5b). Positiv vom Adsorptionsprozess liegt rein kapazitives Verhalten vor. P_{s1} und P_{s2} sind nicht nur von der Pyrazinkonzentration abhängig, sondern zeigen auch eine systematische Abhängigkeit von der Perchloratkonzentration. In Abb. 4.4.5c sind Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M Pyrazin mit Zusatz von 0,01 M (schwarz), 0,13 M (rot) und 0,3 M (blau) Perchlorat gegeben. P_{s1} zeigt die gleiche Potentialverschiebung mit $\log([ClO_4^-]/M)$ wie mit der Pyrazinkonzentration ($-0{,}095\,V\,dec^{-1}$, Abb. 4.4.5d). P_{s2} hingegen weist eine wesentlich größere Steigung von $-0{,}150\,V\,dec^{-1}$ auf. Bei 0,01 M $HClO_4$ (Abb. 4.4.5c schwarz Kurve) sind die vertikale Adsorption von Pyrazin (P_{up}) und die Co-Adsorption von Perchlorat (P_{s1}, P_{s2}) deutlich getrennt.

Entgegen der Erwartung beginnt in Anwesenheit von adsorbiertem Pyrazin Perchlorat auf einer Au(111)-Elektrode deutlich negativ des Nullladungspotentials der unbedeckten Elektrode ($-0{,}48\,V$ *vs.* $-0{,}18\,V$) zu adsorbieren. Grob abgeschätzt würde sich für das Nullladungspotential einer pyrazinbedeckten Au(111)-Elektrode bei einer Doppelschichtkapazität von $20\,\mu F\,cm^{-2}$ und einer Adsorptionsladung von $6\,\mu C\,cm^{-2}$ eine Verschiebung von $-0{,}3\,V$ und somit ein Adsorptionspotential von $-0{,}48\,V$ ergeben. Die Übereinstimmung von Adsorptionspotential und abgeschätztem Nullladungspotential lässt einen Zusammenhang plausibel erscheinen. Es müssen für die Adsorption von Anionen aber noch weitere Effekte eine Rolle spielen, da das Verhalten stark von der Natur des Anions abhängt, wie weiter unten diskutiert wird. Weiterhin verändert sich die Potentialdifferenz zwischen $E_{P_{s1}}$ und $E_{P_{s2}}$ je nach Verhältnis der Konzentrationen von Pyrazin und Perchlorat (Abb. 4.4.5b+d). Aus beiden Konzentrationsreihen lässt sich allgemein ableiten, dass je kleiner das Verhältnis $\frac{[ClO_4^-]}{[Pyr]}$ ist, desto größer ist die Potentialdifferenz zwischen beiden Prozessen. Diese Beobachtung ließe sich folgendermaßen deuten: Perchlorat kann parallel zur Bildung der vertikalen Pyrazinphase adsorbieren und trägt so zu P_{s1}/P_{up} bei.

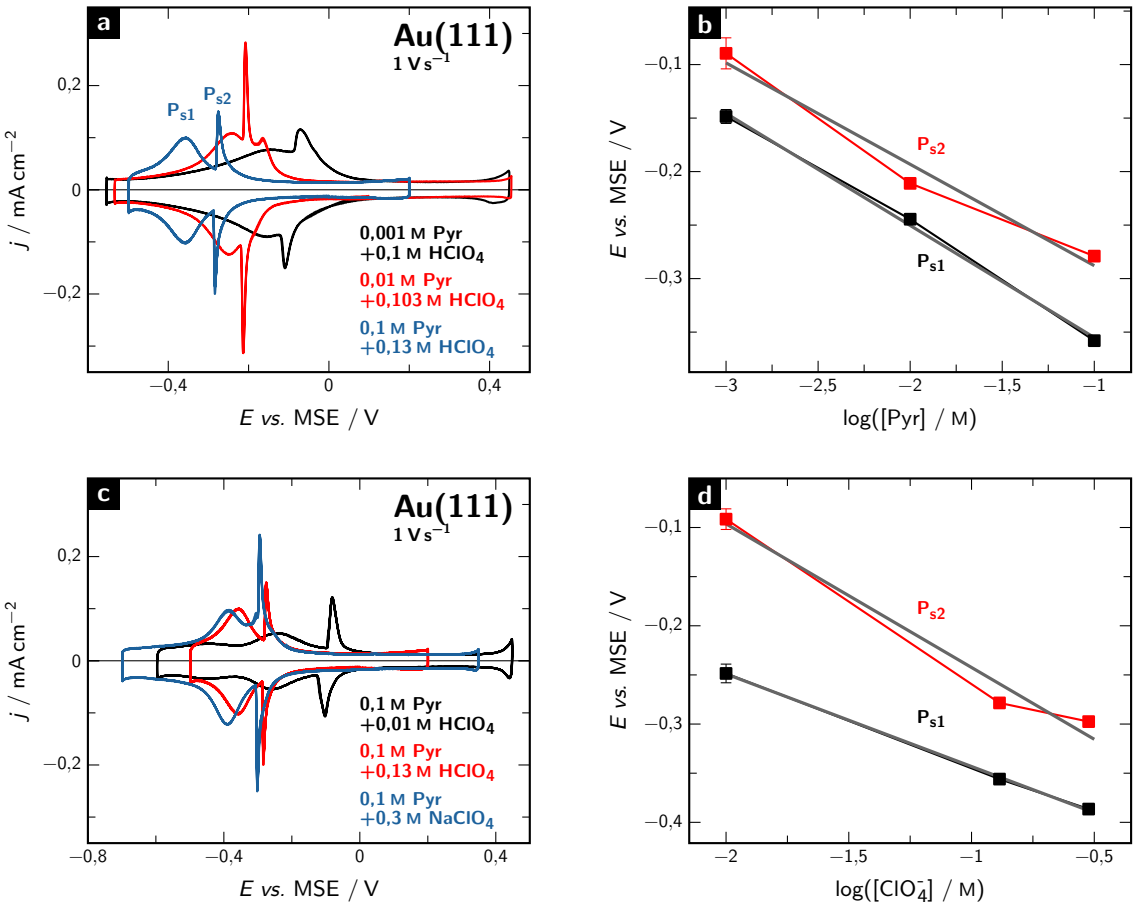


Abb. 4.4.5 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,001 M, 0,01 M und 0,1 M Pyrazin mit vergleichbaren Perchloratkonzentrationen (0,1-0,13 M) bei pH 1 mit einer Scanrate von 1 V s^{-1}. **(b)** Potentiale der Peaks P_{s1} und P_{s2} in Abhängigkeit von der Pyrazinkonzentration. **(c)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M Pyrazin mit variierter Perchloratkonzentration (0,01-0,3 M). **(d)** Potentiale der Peaks P_{s1} und P_{s2} in Abhängigkeit von der Perchloratkonzentration.

Der Phasenübergang zur (geordneten) Pyrazin-Perchlorat-Phase kann jedoch erst erfolgen, wenn Pyrazin vollständig vertikal ausgerichtet ist. Dies ließe erwarten, dass bei konstanter Pyrazinkonzentration und steigender Perchloratkonzentration P_{s1} und P_{s2} sich zunächst negativ verschieben, bis sich P_{s1} und P_{up} überlappen und die Negativverschiebung P_{s2} verlangsamt/gestoppt wird. Hinweise darauf sind Knicke in den Potentialverläufen von P_{s2} für beide Konzentrationsreihen (Abb. 4.4.5b+d, rote Punkte). Wird die Konzentration weiter gesteigert, bleibt auch das Potential von P_{s1} stabil. Um dies mit Sicherheit zu klären ist eine Erweiterung der Konzentrationsreihen notwendig. Ein Vergleich von Stromdichte-Spannungskurven mit vergleichbaren Pyrazin- bzw. Perchloratkonzentrationen (vgl. Abb. 4.4.5c rote und blaue Kurve sowie Abb. 2.2.4b) legt einen pH-Einfluss auf den anodischen Teilprozess von P_{s1} nahe. P_{s1} verschiebt sich für höhere pH-Werte positiv, überlagert sich mit P_{s2} und verliert seine Gaußform.

Aus diesen Beobachtungen wird klar, dass sich die Wechselwirkung zwischen auf Au(111) adsorbiertem Pyrazin und Anionen je nach Natur des Anions unterscheidet. Die

Adsorption von Perchlorat wird begünstigt, wohingegen die Adsorption von Glycolat verzögert wird (vgl. Abb. 4.4.4a, Abb. 4.4.5). Durch den Vergleich weiterer Anionen soll eine Klassifizierung der Anionen versucht werden.

Abb. 4.4.6a zeigt zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M Pyrazin mit 0,1 M $HClO_4$ (schwarze Kurve), 0,15 M HNO_3 (rote Kurve) bzw. 0,1 M MSA (blaue Kurve) mit einer Scanrate von $1\,V\,s^{-1}$. $HClO_4$ und HNO_3 weisen im Potentialbereich negativ von $-0{,}2$ V Peaks auf, während sich für MSA erst positiv davon Peaks zeigen. Die Kurve wird weiter unten genauer besprochen. $HClO_4$ zeigt die bereits besprochenen scharf definierten Peaks P_{s1} und P_{s2}, wohingegen HNO_3 einen einzelnen breiten Peak bei $-0{,}27$ V aufweist. Weiterhin unterscheiden sich die Stromdichten im Potentialbereich positiv von $-0{,}2$ V deutlich. Während Perchlorat reines Doppelschichtverhalten zeigt, findet bei HNO_3 und MSA offensichtlich Adsorption statt.

Die untersuchten Anionen lassen sich in zwei Kategorien einordnen: (i) Vermeintlich nicht-spezifisch adsorbierendes Perchlorat und Nitrat zeigen bereits bei negativen Potentialen eine Adsorption, während (ii) die Adsorption von Carboxylaten und Methylsulfonat verzögert wird. Wahrscheinlich lässt sich auch Fluorid zu Kategorie (ii) zählen, da im entsprechenden Potentialbereich kleiner $-0{,}2$ V die differentielle Kapazität gegenüber Perchlorat deutlich verringert ist [IKS00]. Auch innerhalb der Kategorien unterscheidet sich das Verhalten der Anionen. Perchlorat bildet mit Pyrazin eine dichte Phase, die keine weitere Adsorption zulässt. Demgegenüber zeigt Nitrat eine progressive Adsorption und kein ausschließlich kapazitives Verhalten. Perchlorat stellt einen Spezialfall dar. Über den Ursprung der starken Wechselwirkungen der tendenziell schwach adsorbierenden Anionen Perchlorat und Nitrat, kann mit den bisher vorliegenden Ergebnisse, nur spekuliert werden. Ein Faktor kann sicherlich die schwächer gebundene Hydrathülle von Perchlorat und Nitrat sein [Smi14], was es erleichtert einen Teil der Solvathülle abzustreifen, um zwischen den Pyrazin Molekülen zu adsorbieren. Ein weiterer Punkt könnte die Stabilisierung von Anionen durch Pyrazin bzw. Pyridin als elektronenarme Aromaten sein, was die Co-Adsorption dieser Anionen begünstigt [Bal08]. Beispielsweise bildet Nitrat im Vergleich zu anderen mehratomigen Anionen einen stabileren Komplex mit den Triazinringen eines organischen Moleküls [WaW13]. Auch für Perchlorat sind Wechselwirkungen mit elektronenarmen aromatischen Ringen bekannt [GRM08]. Die Wechselwirkung zwischen Anionen und elektronenarmen Aromaten ist nicht nur auf das π-System des Aromaten beschränkt, sondern kann auch über eine C-C-Bindung oder über eine C-H-Gruppe vermittelt werden [Bal08]. Zur weiteren Klärung sind Strukturaufklärung, die Untersuchung weitere elektronenarmer Aromaten und theoretische Berechnungen notwendig.

Abb. 4.4.6b verdeutlicht den Einfluss, den einerseits adsorbiertes Pyrazin und andererseits Pyrazin mit coadsorbiertem Perchlorat auf die Adsorption von MSA ausübt. Die

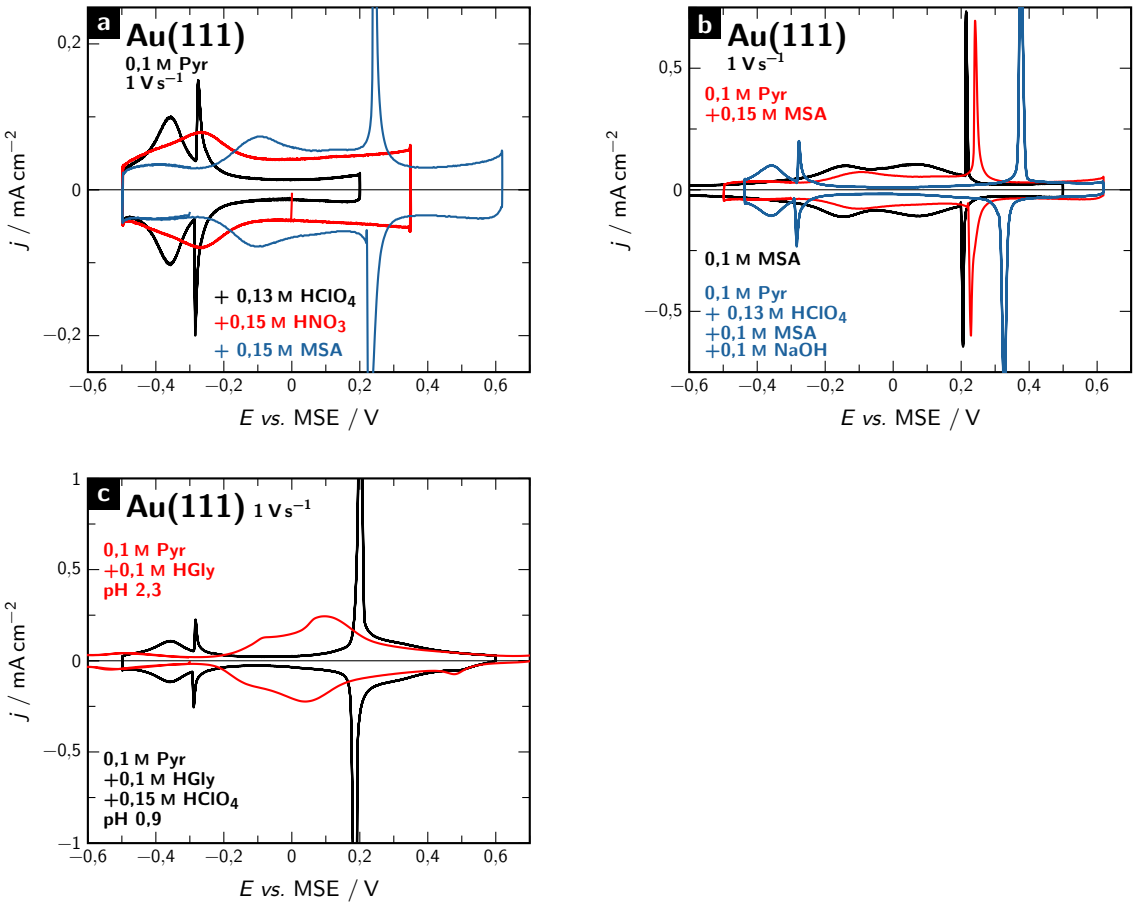


Abb. 4.4.6 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M Pyrazin + 0,13 M $HClO_4$ (schwarze Kurve), + 0,15 M HNO_3 (rote Kurve) bzw. + 0,1 M MSA (blaue Kurve) mit einer Scanrate von 1 V s^{-1}. **(b)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M MSA (schwarze Kurve), 0,15 M MSA + 0,1 M Pyrazin und 0,1 M MSA + 0,1 M Pyrazin + 0,13 M $HClO_4$ + 0,1 M NaOH mit einer Scanrate von 1 V s^{-1}. **(c)** Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) in 0,1 M Pyrazin + 0,1 M Glycolsäure (schwarz Kurve) und mit Zusatz von 0,15 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 1 V s^{-1}.

Adsorption von MSA (0,1 M) auf Au(111) (schwarze Kurve) ist ähnlich wie die von Sulfat/Bisulfat (Abb. 2.2.2) mit Peaks bei −0,14 V und 0,08 V zweigeteilt und führt für hohe Bedeckungen zu einem Phasenübergang und wahrscheinlich zur Bildung einer geordneten Phase, was durch einen voltammetrischen Spike bei 0,2 V angezeigt wird. Die aus zyklischen Voltammogrammen abgeschätzte Adsorptionsladung von 21 µC cm^{-2} stimmt gut mit der für die verwandte Benzolsulfonsäure mittels *in situ* STM bestimmte Bedeckung von 0,1 ML überein und ist halb so groß wie die von Sulfat/Bisulfat [LCT10, EGW94a]. Nach Zugabe von 0,1 M Pyrazin (rote Kurve) ist die Adsorptionsladung im Potentialbereich zwischen −0,3 V und 0,22 V verringert. Mit dem Spike bei 0,23 V steigt die Bedeckung von MSA sprunghaft an, wobei wahrscheinlich der überwiegende Teil des Pyrazins desorbiert und sich die geordnete MSA-Phase ausbildet. Wird zusätzlich 0,13 M $HClO_4$ + NaOH zugesetzt (blaue Kurve) zeigt sich für Potentiale kleiner 0,3 V praktisch nur das Verhalten des Pyrazin-Perchlorat-Systems und erst für positivere Potentiale kommt es zum Aufbrechen

der Pyrazin-Perchlorat-Phase, was sich im Auftreten eines Spikes bei 0,35 V äußert. Interessanterweise tritt hier, wie schon im Pyridin-Perchlorat-Sulfat-System (Abb. 4.3.6b), eine deutliche Peak-zu-Peak-Verschiebung auf. Die Co-Adsorption von Perchlorat stabilisiert die Pyrazinphase und verhindert gleichzeitig die Adsorption anderer Anionen. Dies zeigt sich im breiten Potentialbereich mit kapazitivem Doppelschichtverhalten (−0,2 - 0,3 V).

Perchlorat hat einen vergleichbaren Einfluss auf das Pyrazin-Glycolat-System. Abb. 4.4.6c stellt die zyklischen Voltammogramme von 0,1 M Pyrazin + 0,1 M Glycolsäure ohne (rote Kurve) und mit 0,15 M $HClO_4$ (schwarze Kurve) mit einer Scanrate von 1 V s^{-1} dar. Auch hier zeigt sich mit Perchlorat ein ausgedehnter kapazitiver Doppelschichtbereich zwischen −0,2 V und 0,15 V. Durch die höhere Adsorptionsstärke von Glycolat wird die Pyrazin-Perchlorat-Phase allerdings bereits bei einem Potential von 0,18 V aufgebrochen, woraufhin sich die Glycolatadsorption wie im System ohne Perchlorat fortsetzt, bis sich die geordnete Glycolatphase bildet.

4.4.4 Einfluss von Perchlorat auf die FAOR

Abb. 4.4.7a zeigt Stromdichte-Spannungskurven der FAOR auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ bei einem pH-Wert von 1 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} (schwarze Kurve) und mit Zusatz von 0,001 M (rote Kurve), 0,01 M (blaue Kurve) und 0,1 M Pyrazin (grüne Kurve). Zusätzliche Perchlorsäure dient zur Einstellung des pH-Werts. Mit einer Konzentration von 0,001 M Pyrazin ergibt sich die bekannte Glockenkurve der FAOR auf Au(111), allerdings mit leicht erhöhter Aktivität im Potentialbereich bis 0,3 V. Wird die Konzentration auf 0,01 M bzw. 0,1 M erhöht, ändert sich das Verhalten grundlegend. P_{s1} und P_{s2} treten im Bereich zwischen −0,4 V und −0,2 V auf. Gleichzeitig ist die Aktivität für Potentiale kleiner 0,15 V und 0,22 V für 0,01 M bzw. 0,1 M Pyrazin niedriger. Anschließend übertrifft die Aktivität diejenige in Abwesenheit von Pyrazin, um daraufhin auf das Niveau ohne Pyrazin abzusinken. Der Stromdichtesprung bei 0,52 V zeigt die Bildung der geordneten Formiatstruktur an.

Bei zu niedriger Konzentration von Pyrazin kann sich aufgrund der Konkurrenz mit adsorbiertem Formiat die dichte Pyrazin-Perchlorat-Struktur nicht ausbilden, eine kleine Menge adsorbierten Pyrazins erhöht die Aktivität leicht. Ist sie hingegen groß genug, kann sich die dichte Phase ausbilden und je größer die Pyrazinkonzentration, desto breiter wird deren Stabilitätsbereich sowohl in negativer (Abb. 4.4.5a) als auch in positiver Richtung. Durch die Unterdrückung von zusätzlicher Adsorption kommt es im Stabilitätsbereich der dichten Pyrazin-Perchlorat-Struktur zu einem annähernd exponentiellen Aktivitätsanstieg.

Abb. 4.4.7a zeigt den Vergleich zwischen Stromdichte-Spannungskurven mit (rote Kurve, 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyrazin + 0,15 M NaOH + 0,05 M $HClO_4$, pH 4,5) und ohne (schwarze Kurve, 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyrazin + 0,1 M NaOH, pH 5,0) Perchlorat

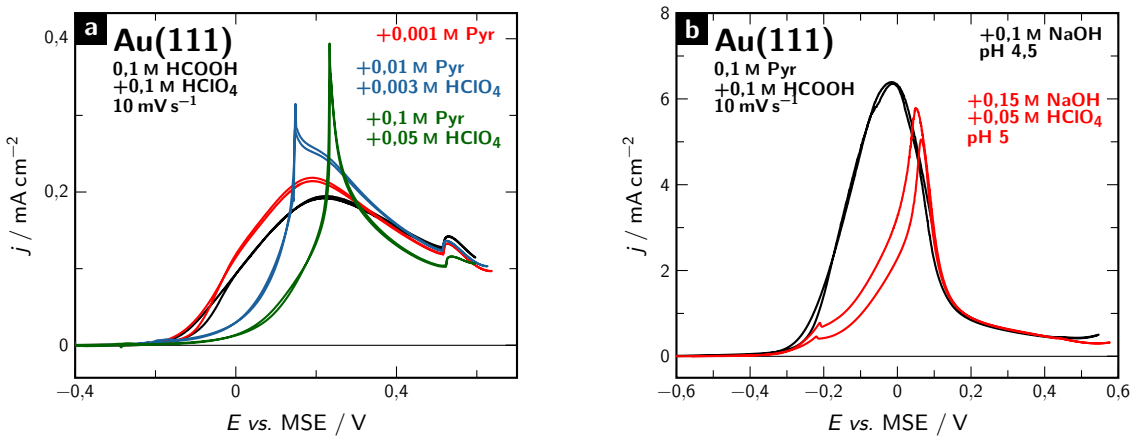


Abb. 4.4.7 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven für die FAOR auf Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (schwarze Kurve) und mit Zugabe von 0,001 M (rote Kurve), 0,01 M (blaue Kurve) und 0,1 M (grüne Kurve) Pyrazin mit vergleichbaren Perchloratkonzentrationen (0,1-0,15 M) bei pH 1 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(b)** Zyklische Voltammogramme von Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyrazin + 0,1 M NaOH (schwarze Kurve, pH 4,5) und zusätzlich 0,05 M $HClO_4$ + 0,05 M NaOH (rote Kurve, pH 5,0) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}.

bei höheren pH-Werten. Die Aktivität für die FAOR ist im Potentialbereich bis 0,05 V in Anwesenheit von Perchlorat verringert. Für positivere Potentialen liegt kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Kurven vor und damit keine Beeinflussung durch Perchlorat.

Für die betrachteten höheren pH-Werte setzt die FAOR bereits bei Potentialen negativ der Bildung der dichten Pyrazin-Perchlorat-Phase ein. Somit wird es möglich, die Aktivität vor und nach Bildung der dichten Phase direkt zu vergleichen. Negativ vom Phasenübergang bei −0,22 V ist die Aktivität im positiven Scan um 40% kleiner (0,73 mA cm^{-2} *vs.* 1,2 mA cm^{-2}), während sie nach der Phasenbildung um 60% (0,74 mA cm^{-2} *vs.* 1,7 mA cm^{-2}) verringert ist. Schon beim System Pyridin-Perchlorat trat eine Verringerung der Aktivität zusammen mit der Phasenbildung auf (vgl. Abb. 4.3.4a). Mit der Angleichung der Aktivität mit und ohne Perchlorat bei 0,05 V geht die Auflösung der Pyrazin-Perchlorat-Struktur einher. Diese ist im Vergleich zu pH 1 deutlich negativ verschoben, was durch die größere Formiatkonzentration und die kleinere Perchloratkonzentration zu erklären ist.

4.5 FAOR auf 4-Mercaptopyridin modifiziertem Au(111)

In den vorausgehenden Kapiteln wurde demonstriert, dass die Anwesenheit von Pyridin oder Pyrazin zu einer drastischen Steigerung der Aktivität von Au(111) für die FAOR führt. Die Zusammensetzung der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche dieser Systeme ist allerdings einerseits vom pH-Wert und andererseits vom Elektrodenpotential abhängig, d.h. der Bedeckungsgrad des molekularen Katalysators kann sich beträchtlich ändern. Die Einbringung von funktionellen Gruppen, welche irreversibel auf die Elektrode binden, kann zur Entkopplung der Bedeckung von pH und Potential genutzt werde. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 beschrieben eignet sich für Gold die Sulfidgruppe. Im Folgenden wird hauptsächlich auf den aktivitätssteigernden Effekt der 4-Mercaptopyridin-SAM auf Au(111) (Au(111)/4-PyS) eingegangen. Die umfangreichen verfügbaren strukturellen Informationen zu Au(111)/4-PyS und die Spezifität der Aktivitätssteigerung erlauben sogar, die FAOR als struktursensitive Sondenreaktion für die Selbstorganisation der SAM einzusetzen. Der größte Teil dieses Abschnitts ist unter dem Titel „Formic Acid Oxidation Reaction on Au(111) Electrodes Modified with 4-Mercaptopyridine SAM“ veröffentlicht [HMD21].

4.5.1 FAOR auf Au(111)/4-PyS

Die elektrokatalytische Ameisensäureoxidation auf Au(111) wurde bereits ausführlich untersucht (siehe Abschnitt 4.2) [HAJ21, BSW14, AHK17, KiA16]. Die glockenförmige Stromdichte-Spannungskurve für Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer maximalen Stromdichte von 0,2 mA cm^{-2} spiegelt die Selbsthemmung der Reaktion durch unreaktives, stark gebundenes Formiat wider (Abb. 4.5.1, schwarze Kurve) [KiA16], d.h. der elektrokatalytische Strom nimmt nach dem Erreichen eines Maximums mit steigender Überspannung ab. Die faradaysche Stromdichte des positiven und negativen Scans sind kongruent und weisen einen für große Au(111)-Terrassen charakteristischen Sprung in der Stromdichte bei 0,52 V auf, der mit einem Phasenübergang innerhalb der Formiatadschicht zusammenhängt [KiA16]. Die positive Potentialgrenze ist so gewählt, dass die Oxidation der Au-Oberfläche vermieden wird, die zu unerwünschten und irreversiblen Änderungen der Oberflächenstruktur führen könnte. Die rote Kurve in Abb. 4.5.1 gibt das zyklische Voltammogramm für die FAOR auf mit 4,4'-Dithiopyridin modifiziertem Au(111) im Stabilitätsbereich der SAM wieder. Die maximale Stromdichte für Au(111)/4-PyS ist mit 2,4 mA cm^{-2} im Vergleich zu unmodifiziertem Au(111) (0,2 mA cm^{-2}) um einen Faktor von 11 erhöht. Für die FAOR auf Au(111)/4-PyS weicht der negative Scan jedoch stark vom positiven Scan ab und zeigt eine Aktivitätssteigerung von lediglich 2,5 (0,5 mA cm^{-2}). Der negative Scan weist zwei deutlich getrennte Peaks P_{spr} und P_g bei 0,01 V bzw. 0,2 V auf, während der positive Scan einen einzigen Peak P_{sp} bei 0,15 V zeigt. Für Au(111)/4-PyS

liegt kein Phasenübergang in der Formiatadschicht vor (nicht gezeigt), was eine Verdrängung der SAM durch adsorbiertes Formiat ausschließt und die irreversible Adsorption der SAM unterstreicht.

Im Folgenden wird gezeigt, dass (I) die außergewöhnliche Aktivitätssteigerung bei P_{sp} mit der gestreiften $(5 \times \sqrt{3})$-Konfiguration der 4-PyS-SAM zusammenhängt, während (II) die schwächere Aktivitätssteigerung (P_g im negativen Scan) für andere Konfigurationen, z. B. die $(12 \times \sqrt{3})$-Konfiguration, die Konfiguration der gestörten Streifen oder die Konfiguration ohne offensichtliche Ordnung auftritt. (III) Der Pyridinstickstoff und dessen Protonierungsgrad spielen eine wesentliche Rolle für die außergewöhnliche Aktivitätssteigerung, da sie sowohl die Konfiguration der SAM als auch deren Hydrophobizität und die Zugänglichkeit der Goldoberfläche beeinflussen. Andere untersuchte SAMs mit oder ohne pyridinischen Stickstoff zeigen eine derart starke Aktivitätssteigerung nicht, sondern eine ausgeprägte Unterdrückung der FAOR, solange sie keine *para*-Schwefel-Pyridinstickstoff-Einheit enthalten und vertikal (geneigt) adsorbieren. (IV) Formiat kann die Goldoberfläche auch bei Vorliegen der SAM erreichen, während die reaktionshemmende Adsorption von stark gebundenem Formiat durch die gestreifte SAM-Konfiguration stark unterdrückt ist. (V) Die FAOR kann als strukturensitive Sondenreaktion eingesetzt werden, um z.B. den Selbstorganisationsprozess von 4-PyS auf Au(111) zu verfolgen. Da all die genannten Aspekte miteinander zusammenhängen und zu einem gewissen Grad miteinander verbunden sind, werden sich die folgenden Abschnitte teilweise überschneiden.

4.5.2 (I) – Effekt der SAM-Konfiguration auf die FAOR

Zuerst soll die Beziehung zwischen SAM-Konfiguration und Aktivität diskutiert werden. Das System Au(111)/4-PyS (modifiziert mit 20 µM 4,4'-Dithiopyridin) in 0,1 M H_2SO_4 ist mittels *in situ* STM bereits gut untersucht [SMT98, ZBI04]. Die Messungen zeigen für

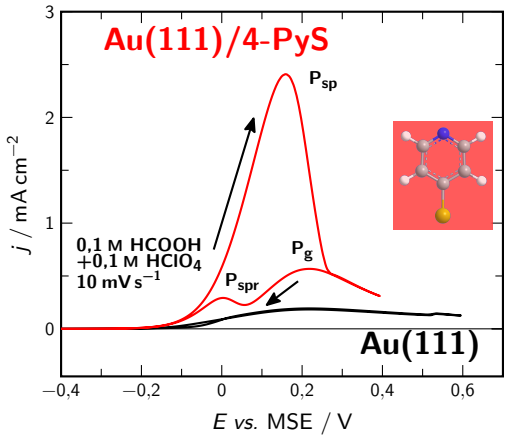


Abb. 4.5.1 Zyklische Voltammogramme für die FAOR auf Au(111) (schwarz Kurve) und 4-PyS modifiziertem Au(111) (rote Kurve) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} nach [HMD21].

Potentiale kleiner −0,07 V eine gestreifte $(7 \times \sqrt{3})$-Struktur, welche bei höheren Potentialen durch Sulfatadsorption verändert wird [ZBI04]. Dies wird durch ausgeprägte voltammetrische Peaks bei −0,07 V (Abb. 4.5.2a, blaue Kurve) angezeigt. Für noch positivere Potentiale setzt sich die Sulfatadsorption fort und die Struktur wird zunehmend undeutlich [ZBI04]. Die Wechselwirkung von H_2SO_4 mit Au(111)/4-PyS führt zur Ausbildung der gestreiften $(7 \times \sqrt{3})$-Konfiguration, während sich in schwach wechselwirkender $HClO_4$ eine gestreifte $(5 \times \sqrt{3})$-Konfiguration zeigt [SMT98, ZBI04]. Wegen der starken Wechselwirkung von 0,1 M H_2SO_4 mit Au(111)/4-PyS (sogar bei negativen Potentialen) ist zu erwarten, dass das strukturelle Verhalten der SAM selbst bei Zugabe von HCOOH durch H_2SO_4 dominiert wird. Abb. 4.5.2a bildet Stromdichte-Spannungskurven von Au(111)/4-PyS in 0,1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCOOH (rote Kurve) im Vergleich zur unmodifizierten Elektrode (schwarz Kurve) ab. Besonders im niedrigen Potentialbereich ist die FAOR auf Au(111) verglichen mit $HClO_4$ durch die Sulfatadsorption stark unterdrückt. Die Aktivität von Au(111)/4-PyS für die FAOR ist allerdings stark erhöht. Eine Hysterese im Potentialbereich zwischen −0,09 V und 0,01 V mit höheren Stromdichten im positiven Scan fällt mit dem bereits aus dem Basiselektrolyten bekannten Adsorptionsprozess zusammen (blaue Kurve). Die starke Änderung im Potentialbereich der Hysterese (vgl. Abb. 4.5.1, rote Kurve) sowie die Kopplung mit der Sulfatadsorption zeigt klar, dass (i) Sulfat das Konfigurationsverhalten von 4-Mercaptopyridin auch nach der Zugabe von Ameisensäure dominiert und dass (ii) die gestreifte SAM-Konfiguration (liegt bei negativen Potentialen vor) aktiver für die FAOR ist als die Streifen mit coadsorbiertem Sulfat. (iii) Des Weiteren ist die FAOR-Aktivität in Gegenwart von Sulfat sogar bei negativen Potentialen verringert, wo Sulfat nicht direkt auf der Goldoberfläche adsorbiert ist, was in Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Modell von auf der SAM sitzenden Sulfat-Molekülen ist, die den Zugang für Formiat zur Oberfläche behindern [ZBI04]. Für die Elektrokatalyse ergeben sich Fragen, in welchem Ausmaß (i) die Konfiguration der SAM, (ii) die freien Goldplätze zwischen den SAM-Molekülen und (iii) der Zugang für Formiat zur Goldoberfläche die FAOR-Aktivität kontrollieren. Ist es möglich diese Aspekte zu trennen?

Interessanterweise erlaubt eine Metallisierung der 4-PyS-SAM ihre Konfiguration ohne direkte Beteiligung von Adsorptionsprozessen auf der Goldoberfläche zu kontrollieren [IBK05]. Die Prozedur der Metallisierung ist in Abschnitt 2.2.3 beschrieben. Nach der Abscheidung von Pd-Nanoinseln mit einer Bedeckung von 0,37 ML kann mittels *in situ* STM zwischen den Inseln im gesamten Potentialbereich keine geordnete SAM-Struktur abgebildet werden [IBK05, MMB18]. Wenn die außergewöhnliche Aktivität von Au(111)/4-PyS durch die gestreifte SAM-Konfiguration verursacht wird, sollte sie für die metallisierte SAM verschwinden. Tatsächlich zeigt das zyklische Voltammogramm von Au(111)/4-PyS/Pd in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (Abb. 4.5.2b, violette Kurve) keine außergewöhnliche Aktivitätssteigerung. Die Aktivität entspricht der des negativen Scans von

Au(111)/4-PyS (rote Kurve), welche mit der weniger geordneten Konfiguration zusammenhängt. Der zweite Peak P_{spr} im negativen Scan bei 0 V, welcher das Wiederauftauchen der außergewöhnlichen Aktivitätssteigerung unterhalb von 0,1 V für Au(111)/4-PyS anzeigt, ist für Au(111)/4-PyS/Pd daher auch nicht vorhanden. Offensichtlich verhindern die Pd-Nanoinseln die Bildung der gestreiften SAM-Konfiguration. Umgekehrt wird die Bildung der gestreiften Konfiguration durch den Peak P_{spr} angezeigt (siehe Abb. 4.5.1 und Abb. 4.5.2b). Während massives Pd zu den besten Elektrokatalysatoren für die FAOR zählt, zeigen die Metallnanoinseln selbst praktisch keine Aktivität, wie die sehr ähnlichen Kurven von metallisierter und nicht-metallisierter SAM zeigen (Abb. 4.5.2b, violette und rote Kurve). Des Weiteren zeigen die Pd-Nanoinseln aber auch keinen blockierenden Effekt für die FAOR, obwohl ihre Bedeckung 0,37 ML beträgt [MMB18]. Sie halten vielmehr die SAM-Moleküle zusammen und verhindern so die Änderung der Konfiguration, welche ansonsten zur außergewöhnlichen Aktivitätssteigerung für die FAOR führen würde.

Obwohl die Eigenschaften von Pd und dessen Nanoinseln gegenüber der FAOR nicht zentraler Gegenstand dieser Studie sind, sollen diesbezüglich einige weitere Details angesprochen werden: Massive Pd-Elektroden zeigen bis zu einem Potential von 0,1 V eine hohe FAOR-Aktivität ($j_{max} = 5 - 20\,mA\,cm^{-2}$). Danach führt die Adsorption von OH-Spezies zu einer drastischen Verringerung der Oxidationsstromdichten [HKN06]. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass die FAOR-Aktivität bei positiven Potentialen durch die Pd-Inseln nicht signifikant verändert wird (Abb. 4.5.2b). Abb. A.2.1a zeigt Stromdichte-Spannungskurven für die FAOR auf Au(111)/4-PyS in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von $10\,mV\,s^{-1}$ mit Pd-Bedeckungen von 0,37 (blau), 0,72 (grün) und 0,91 ML (orange). Während sich die Aktivität negativ von 0,05 V systematisch mit der Pd-Bedeckung erhöht, ist sie für Bedeckungen von 0,37 und 0,72 ML bei positiveren Potentialen nicht signifikant beeinflusst. Erst bei einer Bedeckung von 0,91 ML fällt die Aktivität bei positiven Potentialen ab, was wahrscheinlich durch den verringerten Zugang von Formiat zur Goldoberfläche zustande kommt. Die Aktivität negativ von 0,05 V scheint sowohl mit der Bedeckung als auch der Metallizität der Pd-Inseln zusammenzuhängen. Die Inseln sind bei einer Bedeckung von 0,37 ML nicht-metallisch und werden erst bei höheren Bedeckungen (z. B. 0,72 und 0,91 ML) metallisch [BZW06]. Wird Pd direkt auf der Goldoberfläche abgeschieden, ist eine signifikante FAOR-Aktivität bereits ab −0,5 V mit einem Peak bei −0,25 V (Abb. A.2.1b, rote Kurve) wie für massive Pd-Elektroden zu beobachten [HKN06]. Gleichzeitig ist die elektrokatalytische Aktivität positiv von 0,1 V unbeeinflusst, was mit der geringen Aktivität von Pd bei diesen Potentialen und einer zur Unterdrückung der gestreiften 4-Mercaptopyridin-Konfiguration immer noch ausreichenden Menge von auf der SAM abgeschiedenen Pd in Übereinstimmung ist.

Die Bedeutung der gestreiften 4-Mercaptopyridinkonfiguration auf Au(111) für die FAOR-Steigerung ist aus der obigen Diskussion ersichtlich. Natürlich stellt sich die Frage,

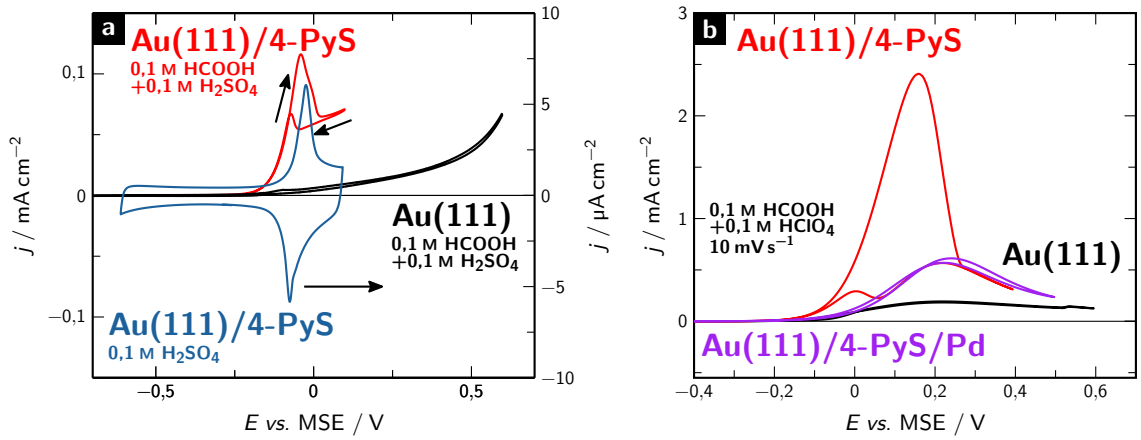


Abb. 4.5.2 **(a)** Zyklische Voltammogramme der FAOR auf Au(111) (schwarz Kurve) und Au(111)/4-PyS (rote Kurve) in 0,1 M H_2SO_4 + 0,1 M HCOOH mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Die Kurve von Au(111)/4-PyS im Basiselektrolyt (0,1 M H_2SO_4) ist in blau dargestellt. **(b)** Stromdichte-Spannungskurven von Au(111) (schwarz Kurve), Au(111)/4-PyS (rote Kurve) und Pd metallisiertem Au(111)/4-PyS (violette Kurve) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Nach [HMD21].

ob ähnliche Moleküle, die vergleichbare SAM-Konfigurationen bilden, ebenfalls zu einer gesteigerten FAOR führen. Ein offensichtlicher Kandidat ist Thiophenol (PhSH). Es wurde gezeigt, dass PhS auf Au(111) Monolagen mit ähnlichen Bedeckungen wie 4-PyS bildet [SMY00]. Obwohl eine gestreifte Konfiguration mittels *in situ* STM abgebildet wurde, wurde keine molekulare Auflösung erreicht. Es wurde gefolgert, dass PhS aufgrund seines hydrophoben Charakters keine SAM bildet [SMY00]. Kürzere Modifikationszeiten und die gründliche Entfernung überschüssiger Moleküle nach der Modifikation durch Ultraschallbehandlung ergeben jedoch eine geordnete Struktur auf großen Teilen der Oberfläche [WNH00]. Auf die Ultraschallbehandlung wurde hier verzichtet, da sie für Einkristalloberflächen destruktiv ist und zu einer deutlichen Zunahme von Oberflächendefekten führt. In der vorliegenden Studie wurde eine partielle Desorption durchgeführt, um den Selbstorganisationsprozess der adsorbierten Thiophenolmoleküle zu initiieren. Abb. 4.5.3a+b zeigt *in situ* STM-Bilder von Au(111)/PhS in 0,1 M H_2SO_4 bei −0,45 V, wo die reduktive Desorption beginnt [Man06]. Es erscheinen Flecken mit parallelen Reihen, die mit der Zeit wachsen. Interessanterweise ist der Reihenabstand der für die PhS-SAM abgebildeten Streifenkonfiguration mit 13,8 Å ± 1,4 Å (Abb. 4.5.3b) ähnlich dem der $(5 \times \sqrt{3})$-Konfiguration für 4-PyS in Perchlorsäure [BIS04, SMT98]. Zyklische Voltammogramme von Au(111)/PhS in spezifisch adsorbierenden Elektrolyten sind rein kapazitiv, d. h. es werden keine charakteristischen Peaks beobachtet [SCB93, SMY00, WNH00]. Abb. 4.5.3c zeigt ein zyklisches Voltammogramm von Au(111)/PhS (blaue Kurve) zusätzlich zu denen von blankem Au(111) und Au(111)/4-PyS in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Es ist offensichtlich, dass Au(111)/PhS keinen steigernden Effekt auf die FAOR zeigt, die Reaktion wird stark unterdrückt. Nur sehr kleine Oxidationsstromdichten

(bis zu 10 µA cm^{-2}) werden bei Potentialen über 0,05 V gemessen. Da keine *in situ* STM-Messungen für Au(111)/PhS in der Reaktionslösung vorliegen, ist die genaue Struktur der SAM bislang unbekannt. Dennoch zeigt Au(111)/4-PyS eine Steigerung sowohl ohne als auch mit gestreifter Konfiguration, während Au(111)/PhS die Reaktion fast vollständig blockiert. Im Gegensatz zu PhS zeigt Pyridin eine starke Steigerung für die FAOR (siehe Abschnitt 4.3) [HMW18]. Es weist eine gestreifte Konfiguration der vertikal N-gebundenen Moleküle mit einem geschätzten Reihenabstand von ∼11 Å auf [CWN98]. Beide Moleküle (PhS und Pyridin) sind über ihre funktionelle Gruppe an die Au(111)-Oberfläche gebunden, während ihr hydrophober Teil in Richtung Lösung zeigt. Andererseits ist bei 4-PyS mit einem Reihenabstand von 14,4 Å [SMT98] der hydrophile Pyridinstickstoff zum Elektrolyten hin exponiert. Vorläufige elektrochemische impedanzspektroskopische Messungen zeigen eine eher geringe Doppelschichtkapazität für PhS, während im Fall von 4-PyS ein deutlich höherer Wert als für blankes Au(111) erhalten wird (nicht gezeigt). Dies deutet darauf hin, dass PhS die Goldoberfläche abschirmt, während 4-PyS die Wechselwirkung von Ionen mit dem Metall zu ermöglichen scheint. Es werden später weitere Gründe angeführt, die zeigen, dass der Pyridinstickstoff eine wesentliche Rolle bei der FAOR spielt.

4.5.3 (II) – Bedeutung der SAM-Bedeckung für die FAOR

Bevor der Effekt des Stickstoffatoms im Pyridinring diskutiert wird, soll der Effekt der 4-PyS-SAM-Bedeckung auf die FAOR angesprochen werden. Offensichtlich ist die Bedeckung von 4-Mercaptopyridin ein wichtiger Parameter, der die FAOR-Aktivität beeinflusst. Einerseits blockieren die adsorbierten SAM-Moleküle aktive Goldplätze, die für die Adsorption von Intermediaten im Verlauf der elektrokatalytischen Reaktion erforderlich sind und andererseits sind die 4-PyS-Moleküle gerade für die elektrokatalytische Aktivitätssteigerung verantwortlich. Außerdem kann die Adsorptionskonfiguration von 4-Mercaptopyridin stark von der Bedeckung abhängen. Reduktive Desorptionsmessungen zeigen sehr ähnliche Bedeckungen von 4-PyS und PhS, etwa 0,2 ML für die externe Modifikation von Au(111) [SMY00]. Darüber hinaus passt der Reihenabstand der für die PhS-SAM auf Au(111) abgebildeten Streifenkonfiguration von 13,8 Å ± 1,4 Å (Abb. 4.5.3) gut zu dem der $(5 \times \sqrt{3})$-Struktur für 4-PyS auf Au(111) in Perchlorsäure [BIS04, SMT98]. Unter der Annahme, dass die Bedeckung der Schwefelgruppe identisch ist, würde man einen sehr ähnlichen blockierenden Effekt erwarten. DFT-Rechnungen für 4-PyS auf Au(111) zeigen, dass die Schwefelgruppe in einer Brückenposition adsorbiert, während ein Streifen mit einer Breite von drei Goldatomen zwischen den Reihen der SAM-Moleküle frei bleibt [KuG08]. Vernachlässigt man sterische Effekte, so sind immer noch etwa 60% der Oberflächengoldatome für Formiat zugänglich. Darüber hinaus haben DFT-Rechnungen auf die Existenz

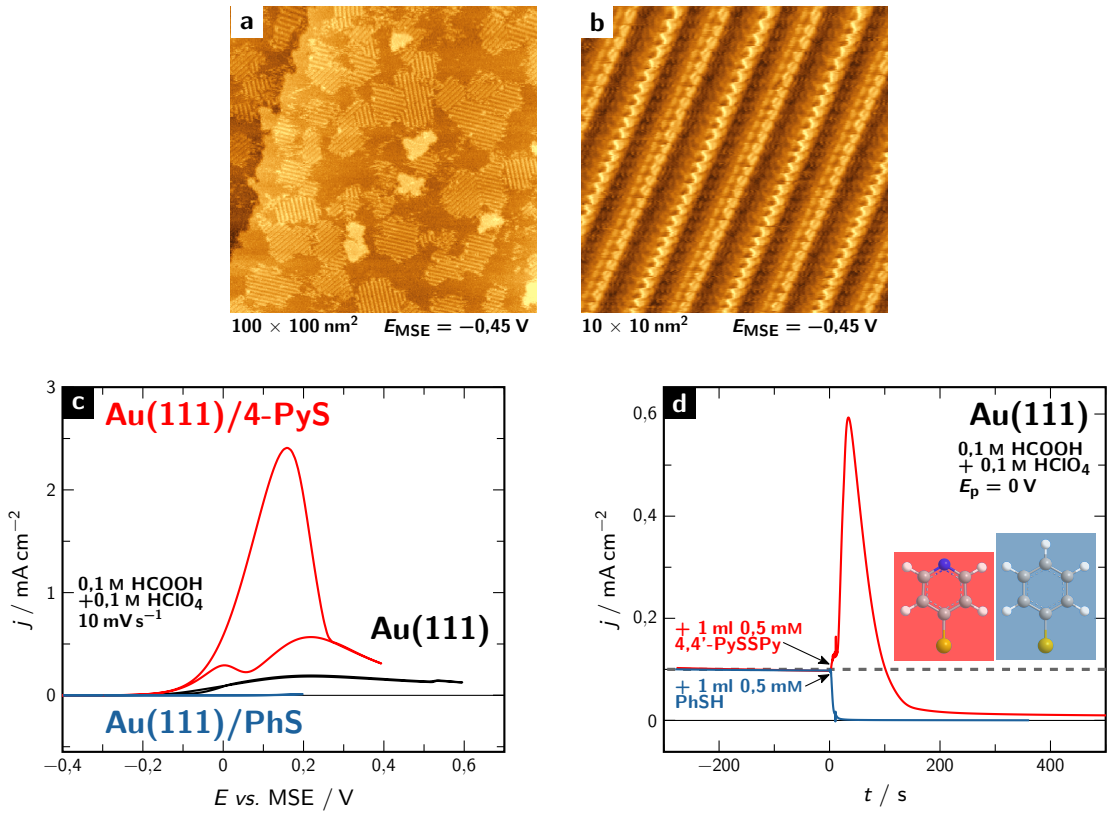


Abb. 4.5.3 **(a)** + **(b)** *In situ* STM-Bilder der Thiophenol SAM auf Au(111) in 0,1 M H_2SO_4 nach partieller Desorption bei −0,45 V mit Flecken gestreifter Konfiguration, die einen Reihenabstand von 13,8 Å ± 1,4 Å aufweisen (Originalabbildungen von Frau Manolova freundlicherweise zur Verfügung gestellt, bereits in [Man06] in bearbeiteter Form veröffentlicht). **(c)** Stromdichte-Spannungskurven der FAOR auf blankem Au(111) (schwarz) und auf mit 4,4'-PySSPy (rot) bzw. Thiophenol (blau) modifiziertem Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(d)** Chronoamperometrische Kurven vor und nach dem Zuspritzen (t = 0 s) von 1 ml 0,1 mM Thiophenol (blau) und 4,4'-PySSPy (rot) zur Reaktionslösung (0,5 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$) bei E_p = 0 V. Die graue, gestrichelte Linie gibt die anfängliche Aktivität der blanken Elektrode wieder. Nach [HMD21].

weiterer stabiler Strukturen unterschiedlicher Bedeckung hingewiesen und neuere experimentelle Arbeiten deuten auf dichtere Strukturen mit höherer Bedeckung unter bestimmten Bedingungen hin [HTW17, KuG08]. Um den Effekt der 4-PyS-Bedeckung zu untersuchen, wurde eine *operando* Modifikation durch Einspritzen der SAM-Lösung direkt in die Reaktionslösung und Überwachung des Ameisensäureoxidationsstroms durchgeführt. Diese Vorgehensweise erlaubt, einen kontinuierlichen Bereich von 4-PyS-Bedeckungen zu untersuchen, bei denen verschiedene Konfigurationen mit individueller Aktivität gegenüber der FAOR identifiziert werden können.

Abb. 4.5.3d zeigt Stromdichte-Zeitkurven von Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ bei E_p = 0 V. Zu Beginn beträgt die elektrokatalytische, stationäre Aktivität der unmodifizierten Elektrode 0,1 mA cm^{-2}. Bei t = 0 s werden 1 ml 0,5 mM Modifikationslösungen von 4,4'-PySSPy (rote Kurve) bzw. PhSH (blaue Kurve) in die Reaktionslösung eingespritzt, so

dass schließlich eine Konzentration von 10 µM erreicht wird, was den typischen Bedingungen bei externer Modifikation entspricht. Die Elektrolytoberfläche bewegt sich durch das Einspritzen leicht, was zu geringen Stromschwankungen bei $t = 0$ s führt. Während die Zugabe von 4,4'-PySSPy zu einem enormen Aktivitätsanstieg bis zu einem Stromdichtemaximum von 0,6 mA cm^{-2} nach 30 s führt, senkt das eingespritzte PhSH die FAOR-Aktivität innerhalb von 20 s auf 0 µA cm^{-2}. Im Falle der 4-PyS-Adsorption führt die weitere Erhöhung der Bedeckung schließlich ebenfalls zu einem Absinken der Stromdichte durch Blockieren von Plätzen bis auf ein Niveau von 10 µA cm^{-2}, das unter dem der unmodifizierten Elektrode liegt.

Offensichtlich verdrängen beide SAM-Moleküle bei 0 V einen Teil der adsorbierten Formiatadschicht von der Au(111)-Elektrodenoberfläche. Die besondere Aktivitätssteigerung der FAOR auf Au(111) ist jedoch spezifisch für die 4-PyS-SAM. Es ist anzumerken, dass die maximale Stromdichte nach dem Einspritzen identisch mit derjenigen im positiven Scan des zyklischen Voltammogramms beim selben Potential ist (0 V, Abb. 4.5.3c, rote Kurve). Dies deutet darauf hin, dass die außerordentlich aktive Konfiguration bereits nach relativ kurzer Zeit (30 s) gebildet wird. Es deutet auch darauf hin, dass die 4-PyS-Bedeckung mit der höchsten FAOR-Aktivität auch stabil ist, sich also spontan durch externe Modifikation ergibt. Unterscheidet sich das Adsorptionsverhalten nicht wesentlich von dem der für die externe Modifikation verwendeten Lösung, so zeigt sich, dass in letzterem Fall wahrscheinlich in 10 min eine größere Bedeckung als für die streifenförmige $(5 \times \sqrt{3})$-SAM-Konfiguration erforderlich erreicht wird. Das Vorhandensein von adsorbiertem Formiat während der 4-PyS-Adsorption könnte jedoch die Bildung der gestreiften Konfiguration begünstigen. Dies würde Schlussfolgerungen bzgl. des konventionellen Modifikationsprozess erschweren. Für die 4-PyS-SAM auf Au(111) sind mehrere dichte Strukturen berichtet worden [HTW17, JRL99, ZBI04]. Da Strukturen mit höherer Bedeckung weniger stabil sind, kommt es beim Abspülen der Elektrode mit Wasser zur Desorption überschüssiger Moleküle, woraufhin der Selbstorganisationsprozess erneut einsetzen könnte. Die *operando* Modifikation der Au(111)-Elektrode ergibt in frischer Reaktionslösung dieselbe Stromdichte-Spannungskurve (nicht gezeigt) wie eine extern modifizierte Elektrode. Dies deutet auf eine reversible Adsorption der zusätzlichen Moleküle in der kompakteren Konfiguration hin. Dieser Aspekt wird in einem späteren Abschnitt anhand der Untersuchung einer extern modifizierten Au(111)/4-PyS-Elektrode mithilfe der FAOR weiter diskutiert. Bisher ist noch nicht klar, ob Multilagen von 4-Mercaptopyridin an der Blockierung der FAOR beteiligt sind. Im Gegensatz zu 4,4'-PySSPy blockiert die PhSH-Adschicht die FAOR innerhalb kurzer Zeit (< 30 s) vollständig, ohne dass eine Teilbedeckung mit erkennbarem aktivierenden Effekt auftritt.

4.5.4 (III) – Rolle des pyridinischen Stickstoffs in der FAOR: Position, Verfügbarkeit und Protonierung

Die Rolle des Pyridinstickstoffs im FAOR-Mechanismus ist vielfältig. (i) Er beeinflusst maßgeblich die Hydrophobizität der SAM, was wiederum die Wechselwirkung der Grenzfläche mit Wassermolekülen verändert und damit die Struktur der elektrischen Doppelschicht sowie die Konfiguration der SAM bestimmt. Es wird angenommen, dass diese Aspekte die Zugänglichkeit von Formiat als reagierendem Molekül zur Goldoberfläche verändern. (ii) Der Pyridinstickstoff kann als Protonenakzeptor dienen. Da die Spaltung der C-H-Bindung geschwindigkeitsbestimmend ist, wird erwartet, dass die Säure-Base-Wechselwirkung einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktionskinetik hat [CHJ07, JuB15, WZH17]. (iii) Darüber hinaus könnte das protonierte Stickstoffatom durch elektrostatische oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit dem (adsorbierten) Formiation als dirigierende Einheit wirken und die Bildung einer reaktiveren Konfiguration erleichtern.

Tatsächlich wurde festgestellt, dass Moleküle, die einen pyridinischen Stickstoff enthalten, die FAOR steigern. Neben 4-PyS, dem vorliegenden Fallbeispiel, erhöht auch eine Adschicht aus reversibel gebundenem Pyridin die Aktivität (siehe Abschnitt 4.3) [HMW18]. Dabei scheint es keine große Rolle zu spielen, ob der molekulare Co-Katalysator reversibel oder irreversibel adsorbiert ist. Während jedoch der Stickstoff von 4-PyS der Lösung zugewandt ist, ist der Stickstoff von Pyridin selbst an der Bindung zur Goldoberfläche beteiligt. Beide Moleküle bilden auf Au(111) Adsorptionsschichten mit parallelen Streifen aus [CWN98, ZBI04]. Im Fall von Pyridin wird angenommen, dass die Verhinderung der Adsorption von stark gebundenem Formiat der dominierende Aspekt für die Steigerung ist [HMW18]. Um die Rolle des Pyridinstickstoffs weiter zu untersuchen, wurden mehrere analoge SAM-Moleküle mit einem sechsgliedrigen aromatischen Ring, 2-Mercaptopyridin (2-PyS aus 2,2'-PySSPy), 2-Mercaptopyrimidin (2-PymS aus 2-PymSH) und 2-Mercaptopyrazin (2-PyrS aus 2-PyrSH) zur Modifikation der Au(111)-Elektrode verwendet. Außerdem wurde 6-Mercaptopurin (6-PurSH) mit einem größeren purinaromatischen System in die Studie einbezogen. Die 2-PyS-SAM ahmt die Adsorptionskonfiguration von Pyridin bezüglich des Ringstickstoffs nach [CWN98, SMY00]. Die vorgeschlagenen Adsorptionsorientierungen der Moleküle sind in Abb. 4.5.4a dargestellt [BoR94, SMY00, TIM03, TYS99]. Eine geordnete Struktur von 2-Mercaptopyridin (2-PyS) mit einer Bedeckung von 0,17 ML wird auf Au(111) gefunden, wie mit *in situ* STM gezeigt [SMY00]. Die Adsorption von 2-PyS durch gleichzeitige Bindung von Schwefel und Stickstoff wird basierend auf spektroskopischen Messungen angenommen [SMY00]. Innerhalb des vorgeschlagenen Adsorptionsmodells sind 0,25 ML der Goldoberflächenatome nicht durch das SAM-Molekül besetzt und stehen somit grundsätzlich für die FAOR zur Verfügung. Weiterhin wird 2-PyrS verwendet, das eine sehr ähnliche Adschicht bildet, bei der eines seiner Stickstoffatome zur Lösung hin orientiert ist [TIM03]. Im Gegensatz dazu zeigt 2-PymS eine

eher flachliegende Konfiguration, bei der beide Stickstoffatome an die Oberfläche gebunden sind [TYS99]. Das größere 6-PurS soll in einer vertikalen Edge-on-Orientierung adsorbieren [BoR94].

Abb. 4.5.4a zeigt zyklische Voltammogramme für Au(111) in 0,1 M $HClO_4$ + 0,1 M HCOOH bei 10 mV s^{-1} nach Modifikation mit PhS (orange), 2-PyS (rot), 2-PymS (blau), 2-PyrS (violett) und 6-PurS (grün). Die Kurve für unmodifiziertes Au(111) ist zum Vergleich in schwarz dargestellt. Die meisten SAMs zeigen eine stark blockierende Wirkung für die FAOR. Die FAOR-Aktivität für PhS und 2-PyS auf Au(111) ist sehr ähnlich. Andererseits zeigen 2-PymS und 2-PyrS eine geringere Blockierung. Die Blockierung für alle diese SAMs, unabhängig davon, ob die Stickstoffatome zur Lösung zeigen oder nicht, zeigt deutlich, dass Stickstoffatome nicht direkt an der Reaktion beteiligt sein müssen. Dies passt gut zur Steigerung der FAOR durch Pyridin, bei dem der Stickstoff durch die Bindung zur Au(111)-Oberfläche maskiert ist [HMW18]. Dies steht im starkem Gegensatz zu Elektronentransferreaktionen, bei denen der zum Elektrolyten zeigende Pyridinstickstoff entscheidend ist [SMY00, TIM03, TYS99]. Dennoch könnte der Stickstoff im Ring eine wichtige Rolle spielen, da er die Hydrophilie beeinflussen und somit den Zugang von Formiat zur Goldoberfläche erleichtern könnte, was zu einer höheren Aktivität für 2-PymS und 2-PyrS im Vergleich zu PhS und 2-PyS führt. 2-PyS und 2-PymS zeigten keine Steigerung für intermediäre Bedeckungen, wie durch *operando* Modifikationsexperimente (Abb. A.2.2, rote bzw. blaue Kurve) ähnlich wie für PhS (Abb. 4.5.3d, blaue Kurve) überprüft werden konnte. Für die 4-PyS-Modifikation spielt es keine Rolle, ob mit dem Thiol oder dem Disulfid modifiziert wird (vgl. Abb. A.2.2, violette und grüne Kurve). Im Gegensatz zu den verwandten SAM-Molekülen zeigt die 6-PurS-SAM (grüne Kurve) eine deutliche Steigerung der FAOR. Sie ist vergleichbar mit der schwächeren Steigerung von 4-PyS (Abb. 4.5.1, rote Kurve negativer Scan). Darüber hinaus zeigt die geringere Stromdichte im Potentialbereich zwischen −0,2 und 0 V für Au(111)/6-PurS im Vergleich zu Au(111) deutlich, dass neben dem verstärkenden Effekt auch ein entgegenwirkender deaktivierender Effekt durch blockierte aktive Plätze existiert, der den verstärkenden Effekt nur bei relativ niedrigen Potentialen überdeckt. Der Schwefel in *para*-Position zum lösungszugewandten Pyridinstickstoff zusammen mit einer vertikalen Orientierung (wenn auch leicht gekippt) [BoR94, SMT98], ist ein gemeinsames Motiv beider Moleküle für das vorliegende Beispiel der aktivierten FAOR.

Da der der Lösung zugewandte Pyridinstickstoff in *para*-Position zum Schwefelatom eine Voraussetzung für eine Verstärkung zu sein scheint, soll seine Verfügbarkeit näher diskutiert werden. Sie wurde bereits indirekt mit der Metallisierung der SAM angesprochen. Obwohl nach einem einzigen Metallisierungsschritt 37% der Stickstoffatome durch die Pd-Nanoinseln besetzt sind, wurde keine wesentliche Änderung der Aktivität festgestellt und auch höhere Pd-Bedeckungen zeigen nur einen geringen Effekt (Abb. 4.5.2b,

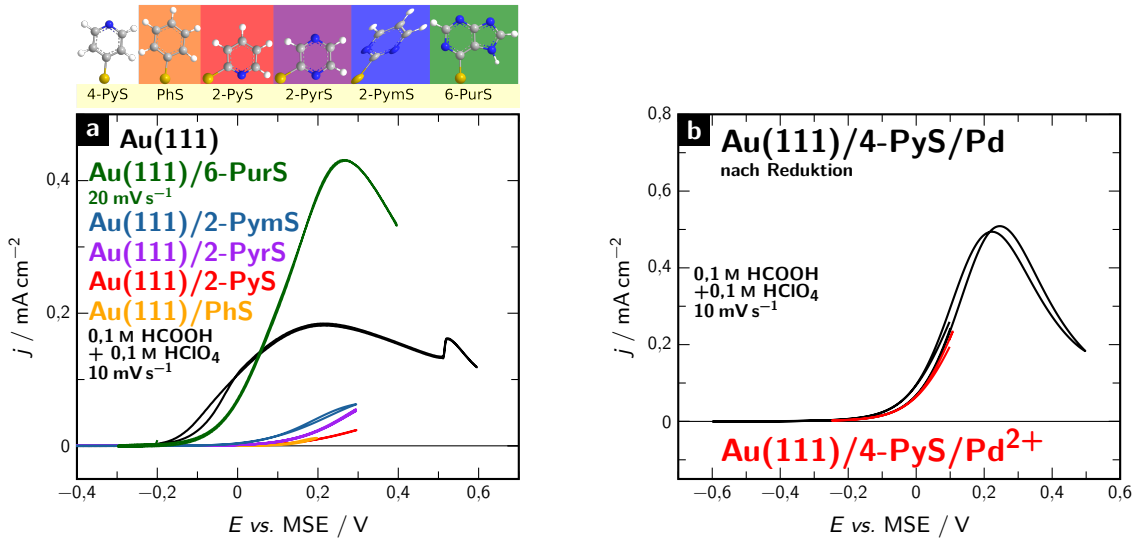


Abb. 4.5.4 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven der Ameisensäure-Elektrooxidation auf Au(111) (schwarz) sowie auf PhS- (orange), 2-PyS- (rot), 2-PymS- (blau), 2-PyrS- (violett) und 6-PurS-modifiziertem (grün, 20 mV s^{-1}) Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(b)** Vergleich der zyklischen Voltammogramme von Pd^{2+}-komplexierendem Au(111)/4-PyS und nach der Reduktion von Pd^{2+} zur Bildung von Pd-Nanoinseln (Bedeckung 0,37 ML) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Nach [HMD21].

Abb. A.2.1a). Um die Rolle des Stickstoffs für 4-PyS weiter zu untersuchen, wurde eine *operando* Metallisierung durchgeführt. Nach der Komplexierung der Pd-Ionen durch adsorbiertes 4-Mercaptopyridin wurde die Au(111)/4-PyS/Pd^{2+}-Elektrode gründlich abgespült und in die Zelle überführt. Die Reaktionslösung mit 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ wurde bei einem Potential von 0,1 V kontaktiert. Abb. 4.5.4b zeigt eine Stromdichte-Spannungskurve im Potentialbereich, in dem noch keine Reduktion von Pd-Ionen stattfindet (rote Kurve). Sie zeigt dieselbe FAOR-Aktivität wie nach der Reduktion des Metalls (schwarze Kurve). Während jedes SAM-Molekül zwei Pd^{2+}-Ionen bindet, zeigen die 60% unbesetzten Stickstoffe für Au(111)/4-PyS/Pd im Wesentlichen eine unveränderte FAOR-Aktivität. Dies zeigt deutlich, dass das freie Elektronenpaar des Pyridinstickstoffs keine direkte chemische Rolle für die niedrigere Aktivierung spielt. Der katalytische Effekt muss mit sekundären Eigenschaften wie dem Dipolmoment, der Elektronendichte des aromatischen Rings, der Wasserstruktur oder den sterischen Eigenschaften zusammenhängen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft des Pyridinstickstoffs der 4-PyS-SAM ist sein Protonierungsgrad. Dieser wurde mit einer systematischen Studie der FAOR-Aktivität von Au(111)/4-PyS als Funktion des pH-Wertes untersucht. Abb. 4.5.5a zeigt ausgewählte Stromdichte-Spannungskurven von Au(111)/4-PyS in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} + y M $HClO_4$/NaOH mit einer Ionenstärke von ~0,3 M mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} im pH-Bereich zwischen 0,3 und 6,9. Während die Hysterese und die außergewöhnliche Aktivitätssteigerung für pH-Werte bis 3,9 identifiziert werden kann, fehlt sie beispielsweise

für pH 6,9. Die zugehörigen Peakstromdichten sind in Abb. 4.5.5b+c für den gesamten untersuchten pH-Bereich dargestellt. Alle in dieser Studie genannten pH-Werte geben den Lösungs-pH an. Natürlich kann der für elektrokatalytische Prozesse wie die FAOR relevante Oberflächen-pH-Wert in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen von dem der Lösung abweichen, insbesondere unter mild sauren oder basischen Bedingungen. Da jedoch Ameisensäure und Formiat in der Nähe des pK_a von 3,78 ein Puffersystem bilden, ist zu erwarten, dass von höheren pH-Werten her kommend der Oberflächen-pH-Wert bei 4,8 stabilisiert wird, was kürzlich für die FAOR unter kontrollierten Diffusionsbedingungen untersucht wurde [ZWC20]. Die Drift des Oberflächen-pH-Werts hat keinen Einfluss auf die Schlussfolgerungen, die in der folgenden Diskussion vorgestellt werden. Die eingezeichneten Kurven dienen als Hilfe für den Betrachter. Zum Vergleich sind die Peakstromdichten für die FAOR auf blankem Au(111) in grün dargestellt. Die Stromdichte steigt von pH 0 bis pH 5 an und bildet bei höherem pH ein Plateau, bevor sie bei pH 12 aufgrund der OH-Adsorption abfällt (siehe Abschnitt 4.2.1) [HAJ21]. Die Peakstromdichte von Au(111)/4-PyS im negativen Scan (rote Dreiecke) folgt demselben Trend, allerdings bei höherer FAOR-Aktivität. Interessanterweise ist die Peakstromdichte im positiven Scan bis zu pH 4 viel größer und fällt bei höheren pH-Werten auf das Niveau des negativen Scans ab. In ähnlicher Weise verschwindet der Peak, der mit der Bildung der gestreiften SAM (blaue Kreise) zusammenhängt, für pH-Werte größer als 4. Die Peakpotentiale von P_{sp} (schwarze Quadrate) und P_g (rote Dreiecke) zeigen einen dem Au(111) vergleichbaren Trend. Der negative Trend mit steigendem pH-Wert für das Peakpotential von P_{spr} lässt sich auf den steigenden Stoffmengenanteil von Formiat in Lösung zurückführen, der das Potential für die Formiatdesorption zu negativen Potentialen verschiebt. In Abschnitt 4.5.6 wird diskutiert, dass die Aktivität der außerordentlichen Steigerung eine Art Konditionierung zeigt, bei der die Hysterese zwischen positivem und negativem Scan noch ausgeprägter wird. Bei allen Messungen zur pH-abhängigen Aktivität wurde diese Konditionierung vor der Aufnahme der zur Auswertung verwendeten zyklischen Voltammogramme abgeschlossen. Es kann ausgeschlossen werden, dass die Konditionierung (in saurem Medium) der Grund für das Ausbleiben der außergewöhnlichen Aktivitätssteigerung bei höherem pH-Wert ist. Die Durchführung einer Konditionierung in saurer Lösung (Abb. A.2.3b) zeigt deutlich die außergewöhnliche Steigerung zwischen zwei Messungen bei pH 7 (Abb. A.2.3a). Weiterhin spielt die Alterung der Lösung eine entscheidende Rolle, da angenommen wird, dass sie die langreichweitige Ordnung der 4-PyS-SAM durch Adsorption von Zersetzungsprodukten vermindert. Während der positive Scan erwartungsgemäß stark von der Qualität der SAM abhängt, ist der negative Scan ziemlich unempfindlich (pH 3,9; vgl. Streuung der schwarzen und roten Punkte). Dies spiegelt sich in den Peakpotentialen von P_{sp} und P_{spr} wider (Abb. 4.5.5d).

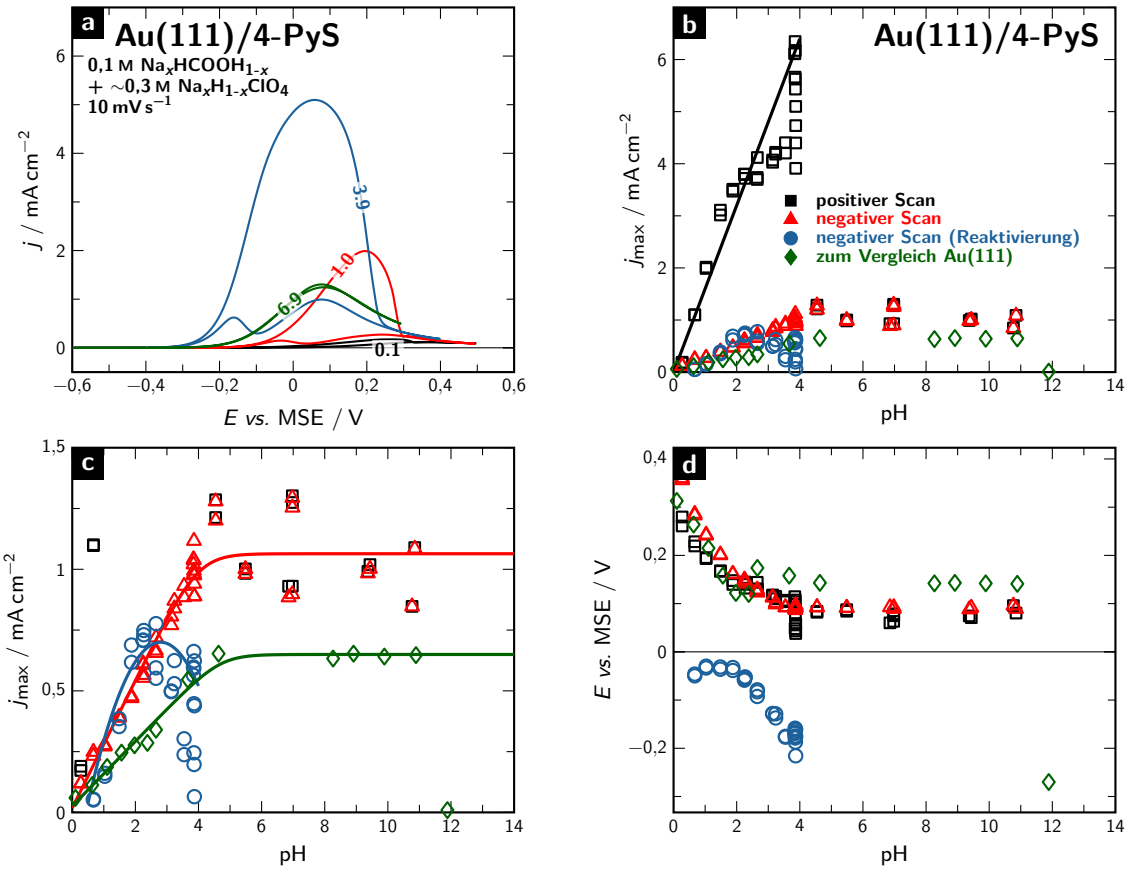


Abb. 4.5.5 **(a)** Ausgewählte Stromdichte-Spannungskurven von Au(111)/4-PyS in 0,1 M Na$_x$HCOOH$_{1-x}$ + 0,3-x M HClO$_4$/NaOH im pH-Bereich zwischen 0 und 7 mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(b)** + **(c)** pH-abhängige maximale Stromdichten des positiven Scans (schwarze Quadrate), des negativen Scans (rote Dreiecke), des Reaktivierungspeaks im negativen Scan (blaue Punkte) und von blankem Au(111) (grüne Rauten). **(d)** pH-abhängige Peakpotentiale des positiven Scans E_{sp} (schwarze Quadrate), des negativen Scans E_g (rote Dreiecke), des Reaktivierungspeaks im negativen Scan E_{spr} (blaue Punkte) und von blankem Au(111) (grüne Rauten). Nach [HMD21].

Das Verschwinden der außergewöhnlichen Steigerung bei pH-Werten größer als 4 ist ein Hinweis darauf, dass die Protonierung des Stickstoffs für diese Art der Aktivitätssteigerung wichtig ist. Gleichzeitig zeigt sie keinen Einfluss auf die geringere Steigerung. Der Oberflächen-pK_a-Wert für 4-PyS wird in einem Bereich zwischen 3,9 und 5,3 angegeben [BrC93, HZX02, WNH00, YXL99, ZBI04]. Dies steht in guter Übereinstimmung mit dem Verschwinden der außergewöhnlichen Steigerung bei pH 4. Günstige elektrostatische und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der protonierten SAM und des Formiats könnten das Formiat in eine reaktivere Konfiguration dirigieren, zum Beispiel monodentat oder CH-down. Dies steht im Einklang mit einer geringeren Aktivierung nach Zugabe von NaClO$_4$ (Abb. A.2.3c). Es sei daran erinnert, dass die Adsorption einzelner Bismut-Atome auf einer Platinoberfläche, die einen Dipol erzeugen, der in Richtung der Lösung zeigt, die elektrokatalytische FAOR-Aktivität drastisch erhöhen kann, indem sie eine CH-down-Konfiguration für Formiat begünstigt [LVS09, PFF14, SBG00]. Außerdem wurde festgestellt, dass ein

ähnliches SAM-Molekül mit einer Pyridineinheit die CO_2-Reduktion durch einen elektrophilen Angriff an einem der Sauerstoffatome katalysiert [LiT19]. Erstaunlich ist jedoch das abrupte Ende der außergewöhnlichen Steigerung. Dies steht nicht im Einklang mit einer allmählichen Veränderung der Protonierung des Pyridinstickstoffs mit dem pH-Wert der Lösung. Das deutet darauf hin, dass ein sekundärer Effekt im Zusammenhang mit dem Protonierungsgrad von Bedeutung ist. Entsprechend zeigt eine *in situ* STM-Studie, dass die gestreifte $(5 \times \sqrt{3})$-Konfiguration, die bei pH 1 stabil ist, bei pH 5 in eine gestreifte $(12 \times \sqrt{3})$-Konfiguration umgewandelt wird [WNH00]. Bei pH 3,5 wurde eine gemischte Adschicht abgebildet, was sich in dem sehr steilen Anstieg der FAOR-Aktivität im pH-Bereich von 0 bis 1,5 gefolgt von einem weniger ausgeprägten Anstieg für höhere pH-Werte widerzuspiegeln scheint (Abb. 4.5.5b, schwarze Punkte). Es wird ein Modell diskutiert, bei dem die Protonierung der SAM-Moleküle nicht zufällig ist, sondern ganze Reihen entweder vollständig protoniert oder unprotoniert vorliegen [WNH00]. Auch dies unterstreicht, dass die SAM-Konfiguration entscheidend für die außergewöhnliche FAOR-Aktivierung ist.

4.5.5 (IV) – Auswirkungen der 4-PyS-Modifikation auf die Formiatadsorption

Der physikalische Grund für die glockenförmige Stromdichte-Spannungskurve der FAOR an Goldelektroden wurde früher auf die Anionenadsorption zurückgeführt [KuV63], d.h. auf die Blockierung der aktiven Stellen durch stark gebundenes Formiat [KiA16]. Es wird gezeigt, dass die katalytische Wirkung der 4-PyS-SAM mit der Verminderung der Blockierung der aktiven Zentren zusammenhängt. Abb. 4.5.6a zeigt Ladungsdichte-Spannungskurven für Au(111) (rote und schwarze Kurven) und Au(111)/4-PyS (grüne und blaue Kurven) in 0,1 M $HClO_4$ mit und ohne 0,1 M HCOOH. Die Ladungsdichten wurden aus Stromdichte-Zeitkurven bestimmt, die aus Potentialsprüngen nach −0,5 V erhalten wurden, vor denen das Potential für 30 s bei positiveren Potentialen gehalten wurde, so dass sich stationäre Adsorptionszustände einstellten. Der Unterschied in der Ladungsdichte mit und ohne Zugabe von HCOOH erlaubt die Bestimmung des Onset-Potentials der Formiatadsorption und der potentialabhängigen Adsorptionsisotherme. Für Au(111) (schwarze und rote Kurve) beginnt die Formiatadsorption bei −0,06 V, wohingegen sie für Au(111)/4-PyS (blaue und grüne Kurve) um mehr als 150 mV auf 0,1 V positiv verschoben ist. Während auf Au(111) insgesamt etwa 0,25 ML (55 µC cm^{-2}) an Formiat adsorbieren können, sind es auf Au(111)/4-PyS mit 34 µC cm^{-2} (0,15 ML) im Stabilitätsbereich der SAM deutlich weniger. Für die Adsorption von Formiat auf Au(111)/4-PyS lassen sich zwei Bereiche identifizieren. Im Potentialbereich von 0,1 V bis 0,3 V steigt die Adsorptionsladungsdichte steil auf 25 µC cm^{-2} an, während sie im sich anschließenden Bereich vergleichsweise wenig zunimmt.

Die oben beschriebenen Messungen stellen einen nahezu stationären Fall dar. Um die dynamischen Verhältnisse von zyklischen Voltammogrammen besser abzubilden, wurden

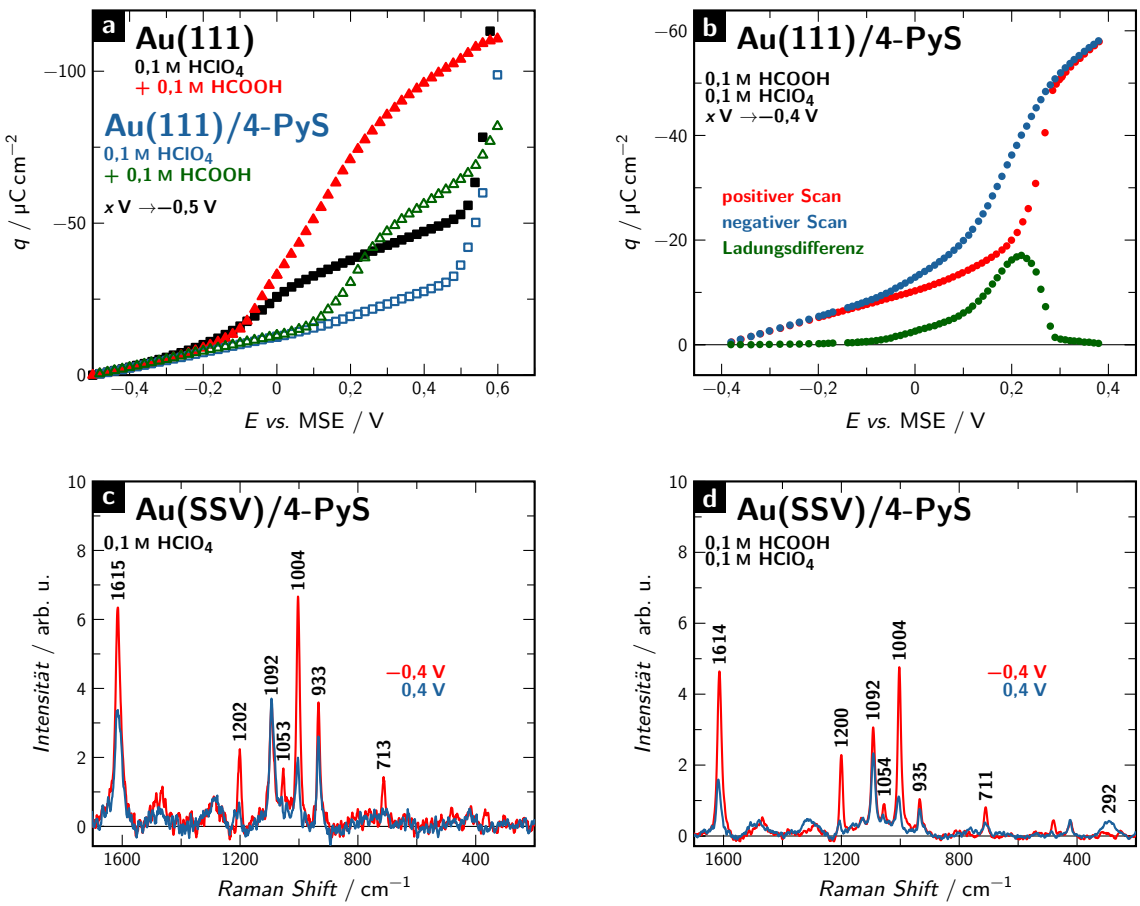


Abb. 4.5.6 **(a)** Ladungsdichte-Spannungskurven von Au(111) (gefüllte Symbole) und Au(111)/4-PyS (offene Symbole) in 0,1 M $HClO_4$ (Quadrate) und in 0,1 M $HClO_4$ + 0,1 M HCOOH (Dreiecke) erhalten aus Potentialsprüngen von x V nach −0,5 V. **(b)** Ladungsdichte-Spannungskurven (Potentialsprünge von x V nach −0,4 V) von Au(111)/4-PyS in 0,1 M $HClO_4$ + 0,1 M HCOOH aus dem positiven (rot) und dem negativen Scan (blau) von zyklischen Voltammogrammen mit ihrer Ladungsdifferenz in grün. Raman-Spektren der 4-PyS-SAM adsorbiert auf einem Au(SSV)-Substrat **(c)** in 0,1 M $HClO_4$ und **(d)** in 0,1 M $HClO_4$ + 0,1 M HCOOH bei verschiedenen Potentialen (Daten mit freundlicher Genehmigung zur Verfügung gestellt [Adl16]). Abnehmende Intensität mit steigendem Potential aufgrund der Orientierung der 4-PyS-Moleküle in beiden Elektrolyten. Für hohe Potentiale zeigt eine Bande bei ∼290 cm^{-1} die Adsorption von Formiat. Nach [HMD21].

vergleichbare Potentialsprünge direkt nach einem Potentialscan (50 mV s^{-1}) durchgeführt. Abb. 4.5.7b veranschaulicht die Vorgehensweise. Abwechselnd wurden ein linearer Scan und ein Teilzyklus (mit positivem Umkehrpotential von 0,4 V) mit identischen Endpotentialen durchgeführt. Nach jedem Scan wurde ein Potentialsprung nach −0,4 V vorgenommen. Abb. 4.5.6b zeigt die integrierten Desorptionsladungen des positiven (rot), des negativen Scans (blau) und deren jeweilige Differenz (grün) in Abhängigkeit vom Endpotential der voltammetrischen Scans. Im Potentialbereich zwischen −0,4 V und −0,08 V liegt kein Unterschied für die Ladungsdichten des positiven und negativen Scans vor. Bei den Ladungsdichteunterschieden sind zwei Potentialbereiche zu erkennen (−0,06 V bis 0,29 V).

Im negativeren Bereich zwischen −0,06 V und 0,1 V steigt die Ladungsdichtedifferenz langsam bis auf 5 µC cm^{-2} an und nimmt dann im positiveren Bereich zwischen 0,1 V und 0,29 V schneller zu, in dem die Ladungsdichtedifferenz bei 0,22 V mit 17 µC cm^{-2} ihr Maximum durchläuft, bevor sie bei 0,29 V steil abfällt.

Es ist offensichtlich, dass die Anwesenheit der gestreiften 4-PyS-SAM auf Au(111) zu einer Destabilisierung des adsorbierten Formiats auf der Goldoberfläche und damit zu einer positiven Verschiebung der Formiatadsorptionsisotherme führt. Gleichzeitig ist die maximale Bedeckung von Formiat deutlich geringer. Die FAOR-Aktivität bricht mit dem Einsetzen der (zweizähnigen) Formiatadsorption ein. Unter den dynamischen Bedingungen der zyklischen Voltammetrie ist die Formiatadsorption im positiven Scan positiv verschoben (vgl. Abb. 4.5.6a grüne Kurve und Abb. 4.5.6b rote Kurve), was auf einen kinetischen Effekt der Aufhebung der Streifenkonfiguration hinweist. Im negativen Scan ist Formiat bis zu negativen Potentialen von −0,06 V adsorbiert (vgl. Abb. 4.5.6b rote und blaue Kurve). Dies entspricht dem Beginn der Adsorption von Formiat auf blankem Au(111) (Abb. 4.5.6a schwarze und rote Kurve). Die verzögerte Verdrängung von Formiat ist ebenfalls auf einen kinetischen Effekt der Bildung der Streifenkonfiguration zurückzuführen. Die Desorption von Formiat verläuft so langsam wie die langsame Bildung der SAM-Konfiguration. Dies deckt sich mit der Scanratenabhängigkeit von P_{spr}, die bei steigenden Scanraten weniger stark ausgeprägt erscheint. Mit Hilfe der FAOR kann einerseits die Kinetik des Zusammenbruchs der gestreiften SAM-Konfiguration und andererseits deren Bildung untersucht werden. Vorläufige Messungen deuten auf einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Potential und Kollaps der gestreiften Konfiguration hin (nicht gezeigt).

Anhand der Adsorptionsisothermen von Formiat auf Au(111) und Au(111)/4-PyS kann ein qualifizierter Verstärkungsfaktor f_{qe} (bezogen auf die tatsächlich freien Goldplätze θ_{Au}) abgeschätzt werden. Annahmen für diese Abschätzung sind: (i) nur ein einziges Molekül kann auf einem Goldatom adsorbieren, (ii) bidentates Formiat blockiert zwei Atome, während (iii) 4-PyS in Brücken- oder Three-fold-hollow-Position adsorbiert und dabei entweder zwei oder drei Atome blockiert ($N_{4\text{-PyS}}$) und (iv) die Ausschlusszone von Formiat sowie die sterische Hinderung durch 4-PyS sind vernachlässigbar. Ein einfacher Verstärkungsfaktor f_{se} wird berechnet, indem die Aktivität von Au(111)/4-PyS (positiver Scan) durch die von Au(111) geteilt wird, was eine maximale Verstärkung von 24 bei 0,2 V ergibt (Abb. A.2.4b). Die Berücksichtigung der durch 4-PyS blockierten Plätze $N_{4\text{-PyS}}$ (zwei oder drei) führt zu einem Verstärkungsfaktor von 40 bzw. 60. Berücksichtigt man die Blockierung durch zweizähnig adsorbiertes Formiat bei 0,2 V auf Au(111) (Abb. 4.5.6a rote *vs.* schwarze Kurve, $\Delta q = 33$ µC cm^{-2} entspricht $\theta_{HCOO} = 0{,}15$ ML mal 2 Plätze) und Au(111)/4-PyS ($\Delta q = 5$ µC cm^{-2} geschätzt aus Abb. 4.5.6b entspricht $\theta_{HCOO} = 0{,}025$ ML mal 2 Plätze) liegt der qualifizierte Verstärkungsfaktor f_{qe} nach Gl. (4.5.1) zwischen 31 und 48. Für ein Potential von 0,1 V führen diese Überlegungen zu einem Verstärkungsfaktor f_{qe} zwischen

26 und 39 (f_{se} = 18,5 und 0,08 ML Formiat auf Au(111)). Die Potentialabhängigkeit des Faktors deutet auf eine Änderung der Aktivierungsenergie durch die 4-PyS-Modifikation von Au(111) hin.

$$f_{qe} = f_{se}\frac{\theta_{Au}}{\theta_{Au,mod}} = f_{se}\frac{1-2\theta_{HCOO}}{1-\left(\theta_{4\text{-PyS}}N_{4\text{-PyS}}+2\theta_{HCOO,mod}\right)} \tag{4.5.1}$$

SERS-Messungen wurden durchgeführt, um zusätzliche Informationen über die Struktur von 4-PyS auf Au(111) in Gegenwart von HCOOH zu erhalten (mit freundlicher Genehmigung aus [Adl16]). Da Einkristallsubstrate nicht direkt für die Raman-Spektroskopie geeignet sind, wurden gut untersuchte Au(SSV)-Substrate verwendet, um die elektrokatalytischen Messungen des SAM-Systems auf einer Raman-aktiven Elektrode nachzustellen [MCS10]. Darüber hinaus ist 4-Mercaptopyridin auf verschiedenen Metallsubstraten (Pd, Ag, Au) wie kolloidalen Partikeln, dünnen Filmen, Nanolöchern und elektrochemisch aufgerauten Elektroden gut untersucht [BrH15, BSB96, BVA97, CZL07, MXH06, NBA06, YuG07, YXL99]. Unabhängig von der Metallspezies oder der Art der Raman-aktiven Spezies können die charakteristischen Banden für das 4-PyS-Molekül bei ähnlichen Raman-Verschiebungen gefunden werden.

Abb. 4.5.6c zeigt potentialabhängige Raman-Spektren von 4-PyS-modifiziertem Au(SSV) in 0,1 M $HClO_4$. Die Banden im Bereich von 700-1700 cm^{-1} zeigen eine ausgeprägte Potentialabhängigkeit mit Ausnahme der Bande bei 934 cm^{-1}. Eine höhere Intensität zeigt sich bei einem Potential von −0,4 V im Vergleich zu 0,4 V. Die Raman-Spektren in Abb. 4.5.6d wurden in Gegenwart von 0,1 M Ameisensäure aufgenommen und zeigen alle Banden des zuvor beschriebenen Systems mit einer zusätzlichen schwachen Bande bei Potentialen von 0,25 V und höher.

Die spektralen Charakteristika ähneln denen von 4-PyS, die auf Silber-, Palladium- und Goldpartikeln beobachtet wurden [BrH15, BSB96, BVA97, CZL07, MXH06, NBA06, YuG07, YXL99]. Auch wenn ein unspezifisch adsorbierender Elektrolyt verwendet wird, kann die Perchloratbande bei 934 cm^{-1} beobachtet werden [RaI84, RWG06]. Daraus wird gefolgert, dass zwischen der SAM, die die Goldoberflächenatome blockiert, noch Platz für Adsorbate vorhanden ist. Obwohl unterschiedliche Versuchsbedingungen und ein anderes Elektrodenmaterial verwendet werden, ist die Potentialabhängigkeit der Bandenintensitäten vergleichbar mit Ergebnissen an elektrochemisch aufgerauten Silberelektroden. Dies kann auf die Orientierungsänderung relativ zur Oberfläche zurückgeführt werden und es wird vermutet, dass ein stärkerer Ladungstransfer für das flach liegende Molekül stattfindet und somit zu einer höheren Signalverstärkung führt [CZL07]. Messungen, die an elektrochemisch aufgerauten Goldelektroden durchgeführt wurden, zeigten keine Potentialabhängigkeit der Bandenintensitäten, was auf die abweichenden Versuchsbedingungen und Chemikalien zurückzuführen ist [BrH15]. Eine Bande, die dem Vorhandensein von HCOOH

auf elektrochemisch aufgerautem blankem Gold und auf Gold mit Pt-Modifikation zugeordnet wird, wurde bereits früher berichtet [BSK05, MML13]. Diese Bande befindet sich im Bereich von 260-290 cm^{-1} und wird der Valenzschwingung der Metall-Adsorbat-Bindung zugeordnet. Die in Gegenwart der SAM beobachtete Bande verstärkt sich allmählich mit steigendem Potential. Das Potential, bei dem sie erstmals auftritt, fällt mit dem Punkt zusammen, an dem die Hysterese zwischen positivem und negativem voltammetrischem Scan (Abb. 4.5.1, rote Kurve) nicht mehr beobachtet wird. Im Vergleich zu den Messungen an elektrochemisch aufgerautem Gold, die die Formiatbande bereits bei 0 V zeigten [BSK05], ist die Adsorption um 200 mV positiv verschoben. Die Ergebnisse zeigen, dass auf der SAM-bedeckten Goldoberfläche noch genügend Plätze für die Adsorption von Formiat vorhanden sind.

4.5.6 (V) – Untersuchung der Selbstorganisation von 4-PyS mittels FAOR

Mit dem grundlegenden Verständnis der elektrokatalytischen Aktivität von Au(111)/4-PyS gegenüber der FAOR, wie oben beschrieben, kann die elektrokatalytische Reaktion genutzt werden, um den Selbstorganisationsprozess der SAM zu verfolgen. Dieses Beispiel von Struktur-Aktivitätsbeziehungen wird an zwei konkreten Fällen demonstriert. Zunächst wird die Aktivität einer mit der konventionellen Methode extern modifizierten Au(111)-Elektrode (10 min in 20 µM 4,4'-PySSPy) durch zyklische Voltammetrie und Messungen der Adsorptionsladung verfolgt. Anschließend wird eine *operando* Modifikation von Au(111) mit 4-PyS durchgeführt.

Abb. 4.5.7a zeigt eine Serie von Stromdichte-Spannungskurven einer frisch modifizierten Au(111)/4-PyS-Elektrode in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 50 $mV\,s^{-1}$. Ein kurzer Auszug aus dem Potential-Zeitprogramm ist in Abb. 4.5.7b dargestellt. Die Messung wurde direkt nach der Modifikation, dem gründlichen Abspülen und dem Transfer in die Messzelle gestartet. Nach einer kurzen Induktionszeit von 5 min steigt die Peakstromdichte im positiven Scan (Abb. 4.5.7c, hellblaue Quadrate, aus den Teilzyklen, die in Abb. 4.5.7a+b in blau angedeutet sind) innerhalb von 1,5 h kontinuierlich von 0,4 $mA\,cm^{-2}$ bis zu einem Plateau bei 7,6 $mA\,cm^{-2}$ an. Gleichzeitig steigt das Peakmaximum im negativen Scan des Teilzyklus (blaue Dreiecke) nur leicht von 0,35 $mA\,cm^{-2}$ auf 0,5 $mA\,cm^{-2}$ an. Zur Bestimmung der adsorbierten Ladung wurde nach dem linearen, positiven Scan (rote Kurven) und nach dem Teilzyklus (negativer Scan, blaue Kurven) (Endpotential in beiden Fällen 0,2 V) jeweils ein Potentialsprung nach −0,4 V durchgeführt (siehe Potentialprogramm in Abb. 4.5.7b). Die entsprechenden Ladungen des positiven (rote Punkte) und negativen Scans (blaue Punkte) sind in Abb. 4.5.7d dargestellt. Die Ladung der Adsorption steigt während der kurzen Induktionszeit für beide Scanrichtungen an und wird dann mit 30 $\mu C\,cm^{-2}$ für den negativen Scan fast konstant, während die des positiven Scans von 27 auf 12 $\mu C\,cm^{-2}$ massiv abnimmt. Die Ladungsdifferenz

zwischen positivem und negativem Scan ist in grün dargestellt (Abb. 4.5.7d). Sie nimmt in der Induktionsphase ab und steigt dann bis zu einem Plateau bei 12 µC cm^{-2} an. Die Ladungsdifferenz wurde aufgrund einer signifikanten Differenz zwischen angelegtem und tatsächlichem Elektrodenpotential mit einem Maximum von 40 mV um den IR-Abfall korrigiert (Abb. A.2.4b). Zu diesem Zweck wurde die Ladungsdichte des negativen Scans unter Berücksichtigung seines potentialabhängigen Verhaltens vermindert (Abb. 4.5.6b, blaue Punkte). Die qualitative Aussage bleibt davon unberührt.

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden: Zu Beginn, nach der Modifikation, ist die Bedeckung von 4-PyS noch etwas größer als die unter elektrochemischen Bedingungen stabile Bedeckung. Es existiert keine geordnete SAM-Konfiguration, was auch durch *in situ* STM bestätigt wird [SMT98]. In der Induktionsphase werden Moleküle desorbiert, bis die stabile Bedeckung erreicht ist. Durch die freigewordenen Adsorptionsstellen steigt die Adsorptionsladung sowohl in den negativen als auch in den positiven Scans an. Dann beginnt der Selbstorganisationsprozess, es bilden sich kleine wachsende Flecken mit streifenförmiger Konfiguration [SMT98], und die Aktivität im positiven Scan steigt massiv an. Durch die Bildung der geordneten Streifenkonfiguration wird die Adsorption von Formiat zunehmend unterdrückt, während sie nach dem Zusammenbruch der geordneten Konfiguration im negativen Scan unbeeinflusst ist. Dies unterstreicht erneut die starke Korrelation zwischen SAM-Konfiguration, Anionenadsorption und katalytischer Aktivität. Der Selbstorganisationsprozess wird durch das (i) Elektrodenpotential und (ii) den Protonierungsgrad des Stickstoffs beeinflusst [SMT98].

Die *operando* Modifikation folgt der gleichen Vorgehensweise wie die Messungen zur SAM-Bedeckung (Abschnitt 4.5.3). Abb. 4.5.8a zeigt das Zeitverhalten der Stromdichte von Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ bei einem Sondenpotential E_p von 0 V. Bei t = 0 s wurden 0,76 ml einer 20 µM wässrigen 4,4'-Dithiodipyridinlösung zur Reaktionslösung (75 ml) zugegeben, was zu einer Konzentration von 0,2 µM führte. Nach dem Einspritzen steigt die FAOR-Aktivität leicht an (von 0,19 mA cm^{-2} auf 0,22 mA cm^{-2}), bleibt dann für etwa 30 min auf einem konstanten Niveau, bevor sie innerhalb von etwa 60 min stark auf 1,5 mA cm^{-2} ansteigt. Abb. 4.5.8b zeigt zyklische Voltammogramme vor (schwarze Kurve) und nach (rote Kurve) der Messung in Abb. 4.5.8a. Vor der Zugabe der SAM-Lösung wird die typische Stromdichte-Spannungskurve für die FAOR auf Au(111) festgestellt und nach der Zugabe wird eine typische Kurve für Au(111)/4-PyS gemessen.

Aus der Stromdichte-Zeitkurve wird ein zweistufiger Modifikationsprozess ersichtlich. Zunächst erfolgt die (ungeordnete) Adsorption und erst später, ab einer kritischen Bedeckung von SAM-Molekülen, beginnt der Selbstorganisationsprozess, der die Stromdichte stark ansteigen lässt. Eine *in situ* STM-Studie zur Modifikation von Au(111) in 0,1 M $HClO_4$ + 1 mM 4-Mercaptopyridin zeigt, dass die Moleküle in kleinen Flecken (5 Å groß)

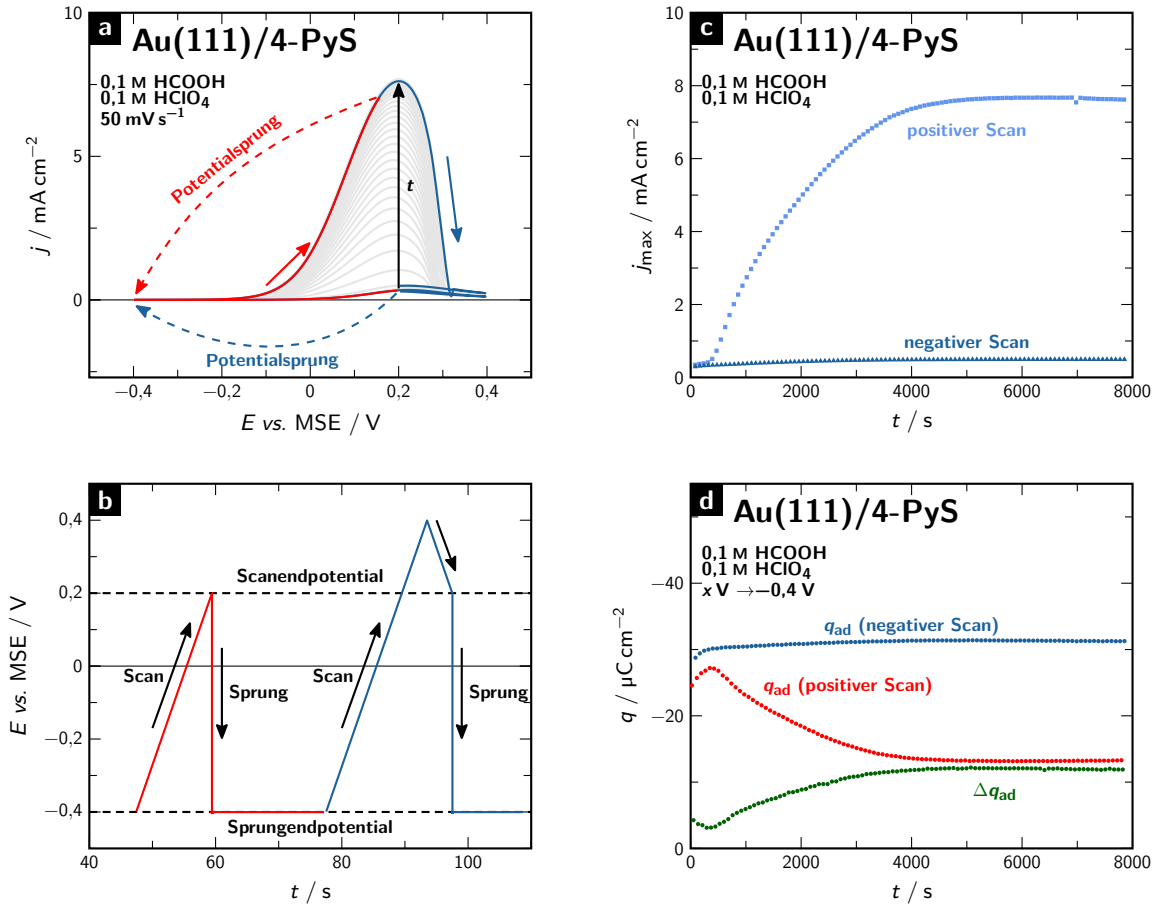


Abb. 4.5.7 **(a)** Serie von zyklischen Voltammogrammen für Au(111)/4-PyS in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 50 mV s^{-1}. Der schwarze Pfeil zeigt den zeitlichen Anstieg der Stromdichte im positiven Scan. Rote und blaue Pfeile deuten das Messprogramm für positiven bzw. negativen Scan an. **(b)** Ausschnitt aus dem für (a) verwendeten Potentialprogramm. **(c)** Stromdichtemaximum von positivem (hellblaue Quadrate) und negativem Scan (blaue Dreiecke) gegen die Zeit entnommen aus den Teilzyklen von (a). **(d)** Ladungsdichte-Zeitkurven der Potentialsprünge von ∼0,2 V aus dem positiven (rot) und aus dem negativen Scan (blau) nach −0,4 V mit ihrer jeweiligen Ladungsdifferenz in grün. Nach [HMD21].

adsorbieren [JRL99]. Außerdem entstehen kurz nach Beginn der Adsorption Goldinseln, was auf die erhöhte Mobilität der Goldatome zurückgeführt wird. Die Dauer des Selbstorganisationsprozesses in der vorliegenden Studie (1 h) ist viel kürzer als in dieser STM-Studie (4-8 h). Mehrere Aspekte können zu diesem Unterschied beitragen: (i) Die Art des Moleküls, (ii) die Konzentration, (iii) das Elektrodenpotential und (iv) die Zusammensetzung des Elektrolyten. Obwohl die FAOR offensichtlich empfindlich auf den Selbstorganisationsprozess bei dem betrachteten Potential reagiert, konnte keine Korrelation zwischen der Bedeckung der ungeordneten Konfiguration und der FAOR-Aktivität gefunden werden (Plateau zwischen 0 min und 35 min). Möglicherweise könnte ein höheres Sondenpotential (z. B. 0,2 V) getestet werden, um Rückschlüsse auf die SAM-Abdeckung zu ziehen. Das Aktivitätsplateau für lange Zeiten ($t > 100$ min) deutet darauf hin, dass die gestreifte

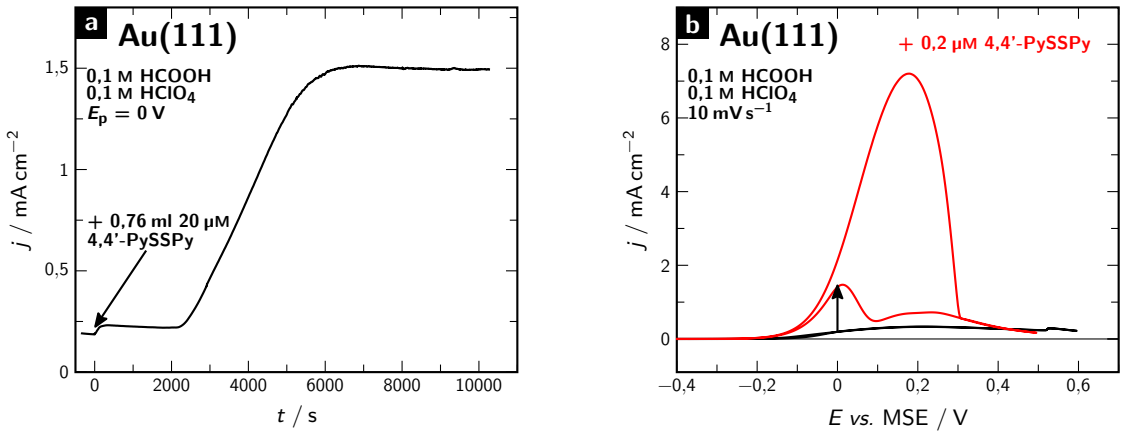


Abb. 4.5.8 **(a)** Stromdichte-Zeitkurve von Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ bei einem Potential $E_p = 0\,V$. Zum Zeitpunkt $t = 0\,s$ werden 0,76 ml 20 µM 4-PySSPy zugegeben. **(b)** Zyklische Voltammogramme vor (schwarz) und nach der Modifikation in (a) mit einer Scanrate von $10\,mV\,s^{-1}$. Der Pfeil zeigt den Stromdichteverlauf in (a). Nach [HMD21].

SAM-Konfiguration für eine Konzentration von 0,2 µM 4,4'-PySSPy stabil ist (Gleichgewichtsbedeckung) und dass sich keine dichtere Konfiguration wie bei höheren Konzentrationen bildet (siehe Abschnitt 4.5.3). Die Stromdichte-Spannungskurve nach der Modifikation der Elektrode (Abb. 4.5.8b, rote Kurve) zeigt einen extrem ausgeprägten Peak P_{spr}, der mit einem Stromdichtemaximum von $1{,}5\,mA\,cm^{-2}$ doppelt so hoch ist wie der Peak P_g. Bei extern modifizierten Elektroden, bei denen P_{spr} generell kleiner als P_g ist, trat dies nicht auf. Es ist anzunehmen, dass SAM-Moleküle aus der Lösung adsorbieren und Defekte der SAM schneller ausgeheilt werden als durch die Reorganisation von Molekülen an der Oberfläche. Dadurch wird die Bildung der gestreiften SAM-Konfiguration beschleunigt. Es konnte gezeigt werden, dass die FAOR als strukturensitive Sondenreaktion zur Überwachung der Selbstorganisation von 4-PyS auf Au(111) eingesetzt werden kann. Dies eröffnet die Möglichkeit, die FAOR zu nutzen, um Modifikationsparameter für Selbstorganisationsprozesse zu optimieren.

4.6 Überlegungen zum FAOR-Reaktionsmechanismus

Nach der Diskussion der FAOR auf Au(111) und modifiziertem Au(111) sollen abschließend kurz mögliche Implikationen für einen Reaktionsmechanismus angesprochen werden und anschließend eine Gegenüberstellung der Systeme erfolgen. Im einfachsten Fall kann für die FAOR auf Au(111) von den folgenden beiden konsekutiven, elektrochemischen Reaktionen ausgegangen werden, Adsorption von Formiat Gl. (4.6.1) und anschließende Oxidation zu CO_2 mit einhergehender Abspaltung eines Protons Gl. (4.6.2).

$$HCOO^-{}_{(aq)} \rightleftharpoons HCOO_{ad} + e^- \tag{4.6.1}$$

$$HCOO_{ad} \rightarrow CO_2{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} + e^- \tag{4.6.2}$$

Die Adsorption von Formiat ist schnell und reversibel [KiA16]. Die Abstraktion des Protons ist geschwindigkeitsbestimmend sowohl auf Platin-, Palladium- als auch auf Goldelektroden (siehe Abschnitt 4.2.7) [JuB15, CHJ06, UZL18]. Für konsekutive, Reaktionen ergibt sich bei großer positiver Überspannung folgende vereinfachte Butler-Volmer-Gleichung Gl. (4.6.3). Hierbei ist α_a nicht mehr identisch mit dem Symmetriefaktor $1-\beta$, sondern beinhaltet zusätzlich die in den vorgelagerten Gleichgewichten übertragenen Elektronen γ [Lef02].

$$j = j_0 \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) \tag{4.6.3}$$

$$\alpha_a = \gamma + z_{rds}(1-\beta) \tag{4.6.4}$$

Für α_a folgt für den vorgenannten Fall zweier konsekutiver elektrochemischer Reaktionsschritte mit $\beta = 0{,}5$, $z_{rds} = 1$ und $\gamma = 1$ ein Wert von 1,5 und somit eine Tafel-Steigung $\frac{dE}{d\log j} = 0{,}039\,V\,dec^{-1}$. Alternativ zum gekoppelten Proton-Elektron-Transfer Gl. (4.6.2) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wäre auch ein entkoppelter Proton-Elektron-Transfer denkbar (Gl. (4.6.5) + Gl. (4.6.6)). Hierbei wäre eine von β unabhängige Tafel-Steigung von $0{,}059\,V\,dec^{-1}$ zu erwarten, da keine Elektronen im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt übertragen werden.

$$HCOO_{ad} \rightarrow CO_2^-{}_{ad} + H^+{}_{(aq)} \tag{4.6.5}$$

$$CO_2^-{}_{ad} \rightarrow CO_2{}_{(aq)} + e^- \tag{4.6.6}$$

$$HCOO^-{}_{(aq)} \rightarrow CO_2^-{}_{ad} + H^+{}_{(aq)} + e^- \tag{4.6.7}$$

Größere Tafel-Steigungen wären bei einem geschwindigkeitsbestimmenden ersten elektrochemischen Adsorptionsschritt mit gekoppeltem Proton-Elektron-Transfer Gl. (4.6.7) möglich. Hierbei ergibt sich eine von β abhängige Steigung von $118\,mV\,dec^{-1}$ für $\beta = 0{,}5$. Ein

solcher Mechanismus wäre z. B. für die (irreversible) Adsorption einer reaktiven (bsp. einzähnig adsorbierten) Formiatspezies, die sich vom (reversibel) zweizähnig adsorbiertem Formiat unterscheidet, denkbar. Ihre Bedeckung ist sicherlich sehr klein, da schnelle zyklische Voltammogramme fast identische Adsorptions- und Desorptionsladung zeigen [KiA16]. Dies macht einen Nachweis bsp. mittels spektroskopischer Methoden schwierig.

Die aus den vorgestellten einfachen mechanistischen Überlegungen abgeleiteten Tafel-Steigungen weichen von den aus zyklischen Voltammogrammen von Au(111) in 0,1 M Na_xHCOOH_{1-x} abgeschätzten Werten von 0,090-0,100 V dec^{-1} und 0,070-0,080 V dec^{-1} für die rekonstruierte bzw. unrekonstruierte Oberfläche deutlich ab (Abb. A.3.1b+d). Weiterhin zeigen vorläufige Messungen für Au(100) eine Tafel-Steigung von 0,114 V dec^{-1} (nicht gezeigt). Die Überlegungen zu den aus den verschiedenen Mechanismen folgenden Tafel-Steigungen beruhen auf der Annahme, dass alle anderen beteiligten Reaktionsschritte weitaus geringere Barrieren besitzen als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt [Lef02]. Diese Annahme ist nicht notwendigerweise erfüllt. Für die Ameisensäureoxidation lassen sich außerdem ähnliche Einflussfaktoren für eine Abweichung der Tafel-Steigung vom idealen Verhalten erwarten wie für die CO_2-Reduktion. Zu diesen zählen u.a. eine Abweichung von $\beta = 0{,}5$, die Bildung von Oberflächendipolen adsorbierter Spezies sowie elektrostatische Abschirmungseffekte [LZW21]. Obwohl Gl. (4.6.7) mit den bisher durchgeführten Messungen am ehesten in Übereinstimmung gebracht werden kann, soll an dieser Stelle kein anderer Mechanismus ausgeschlossen werden. Möglicherweise ist eine formalkinetische Betrachtung nicht ausreichend und ein detaillierteres Verständnis des Mechanismus notwendig, um eine Modellierung der experimentellen Daten zu erlauben.

Die Messungen zeigen keine wesentlichen Änderungen der Tafel-Steigungen bei Variation des pH-Werts (Abb. A.3.1b+d). Obwohl die Tafel-Steigungen in einem Potentialbereich bestimmt wurden, in dem einerseits die Bedeckung an Formiat bzw. Anionen und andererseits die Stromdichten und der Massentransport der Faraday-Reaktion klein sind und somit keine merkliche Beeinflussung der Steigungen zu erwarten ist, kann eine Abweichung durch den konstanten Potentialvorschub (10 mV s^{-1}) nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Einflussfaktoren können die Strombeiträge der Doppelschichtumladung und die Verhinderung der Ausbildung eines stationären Zustands sein. Für aufgeraute Gold- oder Goldfilmelektroden wurden wesentlich höhere Werte gefunden, die mit einem chemischen Reaktionsschritt erklärt wurden [CCH13, BSK05]. Bei diesen Betrachtungen wurden allerdings konkurrierende Adsorption unreaktiver Spezies (z. B. stark gebundenes Formiat) [KiA16] oder der Einfluss unterschiedlicher Oberflächenorientierungen nicht berücksichtigt. Für Pd werden die hohen Tafel-Steigungen auf konkurrierende Adsorption zurückgeführt [UZL18].

Auf Goldfilmelektroden lässt sich mittels IR-Spektroskopie für Potentiale positiv von 0,45 V adsorbiertes Bioxalat nachweisen [JuB17]. Dies wurde mit einer Änderung des Reaktionsmechanismus erklärt. Für die aus zyklischen Voltammogrammen von Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ abgeschätzte Tafel-Steigung ergibt sich ein Wert von 0,182 V dec^{-1} für den Potentialbereich zwischen 0,72 V und 0,89 V (Abb. A.3.1e+f). In diesem Potentialbereich kann von einer relativ konstanten Zusammensetzung der Adschicht ausgegangen werden, da sich die Bedeckung des stark gebundenen Formiats nicht mehr weiter erhöhen kann [KiA16] und eine OH-Adsorption bei einer Scanrate von 10 mV s^{-1} noch weitgehend zurückgedrängt ist (selbst für eine Scanrate von 1 mV s^{-1} verändert sich die Tafel-Steigung nur unwesentlich, nicht gezeigt).

Die Tafel-Steigung wird als Indikator für den Vergleich des Einflusses der Oberflächenmodifikation durch die unterschiedlichen verwendeten Moleküle herangezogen. In Gegenwart der senkrecht adsorbierten Pyridinphase [SML91, CWN98] wird eine Steigung von ca. 0,09 V dec^{-1} gemessen (0,1 M NaHCOO + 0,1 M Pyridin, Abb. A.3.2a+b), während sie in Anwesenheit von Perchlorat zwischen 0,12 und 0,14 V dec^{-1} liegt (0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin + 0,3 M $HClO_4$ + 0,5 M NaOH, Abb. A.3.2c+d). Im Potentialbereich, in dem eine Co-Adsorption von Perchlorat vermutet wird (siehe Abschnitt 4.3.4) [HMW18, IWP15, LZR15], steigt sie sogar noch weiter auf 0,22 V dec^{-1} an (0,1 M HCOOH + 0,1 M Pyridin + 0,15 M $HClO_4$ + 0,1 M NaOH, Abb. A.3.2e+f, rot). Im Bereich der flach adsorbierten Pyridinphase ist ein Wert von 0,12 V dec^{-1} zu finden [SML91, CWN98].

Für Pyrazin lassen sich bei mittleren pH Werten zwei lineare Bereiche in der Tafel-Auftragung ausmachen. Für den Potentialbereich negativ von −0,35 V liegt für die vertikale Pyrazinphase eine Steigung von 0,23 V dec^{-1} vor, während sie sich für positivere Potentiale auf 0,1 V dec^{-1} ändert (0,1 M HCOOH + 0,1 M NaOH + 0,1 M Pyrazin, Abb. A.3.3a+b) [IKS00]. Die vertikale Pyrazin-Perchlorat-Phase weist bei kleinem pH-Wert eine Steigung von 0,18-0,2 V dec^{-1} auf (0,1 M HCOOH + 0,15 M $HClO_4$ + 0,1 M Pyrazin, Abb. A.3.3c+d) [IML94, HLK96]. In Anwesenheit von Perchlorat lassen sich bei mittleren pH-Werten die drei vorgenannten Bereiche ausmachen (0,1 M HCOOH + 0,05 M $HClO_4$ + 0,15 M NaOH + 0,1 M Pyrazin, Abb. A.3.3e+f).

Au(111)/4-PyS weist für die gestreifte $(5 \times \sqrt{3})$-Konfiguration bei niedrigen pH-Werten eine Tafel-Steigung von etwa 0,093 V dec^{-1} (0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$, Abb. A.3.4a+b), während die $(12 \times \sqrt{3})$-Konfiguration mit 0,110 V dec^{-1} eine etwas höhere Steigung hat (0,1 M NaHCOO + 0,3 M $NaClO_4$, Abb. A.3.4c+d) [WNH00].

Die Tafel-Steigungen der untersuchten System zeigen ein systematisches Verhalten. Während die unrekonstruierte „freie“ Goldoberfläche mit 0,070-0,080 V dec^{-1} eine relativ kleine Tafel-Steigung aufweist, zeigt die rekonstruierte mit 0,090-0,100 V dec^{-1} etwas größere Steigungen. Auch die mit Pyridin, Pyrazin oder 4-PyS modifizierte Elektrode zeigt

leicht höhere Werte zwischen 0,090 und 0,110 V dec^{-1}. In Anwesenheit von Perchlorat nehmen die Steigungen für Pyridin nochmals auf 0,120-0,140 V dec^{-1} zu. Bilden sich Phasen von Pyridin bzw. Pyrazin mit Perchlorat werden Werte zwischen 0,180 und 0,290 V dec^{-1} erhalten. Auch die mit Formiat bedeckte Oberfläche zeigt eine Steigung von 0,180 V dec^{-1}. Allgemein führen Oberflächen mit weniger freien Adsorptionsplätzen zu höheren Tafel-Steigungen. Besonders ausgeprägt ist dieser Effekt, wenn Anionen in der Adsorbatschicht vorhanden sind. Die genauen Zusammenhänge müssen noch untersucht werden. Die Ergebnisse weisen erneut auf die besondere Bedeutung der Zusammensetzung der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche hin.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Zwei verschiedene elektrochemische Reaktionen wurden eingesetzt, um strukturelle Änderungen gut charakterisierter, wohldefinierter Elektrodenoberflächen zu untersuchen. Die elektrokatalytische Wasserstoffentwicklung (HER) ermöglicht eine Bestimmung des Fortschritts der potentialinduzierten Oberflächenrekonstruktion von Au(111). Es wurde eine ausgeprägte Potentialabhängigkeit der Rekonstruktionsgeschwindigkeit gefunden. Im Gegensatz zu Au(100) ist die Rekonstruktionskinetik bei negativeren Elektrodenpotentialen unerwartet langsam. Die Geschwindigkeit der potentialinduzierten Oberflächenrekonstruktion weist ein Maximum nahe des Nullladungspotentials auf, dessen Potential durch die spezifische Adsorption von Anionen beeinflusst wird. Es wird angenommen, dass dieses Verhalten durch die stärkere Bindung zwischen Oberflächenatomen mit höherer negativer Überschussladung zustande kommt. Die scheinbare Aktivierungsenergie wurde mit ca. 0,6 eV bei 0,4 V *vs.* MSE bestimmt, was als Referenz zur Bestimmung von Änderungen der Aktivierungsenergie in einem breiteren Potentialbereich verwendet wurde. Darüber hinaus wird die zyklische Voltammetrie von Au(111) erneut als aussagekräftiger Fingerabdruck für strukturelle Details verwendet, die durch die spezifische Form des Sulfatadsorptionspeaks angezeigt werden. Es wurde festgestellt, dass Kohlenmonoxid die Rekonstruktionsgeschwindigkeit um etwa drei Größenordnungen erhöht. Interessante Aspekte für weitergehende Untersuchungen wären sicherlich die Kinetik der potentialinduzierten Rekonstruktion von Au(111) ausgehend von einer inselfreien Oberfläche oder im Potentialbereich negativ von −0,9 V. Die Auswirkungen von organischen Molekülen mit Carbonylgruppen oder Halogeniden wäre eine weiterer interessanter Punkt. Mit einer Erweiterung des kinetischen Modells wäre auch eine Anwendung der Methode für Au(100) möglich.

Die zweite eingesetzte Reaktion ist die elektrokatalytische Ameisensäureoxidation (FAOR). Für diese wurde der Einfluss des pH-Werts des Elektrolyten und verschiedener adsorbierter Anionen auf die Reaktionskinetik an Au(111) untersucht. Der primäre pH-Effekt wird durch den pH-abhängigen Stoffmengenanteil von Formiat im Elektrolyten erklärt, welches die reaktive Spezies der FAOR darstellt. Ein sekundärer Effekt wird durch die Anwesenheit von Anionen des Basiselektrolyten verursacht, was zu Abweichungen von der einfachen Formiatkonzentrationsabhängigkeit führt. Es konnte selbst bei sehr hohen pH-Werten, bei denen bisherige Modelle nur eine marginale Aktivität erwarten lassen, eine deutliche Aktivität festgestellt werden, wenn die Goldoberfläche (mittels Pyridin oder Pyrazin) vor OH-Adsorption geschützt wurde. Die Aktivität bei konstantem Potential als Deskriptor ist nicht geeignet, den Einfluss der Anionen-Co-Adsorption auf die FAOR zu bewerten. Die blockierende Wirkung von Anionen ist aufgrund der Änderungen der relativen Adsorptionsstärke in Bezug auf Formiat stark potentialabhängig. Carboxylate, sind

in der Lage, alle untersuchten adsorbierten Nicht-Carboxylat-Anionen bei hohen Potentialen und niedrigem pH-Wert zu verdrängen, wie am Beispiel von Formiat gezeigt. Die potentialabhängige Änderung der Adsorptionsstärke könnte neben der verringerten Anzahl der verfügbaren aktiven Zentren zum glockenförmigen Aktivitätsprofil beitragen. Einfache Carboxylate können auf Au(111) gemischte Adschichten bilden, z. B. Formiat und Acetat. Das Reaktionsprodukt CO_2 zeigt unter sauren Bedingungen keinen signifikanten Effekt auf die Reaktion. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Spaltung der CH-Bindung von adsorbiertem Formiat.

Im Gegensatz zur Adsorption von Anionen, die in der Regel zu einer Verringerung der FAOR-Aktivität führen, hat die Adsorption von Molekülen, die einen Azinring aufweisen eine teils drastische Aktivitätssteigerung zur Folge. Zwei untersuchte, einfache Vertreter dieser Klasse von Molekülen sind Pyridin und Pyrazin. Die heteroaromatischen Moleküle können auf Au(111) geordnete Adsorbatphasen bilden, bei denen die Bindung zum Gold entweder über das π-System oder über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs vermittelt wird, was zu einer flachen bzw. aufrechten Konfiguration führt. Die unterschiedlichen Phasen besitzen individuelle Aktivitätssteigerungen für die FAOR, wobei bsp. die flache Pyridinphase eine höhere Steigerung als die aufrechte zeigt. Da die Moleküle über den Ringstickstoff eine Basenfunktion aufweisen, hat der pH-Wert der Lösung Einfluss auf deren Adsorptionsverhalten. Adsorbiertes Pyridin kann die Oxidation von Ameisensäure an Au(111) signifikant verstärken, insbesondere bei $2 < \mathrm{pH} < 10$, wohingegen Pyrazin aufgrund seines kleinen $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$-Werts bereits bei sehr niedrigen pH-Werten zu einer Aktivierung führt. Die maximalen Steigerungsfaktoren betragen 30 und 26 für Pyridin bzw. Pyrazin. Überraschenderweise wechselwirken ansonsten schwach adsorbierende Anionen wie Perchlorat oder Nitrat stark mit den adsorbierten aromatischen Molekülen. Die so auftretende Co-Adsorption führt zu einer deutlich Verringerung der Aktivität.

Eine pH- und potentialunabhängige Adsorption der Pyridingruppe auf Au(111) ist mit Hilfe einer zusätzlichen funktionellen Gruppe, der Sulfidgruppe möglich. Die durch die Modifikation der Goldoberfläche mit 4,4'-Dithiodipyridin erhaltene selbstorganisierte Monolage (SAM) zeigt für die FAOR ebenfalls eine deutliche Aktivitätssteigerung. Diese hängt empfindlich mit der Adsorptionskonfiguration der SAM-Moleküle zusammen. Während die geordnete gestreifte $(5 \times \sqrt{3})$-Konfiguration eine Steigerung um einen Faktor von bis zu 48 zur Folge hat, ist die anderer Konfigurationen, z. B. $(12 \times \sqrt{3})$-Struktur, gestörte Streifen oder ohne offensichtliche Ordnung, lediglich im Bereich von 2–3. Die Auflösung der geordneten Struktur kann entweder durch die Adsorption von Anionen oder durch Abscheidung von Metallnanoinseln, welche selbst keine Aktivität zeigen, auf der SAM erreicht werden. Der große Unterschied in der Aktivität der verschiedenen Konfigurationen macht es möglich die FAOR als Sonde für die elektroneutrale Selbstorganisation der 4-Mercaptopyridin-SAM einzusetzen, wobei eine *operando* Modifikation eine deutliche

Abgrenzung von Adsorption und darauf folgender Selbstorganisation aufweist. Die Basenfunktion des Ringstickstoffs scheint keine Rolle in der Reaktion zu spielen. Eine Protonierung hat jedoch indirekt Auswirkungen auf die Konfiguration der SAM. Die bisherigen Untersuchungen zeigen lediglich für annähernd vertikal adsorbierende SAM-Moleküle mit dem Motiv von Schwefel in *para*-Position zum Ringstickstoff eine Aktivitätssteigerung. Die Steigerung der Aktivität scheint unter anderem in einer Herabsetzung der Aktivierungsenergie begründet. Für ein noch genaueres Verständnis der Prozesse ist eine Aufklärung der Zusammensetzung und Struktur der Adschicht mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie (SERS) und *in situ* STM sowie quantenchemische Berechnungen notwendig. Um die Schwelle für die Anwendung von *in situ* SERS zu verringern und dennoch Informationen über das Verhalten einzelner niederindizierter Oberflächenorientierungen zu erhalten, ist der Einsatz von einfach zu präparierenden kathodisch geätzten Golddrähten untersucht worden bzw. geplant (in der vorliegenden Arbeit nicht näher besprochen), die je nach Bedingungen z. B. eine überwiegende (111)-Orientierung zeigen [EHJ21]. Es existieren zahlreiche weitere Moleküle mit Pyridinmotiv, die hier nicht besprochen werden konnten, die individuelle Aktivitätssteigerungen zeigen. Zukünftige systematische Untersuchungen dieser Moleküle, können zu einer genaueren Aufklärung bzw. Klassifizierung unterschiedlicher Mechanismen der Aktivitätssteigerung beitragen.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen Beispiele für eine molekular verstärkte Elektrokatalyse. Die vorliegenden, grundlegenden Untersuchungen zeigen deutlich, dass die Struktur der elektrischen Doppelschicht essentiell für die Kinetik elektrokatalytischer Reaktionen ist. Es liegt ein komplexes Wechselspiel zwischen der Oberflächenstruktur der Elektrode sowie der Adsorption von Reaktanten, Zwischenprodukten, Anionen, Co-Adsorbaten (*spectator species*) und molekularen Promotoren vor. Detaillierte Informationen zur Struktur erlauben eine gezielte Beeinflussung von Faraday-Reaktionen. Die durch die Untersuchung des Wirkmechanismus von molekularen Promotoren für die FAOR gewonnenen Einsichten lassen sich auf andere technologisch relevante Reaktionen wie z. B. die CO_2-Reduktion übertragen.

6 Literatur

Abd20 – A.E.M.A. Abdelrahman, *Oxoanion Adlayers on Au(111): An in-Situ Scanning Tunneling Microscopy Study* (Dissertation), Universität Ulm (2020).
Adl16 – C. Adler, *SER-Spektroskopie zur Adsorption von Formiat und 4-Mercaptopyridin auf Goldelektroden* (Bachelorarbeit), Universität Ulm (2016).
AHJ19 – A. Abdelrahman, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, Adsorption of Acetate on Au(111): An in-Situ Scanning Tunnelling Microscopy Study and Implications on Formic Acid Electrooxidation, *ChemPhysChem* **20**, 2989 (2019).
AHK17 – A. Abdelrahman, J.M. Hermann, und L.A. Kibler, Electrocatalytic Oxidation of Formate and Formic Acid on Platinum and Gold: Study of pH Dependence with Phosphate Buffers, *Electrocatalysis* **8**, 509 (2017).
AnD06 – E.V. Anslyn und D.A. Dougherty, *Modern Physical Organic Chemistry* (University Science, Sausalito, CA, 2006)
App83 – A.J. Appleby, Electrocatalysis, In J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, und R.E. White (Herausgeber) Comprehensive Treatise of Electrochemistry Volume 7 Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes, Band 7, S. 173–239 (Springer Verlag, 1983)
ASV90 – C. Alonso, R.C. Salvarezza, J.M. Vara, und A.J. Arvia, The Surface Diffusion of Gold Atoms on Gold Electrodes in Acid Solution and Its Dependence on the Presence of Foreign Adsorbates, *Electrochim. Acta* **35**, 1331 (1990).
ATO82 – R.R. Adžić, A.V. Tripković, und W.E. O'Grady, Structural Effects in Electrocatalysis, *Nature* **296**, 137 (1982).
AtO98 – K.i. Ataka und M. Osawa, In Situ Infrared Study of Water-Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions, *Langmuir* **14**, 951 (1998).
AVS97 – G. Andreasen, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, und A.J. Arvia, Dynamics of Pyridine Adsorption on Gold(111) Terraces in Acid Solution from in-Situ Scanning Tunneling Microscopy under Potentiostatic Control, *Langmuir* **13**, 6814 (1997).
AVS99 – G. Andreasen, M.E. Vela, R.C. Salvarezza, und A.J. Arvia, Influence of the Electric Potential on the Structure of Pyridine Adlayers on Au(111) Terraces from in-Situ Scanning Tunnelling Microscopy Imaging, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 230 (1999).
Bal08 – P. Ballester, Anions and π-Aromatic Systems. Do They Interact Attractively?, In R. Vilar (Herausgeber) Recognition of Anions, S. 127–174 (Springer, Berlin, Heidelberg, 2008)
BAR04 – B.B. Blizanac, M. Arenz, P.N. Ross, und N.M. Marković, Surface Electrochemistry of CO on Reconstructed Gold Single Crystal Surfaces Studied by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy and Rotating Disk Electrode, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10130 (2004).
BBC20 – A. Betts, V. Briega-Martos, A. Cuesta, und E. Herrero, Adsorbed Formate Is the Last Common Intermediate in the Dual-Path Mechanism of the Electrooxidation of Formic Acid, *ACS Catal.* **10**, 8120 (2020).
BBE90 – J.V. Barth, H. Brune, G. Ertl, und R.J. Behm, Scanning Tunneling Microscopy Observations on the Reconstructed Au(111) Surface: Atomic Structure, Long-Range Superstructure, Rotational Domains, and Surface Defects, *Phys. Rev. B* **42**, 9307 (1990).

BBL14 – D. Buceta, M.C. Blanco, M.A. López-Quintela, und M.B. Vukmirovic, Critical Size Range of Sub-Nanometer Au Clusters for the Catalytic Activity in the Hydrogen Oxidation Reaction, *J. Electrochem. Soc.* **161**, D3113 (2014).
BCC97 – J.L. Bubendorff, L. Cagnon, V. Costa-Kieling, J.P. Bucher, und P. Allongue, Anion Promoted Ni-underpotential Deposition on Au(111), *Surf. Sci.* **384**, L836 (1997).
BCF07 – A. Berná, V. Climent, und J.M. Feliu, New Understanding of the Nature of OH Adsorption on Pt(1 1 1) Electrodes, *Electrochem. Commun.* **9**, 2789 (2007).
BDK94 – N. Batina, A.S. Dakkouri, und D.M. Kolb, The Surface Structure of Flame-Annealed Au(100) in Aqueous Solution: An STM Study, *J. Electroanal. Chem.* **370**, 87 (1994).
BDL85 – C.J. Barnes, M.Q. Ding, M. Lindroos, R.D. Diehl, und D.A. King, A LEED Structural Study of the Pd(110)-(1×1) Surface and an Alkali-Metal-Induced (1×2) Surface Reconstruction, *Surf. Sci.* **162**, 59 (1985).
BeH75 – J.P. Bellier und A. Hamelin, Étude expérimentale de surfaces monocristallines d'or d'orientation cristallographique { 111 } au contact de solutions aqueuses d'halogénures, *C. R. Acad. Sci. Hebd. Seances Acad. Sci. C* **280**, 1489 (1975).
Bel73 – R.P. Bell, *The Proton in Chemistry* (1973)
BIK04 – T. Baunach, V. Ivanova, D.M. Kolb, H.G. Boyen, P. Ziemann, M. Büttner, und P. Oelhafen, A New Approach to the Electrochemical Metallization of Organic Monolayers: Palladium Deposition onto a 4,4'-Dithiodipyridine Self-Assembled Monolayer, *Adv. Mater.* **16**, 2024 (2004).
BIS04 – T. Baunach, V. Ivanova, D.A. Scherson, und D.M. Kolb, Self-Assembled Monolayers of 4-Mercaptopyridine on Au(111): A Potential-Induced Phase Transition in Sulfuric Acid Solutions, *Langmuir* **20**, 2797 (2004).
Bok18 – Bokeh Development Team, *Bokeh: Python Library for Interactive Visualization* (2018)
BoR94 – T. Boland und B.D. Ratner, Two-Dimensional Assembly of Purines and Pyrimidines on Au(111), *Langmuir* **10**, 3845 (1994).
BPW19 – T.A.A. Batchelor, J.K. Pedersen, S.H. Winther, I.E. Castelli, K.W. Jacobsen, und J. Rossmeisl, High-Entropy Alloys as a Discovery Platform for Electrocatalysis, *Joule* **3**, 834 (2019).
BrC93 – M.A. Bryant und R.M. Crooks, Determination of Surface pKa Values of Surface-Confined Molecules Derivatized with pH-sensitive Pendant Groups, *Langmuir* **9**, 385 (1993).
BRF07 – A. Berná, A. Rodes, und J.M. Feliu, In-Situ FTIR Studies on the Acid–Base Equilibria of Adsorbed Species on Well-Defined Metal Electrode Surfaces, In S.G. Sun, P.A. Christensen, und A. Wieckowski (Herausgeber) In-Situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis, S. 1–32 (Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2007)
BRG83 – G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, und E. Weibel, (111) Facets as the Origin of Reconstructed Au(110) Surfaces, *Surf. Sci.* **131**, L379 (1983).
BRG84 – G.K. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, und E. Stoll, Real-Space Observation of the Reconstruction of Au(100), *Surf. Sci.* **144**, 321 (1984).
BrH15 – M. Bron und R. Holze, Structural Studies of Self-Assembled Monolayers of 4-Mercaptopyridine on Gold Electrodes with Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.* **19**, 2673 (2015).
BSB96 – J. Baldwin, N. Schühler, I.S. Butler, und M.P. Andrews, Integrated Optics Evanescent Wave Surface Enhanced Raman Scattering (IO-EWSERS) of Mercaptopyridines

on a Planar Optical Chemical Bench: Binding of Hydrogen and Copper Ion, *Langmuir* **12**, 6389 (1996).
BSK05 – G.L. Beltramo, T.E. Shubina, und M.T.M. Koper, Oxidation of Formic Acid and Carbon Monoxide on Gold Electrodes Studied by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and DFT., *ChemPhysChem* **6**, 2597 (2005).
BSS84 – G.J. Brug, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, und A. Hamelin, The Kinetics of the Reduction of Protons at Polycrystalline and Monocrystalline Gold Electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **181**, 245 (1984).
BSW14 – S. Brimaud, J. Solla-Gullón, I. Weber, J.M. Feliu, und R.J. Behm, Formic Acid Electrooxidation on Noble-Metal Electrodes: Role and Mechanistic Implications of pH, Surface Structure, and Anion Adsorption, *ChemElectroChem* **1**, 1075 (2014).
BuB07 – Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie und Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, *Bericht zur Umsetzung der in der Kabinettsklausur am 23./24.08.2007 in Meseberg beschlossenen Eckpunkte für ein Integriertes Energie- und Klimaprogramm*, Technischer Bericht, S. 98 (Berlin, 2007)
BVA97 – J.A. Baldwin, B. Vlčková, M.P. Andrews, und I.S. Butler, Surface-Enhanced Raman Scattering of Mercaptopyridines and Pyrazinamide Incorporated in Silver Colloid-Adsorbate Films, *Langmuir* **13**, 3744 (1997).
BZW06 – H.G. Boyen, P. Ziemann, U. Wiedwald, V. Ivanova, D.M. Kolb, S. Sakong, A. Gross, A. Romanyuk, M. Büttner, und P. Oelhafen, Local Density of States Effects at the Metal-Molecule Interfaces in a Molecular Device, *Nat. Mater.* **5**, 394 (2006).
CaP73 – A. Capon und R. Parsons, The Oxidation of Formic Acid on Noble Metal Electrodes: II. A Comparison of the Behaviour of Pure Electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **44**, 239 (1973).
CCH13 – A. Cuesta, G. Cabello, F.W. Hartl, M. Escudero-Escribano, C. Vaz-Domínguez, L.A. Kibler, M. Osawa, und C. Gutiérrez, Electrooxidation of Formic Acid on Gold: An ATR-SEIRAS Study of the Role of Adsorbed Formate, *Catal. Today* **202**, 79 (2013).
CDG81 – J. Clavilier, R. Durand, G. Guinet, und R. Faure, Electrochemical Adsorption Behaviour of Pt(100) in Sulphuric Acid Solution, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **127**, 281 (1981).
CFG80 – J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, und R. Durand, Preparation of Monocrystalline Pt Microelectrodes and Electrochemical Study of the Plane Surfaces Cut in the Direction of the {111} and {110} Planes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **107**, 205 (1980).
CFS09 – C.S. Casari, S. Foglio, F. Siviero, A. Li Bassi, M. Passoni, und C.E. Bottani, Direct Observation of the Basic Mechanisms of Pd Island Nucleation on Au(111), *Phys. Rev. B* **79**, 195402 (2009).
CGG85 – M. Copel, W.R. Graham, T. Gustafsson, und S. Yalisove, Ion Scattering Study of the Lithium Induced Reconstruction of Cu(110), *Solid State Commun.* **54**, 695 (1985).
CHJ06 – Y.X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, und R.J. Behm, Bridge-Bonded Formate: Active Intermediate or Spectator Species in Formic Acid Oxidation on a Pt Film Electrode?, *Langmuir* **22**, 10399 (2006).
CHJ07 – Y.X. Chen, M. Heinen, Z. Jusys, und R.J. Behm, Kinetic Isotope Effects in Complex Reaction Networks: Formic Acid Electro-Oxidation, *ChemPhysChem* **8**, 380 (2007).

Cla80 – J. Clavilier, The Role of Anion on the Electrochemical Behaviour of a {111} Platinum Surface; an Unusual Splitting of the Voltammogram in the Hydrogen Region, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **107**, 211 (1980).
ClF20 – V. Climent und J. Feliu, Single Crystal Electrochemistry as an In Situ Analytical Characterization Tool, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **13**, 201 (2020).
CLM74 – G. Crépy, C. Lamy, und S. Maximovitch, Oxydation de l'acide formique sur électrode d'or, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **54**, 161 (1974).
CMD74 – B.E. Conway, J.G. Mathieson, und H.P. Dhar, Orientation Behavior of Adsorbed Pyridine and Pyrazine at the Mercury-Water Interface in Relation to Solution Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem.* **78**, 1226 (1974).
CWC97 – S.l. Cheng, B.l. Wu, und C.s. Cha, An EQCM Investigation of Oxidation of Formic Acid at Gold Electrode in Sulfuric Acid Solution, *J. Electroanal. Chem.* **431**, 243 (1997).
CWN98 – W.B. Cai, L.J. Wan, H. Noda, Y. Hibino, K. Ataka, und M. Osawa, Orientational Phase Transition in a Pyridine Adlayer on Gold(111) in Aqueous Solution Studied by in Situ Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscopy, *Langmuir* **14**, 6992 (1998).
CZL07 – Y. Chao, Q. Zhou, Y. Li, Y. Yan, Y. Wu, und J. Zheng, Potential Dependent Surface-enhanced Raman Scattering of 4-Mercaptopyridine on Electrochemically Roughened Silver Electrodes, *J. Phys. Chem. C* **111**, 16990 (2007).
DaK99 – A.S. Dakkouri und D.M. Kolb, Reconstruction of Gold Surfaces, In A. Wieckowski (Herausgeber) Interfacial Electrochemistry: Theory, Experiment, and Applications, S. 151–173 (Marcel Dekker, New York, 1999)
DKS76 – D. Dickertmann, F.D. Koppitz, und J.W. Schultze, Eine Methode zum Ausschluss von Randeffekten bei elektrochemischen Messungen an Einkristallen: Test anhand der Adsorptionssysteme Ag/Pb^{2+} und Au/Cu^{2+}, *Electrochim. Acta* **21**, 967 (1976).
DrW97 – T.H. Dretschkow und T.H. Wandlowski, The Kinetics of Structural Changes in Anionic Adlayers on Stepped Au(111)s Electrodes from Sulfuric Acid Solutions, *Ber. Buns. Ges. Phys. Chem.* **101**, 749 (1997).
EGW94a – G.J. Edens, X. Gao, und M.J. Weaver, The Adsorption of Sulfate on Gold(111) in Acidic Aqueous Media: Adlayer Structural Inferences from Infrared Spectroscopy and Scanning Tunneling Microscope, *J. Electroanal. Chem.* **375**, 357 (1994).
EGW94b – G.J. Edens, X. Gao, M.J. Weaver, N.M. Markovic, und P.N. Ross, Influence of Adsorbed Hydroxyl and Carbon Monoxide on Potential-Induced Reconstruction of Au(100) as Examined by Scanning Tunneling Microscopy, *Surf. Sci.* **302**, L275 (1994).
EHJ21 – M.M. Elnagar, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, An Affordable Option to Au Single Crystals through Cathodic Corrosion of a Wire: Fabrication, Electrochemical Behavior, and Applications in Electrocatalysis and Spectroscopy, *Electrochim. Acta* **372**, 137867 (2021).
EHK01 – M.J. Esplandiú, H. Hagenström, und D.M. Kolb, Functionalized Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Au(111) Electrodes: 1. Surface Structure and Electrochemistry, *Langmuir* **17**, 828 (2001).
EHK10 – A.M. El-Aziz, R. Hoyer, und L.A. Kibler, Preparation and Electrochemical Behavior of PtRu(111) Alloy Single-Crystal Surfaces, *ChemPhysChem* **11**, 2906 (2010).
ElK02 – A.M. El-Aziz und L.A. Kibler, Influence of Steps on the Electrochemical Oxidation of CO Adlayers on Pd(111) and on Pd Films Electrodeposited onto Au(111), *J. Electroanal. Chem.* **534**, 107 (2002).

Ert85 – G. Ertl, Catalysis and Surface Phase Transformation, *Surf. Sci.* **152–153**, 328 (1985).
ESK99 – M.J. Esplandiu, M.A. Schneeweiss, und D.M. Kolb, An in Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of Ag Electrodeposition on Au(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4847 (1999).
FaF17 – Y. Fang und J.C. Flake, Electrochemical Reduction of CO_2 at Functionalized Au Electrodes, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3399 (2017).
FDZ20 – Y. Fang, S.Y. Ding, M. Zhang, S.N. Steinmann, R. Hu, B.W. Mao, J.M. Feliu, und Z.Q. Tian, Revisiting the Atomistic Structures at the Interface of Au(111) Electrode–Sulfuric Acid Solution, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 9439 (2020).
FeG67 – D.G. Fedak und N.A. Gjostein, On the Anomalous Surface Structures of Gold, *Surf. Sci.* **8**, 77 (1967).
FFK94 – W.R. Fawcett, M. Fedurco, und Z. Kováčová, Double-Layer Effects Associated with Surface Reconstruction on a Au(100) Electrode, *J. Electrochem. Soc.* **141**, L30 (1994).
Fle09 – S. Fletcher, Tafel Slopes from First Principles, *J. Solid State Electrochem.* **13**, 537 (2009).
FPK89 – A. Friedrich, B. Pettinger, D.M. Kolb, G. Lüpke, R. Steinhoff, und G. Marowsky, An in Situ Study of Reconstructed Gold Electrode Surfaces by Second Harmonic Generation, *Chem. Phys. Lett.* **163**, 123 (1989).
GBL05 – M.E. Gallagher, B.B. Blizanac, C.A. Lucas, P.N. Ross, und N.M. Marković, Structure Sensitivity of CO Oxidation on Gold Single Crystal Surfaces in Alkaline Solution: Surface X-ray Scattering and Rotating Disk Measurements, *Surf. Sci.* **582**, 215 (2005).
GHC19 – Y. Gründer, G.S. Harlow, E. Cocklin, J. Fogg, J.W. Beane, und C.A. Lucas, Potential-Dependent Surface Compression of Gold and Its Link to Electrocatalytic Reactivity, *Surf. Sci.* **680**, 113 (2019).
GHW91a – X. Gao, A. Hamelin, und M.J. Weaver, Atomic Relaxation at Ordered Electrode Surfaces Probed by Scanning Tunneling Microscopy: Au(111) in Aqueous Solution Compared with Ultrahigh-vacuum Environments, *J. Chem. Phys.* **95**, 6993 (1991).
GHW91b – X. Gao, A. Hamelin, und M.J. Weaver, Potential-Dependent Reconstruction at Ordered Au(100)-Aqueous Interfaces as Probed by Atomic-Resolution Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 618 (1991).
GHW91c – X. Gao, A. Hamelin, und M.J. Weaver, Reconstruction at Ordered Au(110)-Aqueous Interfaces as Probed by Atomic-Resolution Scanning Tunneling Microscopy, *Phys. Rev. B* **44**, 10983 (1991).
GiK00 – M. Giesen und D.M. Kolb, Influence of Anion Adsorption on the Step Dynamics on Au(111) Electrodes, *Surf. Sci.* **468**, 149 (2000).
GPT08 – A.C. Garcia, V.A. Paganin, und E.A. Ticianelli, CO Tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C Anodes for PEMFC, *Electrochim. Acta* **53**, 4309 (2008).
Gra47 – D.C. Grahame, The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity., *Chem. Rev.* **41**, 441 (1947).
GRM08 – R.J. Götz, A. Robertazzi, I. Mutikainen, U. Turpeinen, P. Gamez, und J. Reedijk, Concurrent Anion···π Interactions between a Perchlorate Ion and Two π-Acidic Aromatic Rings, Namely Pentafluorophenol and 1,3,5-Triazine, *Chem. Commun.*, 3384 (2008).
Gut18 – I.G.R. Gutz, *CurTiPot – pH and Acid–Base Titration Curves: Analysis and Simulation Freeware, Version 4.3*, (2018).

HaC08 – H. Haick und D. Cahen, Making Contact: Connecting Molecules Electrically to the Macroscopic World, *Prog. Surf. Sci.* **83**, 217 (2008).
HAJ20 – J.M. Hermann, A. Abdelrahman, T. Jacob, und L.A. Kibler, Potential-Dependent Reconstruction Kinetics Probed by HER on Au(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **347**, 136287 (2020).
HAJ21 – J.M. Hermann, A. Abdelrahman, T. Jacob, und L.A. Kibler, The Effect of pH and Anion Adsorption on Formic Acid Oxidation on Au(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **385**, 138279 (2021).
Ham82 – A. Hamelin, The Crystallographic Orientation of Gold Surfaces at the Gold-Aqueous Solution Interphases, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **142**, 299 (1982).
Ham83 – A. Hamelin, Coadsorption of Sulphate Ions and Pyridine on the (111), (110) and (100) Faces of Gold, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **144**, 365 (1983).
HBA01 – E. Herrero, L.J. Buller, und H.D. Abruña, Underpotential Deposition at Single Crystal Surfaces of Au, Pt, Ag and Other Materials, *Chem. Rev.* **101**, 1897 (2001).
HeB11 – Y. He und E. Borguet, Metastable Phase of the Au(111) Surface in Electrolyte Revealed by STM and Asymmetric Potential Pulse Perturbation, *J. Phys. Chem. C* **115**, 5726 (2011).
HeC99 – G.C. Herdt und A.W. Czanderna, Metal Overlayers on Organic Functional Groups of Self-Assembled Monolayers: VIII. X-ray Photoelectron Spectroscopy of the Ni/COOH Interface, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17**, 3415 (1999).
HEK01 – H. Hagenström, M.J. Esplandiú, und D.M. Kolb, Functionalized Self-Assembled Alkanethiol Monolayers on Au(111) Electrodes: 2. Silver Electrodeposition, *Langmuir* **17**, 839 (2001).
Hel79 – H. Helmholtz, Studien Über Electrische Grenzschichten, *Ann. Phys. Chem.* **243**, 337 (1879).
HeM86 – V. Heine und L.D. Marks, The Role of Volume and Pairwise Forces in the Reconstruction of Noble Metal Surfaces, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **38**, 229 (1986).
HFC99 – M. Hoon-Khosla, W.R. Fawcett, A. Chen, J. Lipkowski, und B. Pettinger, A SNIFTIRS Study of the Adsorption of Pyridine at the Au(111) Electrode–Solution Interface, *Electrochim. Acta* **45**, 611 (1999).
HHC92 – A. Hamelin, Y. Ho, S.C. Chang, X. Gao, und M.J. Weaver, Surface Crystallographic Dependence of Voltammetric Oxidation of Polyhydric Alcohols and Related Systems at Monocrystalline Gold-Acidic Aqueous Interfaces, *Langmuir* **8**, 975 (1992).
HKN06 – N. Hoshi, K. Kida, M. Nakamura, M. Nakada, und K. Osada, Structural Effects of Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Single Crystal Electrodes of Palladium, *J. Phys. Chem. B* **110**, 12480 (2006).
HKS93 – F. Henglein, D.M. Kolb, L. Stolberg, und J. Lipkowski, Electroreflectance Spectroscopy of Au(100) Covered by Adsorbed Pyridine Molecules, *Surf. Sci.* **291**, 325 (1993).
HLB17 – W.M. Haynes, D.R. Lide, und T.J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.* (2017)
HLK96 – U.W. Hamm, V. Lazarescu, und D.M. Kolb, Adsorption of Pyrazine on Au(111) and Ag(111) Electrodes an Ex Situ XPS Study, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 3785 (1996).

HLT85 – U. Harten, A.M. Lahee, J.P. Toennies, und Ch. Wöll, Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2619 (1985).
HLZ98 – P. Hébert, A. Le Rille, W.Q. Zheng, und A. Tadjeddine, Vibrational Spectroscopic Study of the Adsorption of Pyridine at the Au(111)-Electrolyte Interface by in Situ Difference Frequency Generation, *J. Electroanal. Chem.* **447**, 5 (1998).
HMA18 – T.J.P. Hersbach, I.T. McCrum, D. Anastasiadou, R. Wever, F. Calle-Vallejo, und M.T.M. Koper, Alkali Metal Cation Effects in Structuring Pt, Rh, and Au Surfaces through Cathodic Corrosion, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 39363 (2018).
HMC16 – T.J.P. Hersbach, V.A. Mints, F. Calle-Vallejo, A.I. Yanson, und M.T.M. Koper, Anisotropic Etching of Rhodium and Gold as the Onset of Nanoparticle Formation by Cathodic Corrosion, *Faraday Discuss.* **193**, 207 (2016).
HMD21 – J.M. Hermann, H. Müller, L. Daccache, C. Adler, S. Keller, M. Metzler, T. Jacob, und L.A. Kibler, Formic Acid Oxidation Reaction on Au(111) Electrodes Modified with 4-Mercaptopyridine SAM, *Electrochim. Acta* **388**, 138547 (2021).
HMW18 – J.M. Hermann, Y. Mattausch, A. Weiß, T. Jacob, und L.A. Kibler, Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Au(111) in the Presence of Pyridine, *J. Electrochem. Soc.* **165**, J3192 (2018).
HPD83 – B.E. Hayden, K.C. Prince, P.J. Davie, G. Paolucci, und A.M. Bradshaw, Alkali Metal-Induced Reconstruction of Ag(110), *Solid State Commun.* **48**, 325 (1983).
HSC91 – A. Hamelin, L. Stoicoviciu, S.C. Chang, und M.J. Weaver, Temperature Dependence of Proton Electroreduction Kinetics at Gold(111) and (210) Surfaces and Annealing of Surface Defects, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **307**, 183 (1991).
HSH05 – J. Hernández, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, und J.M. Feliu, Characterization of the Surface Structure of Gold Nanoparticles and Nanorods Using Structure Sensitive Reactions, *J. Phys. Chem. B* **109**, 12651 (2005).
HSK99 – H. Hagenström, M.A. Schneeweiss, und D.M. Kolb, Modification of a Au(111) Electrode with Ethanethiol. 2. Copper Electrodeposition, *Langmuir* **15**, 7802 (1999).
HTW17 – S. Herrera, F. Tasca, F.J. Williams, E.J. Calvo, P. Carro, und R.C. Salvarezza, Surface Structure of 4-Mercaptopyridine on Au(111): A New Dense Phase, *Langmuir* **33**, 9565 (2017).
HZK95 – M.H. Hölzle, V. Zwing, und D.M. Kolb, The Influence of Steps on the Deposition of Cu onto Au(111), *Electrochim. Acta* **40**, 1237 (1995).
HZX02 – J. Hu, B. Zhao, W. Xu, B. Li, und Y. Fan, Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Study on the Structure Changes of 4-Mercaptopyridine Adsorbed on Silver Substrates and Silver Colloids, *Spectrochim. Acta, Part A* **58**, 2827 (2002).
Iba94 – H. Ibach, Adsorbate-induced Surface Stress, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 2240 (1994).
Iba97 – H. Ibach, The Role of Surface Stress in Reconstruction, Epitaxial Growth and Stabilization of Mesoscopic Structures, *Surf. Sci. Rep.* **29**, 195 (1997).
IBK05 – V. Ivanova, T. Baunach, und D.M. Kolb, Metal Deposition onto a Thiol-Covered Gold Surface: A New Approach, *Electrochim. Acta* **50**, 4283 (2005).
IKS00 – Y. Ikezawa, Y. Koda, M. Shibuya, und H. Terashima, In Situ FTIR Study of Pyrazine Adsorbed on Au(111), Au(100) and Au(110) Electrodes, *Electrochim. Acta* **45**, 2075 (2000).
IML94 – A. Iannelli, J. Merza, und J. Lipkowski, Adsorption of Pyrazine at the Au(111) | Aqueous Solution Interface, *J. Electroanal. Chem.* **376**, 49 (1994).

IST01 – Y. Ikezawa, T. Sawatari, und H. Terashima, In Situ FTIR Study of Pyridine Adsorbed on Au(111), Au(100) and Au(110) Electrodes, *Electrochim. Acta* **46**, 1333 (2001).
IUO17 – T. Ikeshoji, T. Uchida, M. Otani, und M. Osawa, First-Principles Molecular Dynamics Simulation for Electrochemical Hydrogen Production by 4,4′-Bipyridine Molecular Catalyst on Silver Electrode, *J. Electroanal. Chem.* **800**, 13 (2017).
IWP15 – S. Iqbal, S. Wezisla, N. Podgaynyy, und H. Baltruschat, Pyridine on Au(111): A Frictional Transition Controlled by Electrochemical Potential, *Electrochim. Acta* **186**, 427 (2015).
JRL99 – Q. Jin, J.A. Rodriguez, C.Z. Li, Y. Darici, und N.J. Tao, Self-Assembly of Aromatic Thiols on Au(111), *Surf. Sci.* **425**, 101 (1999).
JuB15 – Z. Jusys und R.J. Behm, Formic Acid Electrooxidation on a Au Electrode Studied by Potential Step and Fast Scan ATR-FTIR Spectroscopy, *ECS Trans.* **66**, 1 (2015).
JuB17 – Z. Jusys und R.J. Behm, Electrooxidation of Formic Acid on a Polycrystalline Au Film Electrode–A Comparison with Mass Transport Limited Bulk CO Oxidation and Kinetically Limited Oxalic Acid Oxidation, *J. Electroanal. Chem.* **800**, 60 (2017).
JUC13 – J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M.T.M. Koper, und M. Osawa, Importance of Acid–Base Equilibrium in Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 9991 (2013).
JUC14 – J. Joo, T. Uchida, A. Cuesta, M.T.M. Koper, und M. Osawa, The Effect of pH on the Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid/Formate on Platinum: A Mechanistic Study by Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Coupled with Cyclic Voltammetry, *Electrochim. Acta* **129**, 127 (2014).
JuC94 – D.R. Jung und A.W. Czanderna, Chemical and Physical Interactions at Metal/Self-Assembled Organic Monolayer Interfaces, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **19**, 1 (1994).
KBN17 – A. Kahyarian, B. Brown, und S. Nesic, Mechanism of the Hydrogen Evolution Reaction in Mildly Acidic Environments on Gold, *J. Electrochem. Soc.* **164**, H365 (2017).
KDB95 – D.M. Kolb, A.S. Dakkouri, und N. Batina, The Surface Structure of Gold Single-Crystal Electrodes, In A.A. Gewirth und H. Siegenthaler (Herausgeber) Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface, nr. 288, S. 263–284 (Springer, Dordrecht; London, 1995)
KEH05 – L.A. Kibler, A.M. El-Aziz, R. Hoyer, und D.M. Kolb, Tuning Reaction Rates by Lateral Strain in a Palladium Monolayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2080 (2005).
KHA18 – L.A. Kibler, J.M. Hermann, A. Abdelrahman, A.A. El-Aziz, und T. Jacob, New Insights on Hydrogen Evolution at Au Single Crystal Electrodes, *Curr. Opin. Electrochem.* **9**, 265 (2018).
KiA16 – L.A. Kibler und M. Al-Shakran, Adsorption of Formate on Au(111) in Acid Solution: Relevance for Electro-Oxidation of Formic Acid, *J. Phys. Chem. C* **120**, 16238 (2016).
Kib00 – L.A. Kibler, *Elektrochemie an wohldefinierten Edelmetalloberflächen: Struktur und katalytische Eigenschaften dünner Palladium- und Rhodiumschichten auf Gold- und Platineinkristallelektroden* (Dissertation), Universität Ulm (2000).
Kib06 – L.A. Kibler, Hydrogen Electrocatalysis, *ChemPhysChem* **7**, 985 (2006).
Kle01 – M. Kleinert, *Strukturuntersuchungen mit dem Rastertunnelmikroskop an Gold- und Platineinkristallelektroden* (Dissertation), Universität Ulm (2001).
KlR72 – L.N. Klatt und R.L. Rouseff, Electrochemical Reduction of Pyrazine in Aqueous Media, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7295 (1972).

KLZ84 – D.M. Kolb, G. Lehmpfuhl, und M.S. Zei, Direct Evidence for Electrochemically Induced Surface Reconstruction: Au(100)-[(5×20)→ (1×1)], *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **179**, 289 (1984).
KMH07 – T. Kondo, J. Morita, K. Hanaoka, S. Takakusagi, K. Tamura, M. Takahasi, J. Mizuki, und K. Uosaki, Structure of Au(111) and Au(100) Single-Crystal Electrode Surfaces at Various Potentials in Sulfuric Acid Solution Determined by In Situ Surface X-ray Scattering, *J. Phys. Chem. C* **111**, 13197 (2007).
Kol02 – D.M. Kolb, An Atomistic View of Electrochemistry, *Surf. Sci.* **500**, 722 (2002).
Kol11 – D.M. Kolb, Electrochemical Surface Science: Past, Present and Future, *J. Solid State Electrochem.* **15**, 1391 (2011).
Kol93 – D.M. Kolb, Surface Reconstruction at Metal-Electrolyte Interfaces, In J. Lipkowski und P.N. Ross (Herausgeber) Structure of Electrified Interfaces, nr. 2, S. 65–102 (VCH Publishers, New York, NY, 1993)
Kol96 – D.M. Kolb, Reconstruction Phenomena at Metal-Electrolyte Interfaces, *Prog. Surf. Sci.* **51**, 109 (1996).
Kop13 – M.T.M. Koper, Theory of Multiple Proton–Electron Transfer Reactions and Its Implications for Electrocatalysis, *Chem. Sci.* **4**, 2710 (2013).
Kop15 – M.T.M. Koper, Volcano Activity Relationships for Proton-Coupled Electron Transfer Reactions in Electrocatalysis, *Top. Catal.* **58**, 1153 (2015).
KoS86 – D.M. Kolb und J. Schneider, Surface Reconstruction in Electrochemistry: Au(100)-(5 × 20), Au(111)-(1 × 23) and Au(110)-(1 × 2), *Electrochim. Acta* **31**, 929 (1986).
KuG08 – J. Kučera und A. Gross, Adsorption of 4-Mercaptopyridine on Au(111): A Periodic DFT Study, *Langmuir* **24**, 13985 (2008).
KuV63 – A. Kutschker und W. Vielstich, Zum mechanismus der eletrochemischen ameisensäureoxidation in saurem leitelektrolyten, *Electrochim. Acta* **8**, 985 (1963).
KYI99 – Y.G. Kim, S.L. Yau, und K. Itaya, In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Highly Ordered Adlayers of Aromatic Molecules on Well-Defined Pt(111) Electrodes in Solution: Benzoic Acid, Terephthalic Acid, and Pyrazine, *Langmuir* **15**, 7810 (1999).
KZT15 – T. Kondo, J. Zegenhagen, S. Takakusagi, und K. Uosaki, In Situ Real-Time Study on Potential Induced Structure Change at Au(111) and Au(100) Single Crystal Electrode/Sulfuric Acid Solution Interfaces by Surface x-Ray Scattering, *Surf. Sci.* **631**, 96 (2015).
LAP82 – J. Lecoeur, J. Andro, und R. Parsons, The Behaviour of Water at Stepped Surfaces of Single Crystal Gold Electrodes, *Surf. Sci.* **114**, 320 (1982).
Laz95 – V. Lazarescu, Adsorption of Pyrazine on Au(111) and Ag(111): On the Role of the Electronic Factor, *Surf. Sci.* **335**, 227 (1995).
LCT10 – Y. Lee, S. Chen, H. Tu, S. Yau, L. Fan, Y. Yang, und W.P. Dow, In Situ STM Revelation of the Adsorption and Polymerization of Aniline on Au(111) Electrode in Perchloric Acid and Benzenesulfonic Acid, *Langmuir* **26**, 5576 (2010).
LDY11 – J.F. Li, S.Y. Ding, Z.L. Yang, M.L. Bai, J.R. Anema, X. Wang, A. Wang, D.Y. Wu, B. Ren, S.M. Hou *et al.*, Extraordinary Enhancement of Raman Scattering from Pyridine on Single Crystal Au and Pt Electrodes by Shell-Isolated Au Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 15922 (2011).
Lef02 – M.C. Lefebvre, Establishing the Link Between Multistep Electrochemical Reaction Mechanisms and Experimental Tafel Slopes, In B.E. Conway, J.O. Bockris, und R.E.

White (Herausgeber) Modern Aspects of Electrochemistry, nr. 32, S. 249–300 (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002)
LGT00 – V. Lazarescu, A. Gutu, N. Totir, und A. Hamelin, Electrocatalytic Effects in the Electrochemical Reduction of Pyrazine on Single Crystal IB Metal Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **486**, 16 (2000).
LHP97 – B.D. Lamp, D. Hobara, M.D. Porter, K. Niki, und T.M. Cotton, Correlation of the Structural Decomposition and Performance of Pyridinethiolate Surface Modifiers at Gold Electrodes for the Facilitation of Cytochrome c Heterogeneous Electron-Transfer Reactions, *Langmuir* **13**, 736 (1997).
LiC89 – T.S. Lin und Y.W. Chung, Measurement of the Activation Energy for Surface Diffusion in Gold by Scanning Tunneling Microscopy, *Surf. Sci.* **207**, 539 (1989).
LiS92 – J. Lipkowski und L. Stolberg, Molecular Adsorption at Gold and Silver Electrodes, In J. Lipkowski und P.N. Ross (Herausgeber) Adsorption of Molecules at Metal Electrodes, S. 171–238 (VCH, New York, NY, 1992)
LiT19 – F. Li und Q. Tang, Understanding the Role of Functional Groups of Thiolate Ligands in Electrochemical CO_2 Reduction over Au(111) from First-Principles, *J. Mater. Chem.A* **7**, 19872 (2019).
LLC83 – C. Lamy, J.M. Leger, J. Clavilier, und R. Parsons, Structural Effects in Electrocatalysis: A Comparative Study of the Oxidation of CO, HCOOH and CH3OH on Single Crystal Pt Electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **150**, 71 (1983).
LSM93 – J. Lipkowski, L. Stolberg, S. Morin, D.E. Irish, P. Zelenay, M. Gamboa, und A. Wieckowski, Probing Pyridine Adsorbed at Gold Electrodes by Chronocoulometry, Radiochemistry and Raman Spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* **355**, 147 (1993).
LSY94 – J. Lipkowski, L. Stolberg, D. -F. Yang, B. Pettinger, S. Mirwald, F. Henglein, und D.M. Kolb, Molecular Adsorption at Metal Electrodes, *Electrochim. Acta* **39**, 1045 (1994).
LVS09 – A. López-Cudero, F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullón, E. Herrero, A. Aldaz, und J.M. Feliu, Formic Acid Electrooxidation on Bi-modified Pt(110) Single Crystal Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **637**, 63 (2009).
LZR15 – J.F. Li, Y.J. Zhang, A.V. Rudnev, J.R. Anema, S.B. Li, W.J. Hong, P. Rajapandiyan, J. Lipkowski, T. Wandlowski, und Z.Q. Tian, Electrochemical Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy: Correlating Structural Information and Adsorption Processes of Pyridine at the Au(hkl) Single Crystal/Solution Interface, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 2400 (2015).
LZW21 – A.M. Limaye, J.S. Zeng, A.P. Willard, und K. Manthiram, Bayesian Data Analysis Reveals No Preference for Cardinal Tafel Slopes in CO_2 Reduction Electrocatalysis, *Nat. Commun.* **12**, 703 (2021).
Mag02 – O.M. Magnussen, Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces, *Chem. Rev.* **102**, 679 (2002).
Man06 – M.G. Manolova, *Struktur von und Metallabscheidung auf mit aromatischen Thiolfilmen bedeckten Au(111) Oberflächen* (Dissertation), Universität Ulm (2006).
Mar09 – Y. Marcus, Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking, *Chem. Rev.* **109**, 1346 (2009).
MBK96 – J.A. Meyer, I.D. Baikie, E. Kopatzki, und R.J. Behm, Preferential Island Nucleation at the Elbows of the Au(111) Herringbone Reconstruction through Place Exchange, *Surf. Sci.* **365**, L647 (1996).

MCS10 – S. Mahajan, R.M. Cole, J.D. Speed, S.H. Pelfrey, A.E. Russell, P.N. Bartlett, S.M. Barnett, und J.J. Baumberg, Understanding the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy "Background", *J. Phys. Chem. C* **114**, 7242 (2010).
MeM78 – H. Melle und E. Menzel, Superstructures on Spherical Gold Crystals, *Z. Naturforsch.* **33a**, 282 (1978).
MGV13 – D. Mollenhauer, N. Gaston, E. Voloshina, und B. Paulus, Interaction of Pyridine Derivatives with a Gold (111) Surface as a Model for Adsorption to Large Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* **117**, 4470 (2013).
MHH92 – O.M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos, und R.J. Behm, In Situ Scanning Tunnelling Microscopy Observations of a Disorder–Order Phase Transition in Hydrogensulfate Adlayers on Au(111), *Faraday Discuss.* **94**, 329 (1992).
MHS94 – P. Mrozek, M. Han, Y. -E. Sung, und A. Wieckowski, Sulfate Adsorption on a Au(111) Electrode Studied by AES, CEELS, LEED and Cyclic Voltammetry, *Surf. Sci.* **319**, 21 (1994).
MKK14 – J.E. Mueller, P. Krtil, L.A. Kibler, und T. Jacob, Bimetallic Alloys in Action: Dynamic Atomistic Motifs for Electrochemistry and Catalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 15029 (2014).
MLC88 – F. Mansfeld, S. Lin, Y.C. Chen, und H. Shih, Minimization of High-Frequency Phase Shifts in Impedance Measurements, *J. Electrochem. Soc.* **135**, 906 (1988).
MMB18 – H. Müller, M. Metzler, N. Barth, B. Conings, H.G. Boyen, T. Jacob, und L.A. Kibler, Electrocatalytic Behavior of Pd and Pt Nanoislands Deposited onto 4,4′-Dithiodipyridine SAMs on Au(111), *Electrocatalysis* **9**, 505 (2018).
MML13 – R. Muralidharan, M. McIntosh, und X. Li, In Situ Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Study of Formic Acid Electrooxidation on Spontaneously Deposited Platinum on Gold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 9716 (2013).
MNH86 – J. Möller, H. Niehus, und W. Heiland, Direct Measurement of Au(110) Surface Structural Parameters by Low Energy Ion Backscattering, *Surf. Sci.* **166**, L111 (1986).
MoW85 – W. Moritz und D. Wolf, Multilayer Distortion in the Reconstructed (110) Surface of Au, *Surf. Sci.* **163**, L655 (1985).
MSK19 – N. Mayet, K. Servat, K.B. Kokoh, und T.W. Napporn, Probing the Surface of Noble Metals Electrochemically by Underpotential Deposition of Transition Metals, *Surfaces* **2**, 257 (2019).
MSN03 – A. de J. Motheo, R.M.P. Saldanha, R. de S. Neves, E. de Robertis, und A. Sadkowski, Characteristics of Pyridine Adsorption on Au(111) and Au(210) by EIS Parameters Fitting Procedure, *Eclética Quim.* **28**, 29 (2003).
MXH06 – J.M. McLellan, Y. Xiong, M. Hu, und Y. Xia, Surface-Enhanced Raman Scattering of 4-Mercaptopyridine on Thin Films of Nanoscale Pd Cubes, Boxes, and Cages, *Chem. Phys. Lett.* **417**, 230 (2006).
NBA06 – F.S. Nunes, L.D.S. Bonifácio, K. Araki, und H.E. Toma, Interaction of 2- and 4-Mercaptopyridine with Pentacyanoferrates and Gold Nanoparticles, *Inorg. Chem.* **45**, 94 (2006).
NBL05 – J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandelov, und U. Stimming, Trends in the Exchange Current for Hydrogen Evolution, *J. Electrochem. Soc.* **152**, J23 (2005).
NKM89 – K. Nishimura, K. Kunimatsu, K.i. Machida, und M. Enyo, Electrocatalysis of Pd + Au Alloy Electrodes: Part IV. IR Spectroscopic Studies on the Surface Species

Derived from Formaldehyde and Formate in Alkaline Solutions, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **260**, 181 (1989).
NMH90 – R.J. Nichols, O.M. Magnussen, J. Hotlos, T. Twomey, R.J. Behm, und D.M. Kolb, An In-Situ STM Study of Potential-Induced Changes in the Surface Topography of Au(100) Electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **290**, 21 (1990).
NNK96 – T. Nishizawa, T. Nakada, Y. Kinoshita, S. Miyashita, G. Sazaki, und H. Komatsu, AFM Observation of a Sulfate Adlayer on Au(111) in Sulfuric Acid Solution, *Surf. Sci.* **367**, L73 (1996).
NSY97 – M. Nishizawa, T. Sunagawa, und H. Yoneyama, Underpotential Deposition of Copper on Gold Electrodes through Self-Assembled Monolayers of Propanethiol, *Langmuir* **13**, 5215 (1997).
OFR85 – A. Otto, K.H. Frank, und B. Reihl, Inverse Photoemission of Pyridine on Silver (111), *Surf. Sci.* **163**, 140 (1985).
OKL03 – K. Oura, M. Katayama, V.G. Lifshits, A.A. Saranin, und A.V. Zotov, *Surface Science An Introduction* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2003)
OtR86 – A. Otto und B. Reihl, EELS, Inverse and Direct Photoemission of Pyrazine on Ag(111), *Surf. Sci.* **178**, 635 (1986).
PaM68 – R.L. Park und H.H. Madden, Annealing Changes on the (100) Surface of Palladium and Their Effect on CO Adsorption, *Surf. Sci.* **11**, 188 (1968).
PBS15 – J.V. Perales-Rondón, S. Brimaud, J. Solla-Gullón, E. Herrero, R. Jürgen Behm, und J.M. Feliu, Further Insights into the Formic Acid Oxidation Mechanism on Platinum: pH and Anion Adsorption Effects, *Electrochim. Acta* **180**, 479 (2015).
PBS57 – N. Pentland, J.O. Bockris, und E. Sheldon, Hydrogen Evolution Reaction on Copper, Gold, Molybdenum, Palladium, Rhodium, and Iron Mechanism and Measurement Technique under High Purity Conditions, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 182 (1957).
Pet03 – M. Petri, *Einfluss verschiedener Additive auf die elektrolytische Kupferabscheidung auf Au(111)* (Dissertation), Universität Ulm (2003).
PFF14 – J.V. Perales-Rondón, A. Ferre-Vilaplana, J.M. Feliu, und E. Herrero, Oxidation Mechanism of Formic Acid on the Bismuth Adatom-Modified Pt(111) Surface, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 13110 (2014).
PGV98 – J. Perez, E.R. Gonzalez, und H.M. Villullas, Hydrogen Evolution Reaction on Gold Single-Crystal Electrodes in Acid Solutions, *J. Phys. Chem. B* **102**, 10931 (1998).
PHF14 – J.V. Perales-Rondón, E. Herrero, und J.M. Feliu, Effects of the Anion Adsorption and pH on the Formic Acid Oxidation Reaction on Pt(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **140**, 511 (2014).
PJJ13 – H.Y. Park, T.Y. Jeon, J.H. Jang, S.J. Yoo, K.H. Choi, N. Jung, Y.H. Chung, M. Ahn, Y.H. Cho, K.S. Lee *et al.*, Enhancement of Oxygen Reduction Reaction on PtAu Nanoparticles via CO Induced Surface Pt Enrichment, *Appl. Catal., B* **129**, 375 (2013).
PlU11 – D. Pletcher und University of Southampton, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Nachdruck der 1. Auflage (Woodhead Publishing Limited, Oxford, 2011)
RaI84 – C.I. Ratcliffe und D.E. Irish, Vibrational Spectral Studies of Solutions at Elevated Temperatures and Pressures. VI. Raman Studies of Perchloric Acid, *Can. J. Chem.* **62**, 1134 (1984).
RCR12 – E.A. Ramírez, E. Cortés, A.A. Rubert, P. Carro, G. Benítez, M.E. Vela, und R.C. Salvarezza, Complex Surface Chemistry of 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayers on Au(111), *Langmuir* **28**, 6839 (2012).

RGK10 – P. Rodriguez, N. Garcia-Araez, A. Koverga, S. Frank, und M.T.M. Koper, CO Electroxidation on Gold in Alkaline Media: A Combined Electrochemical, Spectroscopic, and DFT Study, *Langmuir* **26**, 12425 (2010).
RN99 – I. de de Moraes R. und F.C. Nart, Sulfate Ions Adsorbed on Au(hkl) Electrodes: In Situ Vibrational Spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* **461**, 110 (1999).
RVZ10 – K. Ruth, M. Vogt, und R. Zuber, Development of CO-tolerant Catalysts, In Handbook of Fuel Cells (American Cancer Society, 2010)
RWG06 – C. Ruan, W. Wang, und B. Gu, Surface-Enhanced Raman Scattering for Perchlorate Detection Using Cystamine-Modified Gold Nanoparticles, *Anal. Chim. Acta* **567**, 114 (2006).
SAA92 – E.L. Smith, C.A. Alves, J.W. Anderegg, M.D. Porter, und L.M. Siperko, Deposition of Metal Overlayers at End-Group-Functionalized Thiolate Monolayers Adsorbed at Gold. 1. Surface and Interfacial Chemical Characterization of Deposited Copper Overlayers at Carboxylic Acid-Terminated Structures, *Langmuir* **8**, 2707 (1992).
SaO05 – G. Samjeské und M. Osawa, Current Oscillations during Formic Acid Oxidation on a Pt Electrode: Insight into the Mechanism by Time-Resolved IR Spectroscopy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 5694 (2005).
SaS04 – E. Santos und W. Schmickler, Changes in the Surface Energy during the Reconstruction of Au(100) and Au(111) Electrodes, *Chem. Phys. Lett.* **400**, 26 (2004).
SBG00 – T.J. Schmidt, R.J. Behm, B.N. Grgur, N.M. Markovic, und P.N. Ross, Formic Acid Oxidation on Pure and Bi-Modified Pt(111): Temperature Effects, *Langmuir* **16**, 8159 (2000).
SCB93 – E. Sabatani, J. Cohen-Boulakia, M. Bruening, und I. Rubinstein, Thioaromatic Monolayers on Gold: A New Family of Self-Assembling Monolayers, *Langmuir* **9**, 2974 (1993).
ScF57 – R.E. Schlier und H.E. Farnsworth, Low-Energy Electron Diffraction Studies Of Cleaned And Gas-Covered Germanium (100) Surfaces, In Semiconductor Surface Physics, Nachdruck 2016 der 1. Auflage, S. 3–22 (University of Pennsylvania Press, Berlin, Boston, 1957)
ScF59 – R.E. Schlier und H.E. Farnsworth, Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon, *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
Sch00 – F. Schreiber, Structure and Growth of Self-Assembling Monolayers, *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
ScH13 – C. Schlaup und S. Horch, In-Situ STM Study of Phosphate Adsorption on Cu(111), Au(111) and Cu/Au(111) Electrodes, *Surf. Sci.* **608**, 44 (2013).
ScK84 – D.A. Scherson und D.M. Kolb, Voltammetric Curves for Au(111) in Acid Media: A Comparison with Pt(111) Surfaces, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **176**, 353 (1984).
ScK88 – J. Schneider und D.M. Kolb, Potential-Induced Surface Reconstruction of Au(100), *Surf. Sci.* **193**, 579 (1988).
ScS10 – W. Schmickler und E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, 2. Auflage (Springer, Berlin, 2010)
SEK10 – D. Strmcnik, M. Escudero-Escribano, K. Kodama, V.R. Stamenkovic, A. Cuesta, und N.M. Marković, Enhanced Electrocatalysis of the Oxygen Reduction Reaction Based on Patterning of Platinum Surfaces with Cyanide, *Nat. Chem.* **2**, 880 (2010).
Sem05 – J.M. Seminario, Approaching Reality, *Nat. Mater.* **4**, 111 (2005).

ShI98 – Y. Shingaya und M. Ito, Model Double Layer Structures on M(111) (M=Pt, Rh, Au, Cu and Ag) in a Sulfuric Acid Solution, *Electrochim. Acta* **44**, 745 (1998).
ShI99 – Y. Shingaya und M. Ito, Comparison of a Bisulfate Anion Adsorbed on M(111) (M=Pt, Rh, Au, Ag and Cu), *J. Electroanal. Chem.* **467**, 299 (1999).
SiM98 – F. Silva und A. Martins, Surface Reconstruction of Gold Single Crystals: Electrochemical Evidence of the Effect of Adsorbed Anions and Influence of Steps and Terraces, *Electrochim. Acta* **44**, 919 (1998).
SiM99 – F. Silva und A. Martins, Surface Structural Effects on Specific Adsorption of Oxoanions on Gold Single Crystal Electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 335 (1999).
Sko14 – P. Skołuda, Acceleration of Potential-Induced Reconstruction on Au(100) Electrode by Dopamine and Its Inhibition as an Effect of Dopamine Oxidation, *J. Electroanal. Chem.* **713**, 58 (2014).
SKV07 – F.C. Simeone, D.M. Kolb, S. Venkatachalam, und T. Jacob, The Au(111)/Electrolyte Interface: A Tunnel-Spectroscopic and DFT Investigation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 8903 (2007).
SLG94 – Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, und A. Wieckowski, Investigations of SO_4^{2-} Adsorption at the Au(111) Electrode by Chronocoulometry and Radiochemistry, *J. Electroanal. Chem.* **366**, 317 (1994).
SLI87 – L. Stolberg, J. Lipkowski, und D.E. Irish, Adsorption of Pyridine at the Au(100)-Solution Interface, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **238**, 333 (1987).
SLI90 – L. Stolberg, J. Lipkowski, und D.E. Irish, Adsorption of Pyridine at the Au(110)-Solution Interface, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **296**, 171 (1990).
SLI91 – L. Stolberg, J. Lipkowski, und D.E. Irish, An Examination of the Relationship between Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Intensities and Surface Concentration for Pyridine Adsorbed at the Polycrystalline Gold/Aqueous Solution Interface, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **300**, 563 (1991).
SLR97 – P. Strasser, M. Lübke, F. Raspel, M. Eiswirth, und G. Ertl, Oscillatory Instabilities during Formic Acid Oxidation on Pt(100), Pt(110) and Pt(111) under Potentiostatic Control. I. Experimental, *J. Chem. Phys.* **107**, 979 (1997).
Smi14 – P.R. Smirnov, Comparative Analysis of Structural Parameters of the Nearest Surrounding of Nitrate and Perchlorate Ions in Aqueous Solutions of Electrolytes, *Russ. J. Gen. Chem.* **84**, 1867 (2014).
SML91 – L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski, und D.E. Irish, Adsorption of Pyridine at the Au(111)-Solution Interface, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **307**, 241 (1991).
SMT98 – T. Sawaguchi, F. Mizutani, und I. Taniguchi, Direct Observation of 4-Mercaptopyridine and Bis(4-Pyridyl) Disulfide Monolayers on Au(111) in Perchloric Acid Solution Using In Situ Scanning Tunneling Microscopy, *Langmuir* **14**, 3565 (1998).
SMY00 – T. Sawaguchi, F. Mizutani, S. Yoshimoto, und I. Taniguchi, Voltammetric and in Situ STM Studies on Self-Assembled Monolayers of 4-Mercaptopyridine, 2-Mercaptopyridine and Thiophenol on Au(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **45**, 2861 (2000).
SMY06 – G. Samjeské, A. Miki, S. Ye, und M. Osawa, Mechanistic Study of Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid at Platinum in Acidic Solution by Time-Resolved Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **110**, 16559 (2006).
SoV89 – G.A. Somorjai und M.A. Van Hove, Adsorbate-Induced Restructuring of Surfaces, *Prog. Surf. Sci.* **30**, 201 (1989).

SOY05 – C.H. Shue, L.Y. Ou Yang, S.L. Yau, und K. Itaya, In-Situ Scanning Tunneling Microscopy of Carbon Monoxide Adsorbed on Au(111) Electrode, *Langmuir* **21**, 1942 (2005).
SSK99 – H. Striegler, P. Skoluda, und D.M. Kolb, On the Stability of Unreconstructed Au(100)-(1×1) at Negative Potentials in Aqueous Sulfate Solution, *J. Electroanal. Chem.* **471**, 9 (1999).
SSM94 – F. Silva, M.J. Sottomayor, und A. Martins, A Voltammetric Study of a Surface Phase Transformation of Adsorbed HPO_4^{2-} Anion on Au(111) in the Presence of Na^+ Cations, *J. Electroanal. Chem.* **375**, 395 (1994).
SuB18 – A. Sukeri und M. Bertotti, Nanoporous Gold Surface: An Efficient Platform for Hydrogen Evolution Reaction at Very Low Overpotential, *J. Braz. Chem. Soc.* **29**, 226 (2018).
SuM10 – K. Suto und O.M. Magnussen, In Situ Video-STM Studies of Sulfate Dynamics on Au(111), *J. Electroanal. Chem.* **649**, 136 (2010).
SVM09 – B.E.K. Swamy, C. Vannoy, J. Maye, F. Kamali, D. Huynh, B.B.L. Ii, und M. Schell, Potential Oscillations in Formic Acid Oxidation in Electrolyte Mixtures: Efficiency and Stability, *J. Electroanal. Chem.* **625**, 69 (2009).
Taf05 – J. Tafel, Über Die Polarisation Bei Kathodischer Wasserstoffentwicklung, *Z. Phys. Chem.* **50U**, 641 (1905).
Tak82 – K. Takayanagi, High Resolution Surface Study by In-situ UHV Transmission Electron Microscopy, *Ultramicroscopy* **8**, 145 (1982).
TaL92 – N.J. Tao und S.M. Lindsay, Kinetics of a Potential Induced $23\times\sqrt{3}$ to 1×1 Transition of Au(111) Studied by in Situ Scanning Tunneling Microscopy, *Surf. Sci.* **274**, L546 (1992).
TCS16 – J. Tymoczko, F. Calle-Vallejo, W. Schuhmann, und A.S. Bandarenka, Making the Hydrogen Evolution Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Electrolysers Even Faster, *Nat. Commun.* **7**, 1 (2016).
TIM03 – I. Taniguchi, H. Ishimoto, K. Miyagawa, M. Iwai, H. Nagai, H. Hanazono, K. Taira, A. Kubo, A. Nishikawa, K. Nishiyama *et al.*, Surface Functions of 2-Mercaptopyridine, 2-Mercaptopyrazine and 2-Mercaptoquinoxaline Modified Au(111) Electrodes for Direct Rapid Electron Transfer of Cytochrome c, *Electrochem. Commun.* **5**, 857 (2003).
TLK16 – A. Trummal, L. Lipping, I. Kaljurand, I.A. Koppel, und I. Leito, Acidity of Strong Acids in Water and Dimethyl Sulfoxide, *J. Phys. Chem. A* **120**, 3663 (2016).
TNL18 – T.D. Tran, M.T.T. Nguyen, H.V. Le, D.N. Nguyen, Q.D. Truong, und P.D. Tran, Gold Nanoparticles as an Outstanding Catalyst for the Hydrogen Evolution Reaction, *Chem. Commun.* **54**, 3363 (2018).
ToG10 – K. Tonigold und A. Groß, Adsorption of Small Aromatic Molecules on the (111) Surfaces of Noble Metals: A Density Functional Theory Study with Semiempirical Corrections for Dispersion Effects, *J. Chem. Phys.* **132**, 224701 (2010).
TYS99 – I. Taniguchi, S. Yoshimoto, Y. Sunatsuki, und K. Nishiyama, Potential and pH Dependencies of Adsorbed Species of 2-, 4-Pyridinethiol and 2-Pyrimidinethiol on Au(111) Electrode, *Electrochemistry* **67**, 1197 (1999).
TYY00 – I. Taniguchi, S. Yoshimoto, M. Yoshida, S.i. Kobayashi, T. Miyawaki, Y. Aono, Y. Sunatsuki, und H. Taira, Simple Methods for Preparation of a Well-Defined 4-Pyridinethiol Modified Surface on Au(111) Electrodes for Cytochrome c Electrochemistry, *Electrochim. Acta* **45**, 2843 (2000).

UEM07 – Y. Umeno, C. Elsässer, B. Meyer, P. Gumbsch, M. Nothacker, J. Weissmüller, und F. Evers, Ab Initio Study of Surface Stress Response to Charging, *EPL* **78**, 13001 (2007).
UEM08 – Y. Umeno, C. Elsässer, B. Meyer, P. Gumbsch, und J. Weißmüller, Reversible Relaxation at Charged Metal Surfaces: An Ab Initio Study, *EPL* **84**, 13002 (2008).
Ulm96 – A. Ulman, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996), 07795.
USI17 – T. Uchida, Y. Sasaki, T. Ikeshoji, und M. Osawa, 4, 4′-Bipyridine as a Molecular Catalyst for Electrochemical Hydrogen Production, *Electrochimica Acta* **248**, 585 (2017).
UZL18 – N. Uwitonze, D. Zhou, J. Lei, W. Chen, X.Q. Zuo, J. Cai, und Y.X. Chen, The High Tafel Slope and Small Potential Dependence of Activation Energy for Formic Acid Oxidation on a Pd Electrode, *Electrochim. Acta* **283**, 1213 (2018).
VAC10 – C. Vaz-Domínguez, A. Aranzábal, und A. Cuesta, In Situ STM Observation of Stable Dislocation Networks during the Initial Stages of the Lifting of the Reconstruction on Au(111) Electrodes, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2059 (2010).
VKS81 – M.A. Van Hove, R.J. Koestner, P.C. Stair, J.P. Bibérian, L.L. Kesmodel, I. BartoŠ, und G.A. Somorjai, The Surface Reconstructions of the (100) Crystal Faces of Iridium, Platinum and Gold, *Surf. Sci.* **103**, 189 (1981).
Wan07 – T. Wandlowski, Phase Transitions in Two-dimensional Adlayers at Electrode Surfaces: Thermodynamics, Kinetics, and Structural Aspects, In Encyclopedia of Electrochemistry, S. 383–467 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007)
WaW13 – D.X. Wang und M.X. Wang, Anion-π Interactions: Generality, Binding Strength, and Structure, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 892 (2013).
WLM98 – S. Wu, J. Lipkowski, O.M. Magnussen, B.M. Ocko, und T. Wandlowski, The Driving Force for (p×$\sqrt{3}$)↔(1×1) Phase Transition of Au(111) in the Presence of Organic Adsorption: A Combined Chronocoulometric and Surface X-ray Scattering Study, *J. Electroanal. Chem.* **446**, 67 (1998).
WNH00 – L.J. Wan, H. Noda, Y. Hara, und M. Osawa, Effect of Solution pH on the Structure of a 4-Mercaptopyridine Monolayer Self-Assembled on Au(111), *J. Electroanal. Chem.* **489**, 68 (2000).
WOD92 – J. Wang, B.M. Ocko, A.J. Davenport, und H.S. Isaacs, In Situ X-Ray-Diffraction and -Reflectivity Studies of the Au(111)/Electrolyte Interface: Reconstruction and Anion Adsorption, *Phys. Rev. B* **46**, 10321 (1992).
WOM96 – Th. Wandlowski, B.M. Ocko, O.M. Magnussen, S. Wu, und J. Lipkowski, The Surface Structure of Au(111) in the Presence of Organic Adlayers: A Combined Electrochemical and Surface X-ray Scattering Study, *J. Electroanal. Chem.* **409**, 155 (1996).
Woo64 – E.A. Wood, Vocabulary of Surface Crystallography, *J. Appl. Phys.* **35**, 1306 (1964).
WTK88 – J. Wiechers, T. Twomey, D.M. Kolb, und R.J. Behm, An In-Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of Au(111) with Atomic Scale Resolution, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **248**, 451 (1988).
WXW02 – D. Wang, Q.M. Xu, L.J. Wan, C. Wang, und C.L. Bai, Adlayer Structures of Pyridine, Pyrazine and Triazine on Cu(111): An in Situ Scanning Tunneling Microscopy Study, *Langmuir* **18**, 5133 (2002).
WZH17 – Y. Wei, X.Q. Zuo, Z.D. He, W. Chen, C.H. Lin, J. Cai, M. Sartin, und Y.X. Chen, The Mechanisms of HCOOH/$HCOO^-$ Oxidation on Pt Electrodes: Implication from the pH Effect and H/D Kinetic Isotope Effect, *Electrochem. Commun.* **81**, 1 (2017).

Xu09 – Y. Xu, The Hydrogen Evolution Reaction on Single Crystal Gold Electrode, *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 77 (2009).
YSL92 – D.F. Yang, L. Stolberg, J. Lipkowski, und D.E. Irish, Adsorption of Pyridine at the Au(210)—Solution Interface, *J. Electroanal. Chem.* **329**, 259 (1992).
YuG07 – Q. Yu und G. Golden, Probing the Protein Orientation on Charged Self-Assembled Monolayers on Gold Nanohole Arrays by SERS, *Langmuir* **23**, 8659 (2007).
YUM16 – M. Yaguchi, T. Uchida, K. Motobayashi, und M. Osawa, Speciation of Adsorbed Phosphate at Gold Electrodes: A Combined Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy and DFT Study, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3097 (2016).
YXL99 – H.Z. Yu, N. Xia, und Z.F. Liu, SERS Titration of 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayers at Aqueous Buffer/Gold Interfaces, *Anal. Chem.* **71**, 1354 (1999).
ZBI04 – W. Zhou, T. Baunach, V. Ivanova, und D.M. Kolb, Structure and Electrochemistry of 4,4`-Dithiodipyridine Self-Assembled Monolayers in Comparison with 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayers on Au(111), *Langmuir* **20**, 4590 (2004).
ZCC98 – F.P. Zamborini, J.K. Campbell, und R.M. Crooks, Spectroscopic, Voltammetric, and Electrochemical Scanning Tunneling Microscopic Study of Underpotentially Deposited Cu Corrosion and Passivation with Self-Assembled Organomercaptan Monolayers, *Langmuir* **14**, 640 (1998).
ZhW93 – Y. Zhang und M.J. Weaver, Application of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy to Organic Electrocatalytic Systems: Decomposition and Electrooxidation of Methanol and Formic Acid on Gold and Platinum-Film Electrodes, *Langmuir* **9**, 1397 (1993).
ZLK89 – M.S. Zei, G. Lehmpfuhl, und D.M. Kolb, On the Stability of Reconstructed Gold Surfaces in an Electrochemical Cell, *Surf. Sci.* **221**, 23 (1989).
ZPR14 – U.E. Zhumaev, I.V. Pobelov, A.V. Rudnev, A. Kuzume, und Th. Wandlowski, Decoupling Surface Reconstruction and Perchlorate Adsorption on Au(111), *Electrochem. Commun.* **44**, 31 (2014).
ZWC20 – M.K. Zhang, Z. Wei, W. Chen, M.L. Xu, J. Cai, und Y.X. Chen, Bell Shape vs Volcano Shape pH Dependent Kinetics of the Electrochemical Oxidation of Formic Acid and Formate, Intrinsic Kinetics or Local pH Shift?, *Electrochim. Acta* **363**, 137160 (2020).

A Anhang zum Ergebnisteil

In diesem Abschnitt werden Messergebnisse aufgeführt, die Nebenaspekte der Abschnitte des Ergebnisteils beleuchten und dort kurz angesprochen werden.

A.1 FAOR auf Au(111)

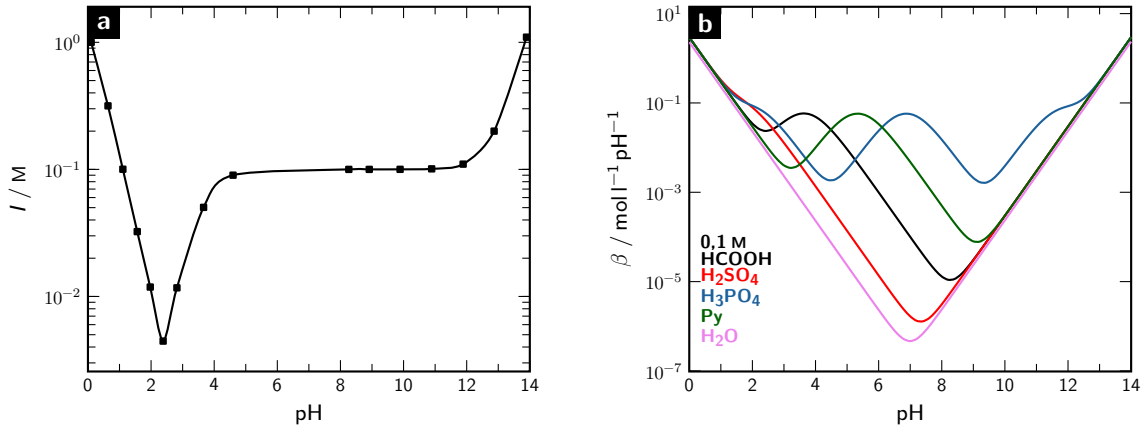


Abb. A.1.1 **(a)** Ionenstärke I in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung für 0,1 M HCOOH + $HClO_4$/NaOH nach [HAJ21]. **(b)** Pufferkapazität β von reinem Wasser (violette Kurve) und 0,1 M Elektrolyten (HCOOH: schwarze Kurve, H_2SO_4: rote Kurve, H_3PO_4: blaue Kurve und Pyridin: grüne Kurve) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung. Berechnungen durchgeführt mit CurTiPot [Gut18].

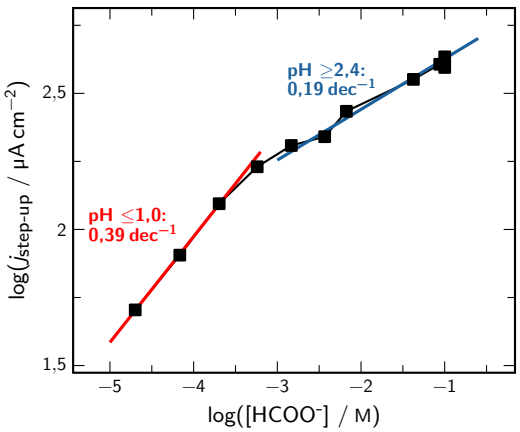


Abb. A.1.2 Doppellogarithmische Auftragung der Stromdichte am unteren Teil des Stromdichtesprungs gegen die effektive Formiatkonzentration in Lösung mit linearen Anpassungen für pH $\leq$ 1,0 (rote Gerade) und pH $\geq$ 2,4 (blaue Gerade).

A.2 FAOR auf Au(111)/4-PyS

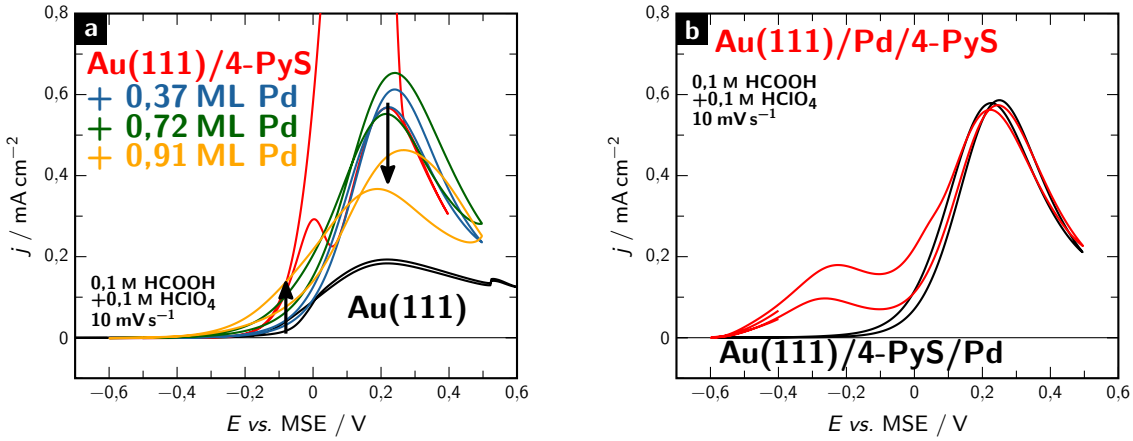


Abb. A.2.1 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven für die FAOR an Au(111)/4-PyS mit verschiedenen Bedeckungen von Pd-Nanoinseln (blau: 0.37 ML, grün: 0.72 ML, orange: 0.91 ML) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(b)** Zyklische Voltammogramme von Au(111)/4-PyS/Pd (schwarz) und Au(111)/Pd/4-PyS (rot) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Nach [HMD21].

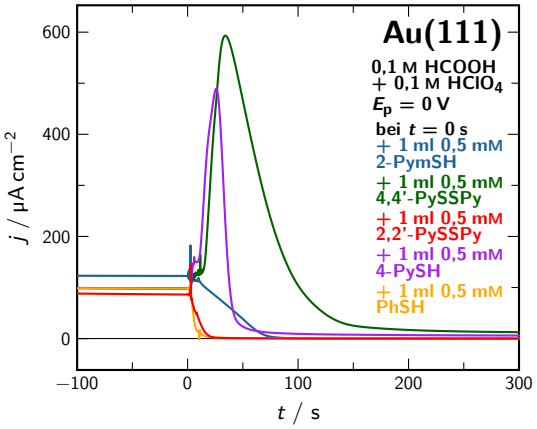


Abb. A.2.2 Stromdichte-Zeitkurven für Au(111) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ bei $E_p = 0$ V. Bei $t = 0$ s wurde 1 ml 0,5 mM Lösung der SAM-Moleküle 2-PymSH (blaue Kurve), 4,4'-PySSPy (grüne Kurve), 2,2'-PySSPy (rote Kurve), 4-PySH (violette Kurve) und PhSH (orange Kurve) zugegeben, was zu einer Konzentration von 10 µM in der Zelle führt. Durch das Zuspritzen bewegt sich die Elektrolytoberfläche, was zu Schwankungen der Aktivität bei $t = 0$ s führt. Die einzelnen Messungen wurden mit unterschiedlichen Kristallen durchgeführt und die Temperatur wurde nicht kontrolliert. Dies hat Einfluss auf die Aktivität der unmodifizierten Au(111)-Oberfläche, was sich durch unterschiedlichen Aktivitätsniveaus für Zeiten kleiner 0 s äußert. Für alle Moleküle außer 4,4'-PySSPy und 4-PySH fällt die Aktivität sofort nach der Zugabe stark bis auf Null ab. Nach [HMD21].

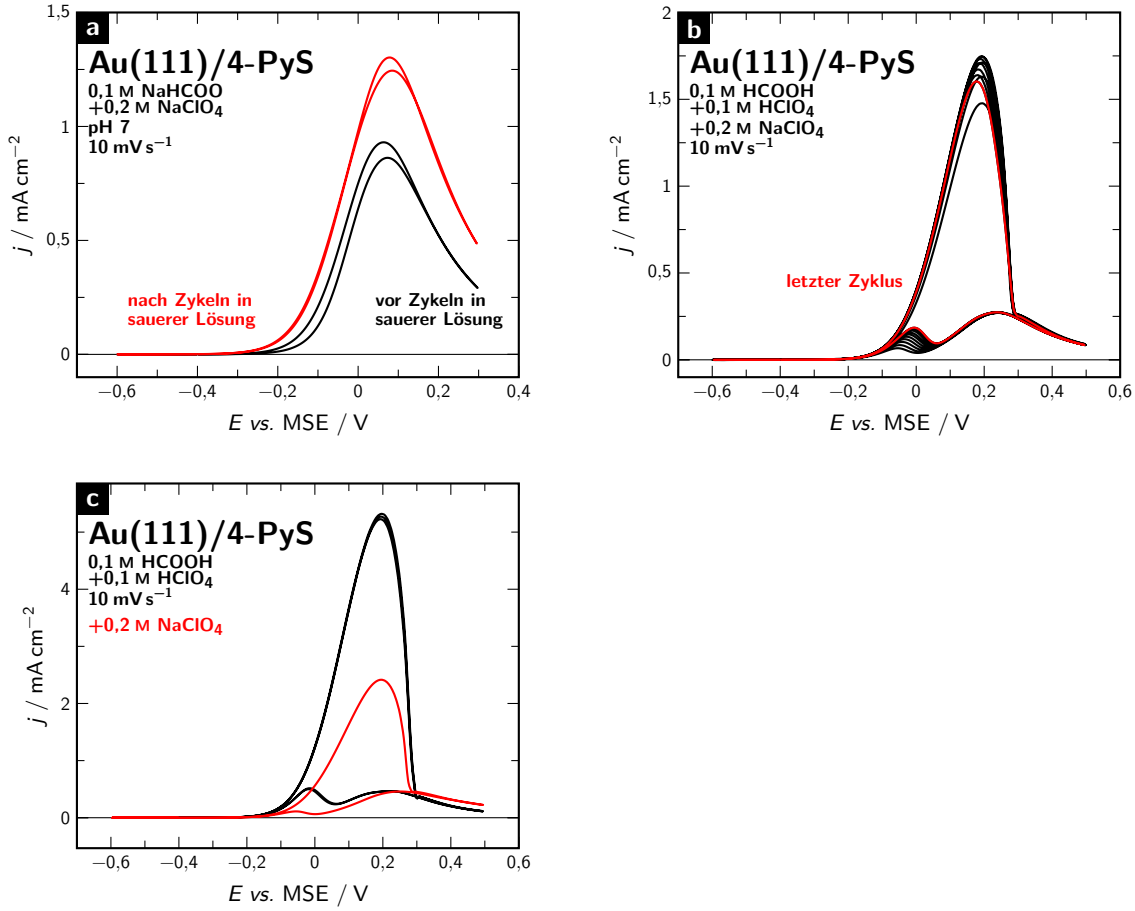


Abb. A.2.3 **(a)** Stromdichte-Spannungskurven für die FAOR von Au(111)/4-PyS in 0,1 M HCOOH + 0,2 M $NaClO_4$ vor (schwarz) und nach (rot) Zykeln in **(b)** 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ + 0,2 M $NaClO_4$ mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. **(c)** Zyklische Voltammogramme in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (schwarz) und mit Zugabe von 0,2 M $NaClO_4$ (rot) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1}. Nach [HMD21].

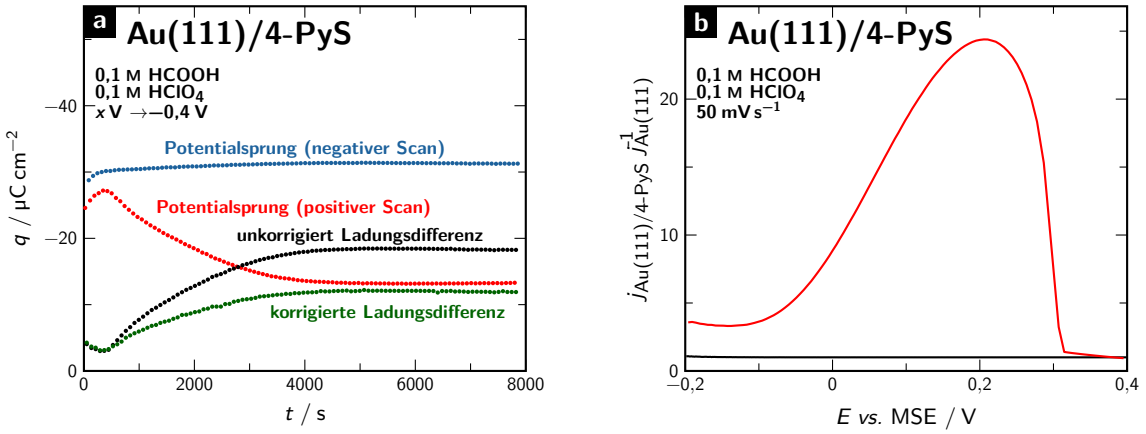


Abb. A.2.4 **(a)** Aus Stromdichte-Zeittransienten von Potentialsprüngen bestimmte Ladung gegen das Potential (Abb. 4.5.7a+b). Die Differenz sowie die IR-korrigierte Differenz der Ladungen des positiven (rot) und negativen Scans (blau) ist in schwarz bzw. in grün dargestellt. **(b)** Aus Stromdichte-Spannungskurven für die Ameisensäureoxidation auf Au(111)/4-PyS und Au(111) berechneter einfacher Verstärkungsfaktor für Au(111)/4-PyS (positiver Scan, rot) in 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ mit einer Scanrate von 50 mV s^{-1} und pH 1. Nach [HMD21].

A.3 Vergleich der Tafel-Steigung der FAOR auf blankem und modifiziertem Au(111)

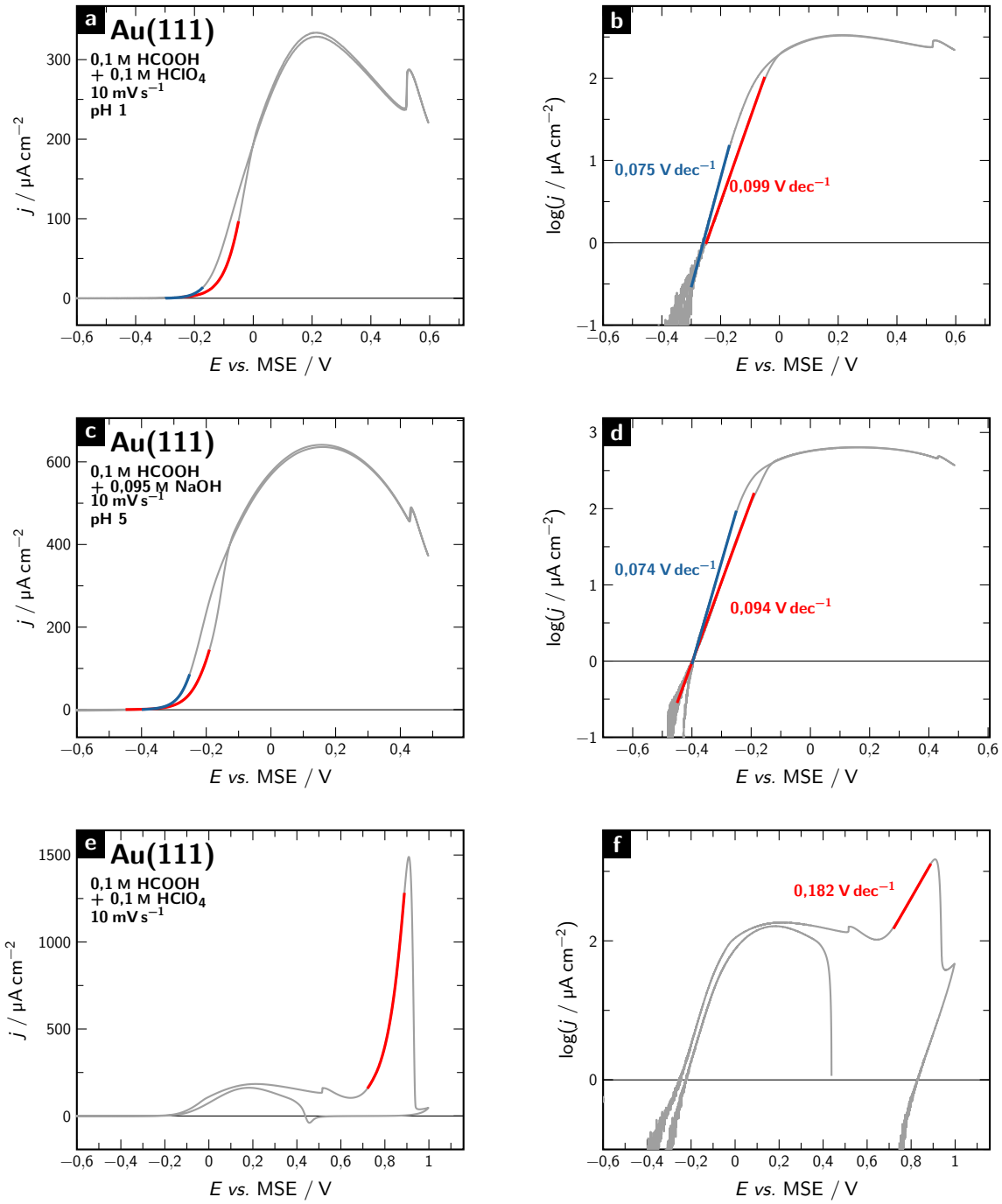


Abb. A.3.1 Zyklische Voltammogramme sowie Auftragungen von $\log(j/\mu\mathrm{A\,cm^{-2}})$ *vs.* E für die FAOR auf Au(111) in **(a)** + **(b)** 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (pH 1) und **(c)** + **(d)** 0,1 M HCOOH + 0,095 M NaOH (pH 5) mit einer Scanrate von 10 $\mathrm{mV\,s^{-1}}$ und farblich markierten Bereichen, die für die Bestimmung der Tafel-Steigungen verwendet wurden. Für positiven (rot, pH 1: 0,099 $\mathrm{V\,dec^{-1}}$, pH 5: 0,094 $\mathrm{V\,dec^{-1}}$) und negativen (blau, pH 1: 0,075 $\mathrm{V\,dec^{-1}}$, pH 5: 0,074 $\mathrm{V\,dec^{-1}}$) Scan sind Tafel-Geraden eingezeichnet. **(e)** + **(f)** wie (a)+(b) mit erweitertem positiven Umkehrpotential und einer Tafel-Steigung von 0,182 $\mathrm{V\,dec^{-1}}$ im Potentialbereich zwischen 0,72 und 0,87 V.

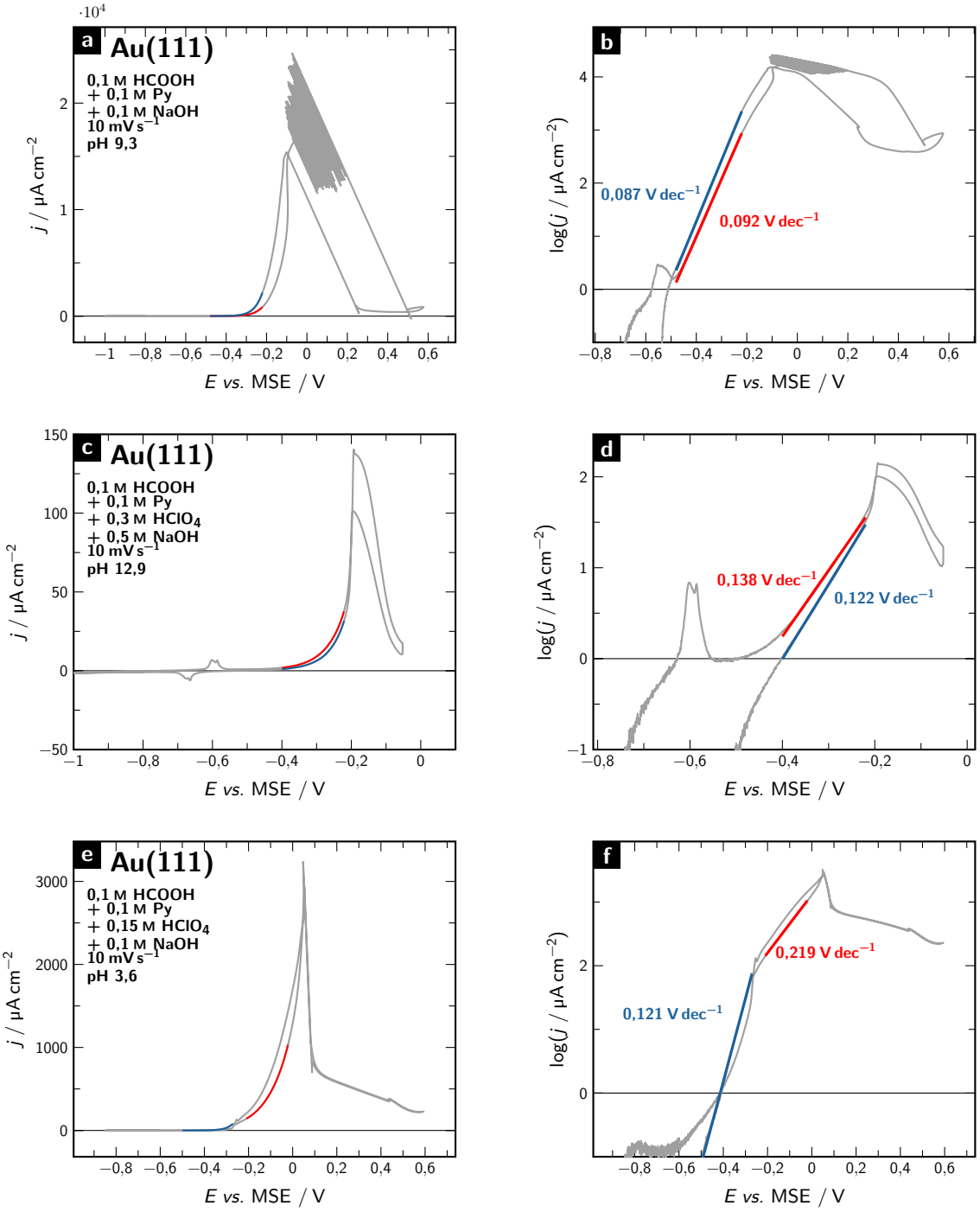


Abb. A.3.2 Zyklische Voltammogramme sowie Auftragungen von $\log(j/\mu\mathrm{A\,cm^{-2}})$ *vs.* E für die FAOR auf Au(111) in **(a)** + **(b)** 0,1 M HCOOH + 0,1 M NaOH + 0,1 M Pyridin (pH 9,3), **(c)** + **(d)** 0,1 M HCOOH + 0,3 M $HClO_4$ + 0,5 M NaOH + 0,1 M Pyridin (pH 12) und **(e)** + **(f)** 0,1 M HCOOH + ca. 0,15 M $HClO_4$ + 0,1 M NaOH + 0,1 M Pyridin (pH 3,6) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} und farblich markierten Bereichen, die für die Bestimmung der Tafel-Steigungen verwendet wurden. Die eingezeichneten Tafel-Geraden haben Steigungen von (b) 0,092 V dec^{-1} (rot, positiver Scan) und 0,087 V dec^{-1} (blau, negativer Scan), (d) 0,138 V dec^{-1} (rot, positiver Scan) und 0,122 V dec^{-1} (blau, negativer Scan) bzw. (f) 0,219 V dec^{-1} (rot, zwischen −0,23 und −0,02 V im negativen Scan) und 0,121 V dec^{-1} (blau, zwischen −0,5 und −0,27 V im negativen Scan).

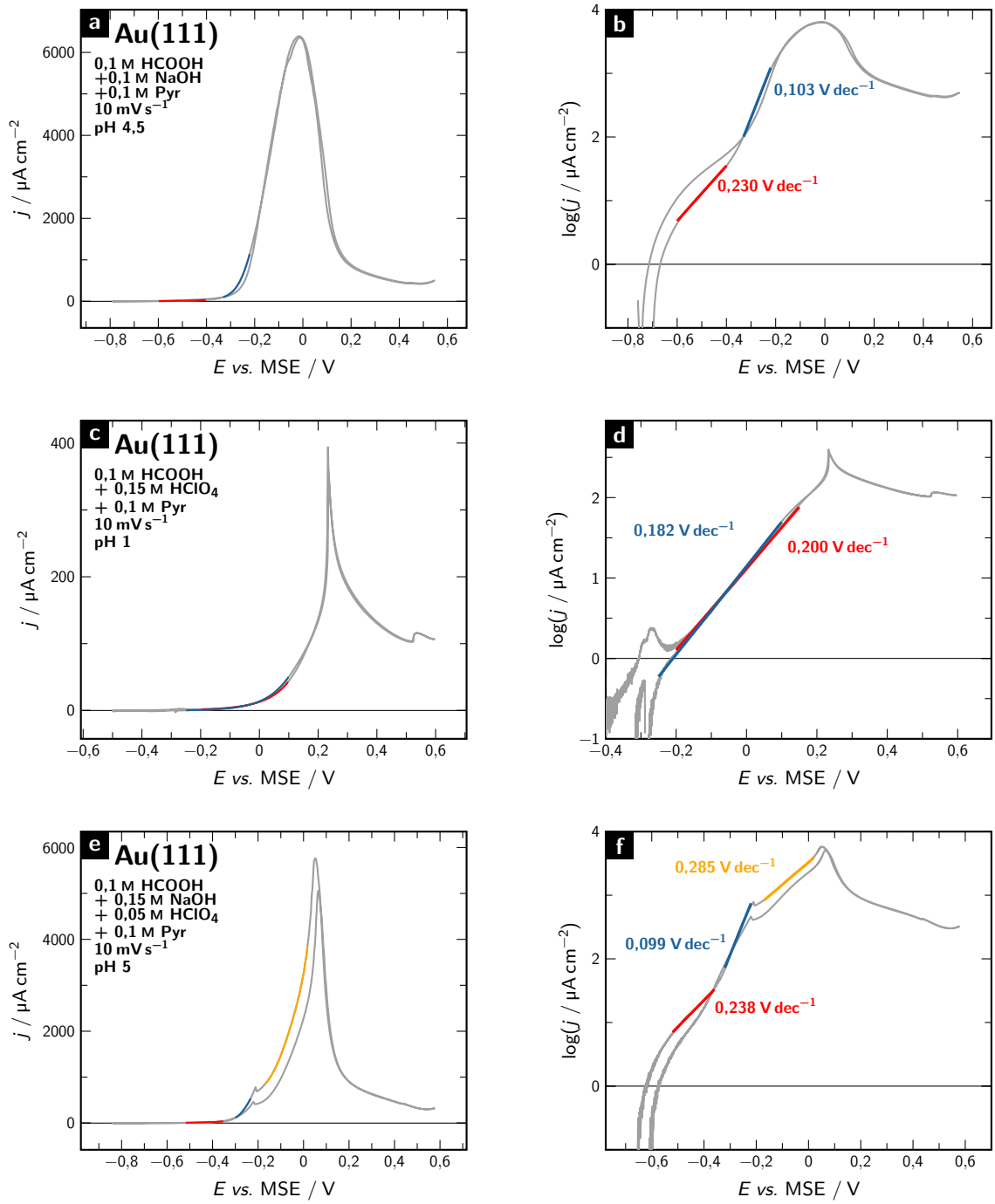


Abb. A.3.3 Zyklische Voltammogramme sowie Auftragungen von $\log(j/\mu\mathrm{A\,cm^{-2}})$ *vs.* E für die FAOR auf Au(111) in **(a)** + **(b)** 0,1 M HCOOH + 0,1 M NaOH + 0,1 M Pyrazin (pH 4,5), **(c)** + **(d)** 0,1 M HCOOH + 0,15 M $HClO_4$ + 0,1 M Pyrazin (pH 1) und **(e)** + **(f)** 0,1 M HCOOH + 0,05 M $HClO_4$ + 0,15 M NaOH + 0,1 M Pyrazin (pH 5) mit einer Scanrate von 10 mV s^{-1} und farblich markierten Bereichen, die für die Bestimmung der Tafel-Steigung verwendet wurden. Die eingezeichneten Tafelgeraden haben Steigungen von (b) 0,230 V dec^{-1} (rot, zwischen −0,6 und −0,4 V im negativen Scan) und 0,103 V dec^{-1} (blau, zwischen −0,32 und −0,22 V im negativen Scan), (d) 0,2 V dec^{-1} (rot, positiver Scan) und 0,182 V dec^{-1} (blau, negativer Scan) bzw. (f) 0,238 V dec^{-1} (rot, zwischen −0,51 und −0,37 V im positiven Scan), 0,099 V dec^{-1} (blau, zwischen −0,33 , −0,22 V im positiven Scan) und 0,285 V dec^{-1} (orange, zwischen −0,17 und 0,02 V im positiven Scan).

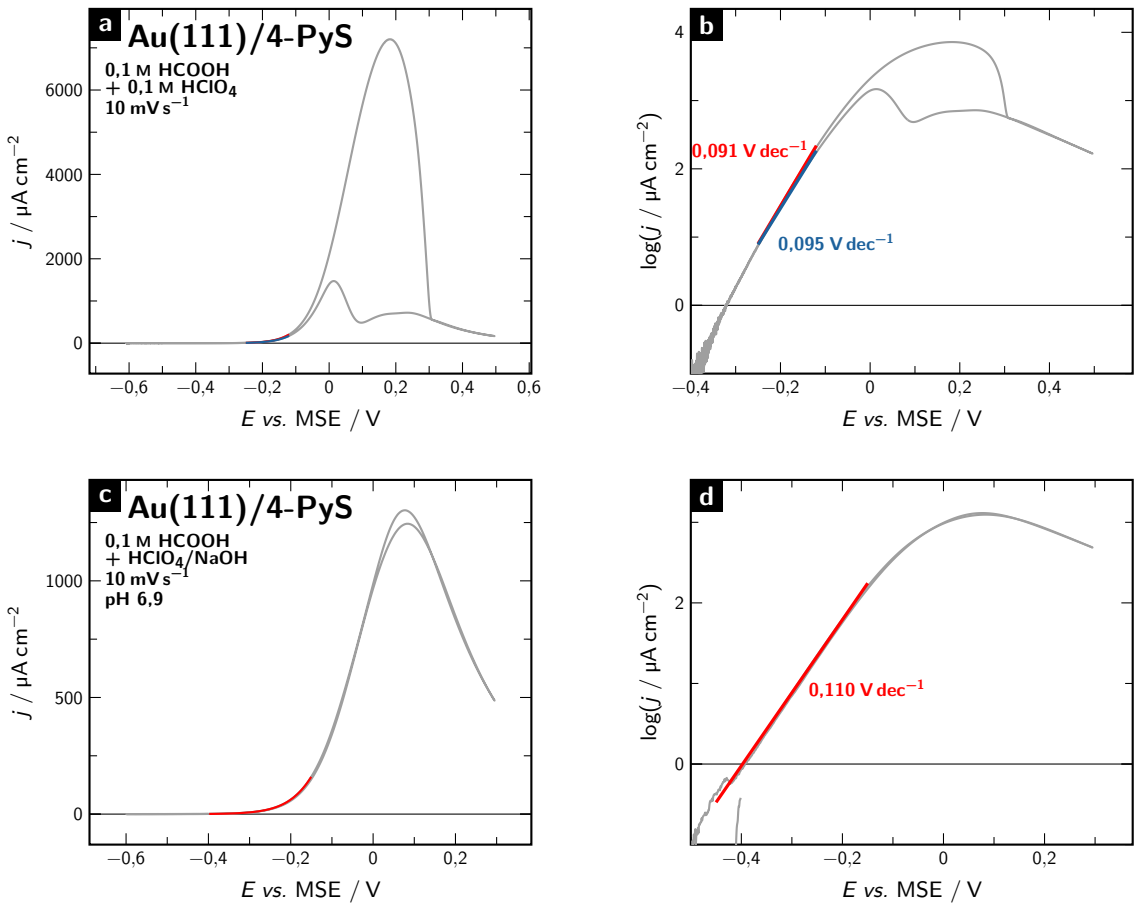


Abb. A.3.4 Zyklische Voltammogramme sowie Auftragungen von $\log(j/\mu A\,cm^{-2})$ *vs.* E für die FAOR auf Au(111)/4-PyS in **(a)** + **(b)** 0,1 M HCOOH + 0,1 M $HClO_4$ (pH 1) und **(c)** + **(d)** 0,1 M NaHCOO + 0,3 M $NaClO_4$ (pH 6,9) mit einer Scanrate von $10\,mV\,s^{-1}$ und farblich markierten Bereichen, die für die Bestimmung der Tafel-Steigung verwendet wurden. Die eingezeichneten Tafel-Geraden haben Steigungen von (b) $0{,}091\,V\,dec^{-1}$ (rot, positiver Scan) und $0{,}095\,V\,dec^{-1}$ (blau, negativer Scan) sowie (d) $0{,}110\,V\,dec^{-1}$ (rot, negativer Scan).

Danksagung

Die Danksagung wurde aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Lebenslauf

Der Lebenslauf wurde aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Veröffentlichungen

Artikel

A. Abdelrahman, J.M. Hermann, und L.A. Kibler, Electrocatalytic Oxidation of Formate and Formic Acid on Platinum and Gold: Study of pH Dependence with Phosphate Buffers, *Electrocatalysis* **8**, 509 (2017).

J.M. Hermann, Y. Mattausch, A. Weiß, T. Jacob, und L.A. Kibler, Enhanced Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Au(111) in the Presence of Pyridine, *J. Electrochem. Soc.* **165**, J3192 (2018).

L.A. Kibler, J.M. Hermann, A. Abdelrahman, A.A. El-Aziz, und T. Jacob, New Insights on Hydrogen Evolution at Au Single Crystal Electrodes, *Curr. Opin. Electrochem.* **9**, 265 (2018).

A. Abdelrahman, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, Adsorption of Acetate on Au(111): An in-Situ Scanning Tunnelling Microscopy Study and Implications on Formic Acid Electrooxidation, *ChemPhysChem* **20**, 2989 (2019).

J.M. Hermann, A. Abdelrahman, T. Jacob, und L.A. Kibler, Potential-Dependent Reconstruction Kinetics Probed by HER on Au(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **347**, 136287 (2020).

M. Piescheck, A. Abdelrahman, J.M. Hermann, H. Müller, T. Jacob, und L.A. Kibler, Hydrogen Peroxide Oxidation Reaction on a 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayer on Au(111) Metallized by Platinum Nanoislands, *Electrocatalysis* **12**, 264 (2021).

M.M. Elnagar, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, An Affordable Option to Au Single Crystals through Cathodic Corrosion of a Wire: Fabrication, Electrochemical Behavior, and Applications in Electrocatalysis and Spectroscopy, *Electrochim. Acta* **372**, 137867 (2021).

M.M. Elnagar, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, Tailoring the Electrode Surface Structure by Cathodic Corrosion in Alkali Metal Hydroxide Solution: Nanostructuring and Faceting of Au, *Curr. Opin. Electrochem.* **27**, 100696 (2021).

J.M. Hermann, A. Abdelrahman, T. Jacob, und L.A. Kibler, The Effect of pH and Anion Adsorption on Formic Acid Oxidation on Au(111) Electrodes, *Electrochim. Acta* **385**, 138279 (2021).

J.M. Hermann, H. Müller, L. Daccache, C. Adler, S. Keller, M. Metzler, T. Jacob, und L.A. Kibler, Formic Acid Oxidation Reaction on Au(111) Electrodes Modified with 4-Mercaptopyridine SAM, *Electrochim. Acta* **388**, 138547 (2021).

Poster und Präsentationen

M. Al-Shakran, J.M. Hermann, F. Hartl, und L.A. Kibler, *Behaviour of Formic Acid and Formate on Au(111) Electrodes*, Poster, DFG Research Unit FOR1376 Workshop, Günzburg (2012).

L.A. Kibler, J. Hermann, und F.W. Hartl, *Electrochemical Study of Formic Acid on Au(111): The Role of Formate as Adsorbed Intermediate*, Vortrag, 63rd Annual Meeting, Prague (2012).

L. Kibler, M. Al-Shakran, J. Hermann, H. Müller, M. Metzler, und T. Jacob, *Elementary Reaction Steps in Electrocatalysis on Au(111)*, Vortrag, 65th Annual ISE Meeting, Lausanne (2014).

L.A. Kibler, J. Hermann, und M. Al-Shakran, *Elementary Reaction Steps for Hydrogen Evolution and Formate Oxidation on Au(111)*, Vortrag, DFG Research Unit FOR1376 Workshop, Günzburg (2014).

H. Müller, J. Hermann, M. Metzler, L. Kibler, und T. Jacob, *Electrochemical Reactivity of Metallized SAMs on Au(111)*, Poster, 65th Annual ISE Meeting, Lausanne (2014).

J.M. Hermann, A. Abdelrahman, M. Al-Shakran, und L.A. Kibler, *Electrocatalysis of Formate on Noble Metals*, Poster, DFG Research Unit FOR1376 Workshop, Günzburg (2014).

J.M. Hermann, M. Al-Shakran, und L.A. Kibler, *pH Dependence of the Oxidation of Adsorbed Formate on Au(111)*, Poster, 65th Annual ISE Meeting, Lausanne (2014).

J.M. Hermann, A. Abdelrahman, M. Al-Shakran, und L.A. Kibler, *pH Dependence of Formate Oxidation*, Poster, 1st Gerischer-Kolb Symposium, Berlin (2014).

L. Kibler, J. Hermann, und T. Jacob, *Studies of Dynamic Surface Processes on Electrode Surfaces by Measuring Electrocatalytic Activities*, Vortrag, 67th Annual ISE Meeting, The Hague (2016).

J. Hermann, A. Abdelrahman, M. Al-Shakran, und L.A. Kibler, *Electrocatalysis of Formate on Noble Metals*, Poster, DFG Research Unit FOR1376 Workshop, Günzburg (2016).

L. Kibler und J. Hermann, *Formate Oxidation on Au(111) Electrodes*, Vortrag, 68th Annual ISE Meeting, Providence (2017).

L.A. Kibler, J.M. Hermann, und T. Jacob, *Electrocatalytic Oxidation of Formic Acid on Au(111): Enhancement by Adsorption of Pyridine*, Vortrag, International Symposium on Electrocatalysis, Szczyrk (2018).

L. Kibler, J. Hermann, H. Müller, und T. Jacob, *Electrooxidation of Formic Acid on SAM-modified Au(111)*, Vortrag, 69th Annual ISE Meeting, Bologna (2018).

L.A. Kibler, J.M. Hermann, H. Müller, und T. Jacob, *Electrooxidation of Formic Acid on SAM-modified Au(111)*, Vortrag, 14th International Fischer Symposium, Kloster Seeon (2018).

J.M. Hermann, H. Müller, T. Jacob, und L.A. Kibler, *Electrocatalytic Formic Acid Oxidation: Properties of SAM-modified Au(111)*, Vortrag, International Symposium on Electrocatalysis, Szczyrk (2018).

J.M. Hermann, H. Müller, T. Jacob, und L.A. Kibler, *Electrocatalytic Formic Acid Oxidation: Properties of SAM-modified Au(111)*, Vortrag, Electrochemistry, Ulm (2018).

L. Kibler, A. Abdelrahman, J. Hermann, und T. Jacob, *Surface Dynamics, Adsorption and Electrocatalysis: A Comparison of Au(111) with Platinum Group Metals*, Vortrag, 70th Annual ISE Meeting, Durban (2019).

J.M. Hermann, A. Abdelrahman, T. Jacob, und L.A. Kibler, *Tracking Structural Changes Using Electrocatalytic Reactions – HER on Au(111) during Potential-Induced Reconstruction*, Poster, 71th Annual ISE Meeting, Belgrade (2020).

L.A. Kibler, M.M. Elnagar, J.M. Hermann, und T. Jacob, *Cathodic Corrosion of Polycrystalline Au Electrodes: Applications in Electrocatalysis and Surface Spectroscopy*, Poster, 71th Annual ISE Meeting, Belgrade (2020).

M.M. Elnagar, J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, *Faceting and Nanostructuring of Gold Surfaces through Cathodic Corrosion: Role of Cationic Electrolyte Species and Water*, Poster, 71th Annual ISE Meeting, Belgrade (2020).

M. Piescheck, A. Areeg, J.M. Hermann, H. Müller, T. Jacob, und L.A. Kibler, *Electrooxidation of Hydrogen Peroxide on a Pt-Metallized 4-Mercaptopyridine Self-Assembled Monolayer on Au(111)*, Poster, 71th Annual ISE Meeting, Belgrade (2020).

J.M. Hermann, T. Jacob, und L.A. Kibler, *Enhancement of Electrocatalytic Formic Acid Oxidation on Au(111) by the Pyridine Group*, Poster, 71th Annual ISE Meeting, Belgrade (2020).