

**Spektro-elektrochemische Charakterisierung der Ethylenglycol-Oxidation  
an Platin- und Gold-basierten Katalysatoren**

Dissertation

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg

vorgelegt

von Frau Alice Schätz

geb. am 13.09.1992 in Chemnitz

## **Gutachter**

Prof. Dr. Michael Bron (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

Prof. Dr. Thomas Schmidt (Paul Scherrer Institut)

## **Verteidigungsdatum**

09.12.2021 / Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

*Für Hendrik Christopher Schätz,  
ich werde dich immer lieben – von deinem ersten Herzschlag bis zu meinem letzten.*

*Und in Gedenken an Manfred Riedel,  
weil du schon immer wusstest, wohin mein Weg führen wird.*

## *Danksagung*

*Ich danke Herrn Prof. Bron für seine freundliche und umfassende Unterstützung in den letzten Jahren zur Anfertigung dieser Dissertation, die Möglichkeit zum dritten Mal ein selbst gewähltes, wissenschaftliches Thema bearbeiten zu dürfen und die zahlreichen, teilweise auch recht spontanen Gespräche und Diskussionen, die mir immer wieder auch neue Blickwinkel auf die Thematik eröffnet haben.*

*Ein großer Dank geht an Herrn Schlosser, welcher mich mit seiner umfassenden praktischen Erfahrung und Expertise immer unterstützt hat. Durch ihn wurde die Gasversorgung des IR-Spektrometers und die Umsetzung des Zellentwurfs erst ermöglicht. Herr Schlosser hat die diskutierten Ideen und Konstruktionsvorschläge in der Entwicklungsphase des Teststandes immer auf ihre Durchführbarkeit hinterfragt und konstruktiv zum Erfolg des experimentellen Aufbaus beigetragen. Später stand er mir bei Problemen mit Rat und Tat zur Seite, sodass sich die Fehlersuche oftmals verkürzte.*

*Ein Dankeschön geht an Emil Dieterich, gerade in der Anfangszeit war er eine besondere Hilfe bei der Kommunikation zwischen den einzelnen Komponenten und bereicherte später mit seiner aufgeschlossenen Diskussionsbereitschaft meinem Thema gegenüber und reichlichen Keksen den Alltag im Labor und Büro. Außerdem diente seine Masterarbeit Julian Radicke als Grundlage für seine Forschung, welche ebenfalls Einfluss auf die vorliegende Arbeit nahm.*

*An dieser Stelle danke ich auch Julian Radicke, welcher im Rahmen seiner Masterarbeit „Synthese von Goldnanopartikeln und ihre Charakterisierung zur elektrokatalytischen Oxidation von Ethylenglycol“ eine sehr umfassende Zuarbeit geleistet hat, sodass ich seine hergestellten Goldartikel unter anderem für meine spektro-elektrochemischen Untersuchungen verwenden konnte. Außerdem war er immer eine unterhaltsame Gesellschaft im Büro.*

*Ich danke Annett Quetschke, welche die TEM und TG-Messungen durchführte, Eik Koslowski, für die XRD- und XPS-Untersuchungen sowie Dr. Sabine Schimpf für die stete Unterstützung im Laboralltag, sowie der gesamten AG-Bron. Ein besonderer Dank geht an Anke Hassi für ihre großartige Hilfe bei nicht wissenschaftlichen Fragen außerhalb des Labors und an Herrn Lonitz, welcher mich bei der Kommunikation der MFCs und dem PC sowie deren Inbetriebnahme half.*

*Ich danke dem kompletten Team der Physikwerkstatt, welches meine technischen Zeichnungen umsetzte und zu einer kontinuierlichen Verbesserung des Elektroden-Designs beitrug.*

*Ein Dankeschön geht an Herrn Dr. Andreas Kerth (AG Hinderberger, MLU), der mir mit seinem umfassenden Wissen zu IR-Spektrometern und den zahlreichen Anwendungen all meine*

*Fragen beantwortete. Ebenso danke ich Andreas Roos, Martin Kordts, Matthias Hoffmann und Jana Eisermann (AG Hinderberger, MLU) für die Beantwortung spontaner Fragen zum Montagmorgen.*

*Ich danke Jennica Träger (AG Hinderberger, MLU) für die wunderbaren Momente beim Mittagessen, die immer offenen Gespräche und die gemeinsame Zeit.*

*Ein besonderer Dank geht an Dr. Alexander Hartmann, er kümmerte sich bereits vor dem Beginn meiner Promotion um die ersten Schritte am Teststand und mit seiner beständigen wissenschaftlichen Neugier an meinem Thema und seiner umfassenden Diskussionsbereitschaft war er in den letzten Jahren nicht nur eine mentale Unterstützung.*

*Von ganzen Herzen danke ich meinem Ehemann, vor allem für die letzten Monate, welche für uns beide nicht einfach waren. Ohne dich wäre vieles einfach nicht möglich gewesen. Und SNIFTIRS sind keine kleinen putzigen Tierchen mit ständig laufender Schniefnase.*

*Ebenso danke ich meinen Eltern und meiner Familie. Ihr seid immer an meiner Seite, wenn ich euch brauche. Ihr habt mir Wurzeln gegeben, damit ich weiß, wo ich hingehöre und Flügel, damit ich meine Träume leben kann.*

*Abschließend geht ein großer Dank an meine Freunde, welche mich auf diesem Weg begleitet und unterstützt haben.*

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	XI
Symbolverzeichnis / Formelverzeichnis .....	XIII
Abbildungsverzeichnis .....	XV
Tabellenverzeichnis.....	XLI
1 Einleitung .....	1
2 Motivation .....	4
3 Grundlagen .....	5
3.1 Brennstoffzellensysteme .....	5
3.1.1 Allgemeine Betrachtungen .....	5
3.1.2 Protonen- und Anionenaustauschmembran-Brennstoffzelle.....	8
3.1.3 Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle .....	10
3.2 Ethylenglycol-Oxidation an unterschiedlichen Katalysatorsystemen.....	13
3.2.1 Platin-basierte Elektrokatalysatoren.....	13
3.2.1.1 Die Elektrochemie von Platin in wässrigen Elektrolytlösungen.....	13
3.2.1.2 Elektrochemische Ethylenglycol-Oxidation in sauren Elektrolytlösungen .	19
3.2.1.3 Elektrochemische Ethylenglycol-Oxidation in alkalischen Elektrolytlösungen .....	25
3.2.2 Gold-basierte Elektrokatalysatoren .....	29
3.2.2.1 Die Elektrochemie von Gold in wässrigen Elektrolytlösungen .....	29
3.2.2.2 Elektrochemische Ethylenglycol-Oxidation in sauren Elektrolytlösungen .	32
3.2.2.3 Elektrochemische Ethylenglycol-Oxidation in alkalischen Elektrolytlösungen .....	32
3.3 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden .....	34
3.3.1 Drei-Elektroden-Anordnung .....	34
3.3.2 Korrektur des $iR$ -Abfalls .....	35
3.3.3 Chronoamperometrie.....	36
3.3.4 Zyklische Voltammetrie und linear sweep Voltammetrie.....	37

3.4	Morphologische und spektroskopische Charakterisierungsmethoden .....	38
3.4.1	Theoretische Grundlagen Infrarotspektroskopie .....	39
3.4.2	Aufbau eines Infrarotspektrometers und Fourier-Transformation .....	41
3.4.3	Reflexionstechniken und in-situ Infrarot-Spektroskopie .....	42
3.4.4	Kopplung elektrochemischer und spektroskopischer Methoden .....	44
3.4.5	Polarisation des IR-Strahls .....	48
3.4.6	Übersicht Zelltypen für die externe Reflexion sowie Messparameter .....	50
4	Experimenteller Teil.....	51
4.1	Verwendete Chemikalien, Geräte und Software .....	51
4.2	Herstellung des kohlenstoff-geträgerten Gold-Elektrokatalysators .....	54
4.3	Apparative Aufbauten .....	54
4.3.1	Reflexionseinheit für spektro-elektrochemische Zelle A530V .....	55
4.3.2	Allgemeiner Aufbau der Arbeitselektroden .....	56
4.3.3	Apparativer Aufbau der spektro-elektrochemischen Charakterisierung .....	57
4.3.4	Apparativer Aufbau der elektrochemischen Charakterisierung .....	58
4.4	(Spektro-)elektrochemische Charakterisierung .....	58
4.4.1	Mechanische Vorbehandlung der Arbeitselektroden .....	58
4.4.2	Anfertigung der Probensuspensionen sowie Filmaufbringung .....	59
4.4.3	Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung .....	59
4.4.3.1	Ethylenglycol-Oxidation an Metall-Bulk-Elektroden .....	59
4.4.3.2	Ethylenglycol-Oxidation an kohlenstoff-geträgerten Metall-Nanopartikel .	60
4.4.4	Durchführung der spektro-elektrochemischen Charakterisierung .....	61
4.4.4.1	Validierungsexperimente .....	62
4.4.4.2	Ethylenglycol-Oxidation an Metall-Bulk-Elektroden .....	63
4.4.4.3	Ethylenglycol-Oxidation an kohlenstoff-geträgerten Metall-Nanopartikel .	66
4.4.4.4	Spektro-elektrochemische Untersuchungen mittels LIPSIRS.....	67
4.4.4.5	Spektro-elektrochemische Untersuchungen mit polarisiertem Licht .....	68
4.4.4.6	Kommunikation zwischen Potentiostat und IR-Spektrometer .....	68

5	Entwicklung und Validierung des in-situ-IR-Teststandes .....	70
5.1	Entwicklung und Aufbau des in-situ-IR-Teststandes.....	70
5.1.1	Gaszuleitung .....	70
5.1.2	Zelldesign .....	70
5.1.3	Arbeitselektroden .....	71
5.1.4	Annäherung Elektrode und Umbau der Reflexionseinheit .....	71
5.1.5	Rapid-Scan-Verfahren.....	72
5.1.6	Gerätekommunikation und Zeitmanagement .....	73
5.2	Parameteroptimierung und Methodvalidierung.....	75
5.2.1	Parameteroptimierung .....	75
5.2.2	Validierung.....	78
6	Ergebnisse und Diskussion.....	81
6.1	Morphologische Charakterisierung .....	81
6.1.1	Kohlenstoff-geträgerte Platin-Nanopartikel .....	81
6.1.2	Kohlenstoff-geträgerte Gold-Nanopartikel .....	85
6.2	Ethylenglycol-Oxidation in perchlorsaurer Elektrolytlösung .....	86
6.2.1	Charakterisierung der polykristallinen Platinelektrode.....	86
6.2.1.1	Einfluss der Ethylenglycol-Konzentration .....	97
6.2.1.2	Bestimmung der Oberflächenadsorbate mittels polarisiertem Lichts .....	102
6.2.1.3	LIPSIRS-Untersuchungen .....	104
6.2.1.4	(Spektro-)elektrochemische Oxidation der möglichen Nebenprodukte.....	107
6.2.1.5	Zusammenfassung der Ethylenglycol-Oxidation an Platin in perchlorsaurer Elektrolytlösung .....	129
6.2.2	Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Platin-Nanopartikel .....	133
6.2.2.1	Optimierung der spektro-elektrochemischen Charakterisierung von kohlenstoff-geträgerten Platin-Nanopartikeln.....	134
6.2.2.2	Spektro-elektrochemischen Charakterisierung der Ethylenglycol-Oxidation an kohlenstoff-geträgerten Platin-Nanopartikeln .....	136

6.2.3	Gold-basierte Elektroden.....	144
6.3	Ethylenglycol-Oxidation in alkalischer Elektrolytlösung .....	144
6.3.1	Charakterisierung der polykristallinen Platinelektrode.....	145
6.3.1.1	Einfluss der Ethylenglycol-Konzentration .....	151
6.3.1.2	Bestimmung der Oberflächenadsorbate mittels polarisiertem Lichts .....	154
6.3.1.3	LIPSIRS-Untersuchungen.....	156
6.3.1.4	Zusammenfassung der Ethylenglycol-Oxidation an Platin in alkalischer Elektrolytlösung .....	159
6.3.2	Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Platin-Nanopartikel .....	161
6.3.3	Charakterisierung der polykristallinen Goldelektrode .....	166
6.3.3.1	Einfluss der Ethylenglycol-Konzentration .....	170
6.3.3.2	Bestimmung der Oberflächenadsorbate mittels polarisiertem Lichts .....	172
6.3.3.3	LIPSIRS-Untersuchungen.....	173
6.3.3.4	Zusammenfassung der Ethylenglycol-Oxidation an Gold in alkalischer Elektrolytlösung .....	174
6.3.4	Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Gold-Nanopartikel .....	176
6.4	Vergleich der Ethylenglycol-Oxidation an einer Platin-Bulk-Elektrode in saurer und alkalischer Elektrolytlösung .....	180
6.5	Vergleich zwischen Platin und Gold im alkalischen Elektrolyten.....	183
7	Zusammenfassung .....	185
8	Ausblick .....	188
9	Literatur.....	189
10	Anhang .....	207
10.1	IR-Literaturdaten.....	207
10.2	Entwicklung Messzelle .....	211
10.3	Methodenvalidierung mit einer Pt-Bulk-Elektrode.....	216
10.4	Morphologische Charakterisierung .....	219
10.5	Ethylenglycol-Oxidation in perchlorsaurer Elektrolytlösung .....	220

10.5.1	Platin-basierte Katalysatoren.....	227
10.5.2	Gold-basierte Katalysatoren.....	254
10.5.3	GC- und Trägermaterial-Untersuchungen.....	255
10.6	Ethylenglycol-Oxidation in alkalischer Elektrolytlösung.....	257
10.6.1	Platin-basierte Katalysatoren.....	257
10.6.2	Gold-basierte Katalysatoren.....	273
10.6.3	GC- und Trägermaterial-Untersuchungen.....	281
11	Publikationsliste .....	283
12	Lebenslauf .....	284
	Selbstständigkeitserklärung (Eidesstattliche Erklärung).....	285

## Abkürzungsverzeichnis

AAM	Anionenaustauschmembran
AAM-BZ	Anionenaustauschmembran-Brennstoffzelle
AE	Arbeitselektrode
as	antisymmetrisch
ATR	abgeschwächte / frustrierte Totalreflexion (engl.: attenuated total reflection)
Au/C	kohlenstoff-geträgerte Gold-Nanopartikel
Au-NP	Gold-Nanopartikel
BZ	Brennstoffzelle
C	Kohlenstoff allgemein
CNT	Kohlenstoffnanoröhren (engl.: carbon nano tubes)
DA-BZ	Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen
DEMS	differenzielle elektrochemische Massenspektroskopie
ECSA	elektrochemisch aktive Oberfläche (engl.: electrochemical active surface area)
EG	Ethylenglycol
FT	Fourier-Transformation
FT-IR	Fourier-transformiertes Infrarot
GC	Glaskohlenstoff (engl.: glassy carbon)
GE	Gegenelektrode
Gew.-%	Gewichtsprozent
IR	Infrarot
KGS	Bundes-Klimaschutzgesetz
LIPSIRS	Infrarot-Reflexionsspektroskopie mit linearer Potentialabtastung (engl.: linear potential scan infrared reflection spectroscopy)
LIPSIR	engl.: linear potential scan infrared reflection
LSV	engl.: linear sweep voltammetry / voltammogramm
MEE	Membran-Elektroden-Einheit
MCT	Quecksilber-Cadmium-Tellurid (engl.: Mercury-Cadmium-Tellurite)
MSECSA	massenspezifische elektrochemisch aktive Oberfläche (engl.: mass specific electrochemical surface area)

MWCNT	mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (engl.: multi walled carbon nano tubes)
NHE	Normal-Wasserstoff-Elektrode (engl.: normal hydrogen electrode)
NP	Nanopartikel
OMWCNT	oxidierte, mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren (engl.: oxidized multi walled carbon nano tubes)
PEEK	Polyetheretherketon
PEM	Protonenaustauschmembran oder Polymerelektrolytmembran
PEM-BZ	Protonenaustauschmembran- oder Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
Pt/C	kohlenstoff-geträgerte Platin-Nanopartikel
Pt-NP	Platin-Nanopartikel
RE	Referenzelektrode
RHE	Reversible-Wasserstoffelektrode (engl.: reversible hydrogen electrode)
rGO	reduziertes Graphenoxid
SBDS	spezielle Spektrendatenbank: Spectral Database for Organic Compounds
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode (engl.: standard hydrogen electrode)
SNIFTIRS	subtraktiv normalisierte Fourier-transformierte Infrarot-Grenzflächenreflexionsspektroskopie (engl.: subtractively normalized interfacial Fourier transformed infrared reflectance spectroscopy)
SNIFTIR	subtraktiv normalisierte Fourier-transformierte Infrarot-Grenzflächen (engl.: subtractively normalized interfacial fourier transform infrared)
SPAIRS	Einzelpotentialänderung Infrarot-Reflexionsspektroskopie (engl.: single potential alteration infrared reflectance spectroscopy)
SPAIR	Einzelpotentialänderung Infrarot-Reflexion (engl.: single potential alteration infrared reflectance)
SR	Vorschubgeschwindigkeit (engl.: scan rate)
sy	symmetrisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrischen Analyse
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Röntgendiffraktion (engl.: engl.: X-ray diffraction)
ZV	Zyklovoltammogramm

## Symbolverzeichnis / Formelverzeichnis

$\alpha$	Einfallswinkel ( $^{\circ}$ )
$\alpha_g$	Grenzwinkel der total Reflexion ( $^{\circ}$ )
$\delta$	Deformationsschwingung
$\delta_{sy}$	symmetrische Deformationsschwingung
$\delta_{as}$	antisymmetrische Deformationsschwingung
$\Delta E$	Potentialdifferenz (V)
$E$	Potential (V)
$E_{an}$	Potential Anode (V)
$E_{kat}$	Potential Kathode (V)
$E_{korr}$	korrigiertes Potential (V)
$E_M$	Messpotential (V)
$E_{mess}$	gemessenes Potential (V)
$E_{Ref}$	Referenzpotential (V)
$\frac{dE}{dt}$	Ableitung des Potentials nach der Zeit
$\gamma$	Deformationsschwingungen aus der Ebene heraus
$\Delta G$	Gibbs Energie oder Freie Enthalpie (J)
$\Delta H$	Enthalpie (J)
$\eta$	Wirkungsgrad
$\eta_{rev}$	reversible Wirkungsgrad
$I$	Strom (A)
$I_R$	Strommaximum Rücklauf EG-Oxidation (A)
$I_V$	Strommaximum Vorlauf EG-Oxidation (A)
$j$	Stromdichte ( $A \cdot cm^{-2}$ )
$n_1$	Brechungsindex optisch dichteres Medium
$n_2$	Brechungsindex optisch dünneres Medium
$v$	Vorschubgeschwindigkeit ( $V \cdot s^{-1}$ )
$\nu$	Valenz- oder Streckschwingung
$\nu_{sy}$	symmetrische Valenz- oder Streckschwingung
$\nu_{as}$	antisymmetrische Valenz- oder Streckschwingung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl ( $cm^{-1}$ )
$Q_H$	übertragene Ladungsmenge (mC)

$Q_0$	übertragene Ladungsmenge bei einer Monoschicht Wasserstoff (mC)
$R$	Widerstand ( $\Omega$ oder $V \cdot A^{-1}$ )
$R_u$	unkompensierte Widerstand ( $\Omega$ oder $V \cdot A^{-1}$ )
$R_M$	Spektrum aufgenommen beim Messpotential $E_{Mx}$
$\overline{R_M}$	gemittelte Einkanalspektren aufgenommen beim Messpotential $E_M$
$R_{Ref}$	Spektrum aufgenommen beim Referenzpotential $E_{Ref}$
$\overline{R_{Ref}}$	gemittelte Einkanalspektren aufgenommen beim Referenzpotential $E_{Ref}$
$\frac{\Delta R}{R}$	resultierende Spektrum für ein Messpotential $E_{Mx}$
$\Delta S$	Entropie ( $J \cdot K^{-1}$ )
$T$	Temperatur (K)
$\tau$	Torsionsschwingungen
$\theta_H$	Bedeckungsgrad mit Wasserstoff
$U$	Spannung (V)
$U_{soll}$	Sollspannung (V)

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Bruttostromerzeugung in Deutschland von 1990 bis 2019 nach Energieträgern, orange: Braunkohle, grau: Steinkohle, pink: Kernenergie, gelb: Gase, blau: Mineralöle, grün: Erneuerbare Energien und hellgrau: übrige Energieträger. <sup>[4]</sup> .....	1
Abbildung 1-2: Darstellung der Fortschritte der EU bei der Umsetzung der Klima- und Energieziele für 2020 und 2030, gelb: Erneuerbaren Energien, blau: Energieeffizienz und grün: Treibhausgase, stand 2018 <sup>[8]</sup> . .....	2
Abbildung 3-1: Schematische Darstellung einer Membran-Elektroden-Einheit, hellgrau: Festelektrolyt bzw. Membran, rot: Anode, blau: Kathode, blaue Pfeile: Weg der Elektronen, oranger Pfeil: Weg der Ionen und grüne Pfeile Gastransport. ....	8
Abbildung 3-2: Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle, hellgrau: Festelektrolyt bzw. Membran, rot: Anode, blau: Kathode, grüngrau: Gasdiffusionslagen, dunkelgrau: Bipolarplatten, blaue Pfeile: Weg der Elektronen und grüne Pfeile: Gastransport.....	9
Abbildung 3-3: ZV von Platin in 0.1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , dE/dt = 100 mV · s <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub> gespült, abgedruckt mit Erlaubnis von <sup>[110]</sup> und dem Copyright (2001) liegend bei Springer Nature.....	14
Abbildung 3-4: ZV einer polykristallinen Platinelektrode in 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Scan rate 50 mV · s <sup>-1</sup> , abgedruckt mit der Erlaubnis von <sup>[124]</sup> und dem Copyright (2018) liegend bei Royal Society of Chemistry.....	16
Abbildung 3-5: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren in sauren Elektrolytlösungen.....	21
Abbildung 3-6: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren in sauren Elektrolytlösungen, blau: Reaktionspfad mit dissoziativer Adsorption und schwarz: direkte Oxidation. ....	22
Abbildung 3-7: EG-Oxidation auf abgestuften Oberflächen in der Nähe von Pt(111): A) Pt[(n-111) x (100)], B) Pt[(n-1) x (111)]. Testlösung 0.1 M EG in 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 50 mV · s <sup>-1</sup> . Positiver (durchgezogene Linie) und negativer Scan (gestrichelte Linie) werden gezeigt, abgedruckt mit der Erlaubnis von <sup>[165]</sup> und dem Copyright (2014) liegend bei Elsevier, Electrochemistry Communications.....	23
Abbildung 3-8: Reaktionsschema für die Elektrooxidation von Ethylenglycol. Bei der Reaktion in sauren Elektrolyten bei Raumtemperatur und Potentialen unter 0.9 V gegen RHE stoppt die Reaktion im Stadium der Oxalsäure, die unter diesen Bedingungen nicht oxidiert werden kann. Desorption, Readsorption und weitere Oxidation der C2-Zwischenprodukte erhöhen die Bildung höher oxidierten Reaktionsprodukte mit zunehmender Raumgeschwindigkeit. (I)	

bezeichnet gelöste Spezies, kein Index steht für die molekular adsorbierte Spezies („Adsorptionsvorläufer“). Allgemein wird zwischen einem indirekten („indirect pathway“) und einem direkten („direct pathway“) Reaktionsweg unterschieden, abgedruckt mit der Erlaubnis von <sup>[49]</sup> und dem Copyright (2009) liegend bei Elsevier, Electrochimica Acta. ....	24
Abbildung 3-9: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren in alkalischen Elektrolytlösungen. ....	26
Abbildung 3-10: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren in alkalischer Elektrolytlösungen, blau: vergiftender Reaktionspfad, schwarz: nicht vergiftende Oxidation, erstellt nach <sup>[202]</sup> und grün: unter Berücksichtigung der dissoziativen Adsorption von Ethylenglycol nach <sup>[39]</sup> . ....	28
Abbildung 3-11: ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit einer SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> . ....	30
Abbildung 3-12: ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> . ....	31
Abbildung 3-13: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Gold-basierten Elektrokatalysator in alkalischen Elektrolytlösungen, grüne Pfeil: unter der Berücksichtigung von <sup>[31,51]</sup> und gestrichelter Pfeil: Oxalat wird teilweise als Endprodukt angenommen. ....	33
Abbildung 3-14: Schematische Darstellung des Zeit-Potential-Diagramms mit dem Start- (blaue Linie) und Umkehrpotential (rote Linie). ....	37
Abbildung 3-15: Darstellung des Strahlengangs im FT-IR mit IR-Quelle, Apertur, Michelson-Interferometer mit Strahlteiler, statistischen Spiegel S1 und beweglichen Spiegel S2, Probenraum und Detektor erstellt und modifiziert nach <sup>[265]</sup> . ....	41
Abbildung 3-16: Links: Veranschaulichung der totalen Reflexion an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren und dem optisch dünneren Medium, rechts: Veranschaulichung der genaueren Vorgänge bei der abgeschwächten Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren und dem optisch dünneren Medium mit Darstellung der Goos-Hänchen-Verschiebung und dem Eindringen des IR-Strahls in das optisch dünnere Medium. ....	43
Abbildung 3-17: Darstellung der externen Reflexion an einer metallischen Elektrodenoberfläche durch eine Elektrolytlösung für ein Vakuum-IR-Spektromester. ....	44
Abbildung 3-18: Beispielhaftes Potentialmuster einer SNIFTIRS-Messung, wechselndes Anlegen eines Referenzpotentials E <sub>Ref</sub> (rot) und eines Messpotentials E <sub>M</sub> (schwarz). ....	46
Abbildung 3-19: Beispielhaftes Potentialmuster einer SPAIRS-Messung, Anlegen eines Referenzpotentials E <sub>Ref</sub> (rot) und unterschiedlicher Messpotentiale E <sub>M</sub> (schwarz). ....	47

Abbildung 3-20: Beispielhafter Potentialverlauf einer LIPSIRS-Messung. ....	48
Abbildung 3-21: Schematische Darstellung der Polarisation von Licht, links: unpolarisiertes Licht, rechts: linear polarisiertes Licht. Die Ausbreitungsrichtung des Lichtes ist senkrecht zur Papierebene, erstellt nach <sup>[258]</sup> .....	49
Abbildung 3-22: Schematische Darstellung der Phasenverschiebungen des elektrischen Feldvektors von polarisiertem Licht an einer reflektierenden Oberfläche, oben: s-polarisiertes Licht und unten: p-polarisiertes Licht nach <sup>[266,280]</sup> .....	49
Abbildung 4-1: In IR-Spektrometer eingesetzte Reflexionseinheit A530V von Bruker mit vergoldeten Spiegeln (60°) und Justierschrauben, Foto: Simon-Johannes Kinkelin. ....	55
Abbildung 4-2: In IR-Spektrometer eingebaute Reflexionseinheit mit spektroelektrochemischer Zelle und Halterungsadapter, Foto: Simon-Johannes Kinkelin. ....	55
Abbildung 4-3: Oben: Schematischer Aufbau einer Arbeitselektrode mit entsprechenden Abmessungen, rotbraun: Kupferdraht, hellgrau: PEEK-Ummantelung, dunkelgrau: Elektrodenmaterial, unten links: Draufsicht und unten rechts Frontansicht der Au-Bulk-Elektrode. ....	56
Abbildung 4-4: Links: Drei-Elektroden-Anordnung für spektroelektrochemische Untersuchungen mit beweglicher Arbeitselektrode (lila), Referenz- und Gegenelektrode (blau), Gas ein und aus (grün) und rechts: eingebaute spektroelektrochemische Zelle mit Arbeitselektrode (rotes Kabel), Referenzelektrode (blaues Kabel), Gegenelektrode (schwarzes Kabel) sowie sonstige Peripherie zur Bewegung der Arbeitselektrode in z-Richtung, Foto rechts: Simon-Johannes Kinkelin.....	58
Abbildung 5-1: Vereinfachte, schematische Darstellung des zweiteiligen Adapters, Teil 1 mit Bohrung für die RE (grün) und Teil 2 mit AE (blau), dem Linearverstärker (violett) und der Grundplatte (orange). ....	72
Abbildung 5-2: Zusammenhang zwischen der Messzeit und der Anzahl der Interferogramme mit einer Vergrößerung des Anfangsbereichs bis 5 Interferogramme bei unterschiedlichen Auflösung von 2 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 4 cm <sup>-1</sup> (rot), 8 cm <sup>-1</sup> (blau), 12 cm <sup>-1</sup> (pink) und 16 cm <sup>-1</sup> (grün). ....	73
Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der elektronischen Kommunikation zwischen dem IR-Spektrometer und dem Potentiostat. ....	74
Abbildung 5-4: Beispielhafte Darstellung einer Potential-Zeit-Kurve (schwarz) mit eingetragenem Zeitintervall für die Aufnahme der IR-Spektren (rot). ....	74
Abbildung 5-5: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung 2 cm <sup>-1</sup> , Aperturblende 6 mm, 100	

Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel (schwarz) und 16 Potentialwechsel (rot) zwischen dem $E_{\text{Ref}}$ (-0.70 V) und den $E_{\text{M}}$ (0.10 V), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M $\text{KClO}_4$ mit 0.001 M $\text{NaSCN}$ .....	76
Abbildung 5-6: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung $2 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende 6 mm, 50 Interferogramme / Spektrum (schwarz) und 100 Interferogramme / Spektrum (rot) und 8 Potentialwechsel zwischen dem $E_{\text{Ref}}$ (-0.70 V) und den $E_{\text{M}}$ (0.10 V), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M $\text{KClO}_4$ mit 0.001 M $\text{NaSCN}$ .....	77
Abbildung 5-7: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung $2 \text{ cm}^{-1}$ mit Aperturblende 6 mm (schwarz), Auflösung $4 \text{ cm}^{-1}$ mit Aperturblende 8 mm (rot) und Auflösung $8 \text{ cm}^{-1}$ mit Aperturblende 6 mm (blau), 100 Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem $E_{\text{Ref}}$ (-0.70 V) und den $E_{\text{M}}$ (0.10 V), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M $\text{KClO}_4$ mit 0.001 M $\text{NaSCN}$ ..	77
Abbildung 5-8: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung $4 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende 8 mm, 100 Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem $E_{\text{Ref}}$ (-0.70 V) und den $E_{\text{M}}$ : -0.50 V (schwarz), -0.30 V (rot), -0.10 V (blau), 0.10 V (grün) und 0.30 V (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M $\text{KClO}_4$ mit 0.001 M $\text{NaSCN}$ .....	78
Abbildung 6-1: XRD von Pt/C der Firma E-Tek, Rohdaten aus <sup>[314]</sup> (schwarz) und der Firma Quin-Tech (rot). .....	82
Abbildung 6-2: XPS-Pt4f-Detailscan von Pt/C der Firma E-Tek, Rohdaten aus <sup>[314]</sup> (schwarz) und der Firma Quin-Tech (rot).....	82
Abbildung 6-3: TEM-Aufnahmen von Pt/C der Firma E-Tek.....	84
Abbildung 6-4: TEM-Aufnahmen von Pt/C der Firma Quin-Tech.....	84
Abbildung 6-5: TEM-Aufnahmen von Au/C hergestellt durch <sup>[304]</sup> . .....	86
Abbildung 6-6: ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M $\text{HClO}_4$ , SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	87
Abbildung 6-7: Links: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M $\text{HClO}_4$ mit 1.00 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange), $I_{\text{v}}$ entspricht dem Strommaximum im Vorlauf und $I_{\text{r}}$ dem Strommaximum im Rücklauf, rechts: Vorlauf der gemittelten ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M $\text{HClO}_4$ mit 1.00 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 2. ZV (rot) und 10. ZV (blau).....	89

Abbildung 6-8: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1746 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1671 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1460 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1381 cm <sup>-1</sup> (rot), 1351 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1286 cm <sup>-1</sup> (schwarz) und 1231 cm <sup>-1</sup> (schwarz).....	91
Abbildung 6-9: Ausgewählte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	96
Abbildung 6-10: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). ....	97
Abbildung 6-11: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1739 cm <sup>-1</sup> , 1642 cm <sup>-1</sup> , 1460 cm <sup>-1</sup> , 1355 cm <sup>-1</sup> , 1286 cm <sup>-1</sup> und 1239 cm <sup>-1</sup> .....	98
Abbildung 6-12: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). ....	100
Abbildung 6-13: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1735 cm <sup>-1</sup> , 1643 cm <sup>-1</sup> , 1461 cm <sup>-1</sup> , 1355 cm <sup>-1</sup> und 1241 cm <sup>-1</sup> ..	101
Abbildung 6-14: Links: Ausgewählte gemittelte Teil-SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht und rechts: mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	103
Abbildung 6-15: Links: Ausgewählte gemittelte Teil-SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht und rechts: s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	103
Abbildung 6-16: Beispiel (5. Messung) LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	104

Abbildung 6-17: Gemittelte LSV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> in der spektro-elektrochemischen Dünnschicht (schwarz) und in der elektrochemischen Bulk-Lösung (rot).....	107
Abbildung 6-18: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	108
Abbildung 6-19: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1739 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1636 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1438 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1359 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1243 cm <sup>-1</sup> (schwarz) und 1128 cm <sup>-1</sup> (rot).....	110
Abbildung 6-20: Gemitteltes ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	113
Abbildung 6-21: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1725 cm <sup>-1</sup> , 1638 cm <sup>-1</sup> , 1435 cm <sup>-1</sup> , 1355 cm <sup>-1</sup> , 1235 cm <sup>-1</sup> und 1128 cm <sup>-1</sup> .....	114
Abbildung 6-22: Gemitteltes ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	115
Abbildung 6-23: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1739 cm <sup>-1</sup> , 1651 cm <sup>-1</sup> , 1436 cm <sup>-1</sup> , 1371 cm <sup>-1</sup> , 1238 cm <sup>-1</sup> und 1162 cm <sup>-1</sup> .....	117
Abbildung 6-24: Gemitteltes ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	119
Abbildung 6-25: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1760 cm <sup>-1</sup> , 1732 cm <sup>-1</sup> , 1644 cm <sup>-1</sup> , 1484 cm <sup>-1</sup> , 1404 cm <sup>-1</sup> , 1243 cm <sup>-1</sup> und 1131 cm <sup>-1</sup> .....	120
Abbildung 6-26: Kinetik-Schema, Glyoxylsäure (schwarz), Oxalsäure (blau) und CO <sub>2</sub> (rot). .....	121

Abbildung 6-27: Links: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> und rechts: vergrößerter Wasserstoffbereich der gemittelten ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	123
Abbildung 6-28: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1743 cm <sup>-1</sup> , 1638 cm <sup>-1</sup> , 1615 cm <sup>-1</sup> , 1445 cm <sup>-1</sup> , 1411 cm <sup>-1</sup> , 1316 cm <sup>-1</sup> und 1232 cm <sup>-1</sup> . .....	124
Abbildung 6-29: Links: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gesättigter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M EG (schwarz) und 0.10 M Glycolaldehyd (rot), SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> und rechts: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gesättigter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG (schwarz), 1.00 M Glycolsäure (rot), 1.00 M Glyoxal (blau), 1.00 M Glyoxylsäure (grün) und 1.00 M Oxalsäure (orange), SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	126
Abbildung 6-30: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> (schwarz) und in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG (blau) sowie markierten Bereich der beginnenden PtOH-Bildung an der Platinoberfläche (grün), SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	129
Abbildung 6-31: Zusammenfassung der Bildungspotentiale von CO, CO <sub>2</sub> und weiterer Banden von Oxidationsprodukten an EG (schwarz), Glycolaldehyd (rot), Glycolsäure (blau), Glyoxal (grün), Glyoxylsäure (orange) und Oxalsäure (lila) sowie eine Markierung Bildung von PtOH (türkis). .....	132
Abbildung 6-32: Reaktionsschema der EG-Oxidation an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> , mit Markierungen für das Startpotential (grüne Linie), das Potential der PtOH-Bildung (blaue Linie) und Potential für die signifikante CO <sub>2</sub> -Zunahme an einer PtO belegten Oberfläche (orange Linie).....	133
Abbildung 6-33: Auswahl an gemittelte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek mit 7 µL Probensuspension bei 0.91 V (schwarz), mit 14 µL Probensuspension bei 0.86 V (rot), mit 21 µL Probensuspension bei 0.81 V (blau), mit 28 µL Probensuspension bei 0.71 V (grün) und mit 35 µL Probensuspension bei 0.69 V (orange) auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V.....	135
Abbildung 6-34: Gemittelte SPAIR-Spektren von Pt/C von E-Tek mit 14 mL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, mit 100 Interferogrammen / Spektrum bei 0.79 V (schwarz), mit 200 Interferogrammen / Spektrum bei 0.87 V (rot), mit 300 Interferogrammen / Spektrum bei 0.80 V (blau), mit 400	

Interferogrammen / Spektrum bei 0.86 V (grün) und mit 500 Interferogrammen / Spektrum bei 0.85 V (orange). .....	136
Abbildung 6-35: ZV von Pt/C von Quin-Tech in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> , SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> . .....	137
Abbildung 6-36: Gemittelte ZV von Pt/C Quin-Tech 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). .....	138
Abbildung 6-37: Gemittelten 10. ZV von Pt/C Quin-Tech 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode (schwarz) und einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> . .....	139
Abbildung 6-38: Links: Gemittelte 10. ZV mit auf die elektrochemisch aktive Oberfläche bezogene Ströme, rechts: Gemittelte 10. ZV mit auf die Platinbeladung bezogene Ströme von von Pt/C Quin-Tech 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode (schwarz) und von Pt/C E-Tek 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> . .....	140
Abbildung 6-39: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1833 cm <sup>-1</sup> , 1744 cm <sup>-1</sup> , 1636 cm <sup>-1</sup> , 1459 cm <sup>-1</sup> , 1352 cm <sup>-1</sup> , 1285 cm <sup>-1</sup> und 1237 cm <sup>-1</sup> .....	141
Abbildung 6-40: ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> . .....	145
Abbildung 6-41: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). .....	146
Abbildung 6-42: Oben: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, unten links: vergrößerter Ausschnitt von 2150 cm <sup>-1</sup> bis 1350 cm <sup>-1</sup> , unten links: vergrößerter Ausschnitt von 1850 cm <sup>-1</sup> bis 1050 cm <sup>-1</sup> , gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1728 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1633 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1581 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1473 cm <sup>-1</sup> (rot), 1436 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1409 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1359 cm <sup>-1</sup> (schwarz), 1326 cm <sup>-1</sup> (schwarz) und 1240 cm <sup>-1</sup> (schwarz). .....	148

Abbildung 6-43: Ausgewählte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : 0.65 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V. ....	151
Abbildung 6-44: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).....	152
Abbildung 6-45: Links: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von $1850 \text{ cm}^{-1}$ bis $1050 \text{ cm}^{-1}$ , gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei $1638 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1575 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1406 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1386 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1354 \text{ cm}^{-1}$ (rot), $1326 \text{ cm}^{-1}$ (rot) und $1308 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz).....	153
Abbildung 6-46: Links: Ausgewählte gemittelte Teil-SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht und rechts: mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V.....	155
Abbildung 6-47: Links: Ausgewählte gemittelte Teil-SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht und rechts: mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V.....	156
Abbildung 6-48: Beispiel (5. Messung) Ausschnitt aus den LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M $\text{HClO}_4$ mit 1.00 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	157
Abbildung 6-49: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH (schwarz) und in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG (blau) sowie markierten Bereich der beginnenden Platinoxidation (grün), SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	159
Abbildung 6-50: Reaktionsschema der EG-Oxidation an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH.....	161
Abbildung 6-51: ZV von Pt/C von Quin-Tech in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	162
Abbildung 6-52: Gemittelte ZV von Pt/C Quin-Tech 14 $\mu\text{L}$ Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). ....	163

Abbildung 6-53: Gemittelte 10. ZV von Pt/C Quin-Tech 14 $\mu\text{L}$ Probensuspension auf einer GC-Elektrode (schwarz) und einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	164
Abbildung 6-54: Links: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14 $\mu\text{L}$ Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von $1850 \text{ cm}^{-1}$ bis $1050 \text{ cm}^{-1}$ , schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei $1787 \text{ cm}^{-1}$ , $1654 \text{ cm}^{-1}$ , $1580 \text{ cm}^{-1}$ , $1405 \text{ cm}^{-1}$ , $1382 \text{ cm}^{-1}$ , $1359 \text{ cm}^{-1}$ , $1326 \text{ cm}^{-1}$ , $1230 \text{ cm}^{-1}$ und $1074 \text{ cm}^{-1}$ .....	165
Abbildung 6-55: ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	167
Abbildung 6-56: Gemittelte ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).....	168
Abbildung 6-57: Links: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von $1850 \text{ cm}^{-1}$ bis $1050 \text{ cm}^{-1}$ , gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei $1652 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1580 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1474 \text{ cm}^{-1}$ (rot), $1431 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1410 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1359 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz), $1323 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz) und $1234 \text{ cm}^{-1}$ (schwarz). .....	169
Abbildung 6-58: Gemittelte ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M $\text{HClO}_4$ mit 0.01 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). .....	171
Abbildung 6-59: Links: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von $1850 \text{ cm}^{-1}$ bis $1050 \text{ cm}^{-1}$ , schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei $1636 \text{ cm}^{-1}$ , $1579 \text{ cm}^{-1}$ , $1409 \text{ cm}^{-1}$ , $1383 \text{ cm}^{-1}$ , $1357 \text{ cm}^{-1}$ , $1326 \text{ cm}^{-1}$ und $1307 \text{ cm}^{-1}$ .....	171
Abbildung 6-60: Gemittelte ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH (schwarz) und in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG (blau), SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	175
Abbildung 6-61: ZV von Au/C hergestellt durch J. Radicke <sup>[304]</sup> in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	176
Abbildung 6-62: Gemittelte ZV von Au/C hergestellt durch J. Radicke <sup>[304]</sup> , 14 $\mu\text{L}$ Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR:	

0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).....	177
Abbildung 6-63: Gemittelte 10. ZV von Au/C hergestellt durch J. Radicke <sup>[304]</sup> , 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode (schwarz) und einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	177
Abbildung 6-64: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Au/C hergestellt durch J. Radicke <sup>[304]</sup> , 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von 1850 cm <sup>-1</sup> bis 1050 cm <sup>-1</sup> , schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1574 cm <sup>-1</sup> , 1429 cm <sup>-1</sup> , 1409 cm <sup>-1</sup> , 1357 cm <sup>-1</sup> , 1325 cm <sup>-1</sup> , 1250 cm <sup>-1</sup> , 1225 cm <sup>-1</sup> und 1110 cm <sup>-1</sup> .....	179
Abbildung 6-65: Gemittelte 10. ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode (schwarz) und einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	183
Abbildung 10-1: Technische Zeichnungen der verwendeten Elektroden erstellt von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. ....	212
Abbildung 10-2: Technische Zeichnungen des Unterteils der verwendeten Elektroden erstellt von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.....	213
Abbildung 10-3: Technische Zeichnungen von oben links: Schrägansicht der Grundplatte mit Halterung für Linearversteller, oben rechts: Seitenansicht der Grundplatte mit Halterung für Linearversteller, unten links: zweiteilige Adapter für die Elektrode mit Bohrung für die RE und unten rechts: Draufsicht der Grundplatte, teilweise handschriftlich ergänzte reale Maße von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.....	214
Abbildung 10-4: Technische Zeichnung der Zusammensetzung der Einzelbauteile (Grundkörper der Reflexionseinheit (1), Grundplatte mit Halterung für Linearversteller (2), Linearversteller mit ersten Adapterteil (3) und Elektrode mit einem Adapterteil (4)), teilweise handschriftlich ergänzte von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, welche Materialien gewählt wurden. ....	215
Abbildung 10-5: Technische Zeichnung der zusammengesetzten Einzelbauteile (Grundplatte, Linearversteller, zweiteiliger Adapter und Elektrode), teilweise handschriftlich ergänzte reale Maße von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.....	216
Abbildung 10-6: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung 2 cm <sup>-1</sup> , Aperturblende 6 mm, 50 Interferogrammen / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem E <sub>Ref</sub> (-0.70 V) und den E <sub>M</sub> : -0.50 V (schwarz), -0.30 V (rot), -	

0.10 V (blau), 0.10 V (grün) und 0.30 V (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M KClO <sub>4</sub> mit 0.001 M NaSCN.....	216
Abbildung 10-7: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung 2 cm <sup>-1</sup> , Aperturblende 6 mm, 50 Interferogramme / Spektrum und 16 Potentialwechsel zwischen dem E <sub>Ref</sub> (-0.70 V) und den E <sub>M</sub> : -0.50 V (schwarz), -0.30 V (rot), -0.10 V (blau), 0.10 V (grün) und 0.30 V (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M KClO <sub>4</sub> mit 0.001 M NaSCN.....	216
Abbildung 10-8: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung 2 cm <sup>-1</sup> , Aperturblende 6 mm, 100 Interferogrammen / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem E <sub>Ref</sub> (-0.70 V) und den E <sub>M</sub> : -0.50 V (schwarz), -0.30 V (rot), -0.10 V (blau), 0.10 V (grün) und 0.30 V (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M KClO <sub>4</sub> mit 0.001 M NaSCN.....	217
Abbildung 10-9: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung 2 cm <sup>-1</sup> , Aperturblende 6 mm, 100 Interferogrammen / Spektrum und 16 Potentialwechsel zwischen dem E <sub>Ref</sub> (-0.70 V) und den E <sub>M</sub> : -0.50 V (schwarz), -0.30 V (rot), -0.10 V (blau), 0.10 V (grün), 0.30 V (orange), 0.50 V (lila) und 0.70 V (pink), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M KClO <sub>4</sub> mit 0.001 M NaSCN.....	217
Abbildung 10-10: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung 8 cm <sup>-1</sup> , Aperturblende 6 mm, 100 Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem E <sub>Ref</sub> (-0.70 V) und den E <sub>M</sub> : -0.50 V (schwarz), -0.30 V (rot), -0.10 V (blau), 0.10 V (grün) und 0.30 V (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes 0.100 M KClO <sub>4</sub> mit 0.001 M NaSCN.....	217
Abbildung 10-11: XPS-Übersichtsscan von Pt/C der Firma E-Tek, Rohdaten aus <sup>[314]</sup> (schwarz) und der Firma Quin-Tech (rot).....	219
Abbildung 10-12: TGA von Pt/C der Firma Quin-Tech, Messung 1 (schwarz), Messung 2 (rot) und Messung 3 (blau).....	219
Abbildung 10-13: TGA von Au/C Messung 1 (schwarz), Messung 2 (rot) und Messung 3 (blau), Rohdaten aus <sup>[304]</sup> .....	220
Abbildung 10-14: Vergleichsspektrum EG als Flüssigfilm, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 2185. ....	220
Abbildung 10-15: Vergleichsspektrum Glycolaldehyd-Dimer in Paraffinöl, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12518.....	221

Abbildung 10-16: Vergleichsspektrum Glycolaldehyd-Dimer als KBr-Pressling, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12518.....	221
Abbildung 10-17: Vergleichsspektrum Glycolsäure in Paraffinöl, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 1287.....	222
Abbildung 10-18: Vergleichsspektrum Glycolsäure als KBr-Pressling, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 1287.....	222
Abbildung 10-19: Vergleichsspektrum 40% Glyoxal in Wasser, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 4126. ....	223
Abbildung 10-20: Vergleichsspektrum Glyoxylsäure als KBr-Pressling, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12509.....	223
Abbildung 10-21: Vergleichsspektrum Glyoxylsäure in Paraffinöl, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12509.....	224
Abbildung 10-22: Vergleichsspektrum Glyoxylsäure als Flüssigfilm, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12509.....	224
Abbildung 10-23: Vergleichsspektrum Oxalsäure in Paraffinöl, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 2659. ....	225
Abbildung 10-24: Vergleichsspektrum Oxalsäure als KBr-Pressling, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 2659.....	225
Abbildung 10-25: ATR-Spektrum von 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO <sub>4</sub> , ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm <sup>-1</sup> , ATR-korrigiert. ....	226
Abbildung 10-26: ATR-Spektrum von 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd-Dimer, Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO <sub>4</sub> , ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm <sup>-1</sup> , ATR-korrigiert. ....	226

Abbildung 10-27: ATR-Spektrum von 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure, Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO <sub>4</sub> , ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm <sup>-1</sup> , ATR-korrigiert.....	226
Abbildung 10-28: ATR-Spektrum von 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO <sub>4</sub> , ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm <sup>-1</sup> , ATR-korrigiert.....	226
Abbildung 10-29: ATR-Spektrum von 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO <sub>4</sub> , ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm <sup>-1</sup> , ATR-korrigiert.....	226
Abbildung 10-30: ATR-Spektrum von 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO <sub>4</sub> , ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm <sup>-1</sup> , ATR-korrigiert.....	226
Abbildung 10-31: Gemittelte ZV von Pt/C E-Tek 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). .....	227
Abbildung 10-32: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> , E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	229
Abbildung 10-33: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	229
Abbildung 10-34: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	229
Abbildung 10-35: Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	229
Abbildung 10-36: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	230
Abbildung 10-37: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	230

Abbildung 10-38: Gemittelte SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	230
Abbildung 10-39: Gemittelte SPAIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	230
Abbildung 10-40: Gemittelte SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	230
Abbildung 10-41: Gemittelte SPAIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	230
Abbildung 10-42: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> . ....	231
Abbildung 10-43: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> . ....	231
Abbildung 10-44: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> . ....	231
Abbildung 10-45: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> . ....	231
Abbildung 10-46: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> . ....	231
Abbildung 10-47: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> . ....	231
Abbildung 10-48: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> . ....	232

Abbildung 10-49: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	232
Abbildung 10-50: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	232
Abbildung 10-51: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	232
Abbildung 10-52: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	232
Abbildung 10-53: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	232
Abbildung 10-54: Ausschnitt aus der 5. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	233
Abbildung 10-55: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	233
Abbildung 10-56: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	233
Abbildung 10-57: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	233
Abbildung 10-58: Ausschnitt aus der 9. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	233
Abbildung 10-59: Ausschnitt aus der 10. Messung LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	233

Abbildung 10-60: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	234
Abbildung 10-61: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	234
Abbildung 10-62: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	234
Abbildung 10-63: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	234
Abbildung 10-64: Ausschnitt aus der 5. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	234
Abbildung 10-65: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisierten Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	234
Abbildung 10-66: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	235
Abbildung 10-67: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	235
Abbildung 10-68: Ausschnitt aus der 9. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisierten Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	235
Abbildung 10-69: Ausschnitt aus der 10. Messung LIPSIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.00 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	235
Abbildung 10-70: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	235

Abbildung 10-71: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V .....	235
Abbildung 10-72: Gemittelte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	236
Abbildung 10-73: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	236
Abbildung 10-74: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	236
Abbildung 10-75: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	236
Abbildung 10-76: Gemittelte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	236
Abbildung 10-77: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	236
Abbildung 10-78: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	237
Abbildung 10-79: Gemittelte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	237
Abbildung 10-80: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	237
Abbildung 10-81: Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 7 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	237

Abbildung 10-82: Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	237
Abbildung 10-83: Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 21 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	237
Abbildung 10-84: Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 28 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	238
Abbildung 10-85: Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek C 35 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	238
Abbildung 10-86: Beispielhafte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	238
Abbildung 10-87: Beispielhafte SPAIR-Spektren (200 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	238
Abbildung 10-88: Beispielhafte SPAIR-Spektren (300 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	238
Abbildung 10-89: Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	238
Abbildung 10-90: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	239
Abbildung 10-91: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	239
Abbildung 10-92: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	239

Abbildung 10-93: Gemittelte Teil-SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14 $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	239
Abbildung 10-94: ZV einer Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> , SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	254
Abbildung 10-95: ZV einer Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).....	254
Abbildung 10-96: ZV von Au/C auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> , SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	255
Abbildung 10-97: ZV von Au/C auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).....	255
Abbildung 10-98: SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.40 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	255
Abbildung 10-99: Gemittelte ZV der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> , SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	255
Abbildung 10-100: Gemittelte ZV der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). ....	255
Abbildung 10-101: Gemittelte ZV von Vulcan XC 72 auf der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> , SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> .....	256
Abbildung 10-102: Gemittelte ZV von Vulcan XC 72 auf der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). ....	256
Abbildung 10-103: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	256
Abbildung 10-104: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Vulcan XC 72 auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V. ....	256

Abbildung 10-105: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Vulcan XC 72 auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> , E <sub>Ref</sub> : 0.49 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	256
Abbildung 10-106: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M EG, SR: 0.02 V · s <sup>-1</sup> , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). .....	257
Abbildung 10-107: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	258
Abbildung 10-108: SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : 0.65 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	258
Abbildung 10-109: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	258
Abbildung 10-110: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	258
Abbildung 10-111: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	259
Abbildung 10-112: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	259
Abbildung 10-113: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E <sub>M</sub> in V.....	259
Abbildung 10-114: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	259
Abbildung 10-115: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, E <sub>Ref</sub> : -0.71 V, SR: 0.001 V · s <sup>-1</sup> .....	259

Abbildung 10-116: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	259
Abbildung 10-117: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	260
Abbildung 10-118: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	260
Abbildung 10-119: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	260
Abbildung 10-120: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	260
Abbildung 10-121: Ausschnitt aus der 9. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	260
Abbildung 10-122: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	260
Abbildung 10-123: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	261
Abbildung 10-124: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	261
Abbildung 10-125: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	261
Abbildung 10-126: Ausschnitt aus der 5. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	261

Abbildung 10-127: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	261
Abbildung 10-128: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	261
Abbildung 10-129: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	262
Abbildung 10-130: Ausschnitt aus der 9. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	262
Abbildung 10-131: Ausschnitt aus der 10. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	262
Abbildung 10-132: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	262
Abbildung 10-133: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	262
Abbildung 10-134: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	262
Abbildung 10-135: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	263
Abbildung 10-136: Ausschnitt aus der 5. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	263
Abbildung 10-137: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	263

Abbildung 10-138: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	263
Abbildung 10-139: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	263
Abbildung 10-140: Ausschnitt aus der 9. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	263
Abbildung 10-141: Ausschnitt aus der 10. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	264
Abbildung 10-142: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die $E_{\text{M}}$ in V. ....	264
Abbildung 10-143: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14 $\mu\text{L}$ Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_{\text{M}}$ in V. ....	264
Abbildung 10-144: Gemittelte ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M $\text{HClO}_4$ mit 0.10 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). ....	273
Abbildung 10-145: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die $E_{\text{M}}$ in V. ....	275
Abbildung 10-146: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_{\text{M}}$ in V. ....	275
Abbildung 10-147: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_{\text{M}}$ in V. ....	275
Abbildung 10-148: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_{\text{M}}$ in V. ....	275

Abbildung 10-149: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V. ....	275
Abbildung 10-150: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	276
Abbildung 10-151: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	276
Abbildung 10-152: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	276
Abbildung 10-153: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	276
Abbildung 10-154: Ausschnitt aus der 5. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	276
Abbildung 10-155: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	276
Abbildung 10-156: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	277
Abbildung 10-157: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR: $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .....	277
Abbildung 10-158: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Au/C hergestellt durch J. Radicke <sup>[304]</sup> , 14 $\mu\text{L}$ Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten $E_M$ in V. ....	277
Abbildung 10-159: Gemittelte ZV der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . ....	281

Abbildung 10-160: Gemittelte ZV der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). .....	281
Abbildung 10-161: Gemittelte ZV von Vulcan XC 72 auf der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . .....	281
Abbildung 10-162: Gemittelte ZV von Vulcan XC 72 auf der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR: $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange). .....	281
Abbildung 10-163: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.70 V, farbig dargestellt sind die $iR$ -korrigierten $E_M$ in V. ....	281
Abbildung 10-164: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Vulcan XC 72 auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, $E_{\text{Ref}}$ : -0.70 V, farbig dargestellt sind die $iR$ -korrigierten $E_M$ in V. ....	281
Abbildung 10-165: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Vulcan XC 72 auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, $E_{\text{Ref}}$ : -0.21 V, farbig dargestellt sind die $iR$ -korrigierten $E_M$ in V.....	282

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellentypen mit Elektrolyten, Temperaturen, Leistungen und Wirkungsgraden. ....	6
Tabelle 3-2: Vergleichende Darstellung der Anzahl übertragenen Elektronen, des Standardelektrodenpotentials und der volumetrischen Energiedichten von Wasserstoff, Methanol, Ethanol, Ethylenglycol und Glycerol. ....	11
Tabelle 3-3: Permeabilität einer Anion- (AAM) und einer Protonenaustauschmembran (PEM) bzgl. Methanol, Ethanol und Ethylenglycol bei 20 °C. ....	12
Tabelle 3-4: Zusammenfassung der IR-Arten mit Wellenlängen-, Wellenzahl-, Energiebereich und typischen angeregten Schwingungsarten zusammengestellt nach <sup>[258]</sup> . ....	39
Tabelle 4-1: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Hersteller und Reinheitsgrad. ....	51
Tabelle 4-2: Auflistung der verwendeten Geräte und Materialien mit Hersteller und Bemerkungen. ....	52
Tabelle 4-3: Fortsetzung Tabelle 4-2. ....	53
Tabelle 4-4: Verwendete Methode mit genutzter Software und Hersteller. ....	54
Tabelle 4-5: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen und genutzten Potentialbereiche für die ZV-Untersuchungen an der Pt-Bulk- und der Au-Bulk-Elektrode. .	60
Tabelle 4-6: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen und genutzten Potentialbereiche für die ZV-Untersuchungen der EG-Oxidation an der Pt-Bulk- und der Au-Bulk-Elektrode. ....	60
Tabelle 4-7: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen und genutzten Potentialbereiche für die ZV-Untersuchungen an GC-Elektrode bzw. dem reinen Trägermaterial, Pt/C und Au/C. ....	61
Tabelle 4-8: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen und genutzten Potentialbereiche für die ZV-Untersuchungen der EG-Oxidation an Pt/C, Au/C und PtAu/C. ....	61
Tabelle 4-9: Übersicht der geprüften Parameter für die Validierung mit Auflösung, Anzahl der Scans pro Spektrum, Aperturblendendurchmesser und Anzahl der Potentialwechsel. ....	63
Tabelle 4-10: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen, des Materials der Arbeitselektroden sowie des Referenz- und Endpotentials der spektro-elektrochemischen Charakterisierung des Vorlaufes der Ethylenglycol-Oxidation. ....	64

Tabelle 4-11: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen, des Materials der Arbeitselektroden sowie des Referenz- und Endpotentials der spektro-elektrochemischen Charakterisierung des Rücklaufes der Ethylenglycol-Oxidation. ....	65
Tabelle 4-12: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen, des Materials der Arbeitselektroden sowie des Referenz- und Endpotentials der spektro-elektrochemischen Charakterisierung des Vorlaufes der Ethylenglycol-Oxidation. ....	66
Tabelle 4-13: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen, des Materials der Arbeitselektroden sowie des Referenz- und Endpotentials der spektro-elektrochemischen Charakterisierung des Rücklaufes der Ethylenglycol-Oxidation. ....	67
Tabelle 5-1: Zusammenfassung der möglichen Interferogramme pro Sekunde in Abhängigkeit der Auflösung. ....	73
Tabelle 5-2: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanatadsorption an einer Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von $4 \text{ cm}^{-1}$ , 100 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 8 mm und 8 Potentialwechseln. ....	79
Tabelle 5-3: Gegenüberstellung der literaturbekannten Wellenzahlbereiche von Thio- und Isothiocyanat. ....	79
Tabelle 5-4: Datenzusammenfassung (Fig. 4 <sup>[308]</sup> ) aus SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer Platinelektrode, $E_{\text{Ref}}$ 100 mV gegen RHE. ....	80
Tabelle 6-1: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit den beobachteten Banden, den entsprechenden Potential bei den LIPSIRS- und SPAIRS-Untersuchungen und den zugeordneten Schwingungen. ....	105
Tabelle 6-2: Gegenüberstellung der IR-Banden der EG-Oxidation mit den Nebenprodukten mit denselben Banden während einzelnen Oxidationen, unter Berücksichtigung der Standardabweichungen und der spektralen Auflösung. ....	128
Tabelle 6-3: Zusammenfassung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) und der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Oberfläche (MSECSA) der beiden Pt/C-Proben mit Hersteller und der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode. ....	139
Tabelle 6-4: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit den beobachtete Banden, dem entsprechenden Potential bei den LIPSIRS- und SPAIRS-Untersuchungen und den zugeordneten Schwingungen. ....	158
Tabelle 6-5: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p- und s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter	

Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. .....	173
Tabelle 6-6: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit den beobachteten Banden, dem entsprechenden Potential bei den LIPSIRS- und SPAIRS-Untersuchungen und den zugeordneten Schwingungen. ....	174
Tabelle 10-1: Übersicht über die in der Literatur verwendete Fenstermaterialien, Elektrolytlösung und Katalysatorsysteme, Anzahl der Interferogramme pro Spektrum sowie Auflösung für IR-Messungen. ....	207
Tabelle 10-2: Fortsetzung Tabelle 10-1. ....	208
Tabelle 10-3: Fortsetzung Tabelle 10-1. ....	209
Tabelle 10-4: Fortsetzung Tabelle 10-1. ....	210
Tabelle 10-5: Fortsetzung Tabelle 10-1. ....	211
Tabelle 10-6: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von $2\text{ cm}^{-1}$ , 50 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 6 mm und 8 Potentialwechseln. ....	218
Tabelle 10-7: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von $2\text{ cm}^{-1}$ , 50 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 6 mm und 16 Potentialwechseln. ....	218
Tabelle 10-8: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von $2\text{ cm}^{-1}$ , 100 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 6 mm und 8 Potentialwechseln. ....	218
Tabelle 10-9: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von $2\text{ cm}^{-1}$ , 100 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 6 mm und 16 Potentialwechseln. ....	219
Tabelle 10-10: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von $8\text{ cm}^{-1}$ , 100 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 8 mm und 8 Potentialwechseln. ....	219
Tabelle 10-11: Zusammenfassung der Wellenzahlen für EG, Glycolaldehyd-Dimer, Glycolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure, entnommen aus Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30. ....	227
Tabelle 10-12: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von $I_V$ und $I_R$ . ....	228

Tabelle 10-13: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I <sub>V</sub> ) und im Rücklauf (I <sub>R</sub> ), das Verhältnis der beiden (I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub> ), sowie die Potentiale von I <sub>V</sub> und I <sub>R</sub> .....	228
Tabelle 10-14: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I <sub>V</sub> ) und im Rücklauf (I <sub>R</sub> ), das Verhältnis der beiden (I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub> ), sowie die Potentiale von I <sub>V</sub> und I <sub>R</sub> .....	228
Tabelle 10-15: Zusammenfassung der ZV-Daten von Pt/C von Quin-Tech in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I <sub>V</sub> ) und im Rücklauf (I <sub>R</sub> ), das Verhältnis der beiden (I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub> ), sowie die Potentiale von I <sub>V</sub> und I <sub>R</sub> . ....	229
Tabelle 10-16: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	239
Tabelle 10-17: Fortsetzung 10-16. ....	240
Tabelle 10-18: Fortsetzung Tabelle 10-16. ....	241
Tabelle 10-19: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	241
Tabelle 10-20: Fortsetzung Tabelle 10-19. ....	242
Tabelle 10-21: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	242
Tabelle 10-22: Fortsetzung Tabelle 10-21. ....	243
Tabelle 10-23: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	244
Tabelle 10-24: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.....	244
Tabelle 10-25: Fortsetzung Tabelle 10-24. ....	245
Tabelle 10-26: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	245

Tabelle 10-27: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	245
Tabelle 10-28: Fortsetzung Tabelle 10-27. ....	246
Tabelle 10-29: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	246
Tabelle 10-30: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	246
Tabelle 10-31: Fortsetzung Tabelle 10-30. ....	247
Tabelle 10-32: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	247
Tabelle 10-33: Fortsetzung Tabelle 10-32. ....	248
Tabelle 10-34: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	248
Tabelle 10-35: Fortsetzung Tabelle 10-34. ....	249
Tabelle 10-36: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	249
Tabelle 10-37: Fortsetzung Tabelle 10-36. ....	250
Tabelle 10-38: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	250
Tabelle 10-39: Fortsetzung Tabelle 10-38. ....	251
Tabelle 10-40: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	251
Tabelle 10-41: Fortsetzung Tabelle 10-40. ....	252

Tabelle 10-42: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an Pt/C (Quin-Tech) in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	252
Tabelle 10-43: Fortsetzung Tabelle 10-42. ....	253
Tabelle 10-44: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an Pt/C (E-Tek) in 0.10 M HClO <sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	253
Tabelle 10-45: Fortsetzung Tabelle 10-44. ....	254
Tabelle 10-46: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I <sub>V</sub> ) und im Rücklauf (I <sub>R</sub> ), das Verhältnis der beiden (I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub> ), sowie die Potentiale von I <sub>V</sub> und I <sub>R</sub> .....	257
Tabelle 10-47: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I <sub>V</sub> ) und im Rücklauf (I <sub>R</sub> ), das Verhältnis der beiden (I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub> ), sowie die Potentiale von I <sub>V</sub> und I <sub>R</sub> .....	257
Tabelle 10-48: Zusammenfassung der ZV-Daten von Pt/C von Quin-Tech in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I <sub>V</sub> ) und im Rücklauf (I <sub>R</sub> ), das Verhältnis der beiden (I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub> ), sowie die Potentiale von I <sub>V</sub> und I <sub>R</sub> . ....	258
Tabelle 10-49: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	264
Tabelle 10-50: Fortsetzung Tabelle 10-49. ....	265
Tabelle 10-51: Fortsetzung Tabelle 10-49. ....	266
Tabelle 10-52: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	266
Tabelle 10-53: Fortsetzung Tabelle 10-52. ....	267
Tabelle 10-54: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	268
Tabelle 10-55: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.....	268
Tabelle 10-56: Fortsetzung Tabelle 10-55. ....	269

Tabelle 10-57: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. .....	269
Tabelle 10-58: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.....	270
Tabelle 10-59: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. .....	270
Tabelle 10-60: Fortsetzung Tabelle 10-59. ....	271
Tabelle 10-61: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. .....	271
Tabelle 10-62: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an Pt/C (Quin-Tech) in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	272
Tabelle 10-63: Fortsetzung Tabelle 10-62. ....	273
Tabelle 10-64: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von $I_V$ und $I_R$ .....	274
Tabelle 10-65: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von $I_V$ und $I_R$ .....	274
Tabelle 10-66: Zusammenfassung der ZV-Daten von Au/C in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von $I_V$ und $I_R$ .....	274
Tabelle 10-67: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	277
Tabelle 10-68: Fortsetzung Tabelle 10-67. ....	278

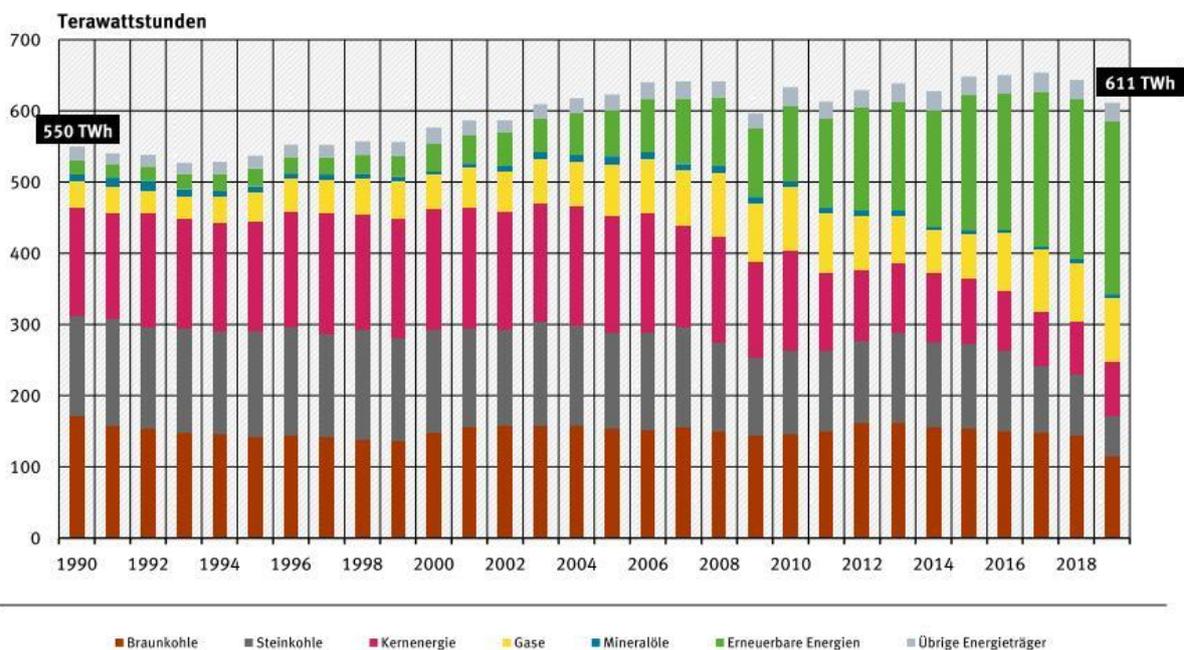
Tabelle 10-69: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen. ....	279
Tabelle 10-70: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an Au/C (hergestellt durch <sup>[304]</sup> ) in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.....	279
Tabelle 10-71: Fortsetzung Tabelle 10-70. ....	280

# 1 Einleitung

Bereits in den 1970ern wurde in Deutschland erkannt, dass der Umweltschutz auch in der Politik eine Rolle spielen sollte, was 1971 zum ersten Umweltprogramm durch Willy Brandt und 1974 zur Gründung des Umweltbundesamtes in Westberlin führte<sup>[1]</sup>. Zur selben Zeit wurde die Verknappung der fossilen Rohstoffe bekannt<sup>[2]</sup>. Das Fördermaximum dieser wird für einen Zeitraum von 2000 – 2020 erwartet<sup>[1]</sup>. Die Abschätzung für die Reichweite von Kohle, Erdöl und Erdgas belief sich in einem 2009 publizierten Artikel auf 106, 35 und 37 Jahre<sup>[3]</sup>.

Die Abbildung 1-1 fasst die Stromerzeugung in Deutschland von 1990 bis 2019 und damit auch die gegenwärtige Abhängigkeit von fossilen Rohstoffen zusammen. Vor allem die Werte der gewonnenen Energie aus Braunkohle und Erdöl bleiben konstant, während die für Gas zu- und für Steinkohle abnehmen<sup>[4]</sup>. Die Verbrennung dieser Rohstoffe zur Stromgewinnung oder nach der Raffination als Treibstoff für bspw. Automobile oder Flugzeuge führt zu CO<sub>2</sub>-Emissionen, welches als bekanntes Treibhausgas<sup>[5]</sup> zum Klimawandel beiträgt.

**Bruttostromerzeugung in Deutschland nach Energieträgern**



2019 vorläufige Angaben, zum Teil geschätzt

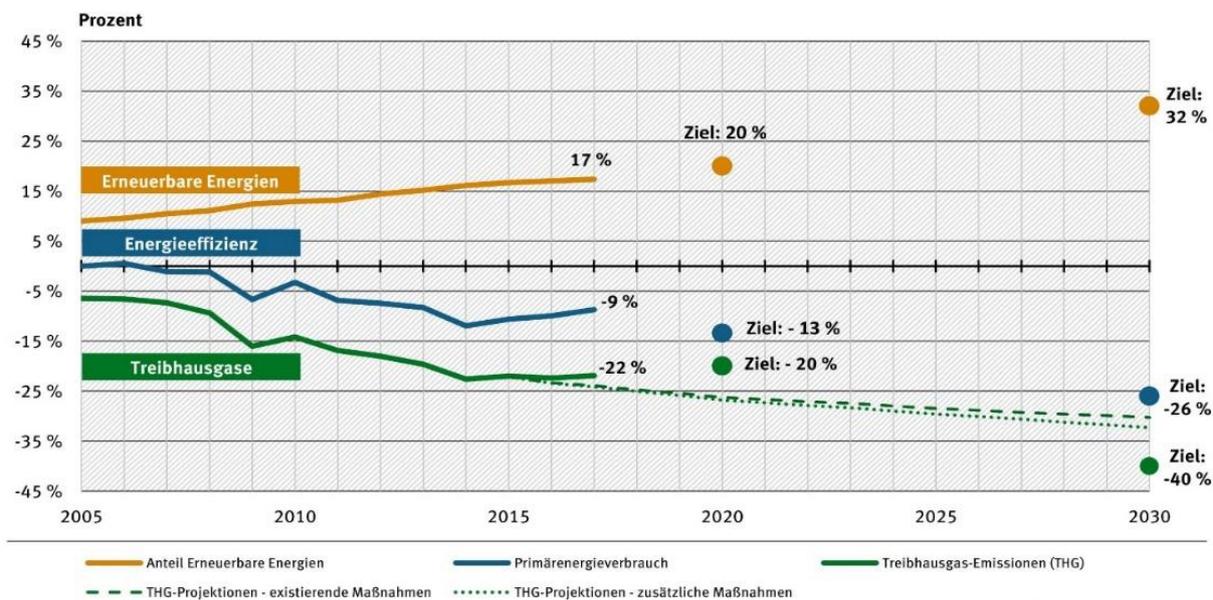
Quelle: Umweltbundesamt auf Basis AG Energiebilanzen, Sondertabelle Bruttostromerzeugung in Deutschland von 1990 bis 2019 nach Energieträgern, Stand 12/2019

**Abbildung 1-1: Bruttostromerzeugung in Deutschland von 1990 bis 2019 nach Energieträgern, orange: Braunkohle, grau: Steinkohle, pink: Kernenergie, gelb: Gase, blau: Mineralöle, grün: Erneuerbare Energien und hellgrau: übrige Energieträger<sup>[4]</sup>.**

## Einleitung

Der Klimawandel selbst ist ebenfalls seit den 1970ern bekannt, sodass schließlich die erste Weltklimakonferenz in Genf einberufen wurde<sup>[1]</sup>. Globale Klimaschutzziele, welche 2005 in Kraft traten, wurden im Kyoto-Protokoll Ende der 1990er formuliert<sup>[6]</sup>. Innerhalb der EU wurden ebenfalls Klimaziele und deren Umsetzung festgelegt<sup>[7]</sup>. Die Abbildung 1-2 fasst für den Stand von 2018 die bisherigen Fortschritte zusammen<sup>[8]</sup>. Sie zeigt außerdem, dass die Treibhausgasemissionen bis 2030 um 40 % bzgl. des Jahres 1990 gesenkt werden sollen. Im Dezember 2020 erfolgte eine Anpassung. Im Bundes-Klimaschutzgesetz (KGS) ist nun ein Wert von 55 % festgesetzt.<sup>[9]</sup> Für die EU liegt ein entsprechender, neuer Entwurf der Verordnung vor<sup>[10]</sup>. Die Verringerung der Kohleverstromung und der steigende Einsatz von Erneuerbare Energie sind zwei Möglichkeiten um dem Klimawandel entgegenzuwirken.

**Fortschritte der EU bei der Umsetzung der Klima- und Energieziele für 2020 und 2030**



**Ziel für die Erneuerbaren Energien:** 20 % Anteil der Erneuerbaren Energien am Endenergieverbrauch der EU im Jahr 2020 (gegenüber 9 % im Jahr 2005).  
**Ziel für die Energieeffizienz:** Senkung des Energieverbrauchs bis zum Jahr 2020 um 20 % gegenüber einem "business as usual" Szenario, was einer Abnahme um 13 % gegenüber dem Jahr 2005 entspricht.  
**Ziel für die Treibhausgase:** 20 % Minderung der Treibhausgas-Emissionen gegenüber 1990 (die im Jahr 2005 erreichte Minderung entsprach -7 %). Die gestrichelten und punktierten Linien entsprechen Emissions-Projektionen, die auf im Jahr 2015 übermittelten Daten der Mitgliedstaaten beruhen.

Quelle: European Environment Agency (EEA), Trends and Projections report 2018, EEA GHG dataviewer 2018, EEA GHG projections dataset 2018, Figure ES.1

**Abbildung 1-2: Darstellung der Fortschritte der EU bei der Umsetzung der Klima- und Energieziele für 2020 und 2030, gelb: Erneuerbaren Energien, blau: Energieeffizienz und grün: Treibhausgase, stand 2018<sup>[8]</sup>.**

Zu den Erneuerbaren Energien gehören unter anderem die emissionslose Wind-, Solar- und Wasserenergie<sup>[11]</sup>. Doch auch Technologien wie bspw. die Brennstoffzellen (BZ)<sup>[2]</sup> ermöglichen neben dem positiven Beitrag in der Energiewende, auch einen Lösungsansatz für die Herausforderungen in der Mobilität, um den Verbrauch an Erdöl zu senken.

BZ sind elektrochemische Energiewandler und werden anodenseitig häufig mit Wasserstoff betrieben. Jedoch gibt es aktuell noch Herausforderungen mit Transport, Lagerung und

## Einleitung

Handhabung dieses Gases<sup>[2,12-14]</sup>. Eine vielversprechende Alternative sind Direkt-Alkohol-Brennstoffzellen (DA-BZ), diese nutzen an Stelle von Wasserstoff Alkohole zur Stromerzeugung<sup>[2]</sup>. Dementsprechend gibt es zahlreiche Studien, die sich mit der elektrochemischen Umsetzung von Methanol<sup>[12,15-22]</sup>, Ethanol<sup>[22-29]</sup>, Ethylenglycol (EG)<sup>[22,30-51]</sup> oder Glycerol<sup>[24,25,52-66]</sup> beschäftigen.

EG bspw. kann klimafreundlich aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden<sup>[67-70]</sup>. Als Anodenmaterial werden dann in der DA-BZ unter anderen Katalysatoren auf Platin<sup>[31,32,44,46-49]</sup> und Gold-basis<sup>[31,44,71]</sup> eingesetzt. Jedoch sind die ablaufenden Prozesse während der Alkoholoxidation an der Elektrodenoberfläche dieser Metalle noch nicht vollständig aufgeklärt, weshalb sich die vorliegende Dissertation mit diesem Thema auseinandersetzt.

## 2 Motivation

Im Mittelpunkt dieser Arbeit soll das Verständnis der ablaufenden Mechanismen der elektrochemischen EG-Oxidation an Gold und Platin in saurer und alkalischer Elektrolytlösung stehen. Dafür kommen unterschiedliche (spektro)-elektrochemische Methoden zum Einsatz, welche zu einem besseren Verständnis der Prozesse an der Elektrodenoberfläche der beiden Katalysatorsysteme beitragen sollen.

Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) spielt in dieser Arbeit eine besondere Rolle, da spezielle in-situ Verfahren die Möglichkeit bieten, elektrochemische Vorgänge an der Katalysatoroberfläche und in unmittelbarer Umgebung in der Elektrolytlösung zu verfolgen.

Dazu gehören unter anderem die subtraktiv normalisierte Fourier-transformierte Infrarot-Grenzflächenreflexionsspektroskopie (SNIFTIRS, engl.: subtractively normalized interfacial Fourier transformed infrared reflectance spectroscopy) oder auch die Einzelpotentialänderungs Infrarot-Reflexionsspektroskopie (SPAIRS, engl.: single potential alteration infrared reflectance spectroscopy) sowie die Infrarot-Reflexionsspektroskopie mit linearer Potentialabtastung (LIPSIRS, engl.: linear potential scan infrared reflection spectroscopy).

Die entsprechenden apparativen Voraussetzungen für die genannten spektro-elektrochemischen Methoden mussten erst geschaffen werden, was den Aufbau und die Validierung des Teststandes zur Folge hatte, welche somit auch in dieser Arbeit beschrieben werden. Im Anschluss an die Validierung werden spektro-elektrochemische Charakterisierungen an reinen Metallelektroden aus Gold und Platin erfolgen, diese Experimente sollen neben der Frage zum Mechanismus auch den Einfluss der Messmethodik und der EG-Konzentration in der Elektrolytlösung aufklären. Ebenso dient der gezielte Einsatz eines IR-Polarisators zur Ermittlung von Spezies, welche direkt an die Elektrodenoberfläche adsorbiert sind. Die Untersuchungen an möglichen Nebenprodukten der elektrochemischen EG-Oxidation sollen zur besseren Interpretation der erhaltenen Daten im Gesamtzusammenhang beitragen.

Zusätzlich erfolgt nach einer Optimierung der Messparameter die umfassende Charakterisierung von Gold- und Platin-Nanopartikeln (NP) auf einem Kohlenstoffträgermaterial, um den Einfluss der Metallpartikel auf den Mechanismus zu untersuchen. Die physikalisch-morphologischen Eigenschaften der Metall-NP werden dabei mittels Röntgendiffraktion und Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie bestimmt.

Abschließend werden die Ergebnisse der Untersuchungen in sauren und alkalischen Elektrolyten an Platin, sowie der Mechanismus an Platin und Gold vergleichend gegenübergestellt.

### 3 Grundlagen

#### 3.1 Brennstoffzellensysteme

„[E]ine Brennstoffzelle [ist] eine elektrochemische Zelle, die kontinuierlich die chemische Energie eines Brennstoffs und eines Oxidationsmittels in elektrische Energie umwandelt, wobei die Elektrodenprozesse in einem invarianten Elektrode-Elektrolyt-System ablaufen.“ Wilhelm Ostwald 1894.<sup>[2]</sup>

Während die Entdeckung der Brennstoffzelle (BZ) Sir William Grove, einem walisischen Richter, im Jahre 1839 zugesprochen wird, war es der Leipziger Professor für Physikalische Chemie Wilhelm Ostwald, der die chemischen Gesetzmäßigkeiten erkannte. Doch erst im Jahr 1954 wurde der erste funktionierende Prototyp einer alkalischen Hochdruck-BZ entwickelt.<sup>[2]</sup>

In den nachfolgenden Kapiteln wird zuerst allgemein auf die BZ, vor allem bzgl. gängiger Varianten, den Aufbau und die Funktionsweise eingegangen, bevor einige BZ-Typen im Detail erklärt werden.

##### 3.1.1 Allgemeine Betrachtungen

Bereits Ostwald bezeichnete die BZ als Energiewandler<sup>[2]</sup>. Eine Besonderheit bei diesen ist, dass die chemische Energie direkt und damit ohne den Zwischenschritt über die Wärmeenergie in elektrische Energie umgesetzt wird<sup>[72]</sup>.

Klassische Edukte beim Einsatz in BZ sind Wasserstoff und Sauerstoff. Die Trennung der Reaktionsräume bzw. der Elektroden verhindert die Knallgasreaktion<sup>[2]</sup>. Während an der Anode die Wasserstoffoxidation (vgl. Gleichung 3.1-1) stattfindet<sup>[2,73]</sup>, ist es an der Kathode die Sauerstoffreduktion (vgl. Gleichung 3.1-2)<sup>[2,73]</sup>, welche umfassend in <sup>[72,74]</sup> und den Übersichtsartikeln <sup>[75]</sup> betrachtet wird. Als Produkt der Gesamtreaktion entsteht Wasser (vgl. Gleichung 3.1-3).



Die freigesetzten bzw. benötigten Elektronen werden über einen äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode geleitet, während der Ionentransport durch den Elektrolyten gewährleistet wird.<sup>[2]</sup>

Für die Stromgewinnung durch die dargestellten Reaktionen werden unterschiedliche BZ-Typen genutzt. Eine Einteilung dieser kann anhand des eingesetzten Elektrolyten oder der Betriebstemperatur erfolgen. Jeder BZ-Typ stellt dabei andere Anforderungen an das Elektroden- und damit das Katalysatormaterial sowie die eingesetzten Gase. Dadurch ergeben sich variable Anwendungen, Leistungen und Wirkungsgrade. Die Tabelle 3-1 fasst einige dieser Punkte in Bezug auf die verschiedenen BZ-Typen zusammen.<sup>[2]</sup>

**Tabelle 3-1: Übersicht der verschiedenen Brennstoffzellentypen mit Elektrolyten, Temperaturen, Leistungen und Wirkungsgraden.**

Typ	Elektrolyt	Temperatur	Leistung	Systemwirkungsgrad / praktische Effizienz
<b>Alkalische BZ</b>	Wässrige KOH <sup>[2]</sup> oder NaOH <sup>[76]</sup>	< 100 °C <sup>[2]</sup> 60 – 90 °C <sup>[76]</sup>	5 – 150 kW <sup>[2]</sup>	62 % <sup>[2]</sup> / 60 % <sup>[76]</sup>
<b>Polymerelektrolytmembran BZ</b>	protonenleitender Festelektrolyt <sup>[2]</sup>	60 – 120 °C <sup>[2]</sup> 80 – 110 °C <sup>[76]</sup>	5 – 250 kW <sup>[2]</sup>	43 – 58 % <sup>[2]</sup> / 60 % <sup>[76]</sup>
<b>Direkt-Methanol-BZ</b>	Polymermembran <sup>[76]</sup>	80 – 110 °C <sup>[76]</sup>	–	– / 60 % <sup>[76]</sup>
<b>Phosphorsaure BZ</b>	konz. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> in poröser Matrix <sup>[2]</sup>	160 – 220 °C <sup>[2]</sup>	50 kW – 11 MW <sup>[2]</sup>	40 % <sup>[2]</sup> / –
<b>Carbonatschmelze BZ</b>	LiCO <sub>3</sub> - und K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Schmelze in LiAlO <sub>2</sub> <sup>[2]</sup>	600 – 660 °C <sup>[2]</sup> 600 – 800 °C <sup>[76]</sup>	100 kW – MW <sup>[2]</sup>	50 % <sup>[2]</sup> / –
<b>Oxidkeramische BZ</b>	keramischer Festelektrolyt ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>[2]</sup>	800 – 1000 °C <sup>[2]</sup>	100 kW – MW <sup>[2]</sup>	55 % <sup>[2]</sup> / –

Die Reihenschaltung mehrere BZ in einem sogenannten Stack ist üblich, um den verschiedenen Leistungsansprüchen bspw. in der Raumfahrt oder für stationären Anwendungen gerecht zu werden.<sup>[2]</sup>

## Grundlagen

Die Wirkungsgrade der einzelnen Typen unterscheiden sich deutlich voneinander. Aufgrund der direkten Energieumwandlung liegt der theoretische Wirkungsgrad einer BZ bei Temperaturen bis 1000 °C signifikant über dem Wirkungsgrad einer Carnot-Wärmekraftmaschine<sup>[2,72]</sup>. Dieser setzt sich, wie die Gleichung (3.1-4) zeigt, aus zwei verschiedenen Temperaturen zusammen und da  $0 < T_2 < T_1$  ist, muss dieser immer positiv und kleiner als eins sein<sup>[77]</sup>.

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (3.1-4)$$

$\eta$	Wirkungsgrad
$T_1$	Temperatur 1 (K)
$T_2$	Temperatur 2 (K)

Bei der BZ hingegen wird der theoretische oder ideale Wirkungsgrad durch das Verhältnis von maximal erhältlicher elektrischer Energie  $\Delta G$  und der Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  gegeben, wie die Gleichung 3.1-5 veranschaulicht<sup>[72]</sup>.

$$\eta_{rev} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (3.1-5)$$

$\eta_{rev}$	reversible Wirkungsgrad
$\Delta G$	Gibbs Energie oder Freie Enthalpie (J)
$\Delta H$	Enthalpie (J)
$T$	Temperatur (K)
$\Delta S$	Entropie ( $J \cdot K^{-1}$ )

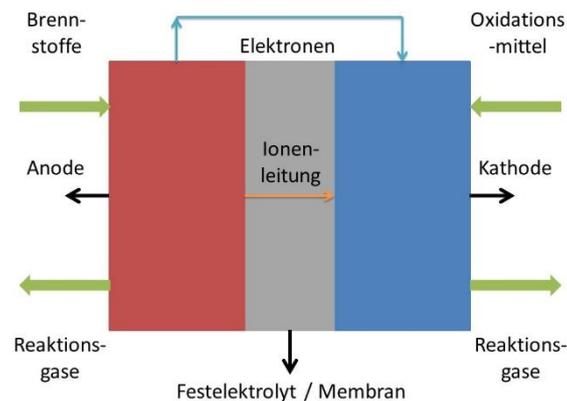
Im realen Betrieb werden die Verluste bei BZ durch Überspannungen hervorgerufen<sup>[72]</sup>. Unter diesen wird das Abweichen der Elektrodenspannung von der Gleichgewichtsspannung unter Stromfluss verstanden. Für diese sind mehrere Ursachen zu nennen. Zum einen wird durch den endlichen Ladungsdurchtritt der Elektronen bei der Reaktion an der Phasengrenze von der Elektrode zum Elektrolyt die sogenannte Durchtrittsüberspannung erzeugt und zum anderen entsteht die Diffusionsüberspannung durch Limitierungen im Stofftransport.<sup>[72,73]</sup> Weitere Transportwiderstände, wie die der Elektronen im äußeren Stromkreis oder der Ionen im Elektrolyten, sind die ohmschen Verluste und Überspannungen. Das Abweichen der Leerlaufspannung von der reversiblen Zellspannung von 1.23 V wird als Nernst'sche Verluste bezeichnet

und durch die Ausbildung eines Mischpotentials aufgrund von Nebenreaktionen hervorgerufen. Für die Überspannungen in BZ besteht eine Abhängigkeit vom verwendeten Elektrodenmaterial, und der Art, der Konzentration und dem pH-Wert des Elektrolyten.<sup>[72]</sup>

### 3.1.2 Protonen- und Anionenaustauschmembran-Brennstoffzelle

#### *Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle*

Protonenaustauschmembran-BZ werden auch als Polymerelektrolytmembran-BZ (PEM-BZ) bezeichnet. Das Herzstück dieser BZ bildet die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (MEE), welche in Abbildung 3-1 schematisch veranschaulicht wird.<sup>[2]</sup>

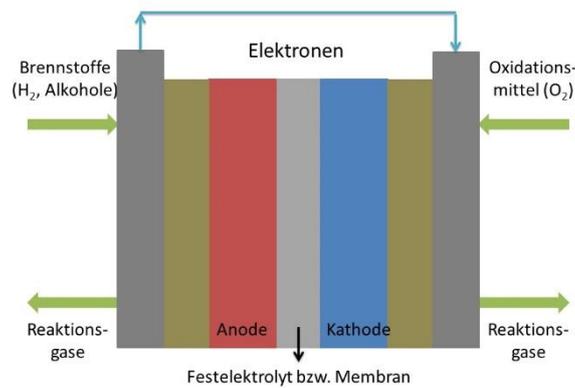


**Abbildung 3-1:** Schematische Darstellung einer Membran-Elektroden-Einheit, hellgrau: Festelektrolyt bzw. Membran, rot: Anode, blau: Kathode, blaue Pfeile: Weg der Elektronen, oranger Pfeil: Weg der Ionen und grüne Pfeile Gastransport.

Die MEE besteht aus den beiden Elektroden und der Membran, welche Anode und Kathode räumlich trennt, diese sind aus einem protonenleitenden Polymer wie bspw. Nafion und wirkt somit gleichzeitig als Elektrolyt. Nafion ist ein perfluoriertes Kohlenwasserstoff mit fixierten Sulfonsäuregruppen an einer Polymerkette und übernimmt den Ionentransport in der BZ zwischen Anode und Kathode. Die Ladungen werden dabei durch den Protonen-Hoppingprozess über Wasserstoffbrückenbindungen übertragen. Der Nachteil dieses Materials ist, dass es nur im feuchten Zustand leitend wirkt, was ein komplexes Wassermanagement nach sich zieht.<sup>[2]</sup> Denn zum einen ist es aufgrund dessen erforderlich, dass Wasser in der Zelle verbleibt, zum anderen entsteht dieses als Produkt und muss aus der Zelle entfernt werden<sup>[78]</sup>, um eine Flutung zu verhindern.

## Grundlagen

Die beiden Elektroden bestehen oftmals aus fein verteilten Platin-Nanopartikeln (Pt-NP) auf Kohlenstoff<sup>[2]</sup>. Vor allem das Kathodenmaterial für eine optimale Sauerstoffreduktion bildet einen eigenen Forschungsschwerpunkt. An die MEE schließen sich weitere Bauteile an, wie die Abbildung 3-2 zeigt.



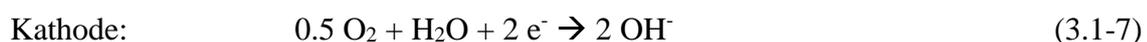
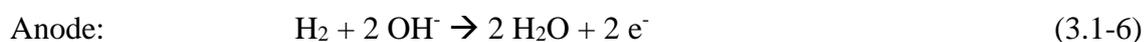
**Abbildung 3-2: Schematische Darstellung einer Brennstoffzelle, hellgrau: Festelektrolyt bzw. Membran, rot: Anode, blau: Kathode, grüngrau: Gasdiffusionslagen, dunkelgrau: Bipolarplatten, blaue Pfeile: Weg der Elektronen und grüne Pfeile: Gastransport.**

Direkt auf die beiden Elektroden folgen die Gasdiffusionslagen, welche aus dünnem Kohlenstoffpapier bestehen und eine wichtige Rolle im An- und Abtransport der Edukte, der Produkte und der Elektronen übernehmen<sup>[79]</sup>. Sie sind porös und gasdurchlässig<sup>[2]</sup> und tragen zum Wassermanagement<sup>[2,79]</sup> bei.

Eine Stack-Bauweise der BZ wird erst durch den Einsatz der abschließenden Bipolarplatten möglich, welche die einzelnen Zellen gasdicht von einander abtrennen und die Gasversorgung der einzelnen Zellen sowie den Elektronentransport gewährleisten.<sup>[2]</sup>

### *Anionenaustauschmembran-Brennstoffzelle*

Anionenaustauschmembran-BZ (AAM-BZ) sind die Weiterentwicklung der alkalischen BZ<sup>[80]</sup> und unterscheiden sich im Aufbau nicht wesentlich von den PEM-BZ<sup>[79]</sup>. Anstelle von Protonen werden Hydroxidionen übertragen<sup>[14]</sup>, wie sich aus den Gleichungen 3.1-6 und 3.1-7 für die Anoden- und Kathodenreaktion ergibt<sup>[73]</sup>. Die Gesamtreaktion bleibt identisch (vgl. Gleichung 3.1-3).



Während bei diesen BZ-Typ allgemein kostengünstigere Katalysatoren als Platin eingesetzt werden können<sup>[2]</sup>, stellt eine der größten Herausforderungen die Membran selbst dar. Im alkalischen Milieu gibt es eine nicht vernachlässigbare CO<sub>2</sub>-Empfindlichkeit, welches nach den Gleichungen 3.1-8 und 3.1-9 mit den übertragenen Hydroxidionen reagiert<sup>[13,80]</sup>:



Die dabei entstehenden Carbonate können auskristallisieren und den porösen Katalysator blockieren<sup>[80]</sup> oder zu einem Austausch der OH<sup>-</sup>-Ionen in der Membran führen, was die Ionenleitfähigkeit reduziert und damit die Elektrodenreaktion einschränkt. Insgesamt ergibt sich so eine Verminderung der Zelleistung<sup>[81]</sup>. Außerdem wird auch die allgemeine Leitfähigkeit der Membranen als Herausforderung angesehen<sup>[82]</sup>, sowie die chemische Stabilität der genutzten quartären Ammoniumgruppen, wie die Literaturübersicht<sup>[83]</sup> zeigt. Dies führt dazu, dass es unterschiedliche Membrantypen von verschiedenen Herstellern gibt. Grundlegend existieren zwei Formen, die Cl- und die OH-Form<sup>[84]</sup>, wobei die Cl-Form die Lagerungsform darstellt<sup>[81,85]</sup>. Das japanische Unternehmen Tokuyama hat eine Membran mit Tetraalkylammoniumgruppen entwickelt, welche in<sup>[84]</sup> Korrelationsuntersuchung zwischen Leitfähigkeit und OH-Konzentration unterzogen wurde. Eine Membran mit quartäres Ammonium-Polysulfon wird in<sup>[81]</sup> für Untersuchungen an der AAM-BZ genutzt und bereits charakterisierte AAM vom Solvay und Fumatech setzen auf quartäres Ammonium<sup>[86]</sup> bzw. quartäres Amine<sup>[87]</sup>.

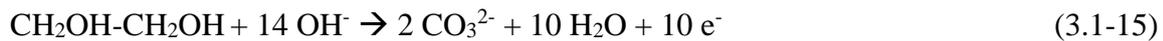
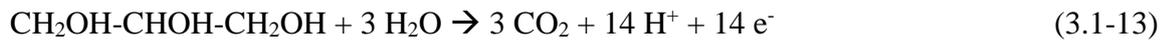
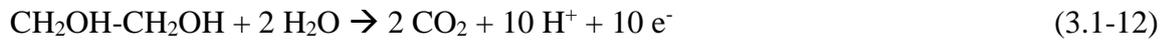
### 3.1.3 Direkt-Alkohol-Brennstoffzelle

Direkt-Alkohol-BZ (DA-BZ) basieren im Niedertemperaturbereich je nach eingesetzter Membran auf der PEM-BZ<sup>[12,88]</sup> oder AAM-BZ<sup>[80]</sup>. Anodenseitig nutzen DA-BZ Alkohole anstatt Wasserstoff, weil es noch Herausforderungen mit Transport, Lager und Handhabung dieses Gases gibt<sup>[2,12-14]</sup>. Als mögliche Alkohole sind bspw. Methanol<sup>[12,15-22]</sup>, Ethanol<sup>[22-29]</sup>, Ethylenglycol (EG)<sup>[22,30-51]</sup> oder Glycerol<sup>[24,25,52-66,89]</sup> von Interesse.

Nachfolgend sind die vollständigen Anodenreaktionen von Methanol (vgl. Gleichung 3.1-10<sup>[88]</sup>), Ethanol (vgl. Gleichung 3.1.-11<sup>[88,90]</sup>), EG (vgl. Gleichung 3.1-12<sup>[50,90,91]</sup>) und Glycerol (vgl. Gleichung 3.1-13<sup>[92]</sup>) in sauren Elektrolytlösungen formuliert, sowie beispielhaft

## Grundlagen

für EG in Alkalischen vgl. Gleichung 3.1-14<sup>[93,94]</sup> für die vollständige Oxidation zu CO<sub>2</sub> und Gleichung 3.1-15<sup>[13]</sup> zu Hydrogencarbonat:



In der Tabelle 3-2 werden einige relevante Parameter für die genannten Alkohole und Wasserstoff vergleichend gegenübergestellt.

**Tabelle 3-2: Vergleichende Darstellung der Anzahl übertragenen Elektronen, des Standardelektrodenpotentials und der volumetrischen Energiedichten von Wasserstoff, Methanol, Ethanol, Ethylenglycol und Glycerol.**

	<b>Wasserstoff</b>	<b>Methanol</b>	<b>Ethanol</b>	<b>Ethylenglycol</b>	<b>Glycerol</b>
<b>Anzahl der übertragenen Elektronen</b>	2 <sup>[95,96]</sup>	6 <sup>[12,95,97]</sup>	12 <sup>[12,95-97]</sup>	10 <sup>[12,95-97]</sup>	14 <sup>[92,96]</sup>
<b>Zellspannung / V*</b>	1,23 <sup>[12,95-97]</sup>	1.17 – 1.213 [12,95-97]	1.14 – 1.15 [12,95-97]	0.87 – 1.224 [12,95-97]	1.21 <sup>[96]</sup>
<b>Volumetrische Energiedichten / kWh · L<sup>-1</sup></b>	0.18 – 1.3 zwischen 7 MPa und 70 MPa [95,96,98] 2.35 flüssig <sup>[96]</sup>	4.28 – 6.09 [12,95,96,98]	6.28 – 8.01 [12,95,96,98]	5.29 – 5.87 [12,95,96,98]	5.965 <sup>[96]</sup> – 6.26 <sup>[98]</sup>

\*Zellspannung, wenn die BZ kathodenseitig mit Sauerstoff betrieben wird

Aus der Tabelle 3-2 wird ersichtlich, dass die Alkohole eine signifikant höhere volumetrische Energiedichte als Wasserstoff aufweisen und für den Einsatz in BZ über vergleichbare Standardelektrodenpotentiale verfügen, wenn diese kathodenseitig mit Sauerstoff betrieben werden.

Doch jeder dieser Alkohole hat Vor- und Nachteile. Methanol zeigt bspw. toxische Eigenschaften<sup>[2,12,88]</sup>, ist kein primärer Treibstoff und kann nicht aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden<sup>[88]</sup>. Zu diesen zählen allgemein Pflanzen aus denen unter anderem Cellulose und Stärke hergestellt werden können. Jene wiederum sind zu Zuckern wie Glucose oder Sorbit umsetzbar<sup>[99]</sup>. Bioethanol wird bei der Fermentierung von Glucose<sup>[99]</sup> und Rohglycerol als Nebenprodukt bei der Biodieselproduktion erhalten<sup>[89]</sup>. Geeignete Edukte für die EG-Gewinnung sind sowohl Ethanol, als auch Sorbit oder Xylit<sup>[100]</sup>. Neuere Forschungen legen dar, dass EG auch direkt durch die Umwandlung von Cellulose erhalten werden kann<sup>[67-69]</sup>.

Ein Vorteil von EG gegenüber Methanol ist die Tatsache, dass es selbst für Wasserorganismen als nicht giftig gilt<sup>[101]</sup> und im Vergleich zu Ethanol und Glycerol werden weniger Elektronen zur vollständigen Oxidation übertragen, wodurch sich ein weniger komplexer Mechanismus ergibt<sup>[12]</sup>. Außerdem weist EG sehr gute, theoretische Standardelektrodenpotentiale in Relation zu Wasserstoff auf, obwohl die Energiedichten der anderen Alkohole je nach herangezogener Literatur signifikant höher liegen.

Zusammenfassend sind die Vorteile von EG, dass es ungiftig ist<sup>[101]</sup>, aus nachwachsenden Rohstoff gewonnen werden kann<sup>[67-70,100]</sup> und vergleichbare, theoretische Standardelektrodenpotentiale<sup>[12,95,97]</sup> zur wasserstoffbetriebenen BZ erreicht. Außerdem kann mit Anodenkatalysatoren auf bspw. Platin-<sup>[31,32,44,46-49]</sup> und Gold-Basis<sup>[31,44,71]</sup> EG sowohl in einer sauren als auch in einer alkalischen DA-BZ<sup>[84,102,103]</sup> verstromt werden.

Obwohl die Edukte für DA-BZ größtenteils aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können und diese viele Vorteile aufzeigen, sind auch Nachteile bekannt. So kommt es zu einer Verminderung der Zelleistung durch den sogenannten „Cross-over“<sup>[104]</sup>, also dem Übertritt der Alkohole auf die Kathodenseite<sup>[2,105]</sup>. Dieser ist, wie die Tabelle 3-3 veranschaulicht, in alkalischen Systemen geringer als in Sauren<sup>[85,104]</sup>. Dennoch verlangt diese Tatsache von den eingesetzten Kathodenkatalysatoren eine entsprechende Toleranz gegenüber den verwendeten Alkoholen<sup>[80,104]</sup>.

**Tabelle 3-3: Permeabilität einer Anion- (AAM) und einer Protonenaustauschmembran (PEM) bzgl. Methanol, Ethanol und Ethylenglycol bei 20 °C.**

<b>Alkohol</b>	<b>AAM</b>	<b>PEM</b>	<b>Ref</b>
<b>Methanol</b>	$0.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[85]
<b>Ethanol</b>	$0.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[85]
<b>Ethylenglycol</b>	$0.5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$0.9 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[85]

Durch die höhere Anzahl der übertragenen Elektronen für die vollständige Oxidation der Alkohole ergibt sich eine komplexere Kinetik als bei der wasserstoffbetriebenen BZ<sup>[88]</sup>. Bei der Verwendung von Platin als Anodenmaterial entsteht bei der Oxidation von Alkoholen unter anderem CO, welches als Katalysatorgift wirkt<sup>[2]</sup>. Eine erhöhte Betriebstemperatur der DA-BZ könnte dem entgegenwirken. Jedoch kann dann die Stabilität der Membran wie bspw. Nafion limitierend wirken<sup>[2]</sup>, welches unter anderem in sauren DA-BZ verwendet wird<sup>[2,88,106]</sup>. Der Übersichtsartikel<sup>[107]</sup> beschäftigt sich umfassend mit den möglichen Membranen für eine saure Methanol-BZ. Ebenso ist die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beim Einsatz von AAM problematisch, wie in Kapitel 3.1.2 gezeigt wird. Für alle DA-BZ gilt, dass ein Fluten oder Austrocknen der Zelle vermieden werden sollte<sup>[80]</sup>.

### 3.2 Ethylenglycol-Oxidation an unterschiedlichen Katalysatorsystemen

In den nachfolgenden Kapiteln werden sowohl die allgemeinen Oberflächenreaktionen von Platin und Gold unter elektrochemischen Einfluss als auch die in der Literatur diskutierten, möglichen Mechanismen für die elektrochemische EG-Oxidation an beiden Metallen in sauren und alkalischen Elektrolytlösungen betrachtet.

#### 3.2.1 Platin-basierte Elektrokatalysatoren

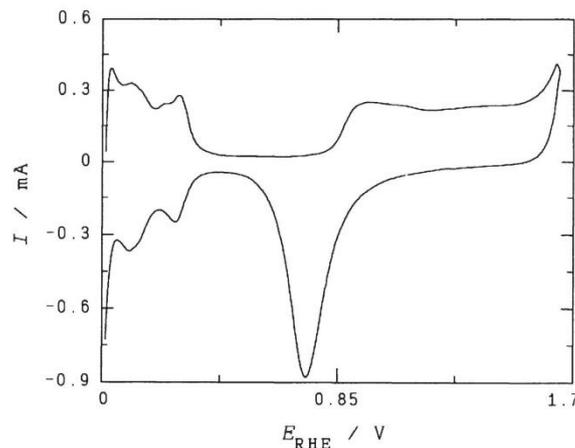
##### 3.2.1.1 Die Elektrochemie von Platin in wässrigen Elektrolytlösungen

Das Edelmetall Platin ist für seine vielseitigen katalytischen Eigenschaften bekannt. Die gängigen Oxidationsstufen sind +2, +4 und maximal +6<sup>[108,109]</sup>. Die Gleichung 3.2-1 stellt das sich ergebende Potentialdiagramm bei einem pH-Wert von 0 für die elektrochemische Oxidation von Pt<sup>0</sup> zu Pt<sup>4+</sup> dar<sup>[109]</sup>.



Die Gleichung 3.2-1 veranschaulicht ebenfalls die Ausbildung unterschiedlicher Oxide. PtO<sub>2</sub> ist in seiner wasserhaltigen Form in Basen unter der Bildung von [Pt(OH)]<sup>2-</sup> löslich<sup>[108,109]</sup>, entwässert hingegen gilt es als alkaliunlöslich und starkes Oxidationsmittel<sup>[109]</sup>. Bei weiterer anodischer Oxidation in Kaliumhydroxid entsteht das bisher unzureichend charakterisierte PtO<sub>3</sub><sup>[109]</sup>.

Eine weit verbreitete Methode zur Charakterisierung der ablaufenden redoxchemischen Vorgänge an Elektrodenoberflächen ist die Zyklovoltammetrie (vgl. Kapitel 3.3.4). Die Abbildung 3-3 zeigt das Zyklovoltammogramm (ZV) von Platin in Schwefelsäure. In der klassischen Betrachtungsweise erfolgt die Beschreibung der Wasserstoffdesorption in einem Potentialbereich von 0.00 V – 0.30 V gegen die reversible Wasserstoffelektrode (RHE, engl.: reversible hydrogen electrode) des in Abbildung 3-3 dargestellten ZV. Daran schließt sich bis etwa 0.45 V gegen RHE ein Bereich mit sichtbarer Aufladung der Doppelschicht an, bevor ab 0.85 V gegen RHE die Platinoberfläche anodisch oxidiert wird. Bei Potentialen über 1.70 V gegen RHE kommt es dann zur Sauerstoffentwicklung. Nach der Potentialumkehr wird bei etwa 0.70 V gegen RHE ein Stromminimum beobachtet, welches der Reduktion der gebildeten Platinoxide entspricht. Darauf folgt ein Bereich, indem nur die Entladung der Doppelschicht erkennbar wird. Ab 0.30 V – 0.00 V gegen RHE wird Wasserstoff auf der Platinoberfläche gebildet, bis es bei noch negativeren Potentialen zur Wasserstoffentwicklung kommt<sup>[73,78]</sup>. Allgemein ist bekannt, dass Platin große Mengen Wasserstoff adsorbieren kann<sup>[108,109]</sup>.



**Abbildung 3-3:** ZV von Platin in 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dE/dt = 100 mV · s<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> gespült, abgedruckt mit Erlaubnis von<sup>[110]</sup> und dem Copyright (2001) liegend bei Springer Nature.

Neue Erkenntnisse vertiefen und erweitern diese Erklärungen der redoxchemischen Vorgänge auf der Platinoberfläche unter Potentialeinfluss. So wird bei sehr stark negativen Potentialen von der kathodischen Korrosion geschrieben. Bei dieser entstehen NP des Elektrodenmaterials, wobei der Prozess durch Alkalisalze beschleunigt werden kann<sup>[111]</sup>. Einzelne Experimente definieren die Bedingungen genauer. So tritt die kathodische Korrosion in 10 M NaOH bei -1.3 V gegen die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE, engl.: normal hydrogen electrode) auf<sup>[112]</sup>, oder unter Potentialwechsel zwischen -10 und 0 V gegen RHE mit einer Frequenz von 10 Hz<sup>[113]</sup>. Ebenso werden LiI, NaI oder KI als Elektrolytlösungen genutzt<sup>[114]</sup>. Bei Potentialen von ±10 V,

einer Frequenz von 100 Hz und unter Zugabe eines Stabilisators können Metall-NP erhalten werden<sup>[115]</sup>. Auf diese Weise wurden bisher NP folgender Metalle synthetisiert: Pt<sup>[115,116]</sup>, Au<sup>[115,117]</sup>, Ag<sup>[115,118]</sup>, Pd<sup>[115,119]</sup>, Rh<sup>[115]</sup>, Ir<sup>[115]</sup>, Cu<sup>[115]</sup>, Kupferoxid<sup>[120]</sup> oder Ni<sup>[115]</sup>. Auch die Herstellung von Legierungen ist so möglich<sup>[121]</sup>.

Im klassischen Bereich der Wasserstoffadsorption und -desorption<sup>[72,73,78]</sup> treten nach neueren wissenschaftlichen Erkenntnissen noch weitere Effekte auf. So wird von einer Co-Adsorption von Kationen und OH an der Platinoberfläche ausgegangen. Dies tritt aber erst in höheren pH-Bereichen auf, denn bei pH-Werten zwischen 1 und 3 hat dieser Effekt selbst keinen Einfluss auf die Peaklage. Bei pH 1 kann dieser auch nicht durch die Wahl der Kationen hervorgerufen werden<sup>[122]</sup>. Erst ab pH 3 wird die Potentiallage der charakteristischen Peaks durch die Zugabe von Kationen beeinflusst<sup>[122,123]</sup>. Im Vergleich zu perchlorsaurer Elektrolytlösung verschieben sich die Peaks mit steigender Kationen-Konzentration zu positiveren Potentialen<sup>[123]</sup>. Die Veränderung des Peaks in<sup>[122]</sup> ergibt sich nachweislich durch die Alkalkationen und nicht durch die Anionen. Außerdem ist der Effekt in alkalischen Elektrolytlösungen stärker als in Säuren<sup>[122]</sup>, denn in stark sauren pH-Bereichen tritt dieser gar nicht auf<sup>[122,123]</sup>. Der anscheinende pH-Effekt wird also durch co-adsorbierte Kationen an der Platinoberfläche ausgelöst<sup>[122]</sup>. Mit steigendem pH-Wert ergeben sich für die Adsorption von Wasserstoff und OH weniger positive Potentiale. Diese liegen dann in einem Bereich, in dem wiederum die Adsorption von Alkali-metall-Ionen bevorzugt wird. Auf diese Weise ergeben sich auch in alkalischen Elektrolytlösungen höhere Kationenbedeckungen als in Säuren.<sup>[123]</sup>

Neben der Co-Adsorption von OH und Kationen im klassischen Bereich der Wasserstoffadsorption und -desorption gibt es zusätzliche Einflussgrößen auf die Ausbildung der Peaks selbst. Aufgrund der kristallographischen Orientierung unterscheidet sich dieser Bereich bei Untersuchungen an polykristallinen (entspricht Abbildung 3-3) und an Einkristallflächen<sup>[73,78]</sup> bzgl. der Peaklage und -ausbildung.<sup>[73]</sup>

Die Abbildung 3-4 zeigt das ZV einer polykristallinen Platinelektrode im Wasserstoffbereich. Der Peak H<sub>I</sub> wird adsorbiertem Wasserstoff an Pt(110)-Flächen und der Peak H<sub>II</sub> an Pt(100)-Flächen zugeordnet. Als Besonderheit wird der dritte Peak H<sub>III</sub> hervorgehoben<sup>[124]</sup>.

## Grundlagen

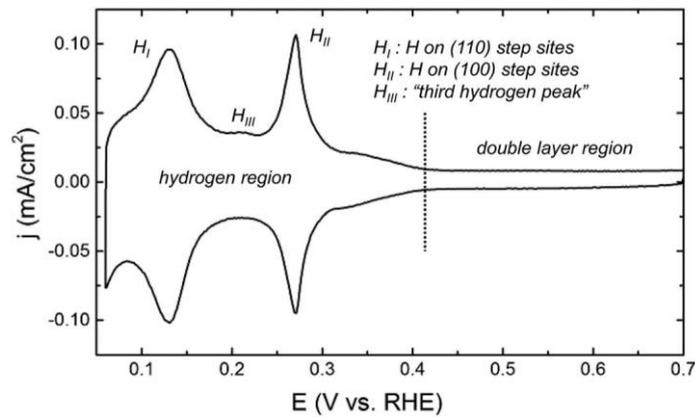


Abbildung 3-4: ZV einer polykristallinen Platinelektrode in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Scan rate 50 mV · s<sup>-1</sup>, abgedruckt mit der Erlaubnis von <sup>[124]</sup> und dem Copyright (2018) liegend bei Royal Society of Chemistry.

Der Peak H<sub>III</sub> tritt bei 0.25 V gegen RHE zwischen den typischen Wasserstoffpeaks im Desorptionsbereich auf<sup>[124]</sup> und verstärkt sich in seiner Intensität, wenn die Platinoberfläche bei hohen Potentialen oxidiert wird<sup>[124,125]</sup>. Die Reaktion der an H<sub>III</sub> beteiligten Spezies ist langsam und irreversibel. Es besteht also ein Zusammenhang zwischen der Stromintensität des Peaks H<sub>III</sub> und der Stärke der Platinoberflächenoxidation. Denn die Intensität von H<sub>III</sub> verringert sich, wenn in einem nicht oxidierenden Potentialbereich die Platin-ZV aufgezeichnet werden.<sup>[124]</sup> Obwohl die Beteiligung einer adsorbierten Oberflächen-Wasserstoffspezies angenommen wird, welche H<sub>III</sub> verursacht, wird der Peak als lokale Oberflächenveränderung von Pt(110) durch bspw. eine Aufrauung interpretiert<sup>[124,125]</sup>. Die klassische Interpretation der Wasserstoffpeaks an Pt(111) ist in Gleichung 3.2-2 veranschaulicht<sup>[124]</sup>:



Auffällig in Abbildung 3-4 ist das Fehlen eines kathodischen Gegenstücks von H<sub>III</sub>. Dieses könnte wiederum durch die kathodischen Peaks von H<sub>I</sub> und H<sub>II</sub> verborgen bzw. überlagert werden. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich H<sub>I</sub> und H<sub>III</sub> gegenseitig beeinflussen, wodurch ein Zusammenhang zwischen den beiden Peaks deutlicher wird.<sup>[124]</sup> Ebenso ergibt sich unter der Berücksichtigung der Ergebnisse aus <sup>[122]</sup>, dass der Wasserstoffadsorptions- und -desorptionsbereich von co-adsorbierten Kationen und OH beeinflusst wird. Eine neue Interpretation von H<sub>I</sub> und H<sub>II</sub> an nanostrukturierten bzw. polykristallinen Platin zeigt die Gleichung 3.2-3<sup>[124]</sup>:



Auf diese Weise wird  $H_{III}$  in <sup>[124]</sup> letztlich die Beteiligung einer adsorbierte Oberflächenwasserstoffspezies angenommen, was somit die Annahme aus <sup>[125]</sup> stützt, dass  $H_{III}$  ein Oberflächenpeak ist.

Die bereits erwähnte Aufrauung der Platinoberfläche wurde in <sup>[126]</sup> umfassend mit in-situ elektrochemischer Rastertunnelmikroskopie und in-operando Experimenten während einer ZV-Untersuchung an Pt(111) charakterisiert. Dadurch konnte während der Aufnahme der ZV in einem Potentialbereich von 0.06 – 1.35 V gegen RHE eine Inselbildung von Platin nachgewiesen werden. Diese wurde mittels Rastertunnelmikroskopie verfolgt<sup>[126]</sup>. Die Ausbildung der Inseln erfolgt dabei in zwei Phasen. Die erste Phase umfasst die Nukleation und das frühe Wachstum, was bedeutet, dass die Anzahl der Inseln steigt. Die zweite Phase wird als späte Wachstumsphase bezeichnet und umschreibt das Inselwachstum selbst. Die Inseln werden etwa 6 Monoschichten hoch und ihre Bildung beginnt im Potentialbereich der Doppelschicht. Zwischen dem 31. und dem 170. ZV erreichen sie eine Größe von  $8.9 \pm 0.1$  nm.<sup>[126]</sup>

Auch der klassische Doppelschichtbereich<sup>[73]</sup> erfährt neue Interpretationen. Dieser umfasst den Potentialbereich von 0.4 – 0.6 V gegen RHE und entsteht durch das kapazitive Laden und Entladen der elektronischen Doppelschicht<sup>[127]</sup> und nach <sup>[126]</sup> beginnt bereits die Inselbildung. Bei Potentialen größer 0.6 V gegen RHE erfolgt an Pt(111) die Adsorption von OH aus der Dissoziation von Wasser<sup>[127]</sup>, wobei Wasser an Pt(111) über eines der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs adsorbiert<sup>[128]</sup>. So verfügt Pt(111) über eine klassische Doppelschicht<sup>[127]</sup>. Weitere Untersuchungen an Pt(110) und Pt(100) erlauben die Theorie der klassischen Doppelschicht jedoch nicht mehr, weil es im genannte Potentialbereich zu starken Sauerstoffbindungen an der Oberfläche kommt<sup>[127]</sup> und die Adsorption von OH bereits in der Wasserstoffregion beginnt<sup>[122,123]</sup>.

An die Doppelschicht schließt sich die Oxidation der Platinoberfläche an<sup>[73]</sup> sowie bereits gezeigt deren Aufrauung<sup>[126]</sup>. Die nachfolgenden Gleichungen 3.2-4 bis 3.2-6 sollen die allgemeinen Oxidationsvorgänge veranschaulichen<sup>[73]</sup>.



Die eigentliche Platinoxidbildung beginnt bei Potentialen größer 0.8 V gegen RHE<sup>[73,129]</sup>. Pt(100)-Stufen gelten unter oxidativen Bedingungen als instabil und wandeln sich in das energetisch günstigere Pt(110) um<sup>[129]</sup>. Pt(111)-Stufen sowie benachbarte Oberflächen werden in

mehreren Schritten oxidiert, wobei dies von der Adsorption der Anionen (in Schwefel- und Perchlorsäure) und der Oberflächengeometrie abhängt<sup>[130]</sup>. Die Pt(111)-Oxidation setzt bereits unterhalb von 0.7 V gegen RHE ein, wobei bei Pt(110) und Pt(100) diese erst zwischen 0.9 V und 1.2 V gegen RHE beginnt<sup>[130]</sup>. Im ersten Oxidationsschritt bei geringeren Potentialen bildet sich eine dünne Schicht  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub> oder PtO aus. Mit steigenden Potentialen entstehen  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub> oder  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> als Bulkoxide<sup>[131]</sup>. Dabei ist  $\alpha$ -PtO<sub>2</sub> metastabil gegenüber Sauerstoff an der Oberfläche<sup>[132]</sup>. Auf diese Weise ergeben sich unter den genannten Bedingungen zum einen unterschiedliche oxidische Strukturen ( $\alpha$ -PtO<sub>2</sub>,  $\beta$ -PtO<sub>2</sub> und PtO) an der Platinoberfläche<sup>[131,132]</sup> und zum anderen handelt es sich zwischen 0.85 – 1.0 V gegen RHE um einen Mischbereich mit adsorbierten Wasser, OH und Sauerstoff<sup>[133]</sup>. Die Platinoxidbildung läuft, wie die Gleichungen 3.2-4 und 3.2-5 zeigen, über PtOH zu PtO ab<sup>[134,135]</sup>. In 0.1 M HF-Elektrolytlösung wird PtOH<sub>ads</sub> an Pt(100) und Pt(110) bereits im Wasserstoffbereich gebildet. Außerdem besteht eine Abhängigkeit vom Bildungspotential: Pt(110) < Pt(100) < Pt(111)<sup>[136]</sup>, wodurch es sich bei der PtOH-Bildung um eine struktursensitive Reaktion handelt<sup>[137]</sup>. Die Elektrooxidation von Platin verläuft kinetisch langsam und im Gegensatz dazu ist die Reduktion ein kinetisch schneller Prozess<sup>[135]</sup>, welcher jedoch nur unvollständig stattfindet<sup>[138]</sup>.

Zusammenfassend ergibt sich also, dass der Bereich der Wasserstoffadsorption- und -desorption zusätzlich durch die Adsorption von OH und Kationen beeinflusst wird. Der sich anschließende Doppelschichtbereich umfasst nicht nur das kapazitive Laden und Entladen. Im Bereich der Platinoxidation findet zusätzlich zur klassischen Interpretation eine Aufrauung der Oberfläche statt.

Zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA, engl.: electrochemical active surface area) der Platinelektroden kann der Wasserstoffbereich genutzt werden, wie die Gleichung 3.2-7 dargelegt<sup>[139]</sup>:

$$ECSA = \frac{Q_H}{\theta_H \cdot Q_0} \quad (3.2-7)$$

ECSA	elektrochemisch aktive Platinfläche in cm <sup>2</sup>
Q <sub>H</sub>	übertragene Ladungsmenge (mC)
θ <sub>H</sub>	Bedeckungsgrad mit Wasserstoff
Q <sub>0</sub>	übertragene Ladung bei einer Monoschicht Wasserstoff (210 mC · cm <sup>-2</sup> <sup>[23,139,140]</sup> )

Abschließend soll noch das Verhalten von Pt-NP unter elektrochemischer Beeinflussung betrachtet werden. Durch eine elektrochemische Belastung nach 1000 ZV erfährt ein

kuboktaedrischer Pt-NP einen Größenverlust von 40 – 50% und ein tetraedrischer Pt-NP von 60 – 70%. Außerdem ist nachgewiesen, dass diese Auflösung an den Ecken der NP beginnt und eventuell durch die Reduktion von  $\text{PtO}_2$  induziert wird.<sup>[141]</sup> Auch für Platinelektroden konnte die Bildung von  $\text{Pt}^{4+}$  und damit ein Auflösen durch elektrochemische Belastung von über 1500 ZV nachgewiesen werden<sup>[138]</sup>.

### 3.2.1.2 Elektrochemische Ethylenglycol-Oxidation in sauren Elektrolytlösungen

Die gängigen Elektrolytlösungen für die Charakterisierung der EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren im sauren pH-Bereich sind Schwefel-<sup>[22,32,41,45–49,90,102,103,135,142–164]</sup> und Perchlorsäure<sup>[33,39,43,45,50,150,165–171]</sup>.

Zu den Platin-basierten Elektrokatalysatoren gehören die reinen Platinelektroden wie z.B. die unterschiedlichen Einkristalle  $\text{Pt}(100)$ <sup>[45,147,148]</sup>,  $\text{Pt}(110)$ <sup>[45,149]</sup>,  $\text{Pt}(111)$ <sup>[33,45,142,149,165,169]</sup>,  $\text{Pt}(322)$ <sup>[165]</sup>,  $\text{Pt}(331)$ <sup>[149]</sup>,  $\text{Pt}(332)$ <sup>[149,165]</sup> oder Elektroden aus polykristallinen Platin<sup>[32,39,43,50,90,135,143,145,163,166–168,170,172,173]</sup> ebenso wie platinisiertes Platin<sup>[157]</sup> oder auf IR-durchlässigen Kristallen aufgebrauchte Platinschichten<sup>[46–48]</sup>.

Eine weitere Gruppe reiner Platinsysteme sind Metall-Träger-Katalysatoren mit Pt-NP auf verschiedensten Materialien. Ein klassisches Referenzsystem stellt dabei  $\text{Pt}/\text{C}$ <sup>[49,103,146,150–152,155,156,158,162,171,173]</sup> (C ist allgemein Kohlenstoff) dar. Die Pt-NP können aber auch auf mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (MWCNT, engl.: multi walled carbon nano tubes)<sup>[146]</sup> oder oxidierten, mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhrchen (OMWCNT, engl.: oxidized multi walled carbon nano tubes)<sup>[22]</sup> aufgebracht sein. Bei den Trägermaterialien muss es sich aber nicht ausschließlich um Kohlenstoffmodifikationen handeln, auch Titannetz<sup>[160]</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>[163]</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>[163]</sup> und  $\text{WO}_3$ <sup>[163]</sup> sind bekannt.

Die ersten Experimente zu bimetallic Systemen erfolgten durch die Zugabe von Ad-Atomen zur Elektrolytlösung<sup>[41,157,159,168,169]</sup>. Zu diesen gehören unter anderem  $\text{Pb}$ <sup>[41,157,159,168]</sup>,  $\text{Cd}$ <sup>[41,168]</sup>,  $\text{Tl}$ <sup>[41,168]</sup>,  $\text{Bi}$ <sup>[41,168,169]</sup>,  $\text{Cu}$ <sup>[41,168]</sup>,  $\text{Re}$ <sup>[41]</sup>,  $\text{Sn}$ <sup>[157]</sup> oder  $\text{Ir}$ <sup>[159]</sup>. Neben der Zugabe von Ad-Atomen wird Platin auch mit anderen Elementen legiert z.B.  $\text{PtIr}$ <sup>[167]</sup> und  $\text{PtPb}$ <sup>[171]</sup>. Die meisten Legierungen werden jedoch ebenfalls auf ein Trägermaterial aufgebracht. Weit verbreitet sind dabei die Untersuchungen an folgenden kohlenstoff-basierenden Systemen:  $\text{PtSn}/\text{C}$ <sup>[103,144,164]</sup>,  $\text{PtSn}/\text{C}$  modifiziert mit  $\text{Cs}$ <sup>[144]</sup>,  $\text{PtRh}/\text{C}$ <sup>[144,153]</sup>,  $\text{PtRh}/\text{C}$  modifiziert mit  $\text{Cs}$ <sup>[144]</sup>,  $\text{PtRu}$ <sup>[36,102,103,150,152,156,174]</sup>,  $\text{PtIr}/\text{C}$ <sup>[154]</sup>,  $\text{PtIr}/\text{C}$  modifiziert mit  $\text{WO}_3$ <sup>[154]</sup>,  $\text{PtMo}/\text{C}$ <sup>[158]</sup>,  $\text{PtAu}/\text{C}$ <sup>[161]</sup>,  $\text{PtCo}$  auf reduzierten Graphenoxid (rGO)<sup>[151]</sup> oder  $\text{PtRu}/\text{OMWCNT}$ <sup>[22]</sup>. Darüber hinaus sind auch andere Trägermaterialien wie bspw. ein Titannetz mit  $\text{PtRu}$  von Interesse<sup>[160]</sup>. Doch nicht

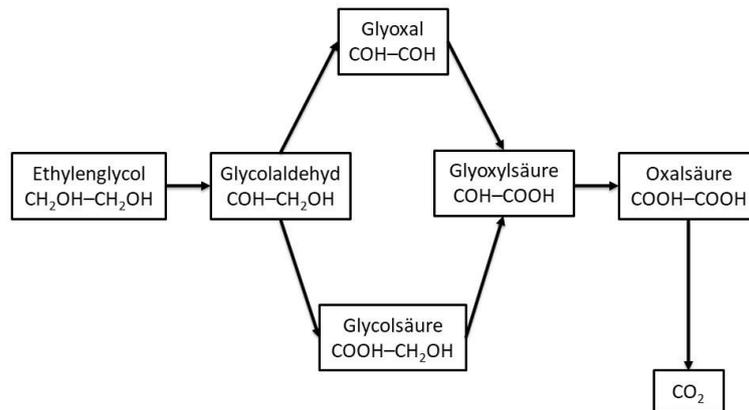
nur bimetallische Legierungen stehen im Fokus, sondern auch chemische Systeme mit drei und mehr Metallen. Nachfolgend sind einige Bsp. genannt: PtSnRh/C<sup>[153,155]</sup>, PtSnNi/C<sup>[164]</sup>, PtRu/IrNi/C<sup>[152]</sup> oder PtRuW/Ti<sup>[160]</sup>, PtRuPd/Ti<sup>[160]</sup> und PtRuNi/Ti<sup>[160]</sup>.

Zu den klassischen elektrochemischen Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der einzelnen Elektrokatalysatoren auf ihre Fähigkeit EG zu oxidieren gehören die ZV<sup>[22,32,33,39,41,43,45–50,90,102,103,135,142–147,149–156,158,160–169,171,173]</sup> und die Chronoamperometrie<sup>[49,90,102,103,144,149–151,155,156,158,160,162–164]</sup>. Ergänzend finden auch die differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)<sup>[46–49,90,103,162]</sup>, die Gaschromatographie<sup>[172]</sup>, die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie<sup>[172]</sup> oder auch die Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie)<sup>[33,43,50,150,165–167]</sup> mit ihren umfassenden in-situ Varianten<sup>[32,36,39,43,46–48,147,148,158,169,170]</sup> Anwendung.

Die Gleichung 3.1-10 (vgl. Kapitel 3.1.3) zeigt CO<sub>2</sub> als Produkt der vollständigen EG-Oxidation. Jedoch werden auch unvollständig oxidierte Produkte nachgewiesen und teilweise genauer charakterisiert, zu nennen sind an dieser Stelle CO und CO-artige Spezies<sup>[32,39,43,45–50,103,147,148,165,166,170]</sup>, Glycolaldehyd<sup>[43,46,48–50,170,175–177]</sup>, Glycolsäure<sup>[46,48–50,170,178,179]</sup>, Glyoxal<sup>[46,48–50,170,172,180]</sup>, Glyoxy]-<sup>[46,48–50,170,180–182]</sup> und Oxalsäure<sup>[46,48–50,157,170,183–186]</sup>. Allgemein handelt es sich bei der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin im sauren pH-Bereich um eine struktursensitive Reaktion<sup>[45,142,146,149,165,169,179,181,183]</sup>. In der Literatur werden prinzipiell drei Mechanismen für diese Reaktion diskutiert, welche nachfolgend genauer erklärt werden sollen.

### *Mechanismusbeschreibung ohne Kohlenstoffmonoxid*

Der erste Mechanismus zeichnet sich hauptsächlich durch die Abwesenheit von CO und den Nachweis von Produkten der direkten EG-Oxidation aus. Ein mögliches Reaktionsschema ist in Abbildung 3-5 gezeigt. Die vorgeschlagenen Abläufe sind mit der Literatur vergleichbar<sup>[32,102]</sup>.



**Abbildung 3-5: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren in sauren Elektrolytlösungen.**

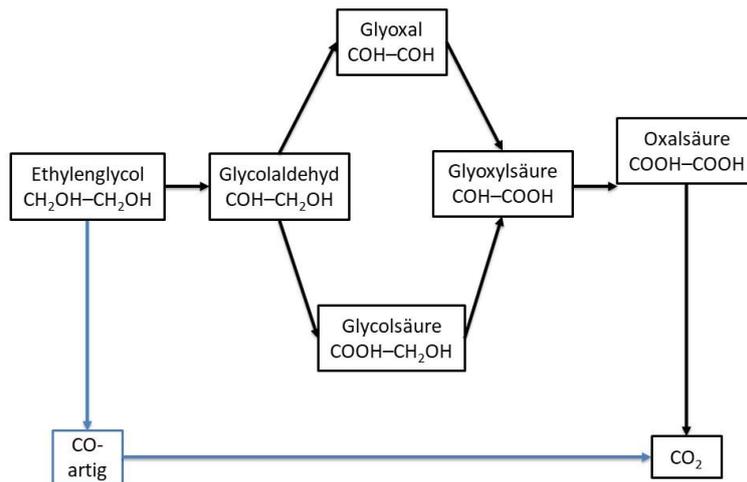
Wie in der Abbildung 3-5 erkennbar, ist  $\text{CO}_2$  nicht das einzige Produkt<sup>[32,102,143]</sup>. Auch Glyoxal<sup>[143]</sup>, Glycol-<sup>[32,102,172]</sup> und Oxalsäure<sup>[102,143]</sup> aber auch Ameisensäure als Hauptprodukt<sup>[187]</sup> oder nur in geringen Konzentrationen<sup>[32]</sup> werden nachgewiesen.

Als erster Reaktionsschritt findet kein C-C-Bindungsbruch<sup>[143]</sup> statt, sodass eine CO-Bildung ausgeschlossen werden kann<sup>[102]</sup>. Dennoch ist eine Vergiftung der Platinoberfläche durch Intermediate und / oder Endprodukte beobachtet worden. Die nicht genauer spezifizierten Intermediate werden in einem Potentialbereich, mit adsorbierten OH-Spezies an der Oberfläche, oxidiert, wobei angenommen wird, dass PtOH selbst noch reaktiv ist, aber das Oxid PtO inaktiv ist<sup>[143]</sup>. Damit ergibt sich, dass nicht die EG-Konzentration, sondern die aktive Oberfläche der limitierende Faktor der Reaktion ist<sup>[32]</sup>. In<sup>[32]</sup> wird in in-situ IR-Untersuchungen eine CO-Bande nachgewiesen, jedoch ist ihre Intensität so schwach, dass sie deswegen im vorgeschlagenen Mechanismus nicht berücksichtigt wird. Zusätzlich wird angenommen, dass CO bei höheren Potentialen komplett oxidiert wird<sup>[32]</sup>.

Zum C-C-Bindungsbruch kommt es somit erst bei der vollständigen Oxidation zu  $\text{CO}_2$ <sup>[172]</sup>. Außerdem wird in<sup>[172]</sup> beschrieben, dass Glycolaldehyd hauptsächlich zu Glycolsäure weiter reagiert und in<sup>[102]</sup>, dass Glycolsäure, jedoch an einem Pt-Ru-Katalysator, direkt zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden kann. Die in geringen Konzentrationen vorkommende Oxalsäure wird einer Rückreaktion bzw. Reduktion zu Glycolsäure unterzogen, welche dann weiter zu  $\text{CO}_2$  reagiert<sup>[102]</sup>.

*Mechanismusbeschreibung mit Kohlenstoffmonoxid*

Der zweite diskutierte Mechanismus zeichnet sich durch eine Dualität aus, was bedeutet, dass EG zum einen dissoziativ adsorbiert<sup>[39,45–49,103,147,148,165,169]</sup> und zum anderen, dass es direkt oxidiert<sup>[46,47,103,147,148,170]</sup> wird. Entsprechende Reaktionsschemata sind in <sup>[45,49,50,155,165]</sup> zu finden sowie vereinfacht und zusammengefasst in Abbildung 3-6 dargestellt.

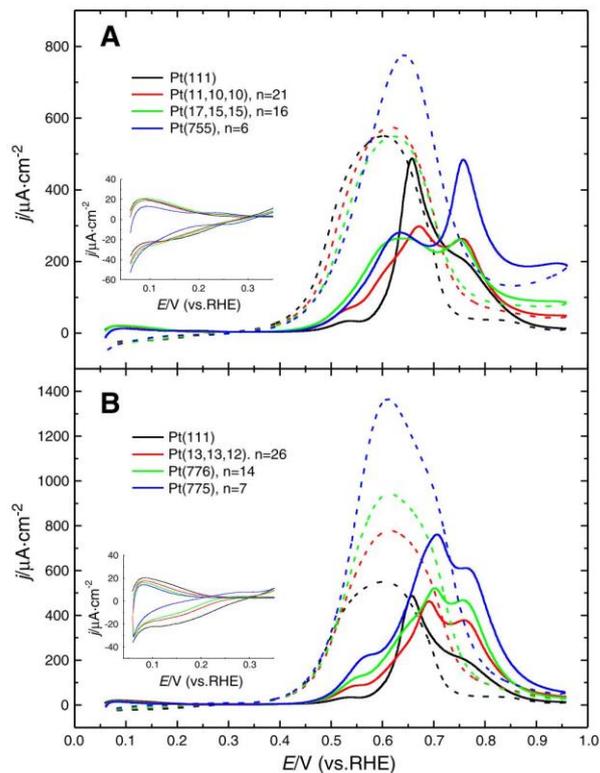


**Abbildung 3-6: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren in sauren Elektrolytlösungen, blau: Reaktionspfad mit dissoziativer Adsorption und schwarz: direkte Oxidation.**

Durch die Beobachtung des blockierten Wasserstoffadsorptionsbereich, wie dieser in Abbildung 3-7 an einem Beispiel-ZV der EG-Oxidation aus der Literatur<sup>[165]</sup> gezeigt wird, und die daraus resultierende Annahme von oberflächenvergiftenden Verbindungen<sup>[39,45,49,103,188]</sup>, wie CO oder CO-artige Spezies<sup>[39,43,45–50,103,147,148,165,166,169,170]</sup>, wird von einer dissoziativen Adsorption von EG ausgegangen<sup>[39,45–49,103,147,148,165,169]</sup>. Diese verlangt bei der Bildung von CO das Brechen von C-H-, C-C- und O-H-Bindungen<sup>[169]</sup>.

Während in <sup>[39]</sup> der Beginn der EG-Oxidation in einem Potentialbereich mit sauerstoffhaltigen Spezies an der Oberfläche und adsorbierten Wasser benannt wird, wird in <sup>[147]</sup> in diesem Potentialbereich CO bereits vollständig zu  $\text{CO}_2$ <sup>[47,155,165]</sup> oxidiert. Für diese Reaktion wird adsorbiertes OH aus der dissoziativen Adsorption von Wasser, welche bei Potentialen größer als 0.75 V gegen die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE, engl.: standard hydrogen electrode) auftritt, benötigt<sup>[155]</sup>.

## Grundlagen



**Abbildung 3-7: EG-Oxidation auf abgestuften Oberflächen in der Nähe von Pt(111): A) Pt[(n-111) x (100)], B) Pt[(n-1) x (111)]. Testlösung 0.1 M EG in 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 50 mV · s<sup>-1</sup>. Positiver (durchgezogene Linie) und negativer Scan (gestrichelte Linie) werden gezeigt, abgedruckt mit der Erlaubnis von <sup>[165]</sup> und dem Copyright (2014) liegend bei Elsevier, *Electrochemistry Communications*.**

Neben CO als vergiftende Spezies werden weitere Produkte wie Oxal-<sup>[43,165]</sup> und Glycol-säure<sup>[46,165]</sup> nachgewiesen aber auch Glycolat<sup>[46]</sup>, welches mit Glycolsäure im Gleichgewicht vorliegt<sup>[46]</sup> und teilweise nur als sogenannte „spectator species“ angesehen wird<sup>[47]</sup>. Auch adsorbiertes 2-Hydroxyacetyl, eine Vorläuferverbindung zur Bildung von CO<sup>[46,48]</sup>, lässt darauf schließen, dass der C-C-Bindungsbruch nur ein Teil eines parallelen Mechanismus ist<sup>[165]</sup>, dessen zweiter Teil die direkte Oxidation von EG umfasst<sup>[46,47,103,147,148,170]</sup>.

C-H-Bindungen sind leichter zu brechen als C-C-Bindungen<sup>[46]</sup> und während <sup>[45]</sup> zwischen aktiven und vergiftenden Intermediaten unterscheidet, wird die C-C-Spaltung dennoch als der Hauptschritt im Reaktionsgeschehen angesehen.

Die Komplexität des Mechanismus wird durch die Darstellung des Schemas (vgl. Abbildung 3-8) aus <sup>[49]</sup> deutlich, welches die „Desorption-Reabsorption-Weiteroxidation“-Theorie der einzelnen Nebenprodukte beinhaltet. Ebenso wird beschrieben, dass Nebenprodukte oder Intermediate mit Carbonylgruppen starke Wechselwirkungen mit der Platinoberfläche eingehen und C-C-Bindungen deswegen leichter gebrochen werden können als bei Intermediaten mit einer Hydroxyl- (geringe Dissoziationsrate) oder Carboxygruppe (kein C-C-Bindungsbruch). Außerdem wird formuliert, dass bei Potentialen über 1.0 V gegen RHE (Bereich mit

OH-Bedeckung und oder oxidierter Platinoberfläche) ein Stromanstieg im ZV durch Beiträge der direkte Oxidation von EG zu beobachten ist<sup>[49]</sup>.

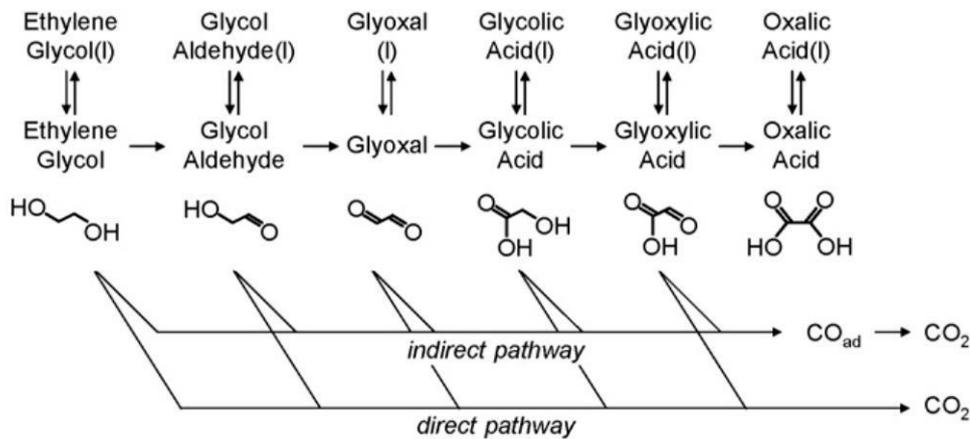


Abbildung 3-8: Reaktionsschema für die Elektrooxidation von Ethylenglycol. Bei der Reaktion in sauren Elektrolyten bei Raumtemperatur und Potentialen unter 0.9 V gegen RHE stoppt die Reaktion im Stadium der Oxalsäure, die unter diesen Bedingungen nicht oxidiert werden kann. Desorption, Readsorption und weitere Oxidation der C2-Zwischenprodukte erhöhen die Bildung höher oxidierten Reaktionsprodukte mit zunehmender Raumgeschwindigkeit. (I) bezeichnet gelöste Spezies, kein Index steht für die molekular adsorbierte Spezies („Adsorptionsvorläufer“). Allgemein wird zwischen einem indirekten („indirect pathway“) und einem direkten („direct pathway“) Reaktionsweg unterschieden, abgedruckt mit der Erlaubnis von <sup>[49]</sup> und dem Copyright (2009) liegend bei Elsevier, *Electrochimica Acta*.

### Mechanismusbeschreibung über Dehydrierung von Ethylenglycol

Der dritte in der Literatur diskutierte Mechanismus der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren im sauren pH-Bereich wird als Reaktionsschema in <sup>[188]</sup> gezeigt. Auch hier wirkt eine stark adsorbierte Spezies als Inhibitor<sup>[188]</sup>, jedoch wird angenommen, dass die Adsorption von EG über eine Dehydrierung und die Bildung von Glyoxal erfolgt<sup>[168,188]</sup>, wie die Gleichung 3.2-8 veranschaulicht<sup>[188]</sup>.



In einem Potentialbereich mit abnehmender Wasserstoffadsorption kommt es zur dissoziativen Adsorption von EG, wie Gleichung 3.2-9 zeigt<sup>[188]</sup>:



Dabei entsteht adsorbiertes Formaldehyd und kein CO als Produkt<sup>[188]</sup>. Auch <sup>[168]</sup> nimmt CO nicht als vergiftende Spezies, aber dafür Glyoxal als Ergebnis der dissoziativen Adsorption an

(vgl. Gleichung 3.2-8), während in <sup>[154]</sup> alle in der Reaktion möglichen Intermediate die Platinoberfläche blockieren.

### 3.2.1.3 Elektrochemische Ethylenglycol-Oxidation in alkalischen Elektrolytlösungen

Die gängigen alkalischen Elektrolytlösungen für die Charakterisierung der EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren sind Natrium-<sup>[32,34,35,39,42,86,137,142,157,161,171,189–200]</sup>, Kalium-<sup>[31,37,40,44,90,94,158,159,190,198,201–216]</sup> und Lithiumhydroxid<sup>[190,198]</sup>.

Wie bereits in Kapitel 3.2.1.2 dargestellt, werden zahlreiche unterschiedliche Katalysatorsysteme auf Platinbasis untersucht. Zu diesen gehören die Platineinkristalle wie Pt(111)<sup>[137,142]</sup>, Pt(110)<sup>[137]</sup> und Pt(100)<sup>[137]</sup> oder polykristalline Platinelektroden<sup>[31,32,35,39,42,44,90,190,198,203,209]</sup>, platinisiertes Platin<sup>[159,202]</sup> sowie Platinmonoschichten<sup>[201]</sup>. Neben den reinen Metallelektroden sind auch Pt-NP von Interesse. Diese können ohne Trägermaterial<sup>[37,191,204]</sup> oder auf verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen aufgebracht, wie bspw. Pt/C<sup>[44,86,94,171,193,205,207,208,210–212,214–217]</sup>, Pt/CNT<sup>[207]</sup> oder Pt/rGO<sup>[200]</sup>, vorliegen. Jedoch sind ebenfalls andere Trägermaterialien denkbar, wie spezielle keramische Kohlenstoffelektroden<sup>[189]</sup> oder Mischungen aus Kohlenstoff und Metalloxiden<sup>[205,206]</sup>.

Analog zu den Charakterisierungen in sauren Elektrolytlösungen wurde der Einfluss von Ad-Atomen<sup>[35,42,157,159]</sup> untersucht, selbst die betrachteten Elemente sind bis auf Ru<sup>[42]</sup> identisch. Auf diese Weise wurde der Grundstein zur Forschung an bimetallic und trimetallic Systemen gelegt. Als eine Besonderheit fällt die Modifikation einer Platinmonoschicht mit Ir und Ir-Hf auf<sup>[201]</sup>. Auch in alkalischer Elektrolytlösung können die charakterisierten Legierungen zwischen geträgerten und ungeträgerten Systemen unterschieden werden. Zu den im Alkalischen vielfältiger untersuchten Verbindungen ohne Trägermaterial gehören: PdPt<sup>[193,215,216]</sup>, PtRu<sup>[37,212]</sup>, PtSn<sup>[37]</sup>, PtRuSn<sup>[37]</sup>, PtPb<sup>[171]</sup>, PtCuCo<sup>[194]</sup>, PtPdCo<sup>[216]</sup>, PtAg<sup>[192,217]</sup>, PtAu<sup>[34,44,195,197,213]</sup> und PtAuAg<sup>[217]</sup>. Die meisten mehrmetalligen Verbindungen werden jedoch wie in Kapitel 3.2.1.2 auf Kohlenstoff aufgebracht. Dementsprechend werden auch ähnliche Elementkombinationen, wie bspw. PtRu/C<sup>[94]</sup>, PtSn/C<sup>[210]</sup>, PtRh/C<sup>[214]</sup>, PtCo/C<sup>[211]</sup>, PtMo/C<sup>[158]</sup>, PtAu/C<sup>[44,161]</sup> und PtAu/rGO<sup>[196,200]</sup>, charakterisiert. Jedoch sind Pb<sup>[86]</sup> und Bi<sup>[86]</sup> sowie der Einfluss von Nickel von Interesse, wie die Bsp. zeigen: PtRhNi/C<sup>[214]</sup>, PtNi/C<sup>[94,199]</sup>, PtNiSiO<sub>2</sub>/C<sup>[94]</sup>, Au/PtNi/C<sup>[199]</sup> und AuPt/Ni/rGO<sup>[200]</sup>.

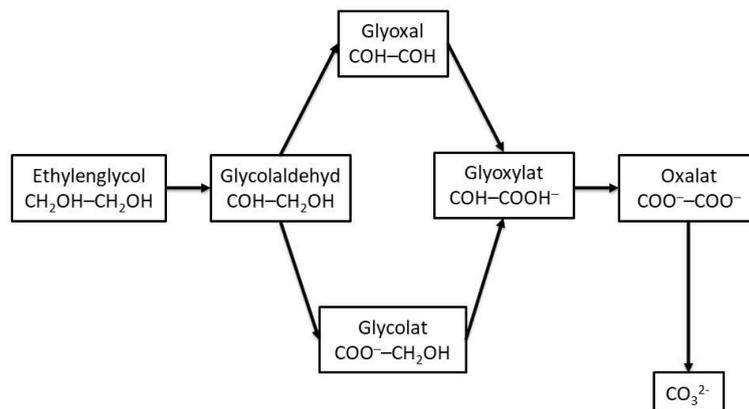
Im Vergleich zu Kapitel 3.2.1.2 ergeben sich bei den elektrochemischen Untersuchungsmethoden mit der Charakterisierung durch ZV<sup>[32,34,35,37,39,40,42,44,90,94,137,157,158,161,171,189–192,194–201,203–217]</sup> und Chronoamperometrie<sup>[44,90,94,157,158,190,193,194,196,199,201,202,204,205,208,210–215,217]</sup> sowie den

ergänzenden Methoden wie DEMS<sup>[90]</sup>, die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie<sup>[86,94]</sup> oder die IR-Spektroskopie<sup>[44,190]</sup> mit ihren in-situ-Anwendungen<sup>[31,32,37,39,86,158,193,201,210]</sup> keine Unterschiede.

Bei der anodischen Oxidation von EG an Platin in alkalischer Elektrolytlösung handelt es sich wie im Säuren um eine struktursensitive Reaktion<sup>[137,142,187,218]</sup>. Im Alkalischen können zwei Mechanismen unterscheiden werden, welche als temperaturunabhängig gelten<sup>[189]</sup>.

### *Mechanismusbeschreibung ohne Kohlenstoffmonoxid*

Der erste zu nennende Mechanismus zeichnet sich durch die direkte Oxidation von EG<sup>[31]</sup> und damit die Abwesenheit von CO<sup>[32,44,201,219]</sup> aus. In Abbildung 3-9 ist ein mögliches Reaktionsschema dargestellt, welches Ähnlichkeiten zur Abbildung 3-5 zeigt, jedoch auf den alkalischen pH-Bereich angepasst ist<sup>[40,41,188,219]</sup>. Weitere Varianten sind in <sup>[32,40,94,219]</sup> abgedruckt.



**Abbildung 3-9: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren in alkalischen Elektrolytlösungen.**

Als erster Schritt nach der Adsorption von EG an die Platinoberfläche wird eine Dehydrierung genannt<sup>[40]</sup>. Unterschiedliche Beobachtungen ergeben sich im Wasserstoffbereich. Entweder werden die typischen Peaks dargestellt<sup>[42]</sup> oder die Oberfläche wird durch eine vergiftende Spezies blockiert<sup>[32,40]</sup>, als diese werden jedoch Hydroxidionen<sup>[32]</sup> oder EG<sup>[40]</sup> genannt.

Als mögliche Reaktionsprodukte ergeben sich Glycolaldehyd<sup>[40]</sup>, Glyoxal<sup>[40,143]</sup>, Glycolat<sup>[32,40,94,201,210]</sup>, Glyoxylat<sup>[40]</sup>, Oxalsäure<sup>[143]</sup>, Oxalat<sup>[32,201,210]</sup> und in sehr geringen Mengen auch Format<sup>[94]</sup>, weil die C-C-Bindung schwer<sup>[94]</sup> oder gar nicht<sup>[143]</sup> zu brechen ist. Der

C-C-Bindungsbruch erfolgt<sup>[31,44]</sup> bei der vollständigen Oxidation und der Bildung von Carbonaten<sup>[31,32]</sup>.

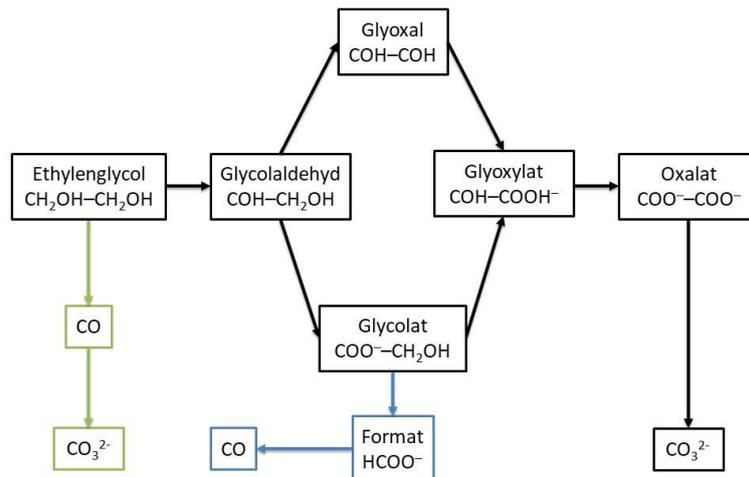
Da während der EG-Oxidation Hydroxidionen aus der Lösung verbraucht werden, kommt es zum Abfall ihrer Konzentration. Dies kann dazu führen, dass Carbonate zu CO<sub>2</sub> reagieren<sup>[32]</sup>. Einige Studien nehmen an, dass die Oxidation bei Oxalat stoppt<sup>[40,219]</sup>, weil unter anderem EG und die möglichen Reaktionsintermediate an PtO zu Oxalat und Platin reagieren<sup>[40]</sup>. Andere Untersuchungen hingegen weisen CO<sub>2</sub> als Endprodukt nach<sup>[31,94,143,201]</sup>.

### *Mechanismusbeschreibung mit Kohlenstoffmonoxid*

Der zweite Mechanismus zeichnet sich, wie in Abbildung 3-10 verdeutlicht, durch einen Vergiftungseffekt<sup>[137,142]</sup> durch bspw. CO<sup>[37,39,190,202]</sup> aus. Ein weiteres mögliches Reaktionsschema ist in<sup>[202]</sup> gezeigt. Als Reaktionsprodukte werden jene der dissoziativen Adsorption von EG<sup>[39]</sup> wie CO<sup>[37,39,190,202]</sup> oder Formiat<sup>[202]</sup> genannt. Jedoch ist strittig, in welchem Potentialbereich der C-C-Bindungsbruch erfolgt. So geht<sup>[202]</sup> davon aus, dass dies erst bei Potentialen über 500 mV gegen RHE geschieht und<sup>[39]</sup> weist bei diesem Potential bereits CO nach.

Die Reaktion über Formiat wird auch als vergiftender Pfad beschrieben<sup>[202]</sup> und jener über das im Alkalischen sehr stabile Oxalat<sup>[14,202]</sup> als nicht vergiftend. So werden neben Oxalat<sup>[31,190,202]</sup> auch weitere Produkte der direkten Oxidation<sup>[37,190,202]</sup> genannt. Zu diesen gehören Glycolaldehyd<sup>[137]</sup>, Glycolat<sup>[137,202]</sup>, welches weniger reaktiv als EG ist<sup>[202]</sup>, Glyoxal<sup>[137]</sup>, Glyoxylat<sup>[137]</sup> und Carbonat<sup>[31,190]</sup>. Teilweise wird auch bei diesem Mechanismus als erster Schritt die Dehydrierung des adsorbierten EG angenommen<sup>[137,209]</sup> sowie die Adsorption aller Reaktionsprodukte an der Platinoberfläche<sup>[137]</sup>.

Abschließend zur mechanistischen Betrachtung ist anzumerken, dass es sich um komplexe Zwei-Elektronen-Schritte handelt<sup>[37,50]</sup> und die Hydroxidionen als Promotor für die EG-Oxidation wirken<sup>[142]</sup>.



**Abbildung 3-10: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Platin-basierten Elektrokatalysatoren in alkalischer Elektrolytlösungen, blau: vergiftender Reaktionspfad, schwarz: nicht vergiftende Oxidation, erstellt nach<sup>[202]</sup> und grün: unter Berücksichtigung der dissoziativen Adsorption von Ethylenglycol nach<sup>[39]</sup>.**

Ein bekanntes Phänomen ist die Tatsache, dass der lokale pH-Wert in der Nähe der Elektrodenoberfläche variieren kann<sup>[173]</sup>. Dieses wird durch den Verbrauch oder das Freisetzen von Protonen und Hydroxidionen während der elektrochemischen Untersuchungen ausgelöst. Der lokale pH-Wert nimmt somit Einfluss auf die elektrodennahen elektrochemischen Reaktionen, wie am Bsp. der Cannizzaro-Reaktion untersucht wurde<sup>[220]</sup>. „Aldehyd[e] [...] ohne Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Position gehen bei der Behandlung mit starken Basen die Cannizzaro-Reaktion ein“<sup>[221]</sup>. Allgemein kann diese organische Reaktion als Disproportionierung eines Aldehyds umschrieben werden. Eines der beiden reagierenden Aldehyde wird zum Alkohol reduziert, während das zweite zur Carbonsäure oxidiert wird<sup>[189,221,222]</sup>. Für die möglichen Produkte der elektrochemischen EG-Oxidation bedeutet das, dass Glyoxal und Glyoxylsäure diese spezielle Nebenreaktion eingehen können, da sie nicht über ein Wasserstoffatom in der  $\alpha$ -Position verfügen. Die daraus resultierenden Produkte der Cannizzaro-Reaktion bei Glyoxal sind Glycolsäure und Glycolaldehyd und bei Glyoxylsäure, Oxal- und Glycolsäure. In<sup>[223]</sup> wird die Umwandlung von Glyoxal in Glycolsäure ohne Katalysator und in Abhängigkeit vom pH-Wert genannt.

Eine weitere Nebenreaktion, welcher Glycolaldehyd unterzogen werden kann, ist die Aldol-Reaktion. Dabei erfolgt die „Addition des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms eines enolisierbaren Aldehyds [...] an die Carbonylgruppe eines weiteren Aldehyds [...]“<sup>[221]</sup>. Somit kommt es zur Knüpfung einer C-C-Verbindung<sup>[221,222]</sup> unter der Bildung von  $\beta$ -Hydroxyaldehyden (Aldolen)<sup>[221]</sup>. Anschließend erfolgt oftmals eine Dehydratisierung, sodass  $\alpha,\beta$ -ungesättigten

Carbonylverbindung entstehen. Dieser Reaktionsschritt wird als Aldolkondensation bezeichnet<sup>[221]</sup>. Die Aldol-Reaktion kann säure- oder basenkatalysiert ablaufen, wobei die Basenkatalyse häufiger ist<sup>[221]</sup>. Die Aldol-Reaktion ist nur bei Glycolaldehyd möglich und ergibt 2-Butanal,2,4-dihydroxyl- als Produkt.

### 3.2.2 Gold-basierte Elektrokatalysatoren

#### 3.2.2.1 Die Elektrochemie von Gold in wässrigen Elektrolytlösungen

Das Edelmetall Gold ist genau wie Platin für seine katalytischen Eigenschaften bekannt und kommt in der Natur oftmals vergesellschaftet mit anderen Metallen unter anderem mit geringen Anteilen Platin vor<sup>[109]</sup>. Mögliche Oxidationszahlen sind +1 und +3, welche bevorzugt wird, aber auch anionische Goldverbindungen sind bekannt<sup>[108,109]</sup>. Gold unterliegt einem großen Partikelgrößeneinfluss. Während massives Gold bspw. keine kleinen Moleküle aus der Gasphase an der Oberfläche adsorbiert, ist dies für Au-NP problemlos für Gase wie Wasserstoff, Sauerstoff oder CO möglich.<sup>[109]</sup> Die Gleichung 3.2-10 veranschaulicht anhand des Potentialdiagramm von Gold bei einem pH-Wert von 0 die elektrochemische Oxidation von Au<sup>0</sup> zu Au<sup>3+</sup><sup>[108,109]</sup>.



In der elektrochemischen Spannungsreihe zeigt Gold allgemein positivere Potentiale als alle anderen Metalle<sup>[109]</sup>. Au<sup>+</sup> ist im wässrigen Medium unbeständig und disproportioniert nach Gleichung 3.2-11<sup>[108,109]</sup>. Au<sup>3+</sup> hingegen ist wasserbeständig<sup>[109]</sup>.



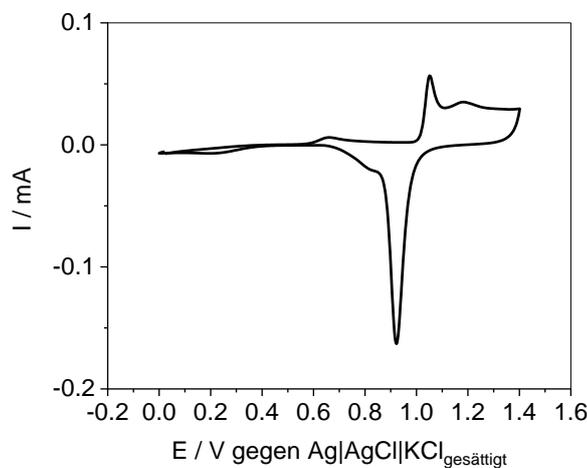
Die Gleichung 3.2-12 veranschaulicht das elektrochemische Verhalten von Gold bei einem pH-Wert von 14<sup>[109]</sup>.



Das entstehende Goldoxid Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löst sich in Basen unter der Bildung von [Au(OH)]<sup>-</sup><sup>[108]</sup>. Das Oxid Au<sub>2</sub>O ist leicht zersetzlich, aber noch nicht eindeutig charakterisiert<sup>[109]</sup>.

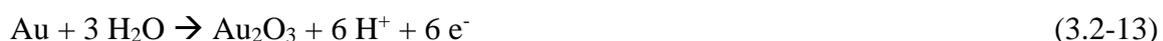
Die Abbildung 3-11 zeigt ein ZV einer polykristallinen Goldelektrode in perchlorsaurer Elektrolytlösung und die Abbildung 3-12 in Alkalischer. Anhand dieser Abbildungen sollen die ablaufenden redoxchemischen Vorgänge an Elektrodenoberflächen erklärt werden.

Das in Abbildung 3-11 dargestellte ZV ist mit der Literatur vergleichbar<sup>[44,78,224–226]</sup>, welche neben polykristallinen Goldelektroden auch die Einkristalle wie Au(100), Au(110) und Au(111) elektrochemisch in Perchlorsäure charakterisiert. Aufgrund dessen, dass Gold selbst nur schwach chemisorbierend wirkt<sup>[226,227]</sup>, ist die Wasserstoffbelegung der Goldoberfläche im Vergleich zu Platin deutlich geringer<sup>[71,73,138]</sup>, sodass das ZV durch die Bildung und die Reduktion der Oxidschicht geprägt ist<sup>[225]</sup>.



**Abbildung 3-11:** ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit einer SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

An die Goldoberfläche findet die Adsorption von OH<sup>-</sup> statt. Das OH<sub>ads</sub> liegt dann in zwei unterschiedlichen Energiezuständen vor, somit handelt es sich bei der OH-Adsorption an Gold um eine struktursensitive Reaktion<sup>[225]</sup>. Der sich im ZV anschließende scharfe Peak bei 1.05 V gegen die Ag|AgCl|KCl<sub>gesättigt</sub>-Elektrode<sup>1</sup> entspricht entweder der Ausbildung einer OH-Monoschicht<sup>[225]</sup> oder einer α-Oxid-Monoschicht<sup>[226]</sup>, welche ab etwa 1.18 V zu AuO oxidiert wird<sup>[225]</sup>. In<sup>[226]</sup> wird ein mehrere Schichten dickes β-Oxid angenommen. Die Gleichung 3.2-13 zeigt die allgemeine Goldoxidation<sup>[226]</sup>.



Bei etwa 1.26 V (1.457 V gegen RHE<sup>[226]</sup>) kommt es zur Bildung von Au(OH)<sub>3</sub> oder Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O, welches bei 1.31 V (1.511 V gegen RHE<sup>[226]</sup>) in seine dehydratisierte Form

<sup>1</sup> Alle genannten Potentiale beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf diese Referenzelektrode.

übergeht<sup>[226]</sup>. Bei anodischen Strömen kann außerdem  $\text{Au}^{3+}$  nachgewiesen werden, was ein Herauslösen von Gold aus der Elektrode bei elektrochemischer Beanspruchung über 1040 ZV beweist<sup>[138]</sup>.

Nach der Potentialumkehr wird das Goldoxid bei 0.92 V wieder reduziert, wie das Stromminimum verdeutlicht<sup>[225,226]</sup>. Die sich anschließende Schulter bei 0.82 V entspricht der OH-Desorption von der Goldoberfläche<sup>[225]</sup>.

Ein ZV für eine polykristalline Goldelektrode in alkalischer Elektrolytlösung ist in Abbildung 3-12 dargestellt und kann mit der Literatur<sup>[31,38,44,51,224]</sup> verglichen werden.

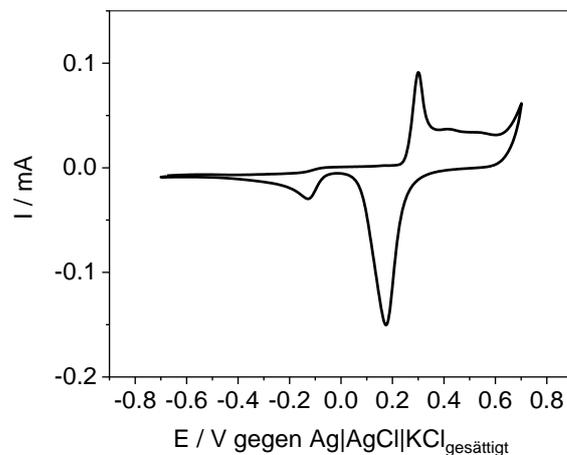


Abbildung 3-12: ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Durch die geringe Wasserstoffbelegung der Goldoberfläche<sup>[71,73,138]</sup> ergibt sich ein ausgedehnter Doppelschichtbereich<sup>[73]</sup> an den sich die AuOH-Belegung anschließt<sup>[78,226,228]</sup>. Die Gleichung 3.2-14 verdeutlicht diesen Vorgang<sup>[228]</sup>. Hydroxide und Oxide sind in alkalischen Elektrolytlösungen reaktiver als in Säuren<sup>[226]</sup>.



Eine Weiterreaktion nach Gleichung 3.2-15 ist möglich, so kommt es zur Ausbildung einer Goldoxidmonoschicht<sup>[228]</sup>.



Diese Bildung der Goldoxidschicht<sup>[71,226,229]</sup> wird vielseitig diskutiert.  $\text{AuO}$ <sup>[228,229]</sup> wird ebenso angenommen wie  $\text{Au}_2\text{O}_3$ <sup>[71,230]</sup> oder  $\beta$ -Oxid, welches im alkalischen pH-Bereich stabiler ist als in Säuren<sup>[226]</sup>.

Das Stromminimum bei 0.17 V entspricht der Reduktion der Goldoxidschicht<sup>[226,229]</sup> und das zweite Minimum bei -0.13 V der Desorption von OH<sup>-</sup><sup>[231]</sup>.

Im Gegensatz zu Platin ist es bei Gold nicht möglich die ECSA mittels der Wasserstoffadsorption zu bestimmen. Deswegen wird die Bestimmung mit dem Reduktionsbereich von AuO durchgeführt. Als spezifische Ladungsmenge für die AuO-Reduktion werden  $386 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[226]</sup> oder  $493 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ <sup>[232]</sup> verwendet.

### 3.2.2.2 Elektrochemische Ethylenglycol-Oxidation in sauren Elektrolytlösungen

Gold selbst ist als guter Katalysator für Alkohol-Oxidationen in alkalischen Elektrolytlösungen bekannt<sup>[224]</sup>. Weil es im Vergleich in sauren Elektrolytlösungen aber deutlich geringere Reaktivitäten für die Alkohol-Oxidation zeigt<sup>[224,233]</sup>, gilt es unter diesen Bedingungen als nicht reaktiv<sup>[150,234]</sup>. Aufgrund dieser geringen Reaktivität bzgl. der Alkohol-Oxidation werden Goldfolien oder Goldelektroden als Träger bzw. Substrat für elektrochemische Experimente in sauren Elektrolytlösungen eingesetzt<sup>[24,150,235,236]</sup>.

### 3.2.2.3 Elektrochemische Ethylenglycol-Oxidation in alkalischen Elektrolytlösungen

Die elektrochemische EG-Oxidation an Gold in alkalischer Elektrolytlösung wie Natrium-<sup>[34,35,51,161,187,189,195–200,224,234,237–240]</sup>, Kalium-<sup>[31,44,71,198,213,229,241–247]</sup> oder Lithiumhydroxid<sup>[198]</sup> wird an vergleichsweise ähnlich vielen Gold-basierten Katalysatorsystemen wie bei Platin (vgl. Kapitel 3.2.1.2 und 3.2.1.3) untersucht.

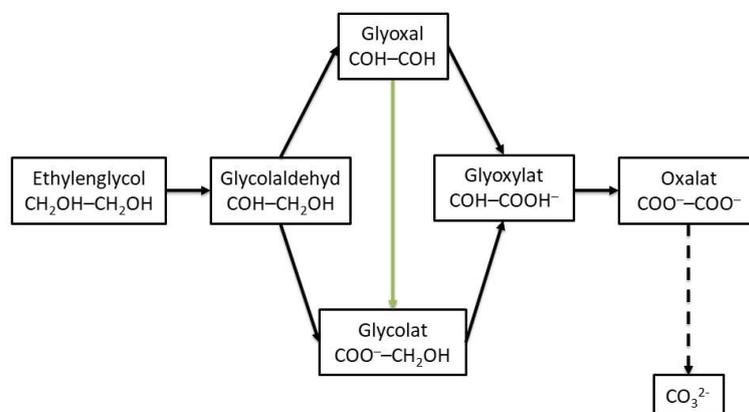
Goldeinkristalle wie Au(100)<sup>[240]</sup>, Au(110)<sup>[240]</sup> und Au(111)<sup>[240]</sup> sind genauso von Interesse wie polykristalline Goldelektroden<sup>[31,35,44,71,187,198,238]</sup> oder Au-NP ohne<sup>[239]</sup> oder mit Trägermaterialien wie bspw. Kohlenstoff<sup>[44,229,234,244,246]</sup>, rGO<sup>[200]</sup>, spezielle Keramikkohlenstoffelektroden<sup>[189]</sup> oder Bleistiftgraphit<sup>[237]</sup>.

Analog zu Platin wurde auch für Gold die Zugabe von Ad-Atomen untersucht<sup>[35,51]</sup>, ebenso wie bi- oder trimetallische Verbindungen mit Pt<sup>[34,44,195,197,213]</sup>, Pd<sup>[242]</sup> und Ag<sup>[217,245,247]</sup> oder Mischungen<sup>[217,247]</sup> aus diesen ohne zusätzlichem Trägermaterial. Auch werden mehrmetallige Metall-Träger-Katalysatoren auf Gold-basis mit unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen äquivalent zu Kapitel 3.2.1.3<sup>[44,161,196,199,200]</sup> oder mit Pd<sup>[243,244,248]</sup>, Ru<sup>[234]</sup> sowie PdBi<sup>[244]</sup> charakterisiert. Von wissenschaftlichen Interesse sind auch speziellere Systeme mit Beimischungen unterschiedlicher Oxide (Au-CeO<sub>2</sub>/C<sup>[229]</sup>, Au-RuO<sub>2</sub>/C<sup>[229]</sup> und Au-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C<sup>[229]</sup>) auf einem Kohlenstoffträgermaterial.

Die elektrochemischen Charakterisierungsmethoden wie Zyklovoltammetrie<sup>[34,44,51,71,161,189,195–197,199,200,213,217,224,229,237–247]</sup> und Chronoamperometrie<sup>[35,44,51,189,196,199,213,217,229,234,237,242,243,245–247]</sup>, sowie die erweiternden Methoden wie bspw. die in-situ IR-Spektroskopie<sup>[31,44,51,187]</sup> oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie<sup>[51,246]</sup> unterscheiden sich nicht von den Untersuchungen an Platin-basierten Katalysatorsystemen.

Bereits die Bildung von AuOH findet an den einzelnen Einkristallen bei verschiedenen Potentialen statt<sup>[240]</sup>. Dementsprechend zeigt sich auch, dass es sich bei der EG-Oxidation an Gold um eine struktur- bzw. oberflächensensitive Reaktion handelt<sup>[187,240]</sup>. Grundsätzlich kann bei den anschließend vorgestellten Mechanismen zwischen der An- und Abwesenheit vergiftender Spezies unterschieden werden.

Der nachfolgend erklärte Mechanismus enthält keine vergiftenden Spezies. Das vereinfachte Reaktionsschema für die elektrochemische EG-Oxidation ist in Abbildung 3-13 gezeigt und basiert auf der Literatur<sup>[31,51,71,187]</sup>. Als erster Schritt kann eine dissoziative Adsorption von EG angenommen werden, bei welcher es durch einen C-H-Bindungsbruch zu einer Protonenabspaltung kommt. Dieser Bindungsbruch wird durch die Anwesenheit von adsorbiertem OH<sup>-</sup> begünstigt<sup>[71]</sup>.



**Abbildung 3-13: Mögliches, vereinfachtes Reaktionsschema der elektrochemischen EG-Oxidation an Gold-basierten Elektrokatalysator in alkalischen Elektrolytlösungen, grüne Pfeil: unter der Berücksichtigung von<sup>[31,51]</sup> und gestrichelter Pfeil: Oxalat wird teilweise als Endprodukt angenommen.**

Mögliche Reaktionsprodukte dieser direkten EG-Oxidation sind Glycolaldehyd<sup>[51,71]</sup>, Glyoxal<sup>[31,71]</sup>, welches auch als Hauptprodukt angenommen wird<sup>[31]</sup>, Glycolat<sup>[31,51,71]</sup>, Glyoxylat<sup>[31,51,71]</sup> und das Endprodukt Oxalat<sup>[31,71,224]</sup>, welches nur in<sup>[187]</sup> zu Carboanat bzw. CO<sub>2</sub> durch einen C-C-Bindungsbruch umgesetzt wird.

Carbonat kann im Reaktionsmechanismus von <sup>[31]</sup> aus Glyoxal oder Glycolat gebildet werden. Jedoch werden in <sup>[51]</sup> nur drei Spezies genannt, die unter elektrochemischen Bedingungen weiter reagieren können. Diese sind Glycolaldehyd, Glycolat, welches eine geringe Reaktivität aufweist, und Glyoxylat. Glyoxal ist unter alkalischen Bedingungen instabil und reagiert zu Glycolat. Oxalat ist bei Raumtemperatur nicht reaktiv<sup>[51]</sup>.

Glyoxylat kann die, in Kapitel 3.2.1.3 näher beschriebene, Cannizzaro-Reaktion eingehen<sup>[51,224]</sup>, dabei entstehen wiederum Glycolat und Oxalat<sup>[51]</sup>. Wenn also kein Glycolat nachgewiesen werden kann, ist auch die Bildung von Oxalat ausgeschlossen<sup>[51]</sup>.

Während in <sup>[44]</sup> kein C-C-Bindungsbruch angenommen wird, ist in <sup>[51]</sup> die Formitbildung durch einen C-C-Bindungsbruch von EG oder Glycolaldehyd nicht ausgeschlossen. Jedoch wird Formit nicht als vergiftende Spezies betrachtet<sup>[51]</sup>.

Ebenso wird eine Parallele zwischen den Potentialen der EG-Oxidation und der AuOH-Bildung beschrieben<sup>[240]</sup>, sodass andere Quellen<sup>[71,230]</sup> davon ausgehen, dass die Reaktion sogar durch AuOH katalysiert wird. In <sup>[71]</sup> wird die Reaktion von Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit EG dargestellt, wobei dieses das Oxid zu Gold reduziert und selbst dabei zu Oxalat oxidiert wird.

Im zweiten möglichen Mechanismus werden vergiftende Spezies beschrieben, aber nicht genauer spezifiziert. Außerdem wird angenommen, dass die Intermediate an die Goldoberfläche adsorbieren<sup>[237]</sup>. An dieser Stelle sei vermerkt, dass adsorbiertes CO an Gold bei Temperaturen von 100 K (-173.15 °C) nachgewiesen wurde<sup>[249]</sup>.

### 3.3 Elektrochemische Charakterisierungsmethoden

In den nachfolgenden Kapiteln werden die in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Charakterisierungsmethoden genauer beschrieben und erklärt.

#### 3.3.1 Drei-Elektroden-Anordnung

Eine direkte Potentialmessung der einzelnen Elektroden (Anode und Kathode) in einer Vollzelle ist nicht möglich, denn die Zellspannung setzt sich, wie die Gleichung 3.3-1 verdeutlicht, aus den einzelnen Potentialen, dem Strom und dem Widerstand zusammen.<sup>[78]</sup>

$$U = E_{\text{kat}} + E_{\text{an}} + I \cdot R \quad (3.3-1)$$

U = Spannung (V)

$E_{\text{kat}}$  = Potential Kathode (V)

$E_{\text{an}}$  = Potential Anode (V)

$I$  = Strom (A)

$R$  = Widerstand ( $\Omega$  oder  $V \cdot A^{-1}$ )

Aufgrund dessen ist die Potentialmessung von Anode oder Kathode nur im Vergleich zu einer Bezugs- oder Referenzelektrode (RE) möglich<sup>[78]</sup>. Die RE selbst ist stromlos<sup>[73,78]</sup>, damit keine Überspannungen ausgebildet werden<sup>[73]</sup>. Unter diesen wird das Abweichen des Elektrodenpotentials bei Stromfluss vom Gleichgewichtspotential verstanden. Es können, wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, mehrere Arten von Überspannungen auftreten.<sup>[73]</sup>

In dieser Arbeit wird die Drei-Elektroden-Anordnung für Halbzellmessungen verwendet. In dieser sind neben der RE auch noch die sogenannte Arbeitselektrode (AE), an welcher die zu untersuchende Reaktion abläuft, und die Gegenelektrode (GE), an der die Gegenreaktion stattfindet, dargestellt. Der Strom fließt dabei zwischen AE und GE<sup>[73,78]</sup>. Aufgrund des Zusammenhangs in Gleichung 3.3-1 kann das Potential nicht direkt gegen die stromdurchflossene GE gemessen werden und die RE dient als Potentialbezugspunkt<sup>[73]</sup>.

Alle nachfolgend beschriebenen Untersuchungsmethoden werden in diesem Aufbau umgesetzt.

### 3.3.2 Korrektur des $iR$ -Abfalls

Innerhalb der Elektrolytlösung kommt es zum ohmschen Spannungsabfall bzw.  $iR$ -Abfall<sup>[72,73]</sup>, dieser „ist keine kinetische Hemmung und stromdichtenunabhängig“<sup>[72]</sup>. Der  $iR$ -Abfall tritt zwischen AE und RE auf<sup>[250,251]</sup>, sodass eine Abhängigkeit vom Messabstand der beiden Elektroden<sup>[73,250,251]</sup> und der Leitfähigkeit der Elektrolytlösung besteht<sup>[250,251]</sup>.

Zur Bestimmung des Spannungsabfalls wird das Abschaltverfahren bzw. engl.: current interrupt genutzt<sup>[73,252]</sup>. Dabei wird der Strom abgestellt, wodurch der  $iR$ -Abfall null wird. Das Elektrodenpotential verbleibt jedoch aufgrund der kapazitiven Doppelschicht wenige ms auf dem Wert unter Stromfluss. Das gebildete Differenzpotential aus dem Potential vor und nach dem Abschalten des Stroms ergibt die Störgröße  $\Delta E$  (vgl. Gleichung 3.3-2).<sup>[73]</sup>

$$E = U_{\text{soll}} - \Delta E \tag{3.3-2}$$

$E$                       Potential (V)

$U_{\text{soll}}$                 Sollspannung (V)

$\Delta E$  Störgröße, Potentialdifferenz (V)

Die Störgröße  $\Delta E$  selbst setzt sich nach Gleichung 3.3-3 aus Strom und Widerstand zusammen<sup>[73]</sup>.

$$\Delta E = I \cdot R \quad (3.3-3)$$

$\Delta E$  Potentialdifferenz (V)

$I$  Strom (A)

$R$  Widerstand ( $\Omega$  oder  $V \cdot A^{-1}$ )

Der Einfluss des ohmschen Spannungsabfalls kann durch fehlerhafte Peaklagen im Zyklovoltammogramm (ZV) (vgl. Kapitel 3.3.4) und Verzerrungen beobachtet werden<sup>[73]</sup>. Die Berechnung des iR-korrigierten Potentials ist in Gleichung 3.3-4 gezeigt<sup>[253]</sup>.

$$E_{\text{korr}} = E_{\text{mess}} - R_u \cdot I \quad (3.3-4)$$

$E_{\text{korr}}$  korrigiertes Potential (V)

$E_{\text{mess}}$  gemessenes Potential (V)

$R_u$  unkompenzierte Widerstand ( $\Omega$  oder  $V \cdot A^{-1}$ )

$I$  Strom (A)

### 3.3.3 Chronoamperometrie

Der Begriff Amperometrie fasst alle Methoden, bei denen der Strom in Abhängigkeit von anderen experimentellen Variablen wie Zeit oder Potential gemessen wird, zusammen<sup>[78]</sup>. Wenn bspw. das Elektrodenpotential als Sollgröße konstant gehalten werden soll<sup>[73,78]</sup>, erfolgt ein permanenter Vergleich zwischen dem Potential der AE und dem Bezugspotential der RE<sup>[73]</sup>. Bei der Chronoamperometrie wird bei konstantem Potential der Strom gegen die Zeit aufgetragen<sup>[78]</sup>.

### 3.3.4 Zyklische Voltammetrie und linear sweep Voltammetrie

Während es sich bei der Chronoamperometrie um ein potentiostatisches Verfahren handelt, ist die zyklische Voltammetrie eine potentiodynamische Methode, bei welcher das Potential dynamisch über die Zeit vorgegeben wird<sup>[72,78]</sup>. Das Potential-Zeit-Diagramm ist in Abbildung 3-14 dargestellt<sup>[78]</sup> und zeigt einen dreieckförmigen Verlauf<sup>[73]</sup>.

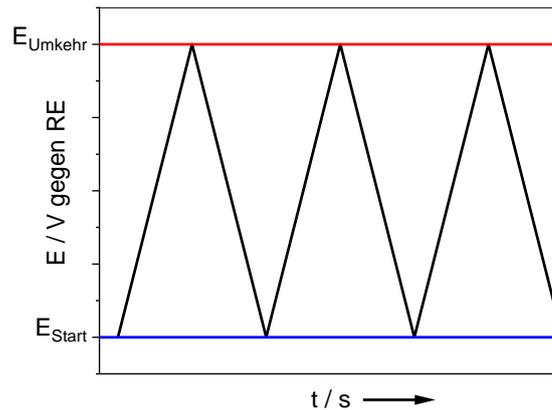


Abbildung 3-14: Schematische Darstellung des Zeit-Potential-Diagramms mit dem Start- (blaue Linie) und Umkehrpotential (rote Linie).

Der Strom wird dann in Abhängigkeit vom Potential aufgezeichnet<sup>[73,78]</sup>, welches mit konstanter Geschwindigkeit zwischen dem Start- und dem Umkehrpotential wechselt<sup>[78]</sup>. Diese konstante Geschwindigkeit der Potentialänderung wird als Vorschubgeschwindigkeit (SR, engl.: scan rate) (vgl. Gleichung 3.3-5) bezeichnet<sup>[73,78]</sup>. Bei sehr langsamen Vorschüben wird eine quasistationäre Strom-Potential-Kurve erhalten<sup>[72]</sup>.

$$v = \frac{dE}{dt} \quad (3.3-5)$$

$v$                       Vorschubgeschwindigkeit ( $V \cdot s^{-1}$ )  
 $\frac{dE}{dt}$                   Ableitung des Potentials nach der Zeit

Das resultierende Strom-Potential-Diagramm wird als Zyklovoltammogramm (ZV) bezeichnet<sup>[72,73,78]</sup>. Der anodische Halbzyklus oder Vorlauf des ZV umfasst den Potentialhinlauf vom Start- zum Umkehrpotential mit positiver werdenden Potentialen<sup>[72]</sup>, dabei werden Oxidationsreaktionen<sup>[72]</sup> und meist positive (oxidative) Ströme aufgezeichnet.

Im Rücklauf bzw. dem kathodischen Halbzyklus wechselt die Potentialrichtung. Diese wird dann vom Umkehr- zum Startpotential und damit zu negativeren Potentialen verändert<sup>[72]</sup>. Beobachtet werden können in den meisten Fällen Reduktionsreaktionen<sup>[72]</sup> und negative (kathodische) Ströme. Bei der Untersuchung bspw. von Alkoholoxidationen werden jedoch, wie in den nachfolgenden Kapiteln 6.2 und 6.3 an Beispielen diskutiert, oxidative Ströme beobachtet.

Je nach Material fällt die Wahl für das Start- bzw. Umkehrpotential in einen Bereich zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung<sup>[73]</sup>.

Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie und somit den ZV bzw. Deckschichtdiagrammen<sup>[73,78]</sup> können Aussagen über ablaufende Redoxprozesse auf der Elektrodenoberfläche getroffen werden. Die aufgezeichneten Ströme umfassen einen kapazitiven Anteil, welcher dem Laden und Entladen der elektrochemischen Doppelschicht entspricht und einen Faradayischen Anteil, welcher Elektrodenreaktionen zugeordnet werden kann.<sup>[78]</sup>

Ein einzelnes ZV besteht aus einem geschlossenen Zyklus, welcher die einmalige Rückkehr zum Startpotential beinhaltet<sup>[73]</sup>. Der Zyklus kann beliebig oft wiederholt werden. Wenn jedoch nur ein einmaliger zeitlich linearer Potentialhinlauf vom Start- zum Umkehrpotential erfolgt, wird diese Methode als LSV (engl.: linear sweep voltammetry) bezeichnet.<sup>[73]</sup>

### 3.4 Morphologische und spektroskopische Charakterisierungsmethoden

In den folgenden Kapiteln wird der Schwerpunkt auf die verwendeten spektro(-elektrochemischen) Charakterisierungsmethoden gelegt. Weitere morphologische Methoden sind die Röntgendiffraktion (XRD, engl.: X-ray diffraction) oder Röntgenbeugung, welche zur Strukturaufklärung genutzt wird und ausführlich in <sup>[108]</sup> beschrieben ist, die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS, engl.: X-ray photoelectron spectroscopy), mit der die chemischen Zusammensetzungen von Oberflächen charakterisiert werden können, wie in <sup>[254]</sup> vertiefend dargelegt wird, die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als ein bildgebendes Verfahren<sup>[255]</sup> und die thermogravimetrischen Analyse (TGA), welche einen Zusammenhang zwischen der Masse eines Stoffes und der Temperatur oder der Zeit herstellt, wodurch bspw. die Bestimmung der Metallbeladung eines Katalysators möglich wird<sup>[256]</sup>.

Die verwendeten spektro(-elektrochemischen) Charakterisierungsmethoden beruhen auf der Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie), welche eine Schwingungsspektroskopie ist, mit deren Hilfe Stoffe identifiziert, Strukturen aufgeklärt<sup>[257-259]</sup> und Aussagen zur Stärke der chemischen Bindungen möglich sind<sup>[258,259]</sup>. Von Interesse sind dabei die qualitative Lage, die Form

und die Intensität der auftretenden Banden. Mit entsprechender Kalibrierung kann auch die Konzentration analysiert werden.<sup>[257]</sup>

Nachfolgend soll auf die allgemeinen theoretischen Grundlagen, die Möglichkeit der Fourier-Transformation (FT) sowie speziellere Anwendungen eingegangen werden.

### 3.4.1 Theoretische Grundlagen Infrarotspektroskopie

Die IR-Strahlung gehört wie das Licht im sichtbaren und im ultravioletten Bereich zur elektromagnetischen Strahlung, welche sich aus einer magnetischen und elektrischen Feldkomponente zusammensetzen<sup>[257-259]</sup>. Die elektromagnetischen Strahlungsarten werden allgemein aufgrund ihrer Wellenlänge unterschieden<sup>[257]</sup> und über diese, die Frequenz und die Wellenzahl charakterisiert<sup>[257,258]</sup>. Die einzelnen Größen können sowohl ineinander als auch in Energie umgerechnet werden<sup>[257-259]</sup>. In einem typischen IR-Spektrum wird die x-Achse als Wellenzahl dargestellt<sup>[258]</sup>.

Die IR-Strahlen sind langwelliger und energieärmer als Strahlung im sichtbaren oder ultravioletten Bereich und können von Substanzen absorbiert werden<sup>[257,259]</sup>. Die IR-Strahlung selbst wird in drei Arten unterteilt, welche in Tabelle 3-4 zusammengefasst sind<sup>[258]</sup>.

**Tabelle 3-4: Zusammenfassung der IR-Arten mit Wellenlängen-, Wellenzahl-, Energiebereich und typischen angeregten Schwingungsarten zusammengestellt nach<sup>[258]</sup>.**

	Nahes IR	Mittleres IR	Fernes IR
<b>Wellenlängenbereich</b>	800 – 2500 nm	2500 – 50000 nm	50000 – 500000 nm
<b>Wellenzahlbereich</b>	12500 – 4000 cm <sup>-1</sup>	4000 – 200 cm <sup>-1</sup>	200 – 20 cm <sup>-1</sup>
<b>Energiebereich</b>	150 – 48 kJ · mol <sup>-1</sup>	48 – 2.40 kJ · mol <sup>-1</sup>	2.40 – 0.24 kJ · mol <sup>-1</sup>
<b>Angeregte Schwingungsarten</b>	Oberschwingungen	Grundschiwungen	Gerüstschwingungen

Die Energieabsorption unterliegt der Planck'schen Quantentheorie mit genau definierte Energieportionen<sup>[257]</sup>. Die Schwingungsanregung erfolgt also durch Absorption von Lichtquanten<sup>[258]</sup>. Dabei gibt es unterschiedliche Schwingungsniveaus<sup>[257]</sup>, sind diese äquidistant, d.h. sie haben den gleichen Abstand, wird die vereinfachte Beschreibung des harmonischen Oszillators zu Grunde gelegt<sup>[257-259]</sup>. Somit ergibt sich: Je stärker die Bindung zwischen den schwingenden Molekülteilen, desto höher ist deren Frequenz<sup>[257,259]</sup>. Der harmonische Oszillator ist jedoch eine unzureichende Vereinfachung, sodass zur Erklärung der anharmonische Oszillator genutzt wird<sup>[257-259]</sup>. Bei diesem sind die energetischen Abstände zwischen den einzelnen

Schwingungsniveaus nicht mehr identisch, sondern verringern sich mit höheren Energieeintrag<sup>[108,257,259]</sup>.

Damit ein Molekül IR aktiv ist, ist ein permanentes elektrisches Dipolmoment oder ein sich änderndes Dipolmoment während der Schwingung notwendig<sup>[257-259]</sup>. Allgemein schwingen alle Moleküle ohne externe Anregung<sup>[108,258]</sup> mit gleicher Frequenz<sup>[108]</sup>. Dieses Phänomen wird Normal-<sup>[108]</sup> oder Grund- bzw. Eigenschwingung genannt<sup>[260]</sup>. Die absorbierten IR-Strahlen regen Molekülschwingungen an, welche bei Raumtemperatur nicht angeregt sind<sup>[260]</sup>. Durch den Energieeintrag werden bspw. Grund- und Oberschwingungen erzeugt<sup>[258]</sup>.

Die Änderung des Bindungswinkels wird als Deformationsschwingung  $\delta$  und die Varianz der Bindungslänge als Valenz- oder Streckerschwingung  $\nu$  bezeichnet<sup>[257-259]</sup>. Zusätzlich gibt es Deformationsschwingungen aus der Ebene heraus ( $\gamma$ ), oder Torsionsschwingungen  $\tau$ , bei denen sich der Winkel zwischen zwei Ebenen, die eine gemeinsame Bindung haben, ändert<sup>[108]</sup>. Ebenso ist bekannt, dass Valenzschwingungen energiereicher sind als Deformationsschwingungen<sup>[108,258,260]</sup>, sodass sich die folgende Frequenzreihenfolge ergibt:  $\nu > \delta > \gamma > \tau$ <sup>[108]</sup>. Außerdem wird zwischen symmetrischen (sy) und antisymmetrischen (as) wie bspw.  $\delta_{as}$ ,  $\delta_{sy}$ ,  $\nu_{as}$  und  $\nu_{sy}$  Schwingungen unterschieden<sup>[257,259]</sup>.

Einen Einfluss auf die Schwingungsfrequenz hat nicht nur die Art der Schwingung, sondern auch die Bindungsstärke zwischen den Atomen und die Atommasse selbst. Aufgrund dessen erhöht sich die Frequenz mit steigender Bindungsstärke und Verringerung der Atommasse. Außerdem zeigen stark polare Gruppen wie  $-\text{NO}_2$  und  $-\text{SO}_2$  besonders intensive Banden.<sup>[260]</sup> Nachfolgend soll der Einfluss der Art der C-C-Bindung anhand der Wellenzahl verdeutlicht werden. Eine C-C-Bindung im IR-Spektrum erzeugt eine Bande bei  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , eine C=C-Bindung bei  $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  und eine C $\equiv$ C-Bindung bei  $2200 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[259,260]</sup>. Eine Isotopenunterscheidung ist möglich, weil auch die Atommasse einen Einfluss hat<sup>[170,235,261]</sup>. Bspw. erzeugt  $^{12}\text{CO}_2$  bei  $2343 \text{ cm}^{-1}$  eine Bande im IR-Spektrum und  $^{13}\text{CO}_2$  bei  $2277 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[235,262,263]</sup>.

Für die Interpretation von IR-Spektren ist es wichtig, dass Bindungen und Atomgruppierungen unabhängig voneinander schwingen können<sup>[108]</sup>. Wenn zwei Schwingungen dieselbe Frequenz aufweisen, erzeugt diese im IR-Spektrum eine einzige, entartete Bande. Dieses Phänomen wird Fermi-Resonanz genannt. Ein weiterer Effekt ist die Fermi-Abstoßung. Dabei kann eine Bandenaufspaltung beobachtet werden.<sup>[257,259]</sup> Zusätzlich sind Kopplungen von Schwingungen möglich. Diese treten dann in Resonanz zueinander<sup>[258-260]</sup>, was eine Intensitätsverringern der Bande nach sich zieht<sup>[260]</sup>. Außerdem können Banden im IR-Spektrum einander überlagern<sup>[257,259]</sup>.

Mit Hilfe eines IR-Spektrums können Strukturen aufgeklärt und Stoffe identifiziert werden<sup>[257–259]</sup>. Der Wellenzahlbereich zwischen  $1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$  wird als „Fingerprint“ also Fingerabdruck bezeichnet und ist für jede Substanz charakteristisch<sup>[257,259,260]</sup>. Oftmals dient ein vorgegebenes Referenzspektrum in der Auswertung zum Vergleich. Die oben beschriebenen Effekte stellen eine Herausforderung dar, da mit ihnen auch eine Bandenverschiebung einher geht.<sup>[257]</sup> Zusammenfassend ist die Bandenposition abhängig von der reduzierte Atommasse (leichte Atome hohe Frequenz) und der Bindungsstärke (starke Bindung hohe Frequenz). Die Bandenintensität steht im Zusammenhang mit der Änderung des Dipolmoments (großes Dipolmoment starke Absorption) und die Bandenbreite unter anderem mit den Wasserstoffbindungen. Starke Wasserstoffbindung ergeben einen breiten Peak.<sup>[222]</sup>

### 3.4.2 Aufbau eines Infrarotspektrometers und Fourier-Transformation

Für die Aufzeichnung von IR-Spektren kann auf zwei unterschiedliche IR-Spektrometer zurückgegriffen werden. Zum einen kann ein Zwei-Strahl-System genutzt werden und zum anderen ein Fourier-Transform-IR-Spektrometer (FT-IR-Spektrometer). Die Abbildung 3-15 zeigt Strahlengang eines solchen Spektrometers.<sup>[259]</sup>

Als IR-Quelle wird ein Globalar genutzt<sup>[259]</sup>. Der IR-Strahl passiert die sogenannte Aperturblende, welche den Durchmesser des Lichtkegels beeinflusst und trifft dann auf das Interferometer. Gebräuchlich ist das Michelson-Interferometer, welches in der Abbildung 3-15 besonders hervorgehoben wird<sup>[259]</sup>. Mit Hilfe des Interferometers kann der gesamte Frequenzbereichs statt jede einzelne Wellenlänge erfasst werden<sup>[258,259]</sup>. Am Detektor aufgezeichnet wird dann das sogenannte Interferogramm<sup>[257,259,264]</sup>.

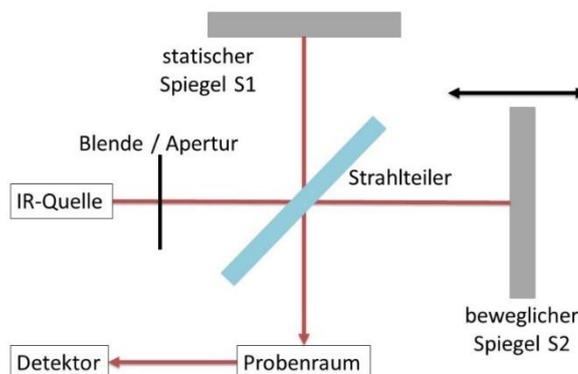


Abbildung 3-15: Darstellung des Strahlengangs im FT-IR mit IR-Quelle, Apertur, Michelson-Interferometer mit Strahlteiler, statischen Spiegel S1 und beweglichen Spiegel S2, Probenraum und Detektor erstellt und modifiziert nach<sup>[265]</sup>.

Die wichtigsten Bestandteile des Interferometers sind der Strahlteiler, der statische Spiegel S1 und der bewegliche Spiegel S2<sup>[257,258]</sup>. Der IR-Strahl wird am Strahlteiler auf S1 reflektiert und zu S2 durchgelassen. Der geteilte IR-Strahl wird an S1 und S2 reflektiert und wieder zusammengeführt.<sup>[257,264]</sup> Als „Interferometerarm“ wird der optische Weg Strahlteiler-Spiegel-Strahlteiler bezeichnet<sup>[257]</sup>. Wenn sich beide Teilstrahlen aus beiden Interferometerarmen überlagern, führt dies zu Interferenz<sup>[258]</sup>, welche von der Wegdifferenz zwischen den Interferometerarmen und damit von der Position von S2 abhängt<sup>[257]</sup>. Daher wird S2 gleichmäßig mit der Spiegelgeschwindigkeit bewegt. Der resultierende IR-Strahl passiert nach dem Interferometer die Probe, mit welcher dieser wechselwirkt und erreicht dann den Detektor, wo dieser zeitabhängig aufgezeichnet wird.<sup>[257]</sup>

Das sich ergebende Interferogramm zeigt die Signalintensität als Funktion der Zeit. Das Spektrum jedoch stellt die Signalintensität als Funktion der Wellenzahl dar. Die Überführung des Interferogramms in das Spektrum erfolgt durch die FT<sup>[257]</sup>, welche stark vereinfacht einer mathematischen Filterung entspricht<sup>[258,259]</sup>.

Die Vorteile der FT-IR-Spektroskopie sind, dass alle Frequenzen gleichzeitig aufgenommen werden<sup>[258,259]</sup>, die Auflösung über den gesamten Frequenzbereich des Spektrums konstant bleibt<sup>[257]</sup>, es ein verbessertes Signal-Rausch-Verhältnis gibt<sup>[257-259]</sup>, die Aperturblende einen höheren Lichtdurchsatz ermöglicht<sup>[257,258]</sup>, die Messgeschwindigkeit erheblich gesteigert wird<sup>[257-259]</sup> und eine hohe Wellenzahlgenauigkeit vorliegt<sup>[257,259]</sup>.

### 3.4.3 Reflexionstechniken und in-situ Infrarot-Spektroskopie

Zu den spezielleren IR-Anwendungen gehören die Reflexionstechniken, welche auch in-situ Untersuchungen und die Analyse adsorbierter Stoffe an Oberflächen ermöglichen. Die Reflexion findet an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes statt. Das Reflexionsvermögen selbst ist dabei abhängig von der Wellenzahl, den optischen Materialkonstanten und dem Einfallswinkel der Strahlung.<sup>[257]</sup> Es ist somit eine Funktion der Wellenzahl und definiert als das Verhältnis aus reflektierten Strahlanteil zum eingestrahlt Strahlungsbündel<sup>[257,266]</sup>.

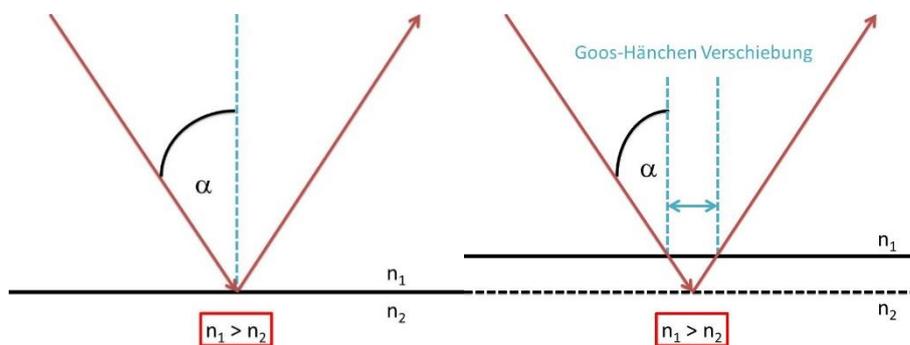
Grundsätzlich kann zwischen äußerer und innerer Reflexion unterschieden werden. Die innere Reflexion tritt dann auf, wenn zwei Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes vorliegen und der IR-Strahl die Grenzfläche vom optisch dichteren Material zum optisch Dünneren passiert<sup>[257]</sup>. Eine weit verbreitete Methode der inneren Reflexion ist die abgeschwächte bzw. frustrierte Totalreflexion (ATR, engl.: attenuated total reflection). Dabei treten sowohl

Reflexion als auch Brechung auf. Der IR-Strahl wird jedoch nur gebrochen, wenn der Einfallswinkel  $\alpha$  kleiner als der Grenzwinkel  $\alpha_g$  ist, wie Gleichung 3.4-1 und in der Abbildung 3-16 links veranschaulichen.<sup>[257]</sup>

$$\sin\alpha_g = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.4-1)$$

$\alpha_g$	Grenzwinkel der total Reflexion ( $^\circ$ )
$n_1$	Brechungsindex optisch dichteres Medium
$n_2$	Brechungsindex optisch dünneres Medium

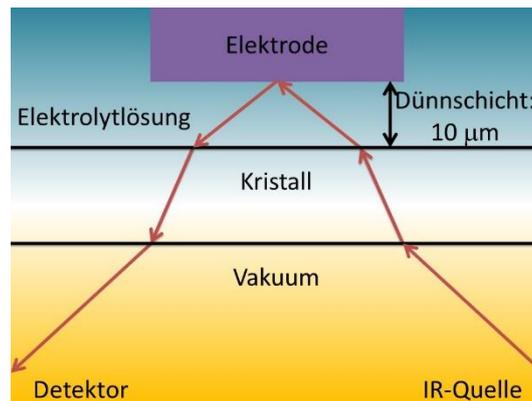
Eine weniger vereinfachte Darstellung der Vorgänge während der ATR zeigt die Abbildung 3-16 rechts. Diese verdeutlicht den Goos-Hänchen-Effekt, welcher besagt, dass der IR-Strahl trotz Totalreflexion in das optisch dünnere Medium eindringt<sup>[267]</sup>. Harrick befasste sich mit der Eindringtiefe des Strahls in das optisch dünnere Medium und mit der optimalen Schichtdicke<sup>[268]</sup>.



**Abbildung 3-16: Links: Veranschaulichung der totalen Reflexion an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren und dem optisch dünneren Medium, rechts: Veranschaulichung der genaueren Vorgänge bei der abgeschwächten Totalreflexion an der Grenzfläche zwischen dem optisch dichteren und dem optisch dünneren Medium mit Darstellung der Goos-Hänchen-Verschiebung und dem Eindringen des IR-Strahls in das optisch dünnere Medium.**

Ein Teil der total reflektierten Strahlung wird also absorbiert und der reflektierte Strahl so um den absorbierten Anteil der Energie abgeschwächt, sodass der Name abgeschwächte Totalreflexion entstand. In der ATR ist es üblich, dass die zu untersuchende Probe direkt auf dem IR-Kristall aufgebracht wird.<sup>[257]</sup>

Die in-situ IR-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit befassen sich mit der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolytlösung. Aufgrund dessen, dass IR-Strahlen Metalloberflächen nur in extrem dünnen Schichten passieren, wird statt der ATR-Technik die externe Reflexion genutzt (vgl. Abbildung 3-17).<sup>[78,269]</sup>



**Abbildung 3-17:** Darstellung der externen Reflexion an einer metallischen Elektrodenoberfläche durch eine Elektrolytlösung für ein Vakuum-IR-Spektrometer.

Der IR-Strahl wird über Spiegel zum IR durchlässigen Kristall oder Fenster (bspw.  $\text{CaF}_2$  oder  $\text{ZnSe}$ ) geleitet. Dann passiert dieser die Schicht mit der Elektrolytlösung, welche aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten von Wasser<sup>[73,78,270]</sup> möglichst dünn sein muss. Anschließend wird der IR-Strahl an der Metall- bzw. Elektrodenoberfläche wie an einem Spiegel direkt reflektiert und gelangt durch die Elektrolytschicht und den Kristall zum Detektor. Dieser Aufbau der externen Reflexion wird auch als Dünnschichtaufbau bezeichnet, da die Elektrolytschicht zwischen Elektrode und Kristall nur wenige  $\mu\text{m}$  dick ist<sup>[78,266,270,271]</sup>. Die Elektrode muss gut poliert sein, damit sie wie ein Spiegel wirken kann<sup>[73,262,266]</sup>.

Aufgrund der dünnen Elektrolytschicht ergeben sich weitere Herausforderungen, welche bei der Interpretation der Spektren berücksichtigt werden müssen. Bspw. ist der Stofftransport limitiert<sup>[269,270]</sup>, was zur Anreicherung von Spezies führen kann<sup>[58,272]</sup>, und die vorliegenden Konzentrationen werden durch den Verbrauch oder die Bildung von Spezies verändert<sup>[66,262,273]</sup>, was den lokalen pH-Wert beeinflusst<sup>[20,31,66,158,173,220,274]</sup>. Auf diese Weise gilt die Dünnschicht als quasi isoliertes Reaktionssystem<sup>[275]</sup>.

Der Einfallswinkel des IR-Strahls liegt bei dieser Messmethodik zwischen  $50^\circ$  und  $80^\circ$ <sup>[73]</sup> und bei der Wahl des IR-Kristalls sollte auf dessen Durchlässigkeit bzgl. der Frequenzen und die Resistenz gegenüber starken Säuren, Basen oder oxidierenden Stoffen geachtet werden.

### 3.4.4 Kopplung elektrochemischer und spektroskopischer Methoden

Allgemein lässt sich die Empfindlichkeit der Methode durch spezielle Modulationstechniken steigern<sup>[78]</sup>. Zu diesen gehört auch die Potentialmodulation, bei denen die spektroskopischen Experimente in Abhängigkeit von einem angelegten Potentials durchgeführt werden. In diesem Kapitel sollen vor allem Methoden der externen Reflexion wie die subtraktiv normalisierte

Fourier-transformierte Infrarot-Grenzflächenreflexionsspektroskopie (SNIFTIRS, engl.: subtractively normalized interfacial Fourier transformed infrared reflectance spectroscopy)<sup>[78,269,270]</sup>, die Einzelpotentialänderung Infrarot-Reflexionsspektroskopie (SPAIRS, engl.: single potential alteration infrared reflectance spectroscopy) und die Infrarot Reflexionsspektroskopie mit linearer Potentialabtastung (LIPSIRS, engl.: linear potential scan infrared reflection spectroscopy)<sup>[269]</sup> betrachtet werden. Die genannten Methoden können alle im Dünnschichtaufbau durchgeführt werden.

Neben den bereits in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Herausforderungen des Dünnschichtaufbaus kommt eine weitere hinzu. Innerhalb der Elektrolytlösung, welche sich zwischen Elektrode und Kristall befindet, treten auch bei guter allgemeiner Leitfähigkeit während der Experimente hohe ohmsche Verluste auf<sup>[26,73,274,276]</sup>. Außerdem gibt es in dem gezeigten Aufbau (vgl. Abbildung 3-17) Störfaktoren, wie die Dünnschicht selbst, das Wasser als stark absorbierender Hauptbestandteil der Elektrolytlösung, der hemisphärische IR-Kristall, der optischer Weg des IR-Strahls etc., sodass eine Spektrenberechnung notwendig wird<sup>[266]</sup>.

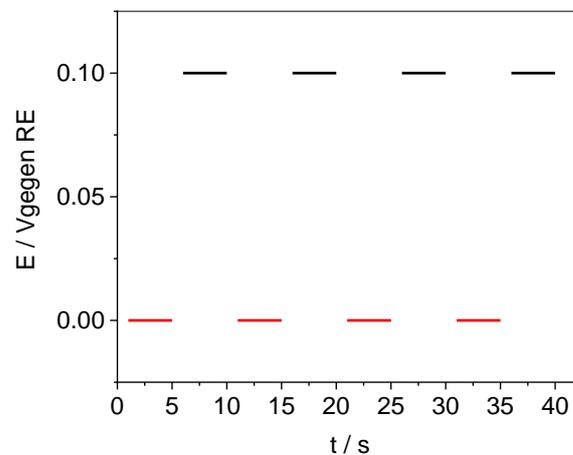
Diese Berechnung basiert auf der Bildung von Differenzspektren bei verschiedenen Bedingungen, bspw. variierenden Potential. Bestimmt werden dadurch die Unterschiede der einzelnen Spektren (aufgenommen bei den entsprechenden Potentialen) zueinander, sodass nur die potentialabhängigen Veränderungen sichtbar werden. Zu diesen gehören bspw. die Adsorbatbelegung und die Bandenposition. Potentialunabhängige Parameter wie Absorptionen durch den Kristall und den Strahlengang oder der Einfluss des Wasser entfallen, bzw. werden ausgeblendet.<sup>[266]</sup>

Von Interesse ist die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt. In diesem Bereich können dann sich verändernde Spezies bzw. Variablen, die chemische Natur der Moleküle in der Grenzschicht sowie deren Wechselwirkung mit der Elektrodenoberfläche untersucht werden. Somit wird auch eine Analyse von Reaktanden, Produkten und Zwischenprodukten unter Potential- oder Stromkontrolle möglich.<sup>[73]</sup>

Nachfolgend werden die drei genannten Methoden vorgestellt. Bei allen drei Methoden wird zwischen dem Referenzpotential  $E_{\text{Ref}}$  und den Messpotential  $E_{\text{M}}$  unterschieden<sup>[266]</sup>. Die Reflektivität wird unter Potentialkontrolle als Funktion der Wellenzahl gemessen<sup>[266]</sup> und mehrere Interferogramme werden zu einem Spektrum zusammengefasst.

*SNIFTIRS*

Diese Methode wird zur Charakterisierung von Vorgängen in der elektrochemischen Doppelschicht genutzt<sup>[73]</sup>. Voraussetzung sind Spezies, welche an die Elektrodenoberfläche adsorbieren können. Grundsätzlich werden nur zwei unterschiedliche Elektrodenpotentiale angelegt, zwischen welchen gewechselt wird. Zum einen ist es das  $E_{Ref}$  und zum anderen gibt es nur ein einziges  $E_M$ .<sup>[266]</sup> Die Abbildung 3-18 veranschaulicht an einem beispielhaften Potentialmuster den eben beschriebenen Vorgang.



**Abbildung 3-18: Beispielhaftes Potentialmuster einer SNIFTIRS-Messung, wechselndes Anlegen eines Referenzpotentials  $E_{Ref}$  (rot) und eines Messpotentials  $E_M$  (schwarz).**

Zuerst wird das  $E_{Ref}$  angelegt, dann erfolgt das Umschalten zum  $E_M$ . Bei beiden Potentialen wird jeweils ein Einkanalspektrum mit einer bestimmten Anzahl an Interferogrammen aufgenommen.<sup>[73,266,277]</sup> Die Potentialwechsel zwischen  $E_{Ref}$  und  $E_M$  können beliebig oft wiederholt werden. Die erhaltenen Referenz- ( $R_{Ref}$ ) und Messspektren ( $R_M$ ) bei  $E_{Ref}$  und  $E_M$  werden gemittelt und dann subtrahiert, um ein Differenzspektrum zu erhalten. Letztlich wird auf diese Weise nur ein einziges Spektrum erhalten, welches nach Gleichung 3.4-2 berechnet wird.<sup>[266,270,277]</sup>

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{\overline{R_M} - \overline{R_{Ref}}}{\overline{R_{Ref}}} \quad (3.4-2)$$

$\frac{\Delta R}{R}$  resultierende Spektrum

$\overline{R_{Ref}}$  gemittelte Einkanalspektren aufgenommen beim Referenzpotential  $E_{Ref}$

$\overline{R_M}$  gemittelte Einkanalspektren aufgenommen beim Messpotential  $E_M$

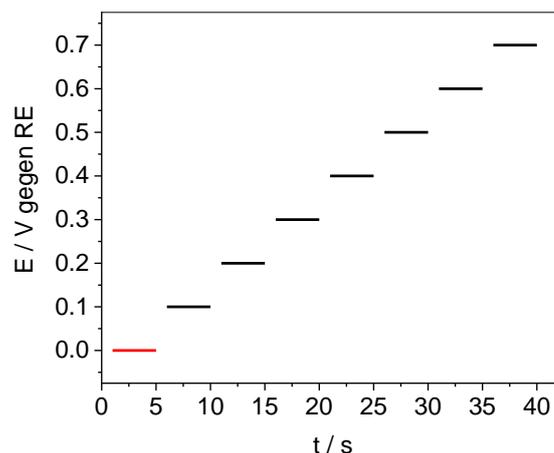
Das Differenzspektrum ermöglicht dann die Beobachtung der potentialinduzierten Veränderung auf der Elektrodenoberfläche<sup>[78,266]</sup>. Zu diesen gehören der Bedeckungsgrad mit Adsorbaten, die Art und die Stärke der Schwingungsbanden sowie die Änderungen von Bindungsverhältnissen<sup>[78,266]</sup>.

Die Differenzbildung führt allgemein zu positiven und negativen Banden, je nachdem ob eine Spezies entsteht oder verbraucht wird<sup>[269,270,277]</sup>. Die Spektrenberechnung kann auch zu bipolaren Banden führen<sup>[73,266]</sup>, diese entstehen wenn eine Spezies sowohl bei  $E_{\text{Ref}}$  und als auch bei  $E_{\text{M}}$  anwesend ist und einer potentialabhängige Bandenverschiebung unterliegt. Durch die Berechnung ergibt sich dann die besondere Form<sup>[266,277,278]</sup>.

### SPAIRS

Während SNIFTIRS für die Charakterisierung der elektrochemischen Doppelschicht von Interesse ist<sup>[73]</sup>, wird für die Untersuchung von irreversiblen Prozessen wie bspw. Reaktionen auf SPAIRS zurückgegriffen. Diese weist sehr große Ähnlichkeiten zu SNIFTIRS auf und kann auch im Dünnschichtaufbau durchgeführt werden<sup>[266]</sup>.

Eine Besonderheit, welche auch der dargestellte Potentialverlauf in Abbildung 3-19 zeigt, ist die Tatsache, dass nur ein  $R_{\text{Ref}}$  und dafür mehrere  $R_{\text{M}}$  mit entsprechenden  $E_{\text{M}}$  aufgezeichnet werden, welche sich alle auf dasselbe  $E_{\text{Ref}}$  beziehen<sup>[266]</sup>.



**Abbildung 3-19: Beispielhaftes Potentialmuster einer SPAIRS-Messung, Anlegen eines Referenzpotentials  $E_{\text{Ref}}$  (rot) und unterschiedlicher Messpotentiale  $E_{\text{M}}$  (schwarz).**

Auch die Spektrenberechnung, welche ebenso notwendig ist, unterscheidet sich nur geringfügig von der SNIFTIRS-Methode, wie Gleichung 3.4-3 verdeutlicht<sup>[266]</sup>. Jedoch erfolgt die

Spektralberechnung für jedes  $R_M$  bzw.  $E_M$  in Bezug auf die Referenz separat, sodass nicht nur ein, sondern mehrere Differenzspektren erhalten werden.

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_M - R_{Ref}}{R_{Ref}} \quad (3.4-3)$$

- $\frac{\Delta R}{R}$  resultierende Spektrum für ein Messpotential  $E_{Mx}$
- $R_{Ref}$  Spektrum aufgenommen beim Referenzpotential  $E_{Ref}$
- $R_M$  Spektrum aufgenommen beim Messpotential  $E_{Mx}$

Für die SPAIRS-Untersuchungen gibt es ein Zeitintervall für die Potentialänderung<sup>[266]</sup>, das bedeutet, dass  $E_M$  für eine bestimmte Zeit angelegt wird und zum nächsten  $E_M$  ein bestimmter Potentialschritt vorliegt, wie es auch die Abbildung 3-19 zeigt. Bei einer deutlichen Verringerung des Zeitintervalls führt dies zu einer anderen Methode, der sogenannten LIPSIRS<sup>[266,269]</sup>, deren Potentialverlauf einem LSV entspricht und in Abbildung 3-20 dargestellt ist. Die LIPSIRS-Spektren werden ebenfalls nach Gleichung 3.4-3 berechnet.

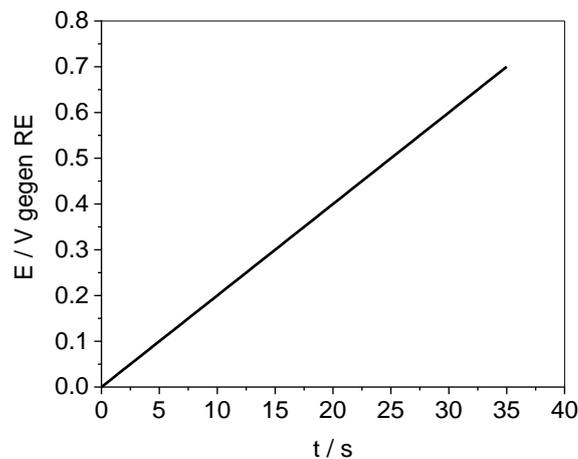


Abbildung 3-20: Beispielhafter Potentialverlauf einer LIPSIRS-Messung.

### 3.4.5 Polarisation des IR-Strahls

Die elektromagnetischen Feldvektoren von unpolarisiertem Licht schwingen in allen Ebenen um die Ausbreitungsrichtung. Bei polarisiertem Licht schwingen diese nur in einer bestimmten Ebene zur Ausbreitungsrichtung, wie die Abbildung 3-21 vereinfacht dargestellt. Diese Beeinflussung der Ebenen kann mit Hilfe eines Polarisationsfilter erreicht werden, sodass der Feldvektor nur noch in einer Ebene schwingt.<sup>[258]</sup>

## Grundlagen

P-polarisiertes Licht weist einen parallel zur Einfallsebene ausgerichteten elektrischen Feldvektor und s-polarisiertes Licht einen senkrecht zur Einfallsebene ausgerichteten elektrischen Feldvektor auf.

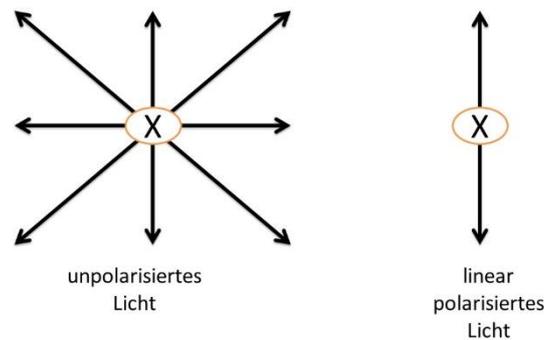


Abbildung 3-21: Schematische Darstellung der Polarisation von Licht, links: unpolarisiertes Licht, rechts: linear polarisiertes Licht. Die Ausbreitungsrichtung des Lichtes ist senkrecht zur Papierebene, erstellt nach<sup>[258]</sup>.

In Bezugnahme auf die IR-Spektroskopie hat ein reflektiertes Strahlenbündel für s-polarisiertes Licht ein höheres Reflexionsvermögen als p-polarisiertes Licht<sup>[279]</sup>. Der elektrische Feldvektor des IR-Strahls hat beim Auftreffen auf eine metallische Oberfläche für beide Polarisationsebenen (senkrecht und parallel) unterschiedliche Phasenverschiebungen<sup>[78]</sup>, wie die Abbildung 3-22 verdeutlicht.

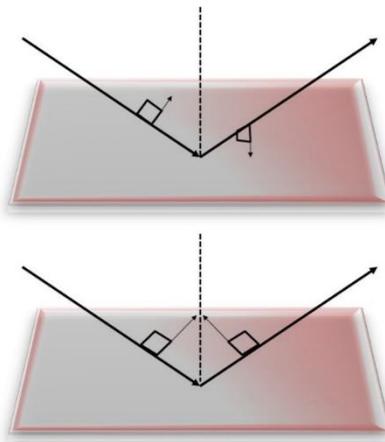


Abbildung 3-22: Schematische Darstellung der Phasenverschiebungen des elektrischen Feldvektors von polarisiertem Licht an einer reflektierenden Oberfläche, oben: s-polarisiertes Licht und unten: p-polarisiertes Licht nach<sup>[266,280]</sup>.

Der p-polarisierte, elektrische Feldvektor liegt in der Reflexionsebene und hat eine Phasenverschiebung von  $0^\circ - 180^\circ$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel, dessen Maximum bei  $90^\circ$  liegt<sup>[266,280]</sup>. S-polarisiertes Licht hingegen schwingt senkrecht zur Reflexionsebene. Deswegen kommt es bei der Reflexion an der Metalloberfläche der Elektrode zu einer Phasenverschiebung

von  $180^\circ$  und damit einhergehend zu einer Auslöschung am Auftreffpunkt<sup>[73,266,280]</sup>. Aufgrund dessen kann s-polarisiertes Licht nicht in Wechselwirkung mit dem Dipolmoment der Oberflächenmolekülen treten, aber mit den Dipolmomenten der Lösungsmolekülen. Dies ermöglicht eine Unterscheidung zwischen den adsorbierten Oberflächenmolekülen und denen in Lösung<sup>[73,269,280,281]</sup>. P-polarisiertes Licht hingegen tritt mit Dipolmoment der Oberflächen- und Lösungsmoleküle in Wechselwirkung<sup>[73,266,269,281]</sup>. Ungeordnete Moleküle können also mit s- und p-polarisiertem Licht wechselwirken<sup>[281]</sup>.

### 3.4.6 Übersicht Zelltypen für die externe Reflexion sowie Messparameter

Für die externe Reflexion muss die Elektrode nahe an den IR-Kristall gebracht werden, um die beschriebene Dünnschicht zu erzeugen. Dies wird, wie in der Literatur<sup>[17,29,33,274,276,282–286]</sup> gezeigt, auf vielseitige Weise umgesetzt. Eine der älteren Darstellung stammt aus dem Jahr 1988 und zeigt den Querschnitt der elektrochemischen Zelle mit allen benötigten Dichtungen, Haltern sowie einem planaren IR-Fenster und alle Elektroden<sup>[276]</sup>. Neuere Zelldesigns sind aus den Jahren 2017<sup>[274]</sup> und 2018<sup>[286]</sup>.

Allgemein werden verschiedene IR-durchlässige Fenster bzw. Kristalle in Abhängigkeit der Messmethode und der verwendeten Elektrolytlösung genutzt. Bspw. wird  $\text{CaF}_2$  sowohl in saurerer<sup>[24,26,27,50,55,57,60,167,169,170,186,235,272,282,287–292]</sup> als auch alkalischer<sup>[20,23,31,32,66,193,278,286,293–295]</sup> Elektrolytlösung eingesetzt. Weniger verbreitet, aber ebenso vielseitig ist  $\text{ZnSe}$  für den Einsatz in niedrigen<sup>[32,38,43,64,170]</sup> und hohen<sup>[28,37,201]</sup> pH-Werten. Si wird ausschließlich beschichtet mit verschiedenen Metallen genutzt<sup>[15,17,46,48,296–299]</sup> und Ge vorrangig im Alkalischen<sup>[29,274,285]</sup>, zumal die beiden zuletzt genannten nur als ATR-Kristalle verwendet werden, während für  $\text{ZnSe}$  auch die externe Reflexion möglich ist<sup>[300]</sup>. Zu den wichtigsten Parametern eines IR-Experimentes gehören unter anderem die Anzahl der Interferogramme pro Spektrum und die Auflösung. Wie viele Interferogramme nötig sind, ist unter anderem vom Spektrometer und dem eingesetzten Detektor abhängig, so variieren die Angaben in Bereichen von 5 – 32<sup>[29,43,46,48,50,66,170,278,298]</sup>, 50 – 69<sup>[15,24,31,32,169,235,287]</sup> über 90 – 150<sup>[26–28,37,38,57,60,64,186,193,201,282,284–286,288–290,293,295,297,299]</sup>, 200 – 256<sup>[17,167,274,294,296]</sup> bis 400 – 512<sup>[20,23,55,291,301]</sup> oder sogar 1000<sup>[272]</sup>. Die gängigen Auflösungen sind  $2 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[291,299]</sup>,  $4 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[15,17,20,23,27,29,31,46,48,50,57,167,169,170,235,282,284,285,287,288,290,295–297,301]</sup>,  $6 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[278]</sup> und  $8 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[24,26,28,32,37,38,43,55,60,64,66,186,193,201,272,286,289,292,294,298,302]</sup>. Eine detaillierte Zusammenstellung über die IR-Materialien, die verwendeten Elektrolytlösungen und Katalysatoren sowie die Anzahl der Interferogramme und die Auflösung ist im Anhang in Tabelle 10-1 gegeben.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Verwendete Chemikalien, Geräte und Software

In der nachfolgenden Tabelle 4-1 sind alle in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien mit Hersteller und Reinheitsgrad aufgelistet.

**Tabelle 4-1: Auflistung der verwendeten Chemikalien mit Hersteller und Reinheitsgrad.**

<b>Chemikalie</b>	<b>Hersteller</b>	<b>Reinheitsgrad</b>
Argon	Air Liquide	99.999 %
Ethanol (vergällt)	Th. Geyer	99 %
Ethanol (zur Synthese)	Th. Geyer	99.9 %
Ethylenglycol	Roth	≥ 99 %
Glycolaldehyd	Sigma Aldrich	–
Glycolsäure	Sigma Aldrich	99 %
Glyoxal	Sigma Aldrich	40 gew. % in Wasser
Glyoxylsäure Monohydrat	Sigma Aldrich	98 %
Kaliumhydroxid	Roth	≥ 85 %
Kaliumperchlorat	VEB, Apolda	reinst
Nafion® 117-Lösung	Sigma Aldrich	5 % Polymer
Natriumthiocyanat	Sigma Aldrich	≥ 99.99 %
Oxalsäure	Sigma Aldrich	≥ 99.0 %
Perchlorsäure	Roth	70 %
Platin auf Vulcan XC 72	E-Tek	20 % Pt
Platin auf Vulcan XC 72	Quin-Tech	20 % Pt
2-Propanol	Roth	≥ 99.95 %
Stickstoff	Linde	k. A.

## Experimenteller Teil

Die Tabelle 4-2 stellt eine Auflistung der verwendeten Geräte und Materialien dar, außerdem sind der Hersteller / die Firma genannt und es wird auf Besonderheiten hingewiesen.

**Tabelle 4-2: Auflistung der verwendeten Geräte und Materialien mit Hersteller und Bemerkungen.**

Gerät / Material	Firma / Hersteller	Bemerkung
IR-Spektrometer Vertex 70v	Bruker	Vakuumgerät, kann auch während der Messungen evakuiert werden, um störendes CO <sub>2</sub> und Luftfeuchtigkeit zu entfernen LN-MCT-Detektoren, MIR-Strahlungsquelle; KBr-Strahlteiler
Mittelbandiger LN-MCT D316/B	Bruker	ZnSe-Fenster, Bereich: 12000 – 600 cm <sup>-1</sup> , Sensitivität: D*: >2x10 <sup>10</sup> cm H <sup>1/2</sup> W <sup>-1</sup>
Schmalbandiger LN-MCT D313/B	Bruker	BaF <sub>2</sub> -Fenster, Bereich: 12000 – 850 cm <sup>-1</sup> , Sensitivität: D*: >4x10 <sup>10</sup> cm H <sup>1/2</sup> W <sup>-1</sup>
Reflexionseinheit für elektrochemische Zellen A530V	Bruker	Vergoldete Spiegel 60° oder 30°, Einsatz unterschiedlicher Kristalle möglich
CaF <sub>2</sub> -Halbkugel (R = 12.7 mm) für A530/x montiert	Bruker	–
Erweiterung Reflexionseinheit	Physik-Werkstatt der MLU	Erweiterten Bauteile aus Aluminium
Kunststoff IR-Messzelle bspw. Polyetheretherketon (PEEK)	Hauseigen durch Herrn R. Schlosser	Zweiteilig, kann durch Gewinde verbunden werden
Linearversteller LT 80-50	Steinmeyer Feinmess Suhl	Hub 50 mm, Genauigkeit 10 µm
KRS-5 Polarisator F350	Specac limited	Durchmesser: 35 mm
Motorisierte Dreheinheit für Polarisatoren	Bruker	A121
Goldscheibe	GoodFellow	Härte: wie gewalzt, Reinheit: 99.95 %, Durchmesser: 10 mm, Höhe: 2 mm

## Experimenteller Teil

**Tabelle 4-3: Fortsetzung Tabelle 4-2.**

Gerät / Material	Firma / Hersteller	Bemerkung
Platinscheibe	GoodFellow	Härte: wie gewalzt, Reinheit: 99.95 %, Durchmesser: 10 mm, Höhe: 2 mm
Glaskohlenstoffscheibe SIGRADUR®	HTW Germany	Höhe: 2mm, Durchmesser: 10 mm
Potentiostat Autolab B.V. (PGS-TAT204)	Methrom	Ohne Impedanz, für (spektro-)elektrochemische Untersuchungen
Potentiostat Autolab B.V. (PGS-TAT302N)	Methrom	–
Referenzelektrode: Ag AgCl KCl <sub>gesättigt</sub>	Meinsberger	–
Präzisionswaage Excellence XS 205 DU	Mettler Toledo	–
Poliermaschine ATA Saphir 320	ATM	–
SiC-Nassschleifpapier	ATM GMBH	Durchmesser: 200 mm, Körnung: 1200, 2400
Poliertuch Gemma SK	ATM GMBH	Durchmesser: 200 mm
Diamantsuspension 3 µm	ATM GMBH	–
Diamantsuspension 1 µm	ATM GMBH	–
Ultra Clear UV Reinstwassersystem	SG Water	Leitwert < 0,06 µS·cm <sup>-1</sup>
Ultraschallbad Sonocool	Bandelin	Wassertemperatur: 20 °C, Leistung: 75 %
D8 Advanced X-Ray Diffractometer	Bruker (AXS)	CuKα-Quelle, Goebel-Spiegel, positionssensitiver Lynx Eye Detektor (PSD)
Röntgenphotoelektronenspektrometer DAR 400	Omicron	AlKα-Quelle, EA 125X Detektor
TEM Leo 912 Omega	Leo	–
Thermoanalyse STA449 F1 Jupiter	Netzsch	–

In der Tabelle 4-4 ist die methodenspezifisch verwendete Software mit Hersteller aufgeführt.

Tabelle 4-4: Verwendete Methode mit genutzter Software und Hersteller.

Methode	Software	Hersteller
Allgemeine Datenbearbeitung	Origin 2017	OriginLab
Elektrochemische Charakterisierung	Nova 1.11.2	Metrohm
Infrarot-Spektroskopie	OPUS 6.5	Bruker
Massendurchflussregler	FlowView	Bronkhorst
TEM	Lince 2.4.2e	Lince Merge
TGA	Prometeus Software	Netzsch
XRD	Diffac Plus Eva, PDF-Vers.2010/2	Bruker
Erstellen der Entwürfe für Werkstatt: 3D-CAD Programm	Autodesk Inventor Professional 2018	Autodesk

## 4.2 Herstellung des kohlenstoff-geträgerten Gold-Elektrokatalysators

Stabilisierte Gold-Nanopartikel (Au-NP) werden nach einer abgewandelten Synthese von M. Brust et al.<sup>[303]</sup> durch J. Radicke<sup>[304]</sup> hergestellt. Des Weiteren optimierte J. Radicke<sup>[304]</sup> den Vorgang des Trägers auf Vulcan XC 72 von E. R. Dieterich<sup>[305]</sup>, sodass die Probe Au/C erhalten wird, welche im Rahmen dieser Arbeit vor allem spektro-elektrochemisch charakterisiert wird.

## 4.3 Apparative Aufbauten

In den nachfolgenden Kapiteln soll zuerst auf den allgemeinen Aufbau der Reflexionseinheit und der Arbeitselektroden (AE) eingegangen werden. Danach werden die zwei verschiedenen Zellvarianten erklärt, welche für die spektro-elektrochemischen und die elektrochemischen Experimente genutzt werden.

### 4.3.1 Reflexionseinheit für spektro-elektrochemische Zelle A530V

Die Reflexionseinheit A530V von Bruker für elektrochemische Zellen besteht aus mehreren Komponenten. Bei der Verwendung eines hemisphärischen IR-Kristalls aus  $\text{CaF}_2$  werden die vergoldeten Spiegel mit einem Winkel von  $60^\circ$  in die Einheit eingesetzt. Zwei zusätzliche Schrauben ermöglichen eine optimale Justierung dieser (vgl. Abbildung 4-1).

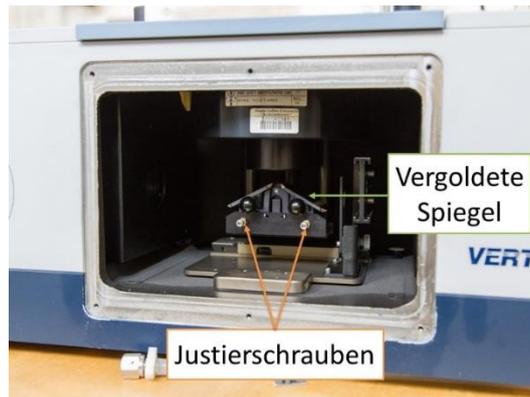


Abbildung 4-1: In IR-Spektrometer eingesetzte Reflexionseinheit A530V von Bruker mit vergoldeten Spiegeln ( $60^\circ$ ) und Justierschrauben, Foto: Simon-Johannes Kinkelin.

Die eigentliche spektro-elektrochemische Messzelle wird mit dem hemisphärischen Kristall verschraubt. Anschließend wird beides mit dem Halterungsadapter verbunden und in die Reflexionseinheit eingesetzt und fixiert (vgl. Abbildung 4-2 und für die Zellskizze vgl. Abbildung 4-4 links).

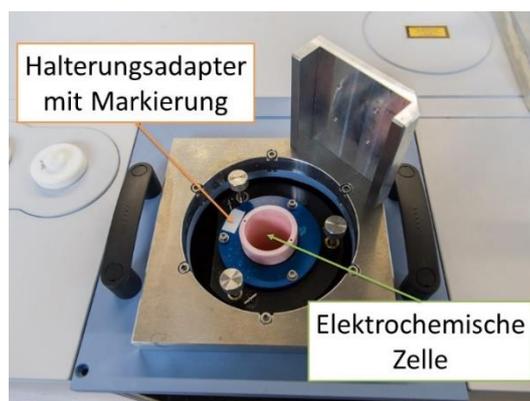
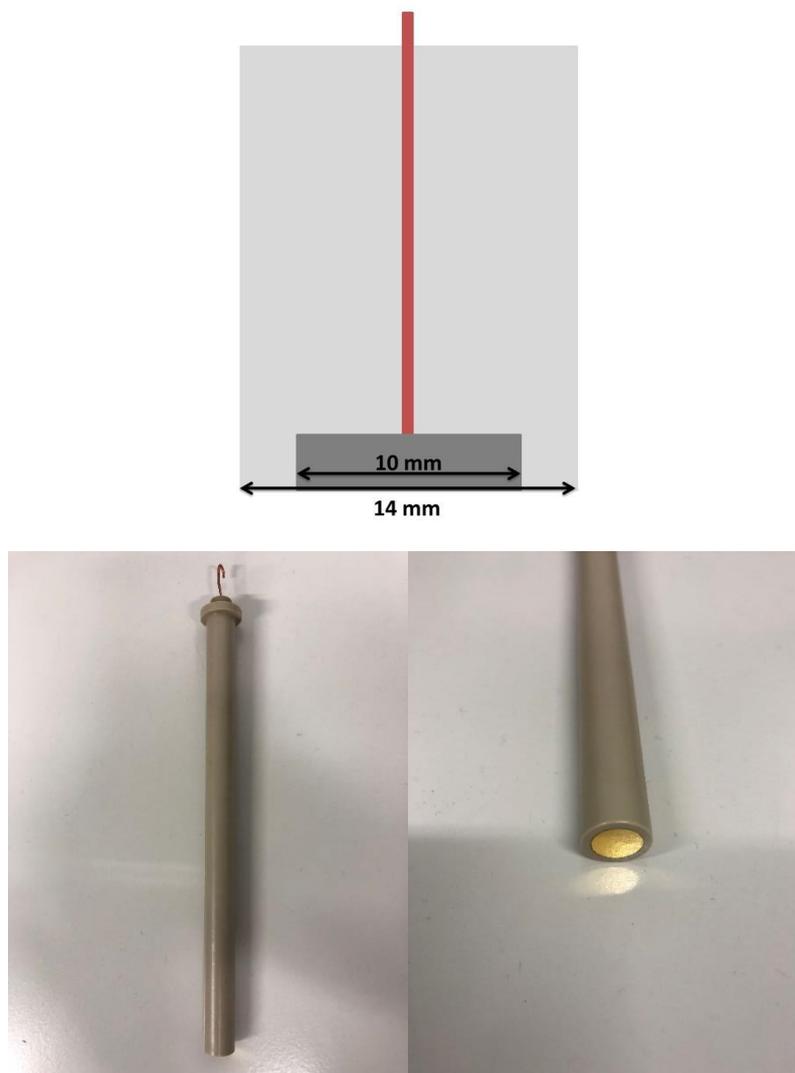


Abbildung 4-2: In IR-Spektrometer eingebaute Reflexionseinheit mit spektro-elektrochemischer Zelle und Halterungsadapter, Foto: Simon-Johannes Kinkelin.

Sobald die Reflexionseinheit in das IR-Spektrometer eingesetzt ist, kann der Probenraum, welcher in Abbildung 4-1 offen erkennbar ist, geschlossen und evakuiert werden.

### 4.3.2 Allgemeiner Aufbau der Arbeitselektroden

Für die (spektro-)elektrochemischen Untersuchungen gibt es keine standardisierten Elektroden, daher mussten diese erst entwickelt und angefertigt werden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4-3 oben gezeigt, während das Bsp. der Au-Bulk-Elektrode unten zu sehen ist.



**Abbildung 4-3: Oben: Schematischer Aufbau einer Arbeitselektrode mit entsprechenden Abmessungen, rotbraun: Kupferdraht, hellgrau: PEEK-Ummantelung, dunkelgrau: Elektrodenmaterial, unten links: Draufsicht und unten rechts Frontansicht der Au-Bulk-Elektrode.**

Das Elektrodenmaterial besteht aus einer Platin-, Gold- oder Glaskohlenstoffscheibe (GC, engl.: glassy carbon), welche einen Durchmesser von 10 mm und eine Höhe von 2 mm aufweist. Polyetheretherketon (PEEK) dient als Ummantelung und Isolierung, sodass nur die Elektrodenoberfläche mit der Elektrolytlösung in Kontakt treten kann.

Für die Au- und Pt-Elektrode kann der Kupferdraht direkt mit dem Metall verbunden werden. Epoxidharz dient als Fixierung zum Außenmaterial. Für die GC-Elektrode besteht diese

Möglichkeit der direkten Verbindung nicht, daher ist der Einsatz von elektrisch leitendem Epoxidharz notwendig, welches den Kupferdraht an der GC-Scheibe fixiert und den elektronischen Kontakt ermöglicht, sowie als Stabilisierung zum PEEK-Material fungiert.

### 4.3.3 Apparativer Aufbau der spektro-elektrochemischen Charakterisierung

Zur spektro-elektrochemischen Charakterisierung der kommerziell erhaltenen bzw. durch J. Radicke<sup>[304]</sup> hergestellten Proben sowie der reinen Metall-Bulk-Elektroden wird die Drei-Elektroden-Anordnung mit Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) und Referenzelektrode (RE) genutzt.

Mittig eingesetzt als AE (vgl. Kapitel 4.3.2) kommen die genannten Metall-Bulk bzw. die GC-Elektrode mit Probenfilm zum Einsatz, während als GE ein in Glas gefasstes Pt-Netz und als RE eine  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{gesättigt}}$ -Elektrode<sup>2</sup> dienen.

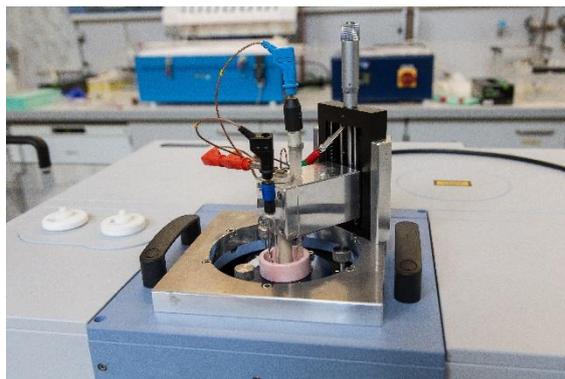
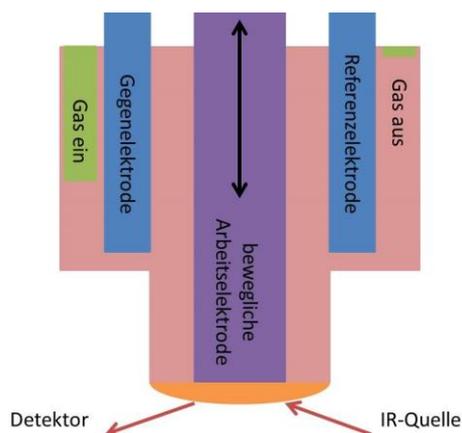
Die Zelle für den Einsatz in der Reflexionseinheit selbst besteht aus zwei Einzelteilen, wie in Abbildung 4-4 links schematisch und rechts real nach dem Einbau dargestellt wird. Der untere Teil hat einen, auf den hemisphärischen Kristall angepassten, Außendurchmesser von 25 mm. Dieser kann durch ein Gewinde mit dem oberen Zellteil verbunden werden, welcher einen Außendurchmesser von 50 mm aufweist, um der GE und RE Platz zu bieten. Die Zelle wird mit 50 mL Elektrolytlösung befüllt. Zwischen den Zellhälften ist ein Dichtungsring eingesetzt, um einen Verlust an Elektrolytlösung zu vermeiden.

Alle Elektroden werden entweder mit Bananensteckern oder einer Klemme mit einem Potentiostaten verbunden. Mit Hilfe einer Gaseinleitungskapillare kann die Elektrolytlösung zwischen den einzelnen Messungen mit Argon gespült werden.

Ein signifikanter Unterschied zum Aufbau im nachfolgenden Kapitel 4.3.4 besteht darin, dass die Elektrolytschicht zwischen der AE und dem hemisphärischen Kristall nur wenige  $\mu\text{m}$  beträgt. Daher wird diese Anordnung auch als Dünnschichtaufbau bezeichnet, welcher in Kapitel 3.4.3 genauer erklärt ist.

---

<sup>2</sup> Alle genannten Potentiale beziehen sich, wenn nicht anders vermerkt, auf diese Referenzelektrode.



**Abbildung 4-4:** Links: Drei-Elektroden-Anordnung für spektro-elektrochemische Untersuchungen mit beweglicher Arbeitselektrode (lila), Referenz- und Gegenelektrode (blau), Gas ein und aus (grün) und rechts: eingebaute spektro-elektrochemische Zelle mit Arbeitselektrode (rotes Kabel), Referenzelektrode (blaues Kabel), Gegenelektrode (schwarzes Kabel) sowie sonstige Peripherie zur Bewegung der Arbeitselektrode in z-Richtung, Foto rechts: Simon-Johannes Kinkelin.

### 4.3.4 Apparativer Aufbau der elektrochemischen Charakterisierung

Zur elektrochemischen Charakterisierung wird ebenfalls die Drei-Elektroden-Anordnung mit AE, GE und RE genutzt. In eine Glasmesszelle mit insgesamt vier Normschliffen werden alle benötigten Elektroden sowie eine Gaseinleitungskapillare eingeführt. Die Messzelle wird mit 100 mL Elektrolytlösung befüllt und kann mit unterschiedlichen Gasen gespült werden.

Mittig in der Zelle wird die AE platziert, als GE und RE dienen die in Kapitel 4.3.3 genannten Elektroden. Diese werden rechts und links neben der AE in die Elektrolytlösung eingetaucht und mit Hilfe von Klemmen und Bananensteckern mit dem Potentiostat verbunden.

## 4.4 (Spektro-)elektrochemische Charakterisierung

### 4.4.1 Mechanische Vorbehandlung der Arbeitselektroden

Zur Gewährleistung reproduzierbarer Ergebnisse ist eine mechanische Vorbehandlung der eingesetzten Elektroden notwendig. Bei den Metall-Bulk-Elektroden ist teilweise ein Abschleifen der Oberfläche mit SiC-Nassschleifpapier notwendig. Anschließend werden diese an der Poliermaschine mit Hilfe eines speziellen Tuchs und Diamantsuspension (3  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$ ) auf Spiegelglanz poliert. Bei der GC-Elektrode ist zur Oberflächenreinigung nur der Politurschritt notwendig.

Abschließend werden alle mechanisch gereinigten Elektroden in einem Gemisch aus Ethanol und deionisiertem Wasser im Volumenverhältnis 1:1 zweimal für je 45 Minuten im Ultraschallbad (USB) behandelt. Die Elektroden werden dann mit Wasser abgespült und an Luft getrocknet.

### 4.4.2 Anfertigung der Probensuspensionen sowie Filmaufbringung

Zur Untersuchung der kohlenstoff-geträgerten Pt- und Au-NP sowie das verwendete Trägermaterial Vulcan XC 72 müssen diese als homogener Probenfilm auf die GC-Elektrode aufgetragen werden. Dafür werden  $2.50 \text{ mg} \pm 0.02 \text{ mg}$  der entsprechenden Probe eingewogen und mit  $977 \text{ } \mu\text{L}$  2-Propanol und  $23 \text{ } \mu\text{L}$  Nafion-Lösung versetzt. Diese Mischung wird für eine Stunde bei  $20 \text{ } ^\circ\text{C}$  und 75% der maximalen Leistung im USB suspendiert.

Für die elektrochemische Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Metall-NP werden zweimal  $7 \text{ } \mu\text{L}$  der erhaltenen Suspension auf die polierte GC-Elektrode aufgetragen, dies ergibt eine Probenbeladung von  $0.045 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Der Probenfilm wird dann an Luft getrocknet.

### 4.4.3 Durchführung der elektrochemischen Charakterisierung

Aufgrund dessen, dass eine Differenzierung zwischen dem spektro-elektrochemischen Verhalten bzgl. der anodischen Oxidation von Ethylenglycol (EG) von reinen Metallen und deren NP angestrebt wird, soll im Folgenden zwischen dem Vorgehen an den Metall-Bulk-Elektroden und den kohlenstoff-geträgerten Metall-NP unterschieden werden. Außerdem werden alle nachfolgend beschriebenen Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt.

#### 4.4.3.1 Ethylenglycol-Oxidation an Metall-Bulk-Elektroden

Für die Charakterisierung der anodischen EG-Oxidation an der Au-Bulk- bzw. der Pt-Bulk-Elektrode ist eine elektrochemische Vorbehandlung der Elektrodenoberfläche notwendig. Für die Vorbehandlung werden Argon-gespülte Elektrolytlösungen ohne EG verwendet und Zyklovoltammogramme (ZV) aufgezeichnet. Die Potentialbereiche und die Elektrolytlösungen für die Metall-Bulk-Elektroden sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Zuerst werden jeweils drei Charakterisierungs-ZV mit einer Vorschubgeschwindigkeit (SR, engl.: scan rate) von  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  aufgezeichnet. Anschließend erfolgt die eigentliche Reinigung der Oberfläche. Dafür werden 2000 ZV mit einer SR von  $1.00 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  aufgenommen und danach werden erneut drei Charakterisierungs-ZV generiert, welche der Auswertung der redoxchemischen Vorgänge an der Elektrodenoberfläche dienen.

**Tabelle 4-5: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen und genutzten Potentialbereiche für die ZV-Untersuchungen an der Pt-Bulk- und der Au-Bulk-Elektrode.**

Elektrolytlösung	Pt-Bulk	Au-Bulk
0.10 M HClO <sub>4</sub>	-0.22 – 1.30 V	0.00 – 1.40 V
0.10 M KOH	-0.93 – 0.60 V	-0.70 – 0.70 V

Die Charakterisierung der EG-Oxidation erfolgt in Argon-gespülter, EG-haltiger Elektrolytlösung mittels ZV im Anschluss an die elektrochemische Vorbehandlung. Die Potentialbereiche und genauen EG-Konzentrationen sind für die Pt-Bulk- und die Au-Bulk-Elektrode in Tabelle 4-6 zusammengefasst.

Entweder werden alle 100 ZV mit einer SR von  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  aufgezeichnet oder nur die ZV mit den Nummern 1 und 2, 9 und 10, 24 und 25, 49 und 50, 74 und 75 sowie 99 und 100 und alle anderen mit einer SR von  $0.10 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Experimentelle Untersuchungen wurden von J. Radtke<sup>[304]</sup> durchgeführt und ergaben keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Verfahrensweisen der SR.

**Tabelle 4-6: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen und genutzten Potentialbereiche für die ZV-Untersuchungen der EG-Oxidation an der Pt-Bulk- und der Au-Bulk-Elektrode.**

Elektrolytlösung	Pt-Bulk	Au-Bulk
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M EG	-0.22 – 0.93 V	0.00 V – 1.40 V
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 0.10 M EG	-0.22 – 0.93 V	Nicht gemessen
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 0.01 M EG	-0.22 – 0.93 V	Nicht gemessen
0.10 M KOH + 0.10 M EG	-0.90 – 0.60 V	-0.70 – 0.70 V
0.10 M KOH + 0.01 M EG	-0.90 – 0.60 V	-0.70 – 0.70 V

Abschließend erfolgt die Untersuchung iR-Abfalls bei 0.90 V in Perchlorsäure-basierter bzw. 0.50 V in Kaliumhydroxid-basierter EG-Lösung.

#### 4.4.3.2 Ethylenglycol-Oxidation an kohlenstoff-geträgerten Metall-Nanopartikel

Bei den kohlenstoff-geträgerten Metall-NP erfolgt ebenfalls eine Vorbehandlung in mit Argon-gespülter, EG-freier Elektrolytlösung. Dafür werden drei Charakterisierungs-ZV mit einer SR von  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , anschließend 100 ZV mit einer SR  $1.00 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  und dann wieder drei Charakterisierungs-ZV mit einer SR von  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  aufgezeichnet.

**Tabelle 4-7: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen und genutzten Potentialbereiche für die ZV-Untersuchungen an GC-Elektrode bzw. dem reinen Trägermaterial, Pt/C und Au/C.**

Elektrolytlösung	GC und Vulcan XC 72	Pt/C <sup>3</sup>	Au/C <sup>4</sup>
0.10 M HClO <sub>4</sub>	-0.22 – 0.93 V	-0.22 – 0.93 V	0.00 V – 1.40 V
0.10 M KOH	-0.60 – 0.60 V	-0.93 – 0.40 V	-0.70 V – 0.70 V

Die Untersuchungsmethoden bei der EG-Oxidation unterscheiden sich nach dem Austausch der Elektrolytlösung nicht signifikant von denen der Metall-Bulk-Elektroden. Die gewählten Potentialgrenzen für die unterschiedlichen Materialien und Elektrolytlösungen sind in Tabelle 4-8 zusammengefasst.

**Tabelle 4-8: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen und genutzten Potentialbereiche für die ZV-Untersuchungen der EG-Oxidation an Pt/C, Au/C und PtAu/C.**

Elektrolytlösung	GC und Vulcan XC 72	Pt/C	Au/C
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M EG	-0.22 – 0.93 V	-0.22 – 0.93 V	0.00 V – 1.30 V
0.10 M KOH + 0.10 M EG	-0.60 – 0.60 V	-0.93 – 0.60 V	-0.70 V – 0.70 V

In Perchlorsäure-basierten EG-Elektrolytlösungen erfolgt die Bestimmung des iR-Abfalls ebenfalls bei 0.90 V und in Kaliumhydroxid-basierten Elektrolytlösungen bei 0.50 V.

#### 4.4.4 Durchführung der spektro-elektrochemischen Charakterisierung

Für die spektro-elektrochemische Charakterisierung der anodischen EG-Oxidation an Platin- und Gold-basierten Proben, welche eine Kombination von spektroskopischen und elektrochemischen Methoden darstellt (vgl. Kapitel 3.4.4), gibt es einige Parameter, die bei allen im nachfolgend beschriebenen Experimenten übereinstimmen: Für den elektrochemischen Teil der Charakterisierung bedeutet das, dass nur die AE variiert wird, als GE kommt immer ein in eine Glashülse gefasstes Pt-Netz und als RE eine Ag|AgCl|KCl<sub>gesättigt</sub>-Elektrode zum Einsatz.

Bei der parallel durchgeführten, spektroskopischen Untersuchung bleiben gerätespezifische Parameter wie die MIR-Quelle und der KBr-Strahlteiler konstant. Außerdem wird immer ein mit flüssigen Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (engl.: Mercury-Cadmium-Tellurite-detector, dt.:

<sup>3</sup> Pt-NP auf Vulcan XC 72 mit 20 Gew. %

<sup>4</sup> Au-NP auf Vulcan XC 72 hergestellt durch<sup>[304]</sup>.

Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor) verwendet, welcher eine Spiegelgeschwindigkeit von 160 kHz und damit kurze Messzeiten ermöglicht. Der konsequent genutzte hemisphärische  $\text{CaF}_2$ -Kristall hat eine maximale IR-Durchlässigkeit bis etwa  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , sodass sich ein Gesamtmessbereich von  $3900 - 1050 \text{ cm}^{-1}$  ergibt.  $\text{CaF}_2$  ermöglicht nur Experimente mit externer Reflexion und damit den in Kapitel 3.4.4 beschriebenen Dünnschichtaufbau, sodass die vergoldeten Spiegel mit einem Winkel von  $60^\circ$  gewählt werden. Die Auflösung wurde nach der Validierung auf einen Wert von  $4 \text{ cm}^{-1}$  und die Aperturblende auf 8 mm festgesetzt.

Zuerst soll in den nachfolgenden Kapiteln die Validierung des Teststandes erläutert werden, bevor im Detail auf spektro-elektrochemische EG-Oxidation eingegangen wird. Abschließend erfolgt die Erklärung der elektronischen Kommunikation zwischen dem Potentiostaten und dem IR-Spektrometer. Außerdem werden alle beschriebenen Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt.

### 4.4.4.1 Validierungsexperimente

Die Validierung dient zum einen zur Überprüfung des Teststandes bzgl. der Bandenlage im IR-Spektrum und zum anderen der Parameteroptimierung.

Für die elektrochemische Charakterisierung wird die Pt-Bulk-Elektrode als AE verwendet. Eine Besonderheit stellt die Elektrolytlösung dar, welche aus  $0.100 \text{ M KClO}_4$  und  $0.001 \text{ M NaSCN}$  zusammengesetzt ist und vor den Experimenten mit Argon gespült wird.

Für die spektro-elektrochemischen Experimente wird als Methode SNIFTIRS verwendet, welche ausführlich in 3.4.4 beschrieben ist.

Die variierten Parameter Auflösung, Aperturblende und Anzahl der aufgenommenen Interferogramme sowie die Anzahl der Potentialwechsel sind in Tabelle 4-9 zusammengefasst. Die jeweiligen Referenzspektren ( $\overline{R_{Ref}}$ ) werden bei  $-0.70 \text{ V}$  aufgezeichnet, die Messspektren ( $\overline{R_M}$ ) beginnen bei  $-0.50 \text{ V}$  und werden um jeweils  $0.10 \text{ V}$  bis  $0.30 \text{ V}$  erhöht. Zur abschließenden Spektrendarstellung wird die Gleichung 3.4-2 verwendet.

**Tabelle 4-9: Übersicht der geprüften Parameter für die Validierung mit Auflösung, Anzahl der Scans pro Spektrum, Aperturblendendurchmesser und Anzahl der Potentialwechsel.**

<b>Auflösung</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Interfero- gramme</b> / Spektrum	<b>Apertur</b> / mm	<b>Potential- wechsel</b>
2	50	6	8
2	50	6	16
2	100	6	8
2	100	6	16
4	100	8	8
8	100	6	8

#### 4.4.4.2 Ethylenglycol-Oxidation an Metall-Bulk-Elektroden

Nach erfolgter Validierung können die spektro-elektrochemischen Untersuchungen zur EG-Oxidation an der Pt-Bulk- und der Au-Bulk-Elektrode durchgeführt werden. Nun wird nicht SNIFTIRS sondern SPAIRS (vgl. Kapitel 3.4.4) als grundlegende Methode genutzt.

In einem ersten Schritt werden die Metall-Bulk-Elektroden wie in Kapitel 4.4.3.1 beschrieben in der elektrochemischen Zelle vorbehandelt. Jedoch kann die Anzahl der Reinigungs-ZV nach der ersten Gesamtmessung von 2000 auf 500 für nachfolgende Messungen am selben Tag reduziert werden.

Danach erfolgt das Einsetzen der Elektroden in die spektro-elektrochemische Zelle, welche vorher mit alkoholhaltiger und Argon-gespülter Elektrolytlösung befüllt wurde.

Die AE wird in den Adapter am Linearverstärker eingesetzt und befestigt und mit diesem dem  $\text{CaF}_2$ -Kristall angenähert. Dieser Prozess kann über das IR-Programm OPUS mit Hilfe der Detektor-Amplitude im Justiermodus kontrolliert werden. Wenn der Maximalwert der Amplitude erreicht ist, kann davon ausgegangen werden, dass nur noch ein dünner Film aus Elektrolytlösung zwischen AE und Kristall vorliegt.

Nachdem alle Elektroden mit dem Potentiostaten verbunden sind, kann das elektrochemische Programm gestartet werden. Dies beginnt, je nachdem ob der „Vorlauf“ oder der „Rücklauf“ charakterisiert werden sollen, mit 60 Sekunden in denen kein Potential oder das Referenzpotential angelegt ist. Danach kann die IR-Messung gestartet werden. Die genaue Kommunikation der Geräte wird in Kapitel 4.4.4.6 erklärt.

## Experimenteller Teil

In der elektrochemischen Methode wird nach dem Starten das Potential schrittweise um 0.10 V ausgehend vom Referenzpotential erhöht. Die Tabelle 4-10 fasst die verwendeten Elektrolytlösungen, das Elektrodenmaterial sowie das Referenz- und das Endpotential zusammen.

**Tabelle 4-10: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen, des Materials der Arbeitselektroden sowie des Referenz- und Endpotentials der spektro-elektrochemischen Charakterisierung des Vorlaufes der Ethylenglycol-Oxidation.**

Elektrolytlösung	Elektroden- material	Referenz- potential / V	Endpotential / V
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M EG	Pt	0.00	1.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 0.10 M EG	Pt	0.00	1.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 0.01 M EG	Pt	0.00	1.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 0.10 M Glycolaldehyd	Pt	0.00	1.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M Glycolsäure	Pt	0.00	1.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M Glyoxal	Pt	0.00	1.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M Glyoxalsäure	Pt	0.00	1.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M Oxalsäure	Pt	0.00	1.00
0.10 M KOH + 0.10 M EG	Pt	-0.70	0.80
0.10 M KOH + 0.01 M EG	Pt	-0.70	0.80
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M EG	Au	0.40	1.30
0.10 M KOH + 0.10 M EG	Au	-0.70	0.80
0.10 M KOH + 0.01 M EG	Au	-0.70	0.80

Bei den Metall-Bulk-Elektroden liegt jedes Potential für 15 Sekunden an der AE an. In dieser Zeit werden vom IR-Spektrometer 100 Interferogramme pro Spektrum aufgenommen.

Die Berechnung der SPAIRS-Spektren erfolgt nach Gleichung 3.4-3 aus Kapitel 3.4.4.

Für die Charakterisierung des Rücklaufes wird nach dem Einsetzen der AE und dem Herstellen der Dünnschicht zwischen Kristall und Elektrode das Referenzpotential für eine Minute angelegt, um die elektrochemischen Vorgänge des Vorlaufs zu simulieren und die Elektrodenoberfläche zu oxidieren. Danach wird das Potential schrittweise um 0.10 V bis zum Endpotential

## Experimenteller Teil

verringert. In Tabelle 4-11 sind die verwendeten Elektrolytlösungen, das Elektrodenmaterial und das Referenz- sowie das Endpotential zusammengefasst.

**Tabelle 4-11: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen, des Materials der Arbeitselektroden sowie des Referenz- und Endpotentials der spektro-elektrochemischen Charakterisierung des Rücklaufes der Ethylenglycol-Oxidation.**

Elektrolytlösung	Elektroden- material	Referenz- potential / V	Endpotential / V
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M EG	Pt	1.00	0.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 0.10 M EG	Pt	1.00	0.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 0.01 M EG	Pt	1.00	0.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 0.10 M Gly- colaldehyd	Pt	1.00	0.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M Gly- colsäure	Pt	1.00	0.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M Gly- xal	Pt	1.00	0.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M Gly- oxylsäure	Pt	1.00	0.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M Oxal- säure	Pt	1.00	0.00
0.10 M KOH + 0.10 M EG	Pt	0.70	-0.50
0.10 M KOH + 0.00 M EG	Pt	0.70	-0.50
0.10 M KOH + 0.10 M EG	Au	0.70	-0.40

Direkt im Anschluss an die EG-Oxidation in der Dünnschicht wird der  $iR$ -Abfall ermittelt. Bei Perchlorsäure-basierten EG-Elektrolytlösungen geschieht dies bei 0.90 V und bei Kaliumhydroxid-basierten bei 0.50 V. Danach wird die AE von der Kristalloberfläche entfernt und soweit nach oben bewegt, dass sie gerade noch in die Elektrolytlösung eintaucht. Abschließend werden noch einmal drei Charakterisierungs-ZV bei einer SR von  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  aufgezeichnet.

Diese können genutzt werden, um abzuschätzen, wann ein Anschleifen oder Polieren der Metalloberfläche notwendig wird. So ist bei signifikanter Veränderung im EG-Oxidations-ZV zum gewählten Vergleichs-ZV davon auszugehen, dass eine mechanische Reinigung durchgeführt werden muss.

#### 4.4.4.3 Ethylenglycol-Oxidation an kohlenstoff-geträgerten Metall-Nanopartikel

Das grundsätzliche Verfahren zur Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Pt- oder Au-NP und des Trägermaterials Vulcan XC 72 sowie der reinen GC-Elektrode unterscheidet sich kaum von der eben beschriebenen Vorgehensweise. Zuerst erfolgt die Vorbehandlung der Proben (vgl. Kapitel 4.4.3.2) in mit Argon-gespülter, alkoholfreier Elektrolytlösung. Danach werden die Elektroden von der elektrochemischen in die spektro-elektrochemische Zelle umgebaut und die AE mit dem Probenfilm an den  $\text{CaF}_2$ -Kristall angedrückt.

Auch hier wird zwischen „Vorlauf“- und „Rücklauf“-Untersuchungen unterschieden. Die Tabelle 4-12 fasst die Elektrolytlösungen, das Elektrodenmaterial sowie das Referenz- und Endpotential für die Charakterisierung des „Vorlaufs“ zusammen, womit sich für eine Minute ohne vorgegeben Potential das Gleichgewicht in der Dünnschicht zwischen AE und Kristall einstellen kann.

**Tabelle 4-12: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen, des Materials der Arbeitselektroden sowie des Referenz- und Endpotentials der spektro-elektrochemischen Charakterisierung des Vorlaufes der Ethylenglycol-Oxidation.**

<b>Elektrolytlösung</b>	<b>Elektrodenmaterial</b>	<b>Referenzpotential / V</b>	<b>Endpotential / V</b>
0.10 M $\text{HClO}_4$ + 1.00 M EG	GC und Vulcan XC 72	0.00	1.00
0.10 M $\text{HClO}_4$ + 1.00 M EG	Pt/C	0.00	1.00
0.10 M KOH + 0.10 M EG	GC und Vulcan XC 72	-0.70	0.80
0.10 M KOH + 0.10 M EG	Pt/C	-0.70	0.80
0.10 M KOH + 0.10 M EG	Au/C	-0.70	0.80

Für die „Rücklauf“-Untersuchungen wird zuerst das EG und die Elektrodenoberfläche oxidiert, bevor die eigentliche Charakterisierung mittels SPAIRS stattfinden kann. Die entsprechenden Parameter sind in Tabelle 4-13 zusammengestellt.

**Tabelle 4-13: Zusammenfassung der Argon-gespülten Elektrolytlösungen, des Materials der Arbeitselektroden sowie des Referenz- und Endpotentials der spektro-elektrochemischen Charakterisierung des Rücklaufes der Ethylenglycol-Oxidation.**

<b>Elektrolytlösung</b>	<b>Elektroden- material</b>	<b>Referenz- potential / V</b>	<b>Endpotential / V</b>
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M EG	GC und Vul- can XC 72	1.00	0.00
0.10 M HClO <sub>4</sub> + 1.00 M EG	Pt/C	1.00	0.00
0.10 M KOH + 0.10 M EG	GC und Vul- can XC 72	0.70	-0.40
0.10 M KOH + 0.10 M EG	Pt/C	0.70	-0.50
0.10 M KOH + 0.10 M EG	Au/C	0.70	-0.40

Nachdem sich das Gleichgewicht entweder ohne Potential- oder mit Potentialkontrolle einstellen konnte, erfolgten mit denselben Potentialschritten zu Kapitel 4.4.4.2 die SPAIRS-Experimente.

Jedoch beträgt für ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis die Potentialhaltezeit 45 Sekunden, sodass 500 Interferogramme aufgenommen werden können. Die Berechnung der Spektren erfolgt nach Gleichung 3.4-3 aus Kapitel 3.4.4.

Anschließend erfolgt ebenfalls die Bestimmung des  $iR$ -Abfalls in der Dünnschicht. Die AE wird von der Kristalloberfläche entfernt und soweit nach oben bewegt, dass sie nur noch gering in die Elektrolytlösung eintaucht, damit die drei Kontroll- bzw. Charakterisierungs-ZV der EG-Oxidation mit einer SR von  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  aufgezeichnet werden können.

#### **4.4.4.4 Spektro-elektrochemische Untersuchungen mittels LIPSIRS**

Eine Abwandlung von SPAIRS ist die Methode der Infrarot Reflexionsspektroskopie mit linearer Potentialabtastung LIPSIRS (engl.: linear potential scan infrared reflection spectroscopy) (vgl. Kapitel 3.4.4), dabei werden die Potentialschritte soweit verringert, dass diese einem ZV oder LSV (engl.: linear sweep voltammogram) entsprechen (vgl. Kapitel 3.3.4)

Die LIPSIRS-Charakterisierung der Metall-Bulk-Elektroden soll Aufschluss über die zeitlichen Verhältnisse während der anodischen EG-Oxidation liefern. Zuerst erfolgt analog zur SPAIRS-Untersuchung die elektrochemische Vorbehandlung der Metall-Bulk-Elektroden in EG-freier Elektrolytlösung. Nach dem Einbau der Elektroden in die spektro-elektrochemische Zelle und

dem Annähern der AE an den Kristall, kann, nachdem sich das Gleichgewicht in der Dünnschicht für eine Minute einstellen konnte, das LSV gestartet werden.

In der elektrochemischen Prozedur wird eine SR von  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  gewählt. Für die Au-Bulk- und die Pt-Bulk-Elektrode in der Elektrolytlösung mit 0.10 M KOH und 0.10 M EG beträgt der Potentialbereich  $-0.70 - 0.70 \text{ V}$  und für die Pt-Bulk-Elektrode in der 0.10 M perchlorsauren Elektrolytlösung mit 1.00 M EG reicht dieser von  $0.00 - 1.00 \text{ V}$ . Die Aufzeichnung der Spektren erfolgt dann parallel zur elektrochemischen Charakterisierung, jedoch beträgt die Messzeit für 86 Interferogramme pro Spektrum, welche für ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis notwendig sind, fünf Sekunden. Die Potentialzuordnung zu den berechneten Spektren erfolgt mit Hilfe der Zeitaufzeichnung beider Programme.

Sowohl in der Dünnschicht als auch nach den drei Charakterisierungs-ZV in der alkoholhaltigen Elektrolytlösung ist eine Korrektur des iR-Abfalls notwendig. Diese erfolgt analog zu Kapitel 4.4.4.2.

### **4.4.4.5 Spektro-elektrochemische Untersuchungen mit polarisiertem Licht**

Zur Identifizierung von adsorbierten Spezies an der Elektrodenoberfläche werden Untersuchungen mit s- oder p-polarisiertem Licht durchgeführt (vgl. Kapitel 3.4.5). Dafür erfolgt die Umsetzung der Experimente an den Metall-Bulk-Elektroden exakt wie in Kapitel 4.4.4.2 beschrieben. Jedoch wird zusätzlich in den Strahlengang ein drehbarer KRS-5-Polarisator eingebaut, welcher bei einem Winkeln von  $90^\circ$  nur p-polarisiertes Licht (mit geringen s-Anteil) und bei  $180^\circ$  nur s-polarisiertes Licht passieren lässt.

### **4.4.4.6 Kommunikation zwischen Potentiostat und IR-Spektrometer**

Alle im Kapitel 4.4.4 beschriebenen Experimente nutzen für einen optimalen zeitlichen Ablauf Trigger-Signale. So kann eine fehlerfreie Zuordnung der aufgezeichneten bzw. berechneten Spektren und den entsprechenden Potentialen gewährleistet werden.

Nach der Gleichgewichtseinstellung in der Dünnschicht wartet der Potentiostat auf ein Trigger-Signal vom IR-Spektrometer, welches manuell durch das Starten der IR-Messung gesendet wird. Danach kommunizieren beide Geräte über ihre jeweilige Software automatisch.

Bei jedem neuen Potentialwechsel (SNIFTIRS) oder Potentialschritt (SPAIRS) sendet das IR-Spektrometer ein neues Trigger-Signal, auf welches der Potentiostat wartet, bevor das nächste

## Experimenteller Teil

Messpotential gestartet wird. Die LIPSIRS-Messungen werden durch ein einziges Signal ausgelöst.

Beide Programme sind also für jedes Experiment über ihre internen Einstellungen mit Halte- und Wartezeiten sowie Wiederholungen aufeinander abgestimmt und optimiert.

## **5 Entwicklung und Validierung des in-situ-IR-Teststandes**

In den nachfolgenden Kapiteln wird die Entwicklung und der Aufbau des in-situ-IR-Teststandes sowie dessen Validierung mit Parameteroptimierung anhand der Adsorption von Thiocyanat an Platin beschrieben.

### **5.1 Entwicklung und Aufbau des in-situ-IR-Teststandes**

Der Aufbau des in-situ-Messstandes für das IR-Spektrometer ist die Grundlage für alle weiteren, durchgeführten Experimente. Dieses Kapitel befasst sich mit der Entwicklung der Messzelle und der Arbeitselektroden (AE), dem Umbau der Reflexionseinheit von Bruker sowie einige Vorüberlegungen zu den nachfolgenden Experimenten.

#### **5.1.1 Gaszuleitung**

Eine wichtige Erweiterung der örtlichen Gegebenheiten umfasst die Versorgung mit unterschiedlichen Gasen wie Sauerstoff, Wasserstoff, Argon und Kohlenstoffmonoxid. Alle Gase können mit Hilfe von Massedurchflussreglern und entsprechender Software angesteuert und eingestellt werden. Auf diese Weise ist es möglich die Elektrolytlösung in der Messzelle vor, nach und während des Experimentes mit dem gewünschten Gas zu spülen.

#### **5.1.2 Zelldesign**

Eine zweiteilige Zelle, wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben bzw. in der Abbildung 4-4 links (Seite 58) dargestellt, wurde entworfen und umgesetzt, um der verwendeten Drei-Elektroden-Anordnung genügend Platz zu bieten.

Der untere Zellteil ist mit seinem Durchmesser von 25 mm auf den IR-Kristall und das Gesamtsystem angepasst. Der obere Zellteil ermöglicht mit einem Außendurchmesser von 50 mm zum einen die Drei-Elektroden-Anordnung und zum anderen den Einsatz einer größeren Menge an Elektrolytlösung im Vergleich zur ursprünglichen Zelle. Im Anhang 10.2 sind zusätzlich die Innendurchmesser der beiden Zellhälften angegeben.

Beide Zellteile können durch ein Gewinde miteinander verbunden werden und bestehen aus Kunststoff, welcher beständig gegenüber den eingesetzten Elektrolytlösungen ist. Ein Dichtungsring zwischen den Einzelteilen verhindert den Austritt von Elektrolytlösung.

### 5.1.3 Arbeitselektroden

Eine Besonderheit stellen die verwendeten AE dar. Zum einen sollen diese eine möglichst große geometrische Fläche an Aktivmaterial bzw. leitfähigem Material aufweisen und zum anderen müssen diese aufgrund ihrer Gesamtlänge von rund 200 mm stabil sein.

Der Durchmesser des IR-Strahls wird durch die Aperturblende bestimmt und beträgt jedoch maximal 8 mm. Unter der Annahme, dass dieser mittig den Kristall und die Elektrodenoberfläche trifft und unter der Berücksichtigung des Gesamtdurchmessers der AE werden Scheiben aus Platin, Gold und Glaskohlenstoff (GC, engl.: glassy carbon) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2 mm verwendet.

Der maximale Gesamtdurchmesser (Elektrodenmaterial und Kunststoffummantelung) orientiert sich am Innendurchmesser des unteren Zellteils. Aufgrund der Diffusionslimitierung in der Dünnschicht<sup>[269,270]</sup> sollte das Verhältnis von Kunststoff zu Elektrodenmaterial nicht zu groß gewählt werden. Dementsprechend wurde der Gesamtdurchmesser auf 14 mm festgelegt.

Als Kunststoffmaterial für die Elektroden wird Polyetheretherketon (PEEK) genutzt, welches gegenüber den verwendeten Säuren, Basen und Alkoholen chemisch stabil ist und als Isolierung und Abdichtung nach außen dient. Eine schematische und reale Darstellung der Elektroden ist in Abbildung 4-3 (Seite 56) in Kapitel 4.3.2 gegeben und die technischen Zeichnungen der Elektrode sind im Anhang 10.2 in Abbildung 10-1 und Abbildung 10-2 zu finden. Die elektrische Kontaktierung der Platin-, Gold- und GC-Scheiben erfolgt über einen dickeren Kupferdraht. Dieser kann mit den Metallen verlötet werden und wird dann mit Epoxidharz am PEEK befestigt. Bei der GC-Scheibe muss auf elektrisch leitendes Epoxidharz zurückgegriffen werden, welches sowohl die Funktion der Kontaktierung als auch der Fixierung übernimmt, weil eine mechanische Verbindung zwischen GC und Kupfer nicht möglich ist.

### 5.1.4 Annäherung Elektrode und Umbau der Reflexionseinheit

Die AE muss parallel zum Kristall an diesen angenähert werden<sup>[270]</sup>. Diese Annäherung ist auf vielfältige Weise möglich. In <sup>[274]</sup> wird auf eine Mikrometerschraube mit stehender Spindel zurückgegriffen, um eine Rotation der Elektrode zu verhindern. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Linearversteller verwendet, welcher die Drehbewegung der Spindel auf einen vertikal beweglichen Tisch übersetzt und somit die Rotation der Elektrode bei der Annäherung unterbindet. Damit das Spülen der Elektrolytlösung bei eingebauter Elektrode möglich ist, hat der Linearversteller 50 mm Gesamthub mit einer Genauigkeit von 10 µm.

Zum einen muss die Elektrode am Linearversteller befestigt und zum anderen möglichst mittig über dem Kristall platziert werden. Dafür wurde ein zweiteiliger Adapter aus Aluminium entworfen, welcher sowohl den Abstand überbrückt als auch die Elektrode während des Experimentes fixiert. Der massivere Teil des Adapters enthält eine Bohrung für die Referenzelektrode (RE). Die dazugehörige technische Zeichnung ist der Abbildung 10-3 im Anhang 10.2 zu entnehmen.

Der Linearversteller wird in einer speziellen Halterung montiert, welche sich auf der sogenannten Grundplatte befindet. Diese wird wiederum direkt an die Reflexionseinheit von Bruker geschraubt. Eine vereinfachte Darstellung der Grundplatte, der Elektrode, des Linearverstellers und des zweiteiligen Adapters ist in Abbildung 5-1 gegeben und die entsprechenden technischen Zeichnungen sind im Anhang 10.2 in Abbildung 10-4 und Abbildung 10-5 gezeigt.

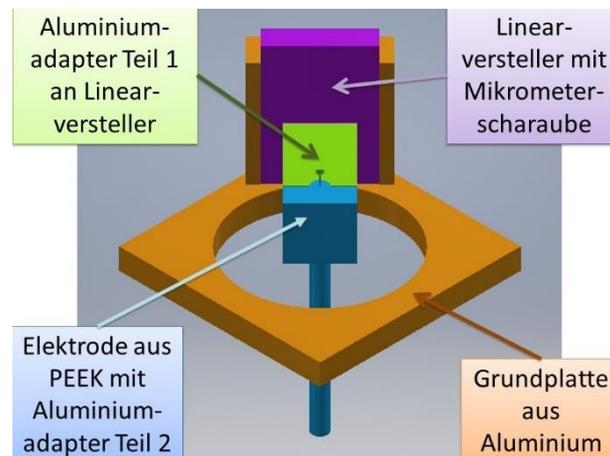


Abbildung 5-1: Vereinfachte, schematische Darstellung des zweiteiligen Adapters, Teil 1 mit Bohrung für die RE (grün) und Teil 2 mit AE (blau), dem Linearversteller (violett) und der Grundplatte (orange).

### 5.1.5 Rapid-Scan-Verfahren

Im Rahmen dieser Arbeit wird das sogenannte „Rapid-Scan-Verfahren“ genutzt, welches eine besonders schnelle Aufzeichnung der IR-Spektren ermöglicht. Zur Bestimmung der genauen Messzeit für die IR-Spektren ist es notwendig zu wissen, wie viele Interferogramme pro Sekunde bei den einzelnen Auflösungen aufgenommen werden können. Die Abbildung 5-2 stellt die experimentell ermittelten Daten der einzelnen Auflösungen dar.

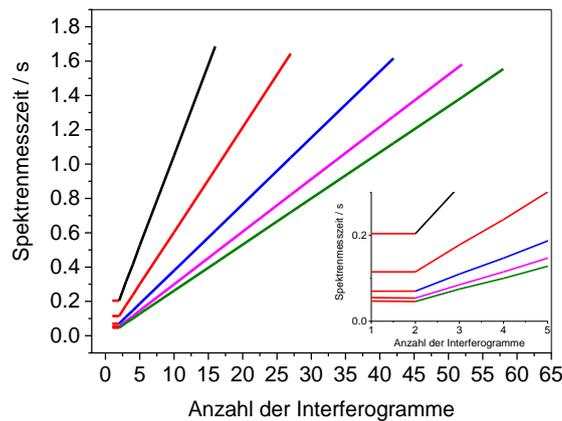


Abbildung 5-2: Zusammenhang zwischen der Messzeit und der Anzahl der Interferogramme mit einer Vergrößerung des Anfangsbereichs bis 5 Interferogramme bei unterschiedlichen Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 4 cm<sup>-1</sup> (rot), 8 cm<sup>-1</sup> (blau), 12 cm<sup>-1</sup> (pink) und 16 cm<sup>-1</sup> (grün).

Zu erkennen ist ein konstanter Anfangsbereich, welcher nur die ersten beiden Interferogramme umfasst. Danach ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Zeit und der Anzahl der Interferogramme, wodurch eine Berechnung der benötigten Messzeit möglich wird. Untersucht wurden verschiedene Auflösungen. Bei einer Spiegelgeschwindigkeit von 160 kHz ergeben sich die in Tabelle 5-1 aufgeführten möglichen Interferogramme pro Sekunde.

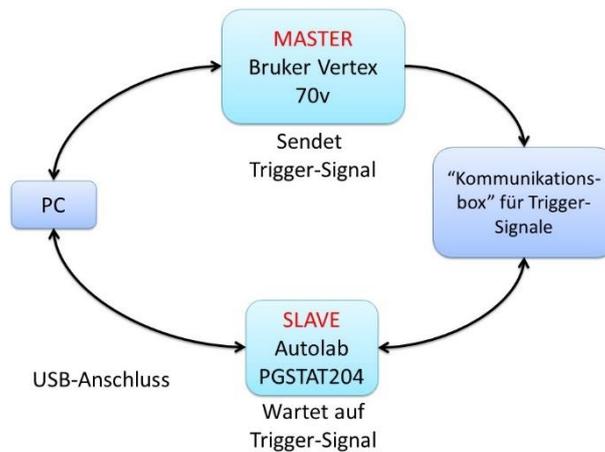
Tabelle 5-1: Zusammenfassung der möglichen Interferogramme pro Sekunde in Abhängigkeit der Auflösung.

Auflösung / cm <sup>-1</sup>	Interferogramme / Sekunde
2	10
4	16
8	26
12	33
16	37

### 5.1.6 Gerätekommunikation und Zeitmanagement

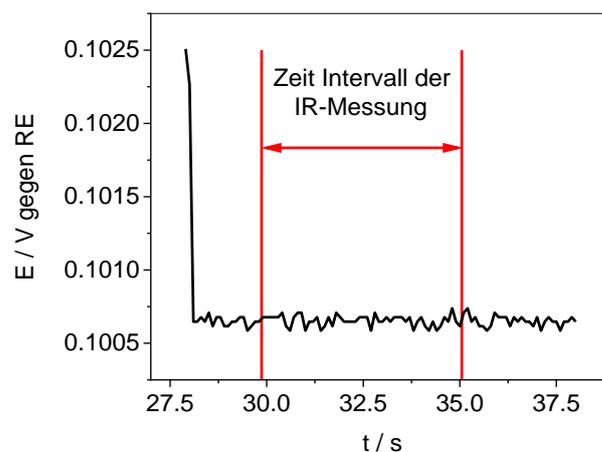
Für die erfolgreiche Umsetzung der Experimente ist neben den praktischen Entwicklungen für den Teststand und den Umbauten an der Reflexionseinheit auch die Gerätekommunikation zwischen dem Potentiostat und dem IR-Spektrometer entscheidend. Bereits in Kapitel 4.4.4.6 wurde dieses Thema kurz beschrieben.

Die Abbildung 5-3 stellt die Kommunikation zwischen dem IR-Spektrometer, dem Computer und dem Potentiostat schematisch dar.



**Abbildung 5-3: Schematische Darstellung der elektronischen Kommunikation zwischen dem IR-Spektrometer und dem Potentiostat.**

Der Computer steht mit beiden Geräten in Verbindungen, sodass eine separate Steuerung über die entsprechende Software umsetzbar ist. Mit Hilfe einer speziellen Kommunikationsbox ist es möglich Trigger-Signale vom IR-Spektrometer an den Potentiostaten zu senden. Dementsprechend muss lediglich noch die entsprechende Software auf die gegebenen Anforderungen angepasst werden, um spektro-elektrochemische Experimente durchzuführen. Dafür ist eine Optimierung des Zeitmanagements innerhalb der jeweiligen Software notwendig, wie Abbildung 5-4 beispielhaft veranschaulicht.



**Abbildung 5-4: Beispielhafte Darstellung einer Potential-Zeit-Kurve (schwarz) mit eingetragenem Zeitintervall für die Aufnahme der IR-Spektren (rot).**

Die elektrochemische Messung beginnt, sobald das IR-Spektrometer das Trigger-Signal sendet. Dieses wartet anschließend bspw. drei Sekunden, bevor die Aufnahme des Spektrums beginnt. Die Spektrenaufzeichnung benötigt ebenfalls eine entsprechende Zeit, in der das angelegte Potential konstant bleiben muss. Die Haltedauer des Potentials ist also an die Messzeit des IR-Spektrums anzupassen.

### 5.2 Parameteroptimierung und Methodvalidierung

Ziel der Methodvalidierung ist die Überprüfung des IR-Spektrometers und der hinzugefügten Bauteile wie bspw. der AE bei spektro-elektrochemischen Untersuchungen auf ihre Richtigkeit und Reproduzierbarkeit. Dafür wird ein literaturbekanntes Experiment wiederholt und anhand der Literaturdaten verglichen. In diesem Fall ist es die Adsorption von Thiocyanat an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, welche bereits umfassend charakterisiert wurde<sup>[306–310]</sup>. Als spektro-elektrochemische Methode wird dabei SNIFTIRS verwendet.

#### 5.2.1 Parameteroptimierung

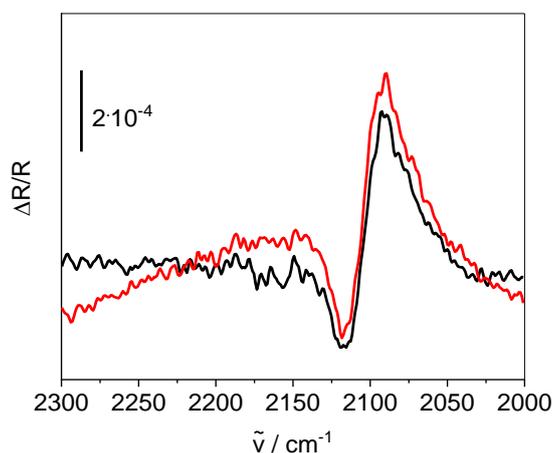
Zuerst soll jedoch die Parameteroptimierung für das „Rapid-Scan-Verfahren“ anhand der SNIFTIRS-Methode bzgl. Auflösung, der Anzahl der Interferogramme pro Spektrum und die Anzahl der Potentialwechsel betrachtet werden. Die Aperturblende ist für jede der charakterisierten Auflösungen maximal gewählt. Die Tabelle 4-9 in Kapitel 4.4.4.1 fasst die genannten Parameter zusammen. Als IR-Kristall wird  $\text{CaF}_2$  genutzt, welches bei wässrigen Elektrolytlösungen einen Grenzwinkel für die Totalreflexion von  $65^\circ$ <sup>[270]</sup> aufweist und unter den gegebenen Bedingungen in neutraler Perchloratlösung mit Zusatz von Thiocyanat stabil ist.

Die Abbildung 5-5 zeigt die Ausbildung einer sogenannten bipolaren Bande. Diese entstehen, wie auch eine Abbildung aus <sup>[270]</sup> zeigt, zum einen aufgrund der Spektrenberechnung<sup>[266,270]</sup> (vgl. Gleichung 3.4-2) und zum anderen unter dem Einfluss des Elektrodenpotentials<sup>[78,266]</sup>. Diese zeichnen sich durch einen positiven und einen negativen Bandenausschlag aus, da die Spezies sowohl bei  $E_{\text{Ref}}$  als auch bei  $E_M$  an der Oberfläche adsorbiert ist<sup>[266]</sup> und die jeweiligen IR-Banden bei  $E_{\text{Ref}}$  und  $E_M$  um einige Wellenzahlen gegeneinander verschoben sind<sup>[270]</sup>. Außerdem werden in Abbildung 5-5 die SNIFTIR-Spektren bei einem  $E_M$  von  $0.10 \text{ V}^5$  mit 8 und 16 Potentialwechseln bei 100 Interferogrammen pro Spektrum und einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$

---

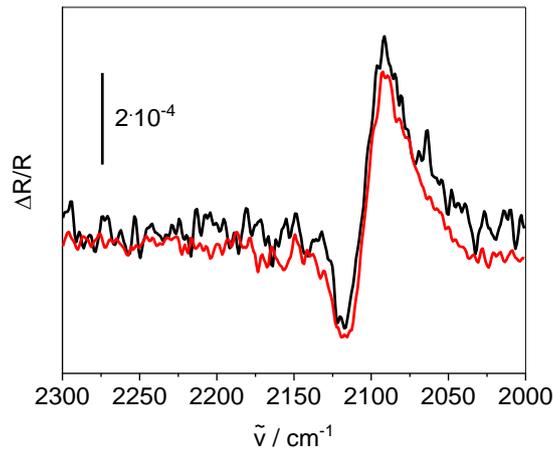
<sup>5</sup> gegen  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{gesättigt}}$ . Wenn es nicht anders angegeben ist, erfolgen alle weiteren Potentialangaben gegen diese Referenz.

vergleichend dargestellt. Anhand der Bandenlage, des allgemeinen Verlaufs und des Signal-Rausch-Verhältnisses ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in den Spektren aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an Potentialwechseln zwischen  $E_{\text{Ref}}$  und  $E_{\text{M}}$ . Dementsprechend wird nachfolgend der Einfluss der Interferogrammanzahl bei einer Auflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  und 8 Potentialwechseln betrachtet.



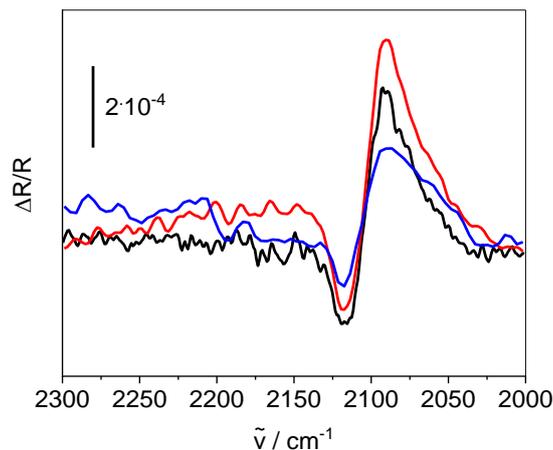
**Abbildung 5-5: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $2 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende  $6 \text{ mm}$ , 100 Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel (schwarz) und 16 Potentialwechsel (rot) zwischen dem  $E_{\text{Ref}}$  ( $-0.70 \text{ V}$ ) und den  $E_{\text{M}}$  ( $0.10 \text{ V}$ ), Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100 \text{ M KClO}_4$  mit  $0.001 \text{ M NaSCN}$ .**

Die Abbildung 5-6 veranschaulicht den Einfluss zwischen 50 und 100 Interferogrammen pro Spektrum bei einem  $E_{\text{M}}$  von  $0.10 \text{ V}$  und 8 Potentialwechsel. Die Bandenlage und der allgemeine Verlauf bleiben unverändert. Jedoch ist das Grundrauschen bei 50 Interferogrammen pro Spektrum deutlich intensiver und damit auch das Signal-Rausch-Verhältnis schlechter, sodass der nachfolgende Vergleich der Auflösung mit 100 Interferogrammen pro Spektrum erfolgt.



**Abbildung 5-6:** Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende  $6\text{ mm}$ ,  $50$  Interferogramme / Spektrum (schwarz) und  $100$  Interferogramme / Spektrum (rot) und  $8$  Potentialwechsel zwischen dem  $E_{\text{Ref}} (-0.70\text{ V})$  und den  $E_{\text{M}} (0.10\text{ V})$ , Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100\text{ M KClO}_4$  mit  $0.001\text{ M NaSCN}$ .

Die Abbildung 5-7 stellt die drei verschiedenen Auflösungen ( $2\text{ cm}^{-1}$ ,  $4\text{ cm}^{-1}$  und  $8\text{ cm}^{-1}$ ) bei  $8$  Potentialwechseln und  $100$  Interferogrammen pro Spektrum bei einem  $E_{\text{M}}$  von  $0.10\text{ V}$  gegenüber. Erkennbar ist, dass sich die Bandenlage und der allgemeine Verlauf nicht verändern, jedoch dass sich das Signal-Rausch-Verhältnis bei einer Verringerung der Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  zu  $4\text{ cm}^{-1}$  verbessert. Bei weiterer Abnahme der Auflösung zu  $8\text{ cm}^{-1}$  wird die bipolare Bande dagegen flacher und weniger deutlich. Weitere Daten für die Parameteroptimierung sind im Anhang 10.3 in Abbildung 10-6 bis Abbildung 10-10 und in Tabelle 10-6 bis Tabelle 10-10 gezeigt.



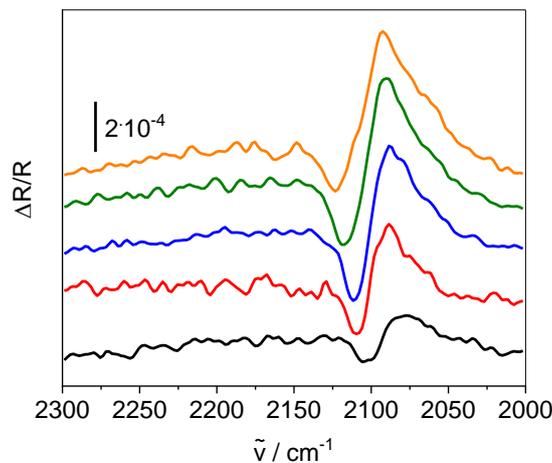
**Abbildung 5-7:** Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$  mit Aperturblende  $6\text{ mm}$  (schwarz), Auflösung  $4\text{ cm}^{-1}$  mit Aperturblende  $8\text{ mm}$  (rot) und Auflösung  $8\text{ cm}^{-1}$  mit Aperturblende  $6\text{ mm}$  (blau),  $100$  Interferogramme / Spektrum und  $8$  Potentialwechsel zwischen dem  $E_{\text{Ref}} (-0.70\text{ V})$  und den  $E_{\text{M}} (0.10\text{ V})$ , Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100\text{ M KClO}_4$  mit  $0.001\text{ M NaSCN}$ .

Zusammenfassend ergibt sich für die Parameteroptimierung speziell für SNIFTIRS-Experimente, dass 8 Potentialwechsel ausreichend sind, die Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  das Optimum zwischen dem Signal-Rausch-Verhältnis und der Messzeit darstellt und dass eine zu kleine Anzahl an Interferogrammen pro Spektrum das Signal-Rausch-Verhältnis negativ beeinflusst. Für die SPAIRS-Experimente werden aus dieser Optimierung die Anzahl der Interferogramme (100) sowie die Auflösung ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ) übernommen.

### 5.2.2 Validierung

Der nachfolgende Literaturvergleich für die Validierung und die detaillierte Erklärung wird anhand der Daten mit den optimierten Parameter durchgeführt.

Die Abbildung 5-8 zeigt die potentialabhängige Entwicklung der bipolaren Bande mit steigenden  $E_M$  von  $-0.50 \text{ V}$  bis  $0.30 \text{ V}$  bei einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Diese bipolare Bande entsteht durch die Spektrenberechnung, weil Thiocyanat bereits bei  $E_{\text{Ref}}$  an der Oberfläche adsorbiert ist<sup>[266]</sup>.



**Abbildung 5-8:** Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende  $8 \text{ mm}$ , 100 Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem  $E_{\text{Ref}}$  ( $-0.70 \text{ V}$ ) und den  $E_M$ :  $-0.50 \text{ V}$  (schwarz),  $-0.30 \text{ V}$  (rot),  $-0.10 \text{ V}$  (blau),  $0.10 \text{ V}$  (grün) und  $0.30 \text{ V}$  (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100 \text{ M KClO}_4$  mit  $0.001 \text{ M NaSCN}$ .

Die Tabelle 5-2 fasst die Bandenlagen in Abhängigkeit vom Potential mit dem Abstand der beiden Bandenmaxima aus Abbildung 5-8 zusammen.

**Tabelle 5-2: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanatadsorption an einer Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup>, 100 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 8 mm und 8 Potentialwechseln.**

<b>E<sub>M</sub> / V</b>	<b>Bande 1</b> / cm <sup>-1</sup>	<b>Bande 2</b> / cm <sup>-1</sup>	<b>Abstand</b> / cm <sup>-1</sup>
-0.50	2100 ± 6	2083 ± 7	17
-0.30	2106 ± 5	2087 ± 2	19
-0.10	2111 ± 1	2088 ± 5	23
0.10	2117 ± 2	2092 ± 2	25
0.30	2123 ± 1	2092 ± 2	31

Thiocyanat adsorbiert im Doppelschichtbereich an der Elektrodenoberfläche. Dieser liegt im Fall einer Platinelektrode in 0.1 M KClO<sub>4</sub> mit 25 mM NaSCN Elektrolytlösung zwischen -0.90 V gegen Ag|AgCl| 3M KCl und 0.40 V gegen Ag|AgCl| 3M KCl und ist damit sehr ausgedehnt. Außerdem sind keine weiteren Redoxreaktionen nachweisbar.<sup>[306]</sup>

In der Literatur<sup>[306]</sup> wird ebenso eine bipolare Bande zwischen 2050 cm<sup>-1</sup> und 2150 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Jedoch wird diese als zwei Spezies mit potentialabhängigen Verhalten interpretiert<sup>[306]</sup>, die negative Bande bei 2120 cm<sup>-1</sup><sup>[306]</sup> entspricht demnach S-gebundenen<sup>[311]</sup> und die Bande bei 2105 cm<sup>-1</sup><sup>[306]</sup> N-gebundenen Thiocyanat<sup>[311]</sup>. Allgemein liegt die Streckschwingung des CN<sup>-</sup> von adsorbierten Thiocyanat bei 2100 cm<sup>-1</sup> und frei in Lösung bei 2068 cm<sup>-1</sup><sup>[308]</sup>. Die Angaben in der Literatur schwanken innerhalb eines Wellenzahlbereichs, wie die Tabelle 5-3 darlegt.

**Tabelle 5-3: Gegenüberstellung der literaturbekannten Wellenzahlbereiche von Thio- und Isothiocyanat.**

	<b>Thiocyanat (SCN<sup>-</sup>)</b>	<b>Isothiocyanat (NCS<sup>-</sup>)</b>
<b>Wellenzahl / cm<sup>-1</sup></b>	2170 – 2135 <sup>[257]</sup>	2150 – 2050 <sup>[257]</sup>
<b>Wellenzahl / cm<sup>-1</sup></b>	2140 <sup>[259,281]</sup>	2140 – 1900 <sup>[259]</sup>

Diese Datenlage zusammenfassend kann die Bande 1 aus Tabelle 5-2 adsorbierten Thiocyanat und die Bande 2 adsorbierten Isothiocyanat zugeordnet werden. Neben den positiven und negativen Ausschlägen der bipolaren Bande und deren Zuordnung können in Abbildung 5-8 noch weitere potentialabhängige Effekte beobachtet werden. Mit steigendem Potential verändert sich die Intensität der beiden Banden. Bande 1 für das S-gebundene Thiocyanat nimmt ab und Bande 2 für das N-gebundene Isothiocyanat zu. Dies deckt sich mit der Literatur<sup>[306]</sup>, welche schlussfolgert, dass die Thiocyanatadsorption über den Stickstoff bei negativen und über den Schwefel bei positiven Potentialen bevorzugt wird<sup>[306,308,310]</sup>. Außerdem ist eine Reorientierung von N- zu S-gebundenen Thiocyanat möglich<sup>[306,308]</sup>. Des Weiteren kann ab Potentialen von

0.65 V bis 0.7 V gegen RHE<sup>[309,310]</sup> eine Oxidation nach Gleichung 5.2-1 beobachtet werden<sup>[309]</sup>.



Aufgrund des Stark-Effektes kommt es in Abbildung 5-8 zu einer potentialabhängigen Bandenverschiebung<sup>[308,312]</sup>, welche in Tabelle 5-2 durch den Abstand der beiden Banden verdeutlicht wird. Bei adsorbierten Thiocyanat an Platin wird eine Verschiebung von  $12 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ <sup>[306,307]</sup> und bei adsorbierten Isothiocyanat von  $16 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ <sup>[306,307]</sup> gezeigt.

Zur abschließenden Überprüfung der Validierung sollen die Ergebnisse aus Abbildung 5-8 und Tabelle 5-2 mit <sup>[308]</sup> verglichen werden. Obwohl mit ZnSe ein anderes IR-Fenster als in der vorliegenden Arbeit genutzt wurde, stimmen die verwendete Platinelektrode und die Konzentrationen der Elektrolytlösungen<sup>[308]</sup> sowie die Auflösung<sup>[313]</sup> überein. In Tabelle 5-4 sind die relevanten Daten aus <sup>[308]</sup> zusammengefasst.

**Tabelle 5-4: Datenzusammenfassung (Fig. 4<sup>[308]</sup>) aus SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an einer Platinelektrode,  $E_{\text{Ref}}$  100 mV gegen RHE.**

<b><math>E_M</math> / mV gegen RHE</b>	<b>Bande 1</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Bande 2</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Abstand</b>
300	2102	2083	19
500	2103	2083	20
700	2110	2086	24
900	2114	2091	23

Der Vergleich zwischen den Daten aus <sup>[308]</sup> und Validierungsexperimenten zeigt, dass die spezifische Lage der Banden 1 und 2 unter Berücksichtigung der Standardabweichung ebenso gut übereinstimmen, wie der Abstand zwischen den Intensitätsmaxima. Somit ist von einer erfolgreichen Validierung des Systems auszugehen.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

Die nachfolgenden Kapitel umfassen neben der morphologischen Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Metall-NP, die Ergebnisse der (spektro-)elektrochemischen Charakterisierung der Ethylenglycol-Oxidation in saurer und alkalischer Elektrolytlösung an Platin- und Gold-basierten Katalysatoren.

### 6.1 Morphologische Charakterisierung

In diesem Kapitel soll auf die morphologischen Eigenschaften der kohlenstoff-geträgerten Metall-Nanopartikel (NP) eingegangen werden. Als Trägermaterial sowohl für die Pt-NP als auch für die Au-NP dient Vulcan XC 72. Die Proben werden nachfolgend als Pt/C und Au/C bezeichnet.

#### 6.1.1 Kohlenstoff-geträgerte Platin-Nanopartikel

Bei Pt/C handelt es sich um ein industriell hergestelltes Produkt. Für die Optimierung der spektro-elektrochemischen Charakterisierung (vgl. Kapitel 6.2.2.1) wurde Pt/C von der Firma E-Tek und für die dargestellten Daten in Kapitel 6.2.2.2 und 6.3.2 Pt/C der Firma Quin-Tech verwendet. Anhand von XRD-, XPS-, TEM- und TGA-Daten soll ein morphologischer Vergleich der beiden Proben erfolgen.

##### *Röntgendiffraktion (XRD)*

Die Abbildung 6-1 stellt die XRD-Ergebnisse zur Strukturuntersuchung für die Pt/C-Proben der unterschiedlichen Firmen vergleichend dar. Die Proben zeigen Reflexe bei  $25^\circ$ , welcher Kohlenstoff entspricht<sup>[53]</sup>, bei  $39.9^\circ$  Pt(111), bei  $46.2^\circ$  Pt(200) und bei  $67.6^\circ$  Pt(220), die mit Hilfe der „powder diffraction files“ Pt(03-065-0644) durch die International Centre of Diffraction Data und der Literatur<sup>[53,55,65]</sup> zugeordnet werden.

## Ergebnisse und Diskussion

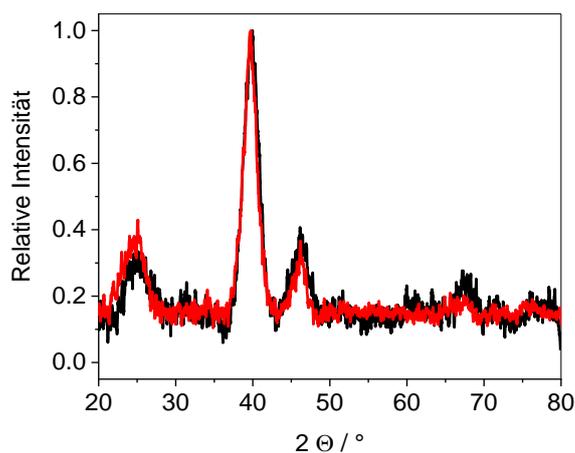


Abbildung 6-1: XRD von Pt/C der Firma E-Tek, Rohdaten aus<sup>[314]</sup> (schwarz) und der Firma Quin-Tech (rot).

In der direkten Gegenüberstellung ergeben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Herstellern, dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die strukturellen Eigenschaften der vorliegenden Pt-NP sehr gut vergleichbar sind.

### Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Mit Hilfe von XPS können Oberflächenspezies nachgewiesen und quantitative Aussagen getroffen werden<sup>[254]</sup>. Die Abbildung 6-2 zeigt den XPS-Pt4f-Detailscan beider Pt/C-Proben. Die Übersichtsscans sind im Anhang 10.4 (vgl. Abbildung 10-11) dargestellt.

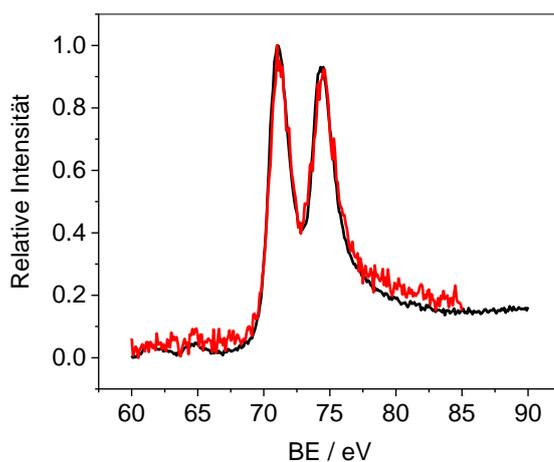


Abbildung 6-2: XPS-Pt4f-Detailscan von Pt/C der Firma E-Tek, Rohdaten aus<sup>[314]</sup> (schwarz) und der Firma Quin-Tech (rot).

Die Verläufe der dargestellten Detailscans sind äquivalent. Das Maximum bei 74.4 eV entspricht Pt 4f<sub>5/2</sub> und das bei 71.1 eV Pt 4f<sub>7/2</sub>. Der Abstand zwischen den Signalen beträgt 3.3 eV. Diese Werte entsprechen der Literatur<sup>[254]</sup> und zeigen, dass die Pt-NP in elementarer Form auf dem Kohlenstoffträgermaterial vorliegen.

Außerdem konnte für Pt/C von E-Tek anhand der Rohdaten aus<sup>[314]</sup> eine Beladung von 17.9 Gew.-% Platin festgestellt werden. Für die Pt/C-Probe von Quin-Tech ergaben sich 20.9 Gew.-% Platin auf Kohlenstoff. Beide Proben sind von den Herstellern mit 20 Gew.-% angegeben. Die Realbeladung liegt demnach bei E-Tek signifikant unter der Angabe und bei Quin-Tech geringfügig darüber. Somit weisen die Pt/C-Proben der beiden Hersteller signifikante Unterschiede in der Platinmenge auf.

### *Thermogravimetrische Analyse (TGA)*

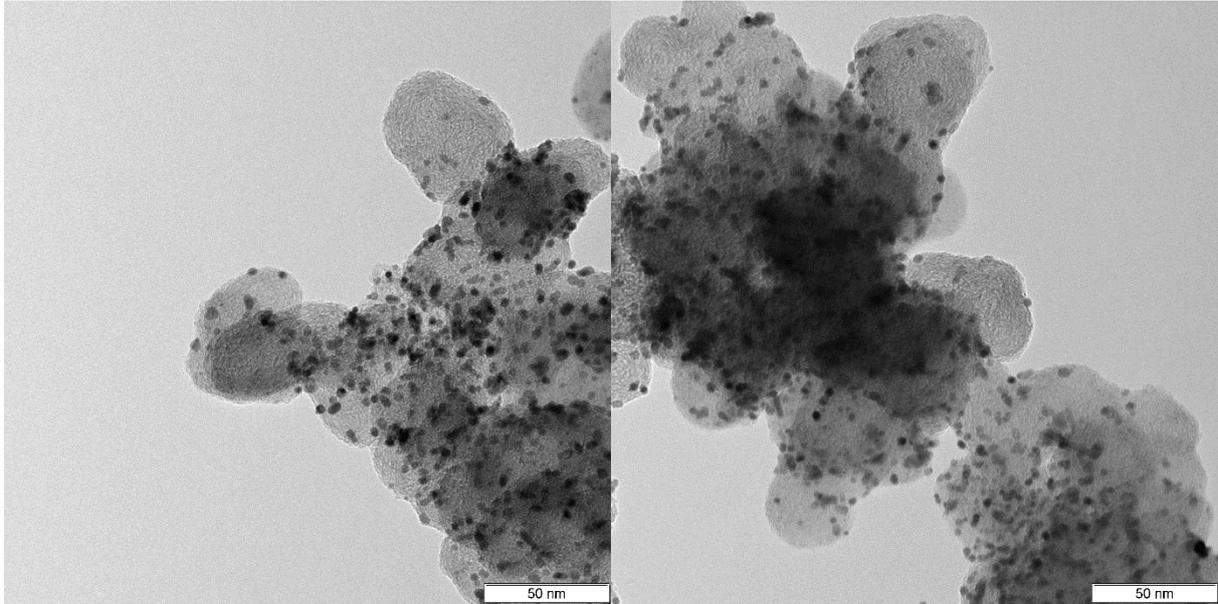
Eine weitere Methode zur Bestimmung der Platinbeladung ist die TGA. Die entsprechenden Daten für Pt/C von Quin-Tech sind im Anhang 10.4 in der Abbildung 10-12 dargestellt. Für diese Probe ergibt sich nach der kompletten Oxidation des Trägermaterials eine Beladung von 22.3 Gew.-% ± 0.5 Gew.-% und für Pt/C des Herstellers E-Tek von 19.0 Gew.-%<sup>[315]</sup> bzw. 19.1 Gew.-%<sup>[316]</sup>. Die Bildung von PtO während der Oxidation oder Rückstände durch das Trägermaterial können dabei nicht ausgeschlossen werden.

Zwischen den Methoden XPS und TGA entsteht somit ein Beladungsunterschied von rund 2 Gew.-%, sodass vor allem bei E-Tek die Differenz zwischen der Realbeladung und den Angaben verringert wird. Dennoch liegt die Platinbeladung des Industrieproduktes von Quin-Tech nach beiden Analysemethoden signifikant über der vom Hersteller E-Tek.

### *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*

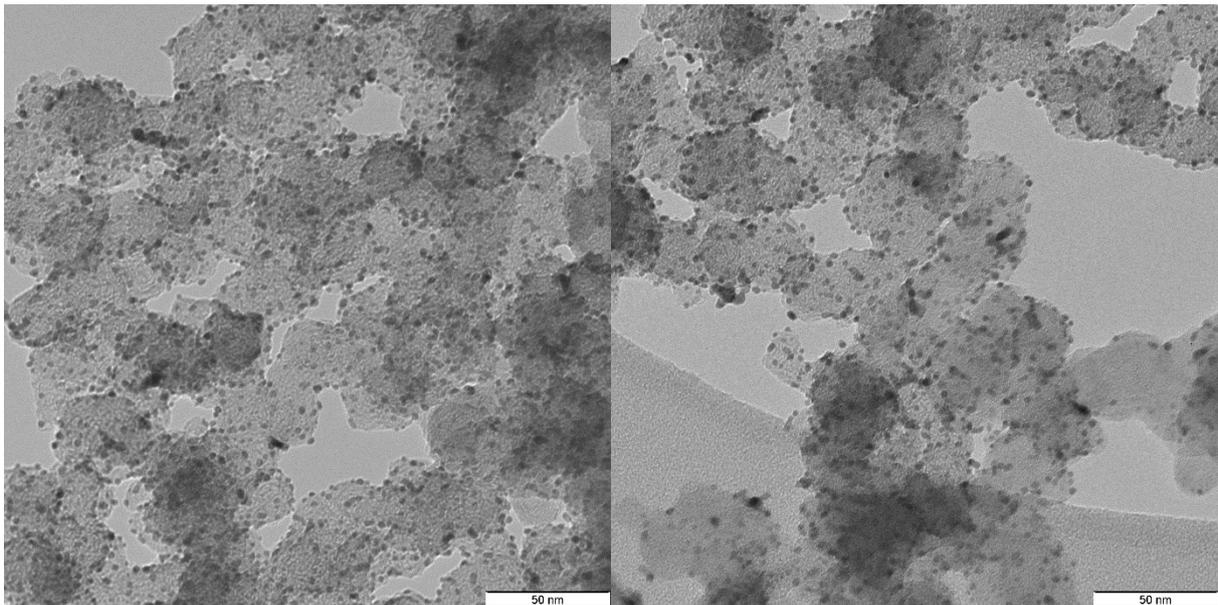
Als bildgebendes Verfahren, welches zur Partikelgrößenbestimmung genutzt werden kann, wird TEM verwendet. Die Abbildung 6-3 zeigt eine Aufnahme der Probe von E-Tek. Zum einen ist die typische Struktur des Trägermaterials Vulcan XC 72 erkennbar, zum anderen, dass die Pt-NP gut verteilt, aber teilweise agglomeriert vorliegen und die Partikeldichte am Rand dünner wird. Mit Hilfe einer entsprechenden Software kann die Partikelgröße bestimmt werden. Für diese Probe wurden 789 Partikel ausgezählt. Die mittlere Partikelgröße beträgt 3.9 nm ± 1.3 nm.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 6-3: TEM-Aufnahmen von Pt/C der Firma E-Tek.**

Die Abbildung 6-4 zeigt die TEM-Aufnahmen der Vergleichsprobe von Quin-Tech.



**Abbildung 6-4: TEM-Aufnahmen von Pt/C der Firma Quin-Tech.**

Auch hier wird die charakteristische, turbostratische Struktur von Vulcan XC 72 deutlich, jedoch ist die Partikelverteilung homogener und es gibt weniger Bereiche, in denen die Pt-NP agglomerieren. Anhand von 850 ausgezählten Pt-NP ergibt sich eine durchschnittliche Partikelgröße von  $2.9 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ . Diese liegt damit sowohl im Mittelwert als auch in der Standardabweichung signifikant unter der Pt/C-Probe des Herstellers E-Tek.

### *Zusammenfassung*

Die XRD- und XPS-Ergebnisse zeigen, dass sich die strukturellen Eigenschaften der beiden Pt/C-Proben nicht signifikant voneinander unterscheiden. Jedoch ist bei Quin-Tech die reale Platinbeladung des Trägermaterials höher, wie mittels XPS und TGA dargelegt wurde. Außerdem ist die Partikelgröße deutlich geringer, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die aktive Platinoberfläche bei Pt/C von Quin-Tech höher sein wird, als bei der E-Tek-Probe. Dies könnte unter anderem eine oberflächenbezogenen Aktivitätssteigerung in den spektro-elektrochemischen Experimenten nach sich ziehen.

### **6.1.2 Kohlenstoff-geträgerte Gold-Nanopartikel**

Bei Au/C handelt es sich um ein von J. Radicke im Rahmen seiner Masterarbeit<sup>[304]</sup> hergestelltes Produkt. In <sup>[304]</sup> erfolgte bereits eine morphologische Charakterisierung, welche nachfolgend zusammenfassend dargelegt wird.

XPS-Untersuchungen wurden in <sup>[304]</sup> stichprobenartig durchgeführt, um nachzuweisen, dass durch die Temperaturbehandlung die Thiolat-Liganden des Stabilisators vollständig entfernt wurden. Dementsprechend wurde keine Beladungsbestimmung durchgeführt. Für alle charakterisierten Proben konnten Au 4f<sub>7/2</sub> bei rund 84 eV und Au 4f<sub>5/2</sub> bei etwa 87 eV nachgewiesen werden<sup>[304]</sup>, was mit der Literatur<sup>[254]</sup> übereinstimmt, sodass von elementaren Au-NP ausgegangen werden kann.

Die Goldbeladung wurde mittels TGA bestimmt. Die entsprechenden Daten sind im Anhang 10.4 in der Abbildung 10-13 zu finden. Die Goldbeladung der Probe Au/C beträgt 16.6 Gew.-%  $\pm$  0.4 Gew.-%<sup>[304]</sup> und ist damit geringer als die Metallbeladung von Pt/C.

Die Abbildung 6-5 zeigt die TEM-Aufnahmen von Au/C. Die charakteristische Struktur des Trägermaterial Vulcan XC 72 ist ebenfalls ersichtlich. Erkennbar ist auf den beiden Aufnahmen, dass die Au-NP auf mikroskopischer Ebene inhomogen über den Träger verteilt sind und teilweise agglomerieren. Die bestimmte Partikelgröße beträgt bei 1148 ausgezählten Partikeln 4.8 nm  $\pm$  1.5 nm<sup>[304]</sup>.

Die Au-NP liegen in elementarer Form auf dem Kohlenstoffträgermaterial vor und zeigen größere Partikel als die Pt/C-Proben mit einer gleichzeitig geringeren Gesamtmetallbeladung. Dieser Umstand muss nachfolgend bei direkten Vergleichen zwischen Au/C und Pt/C beachtet werden.

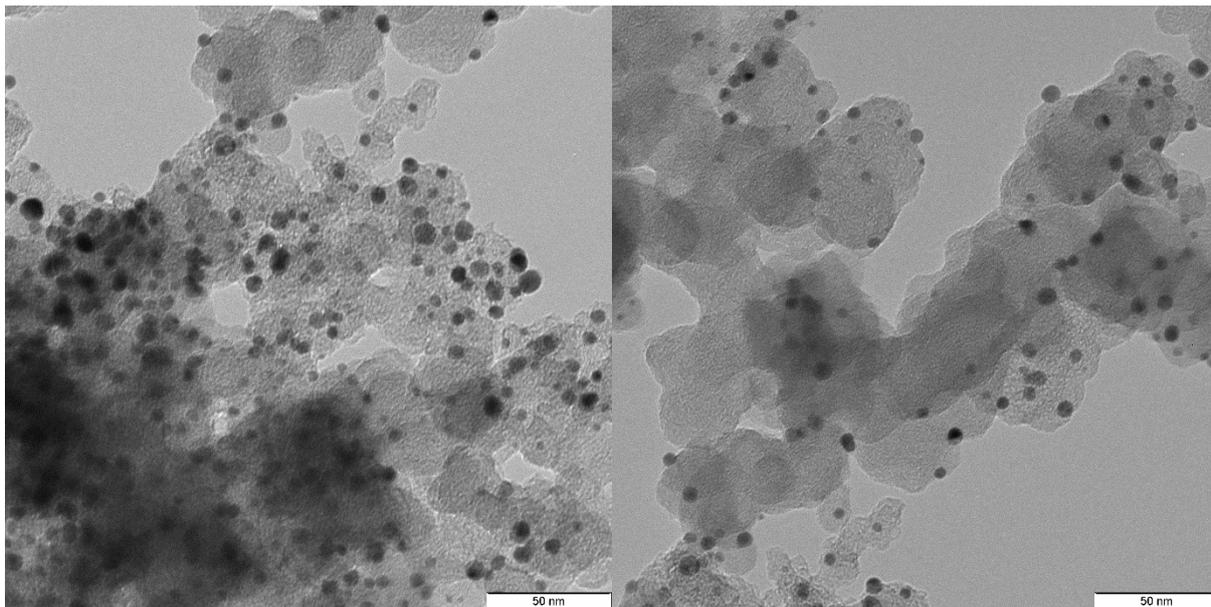


Abbildung 6-5: TEM-Aufnahmen von Au/C hergestellt durch <sup>[304]</sup>.

### 6.2 Ethylenglycol-Oxidation in perchlorsaurer Elektrolytlösung

Die nachfolgenden Kapitel befassen sich mit der elektrochemischen EG-Oxidation in 0.10 M perchlorsaurer Elektrolytlösung an Platin- und Gold-basierten Katalysatorsystemen. Zuerst werden grundlegende Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode dargelegt. Zu diesen gehören die Charakterisierung des Konzentrationseinflusses von EG, IR-Polarisationsmessungen zur Bestimmung von Oberflächenadsorbaten, spektro-elektrochemische LSV-Messungen, sowie umfassende Untersuchungen zu den einzelnen, möglichen Produkten der direkten EG-Oxidation. Anhand dieser Ergebnisse soll ein umfassendes Fazit gezogen sowie ein Reaktionsschema erstellt werden. Anschließend erfolgt die experimentelle Parameteroptimierung der spektro-elektrochemischen EG-Oxidation an Pt/C, sowie die Charakterisierung der EG-Oxidation an Pt/C, um einen eventuellen Einfluss der Partikelgröße auf den Mechanismus zu bestimmen. Abschließend werden die Ergebnisse der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode und Au/C vorgestellt.

#### 6.2.1 Charakterisierung der polykristallinen Platinelektrode

In diesem Kapitel wird zunächst die polykristalline Pt-Bulk-Elektrode in Abwesenheit des Alkohols charakterisiert, danach erfolgt die Untersuchung der EG-Oxidation. Bei dieser werden die Ergebnisse der elektrochemischen und der spektro-elektrochemischen Experimente

analysiert und verglichen. In den Unterkapiteln werden dann der Einfluss der EG-Konzentration, von polarisierten IR-Strahlen und die Oxidation der einzelnen Nebenprodukte genauer betrachtet.

Die Abbildung 6-6 zeigt das ZV der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M Perchlorsäure, welche aufgrund der schwächeren Adsorption der Perchlorchlorationen im Vergleich zu Sulfationen an die Platinoberfläche<sup>[290]</sup> als Grundelektrolyt gewählt wurde.

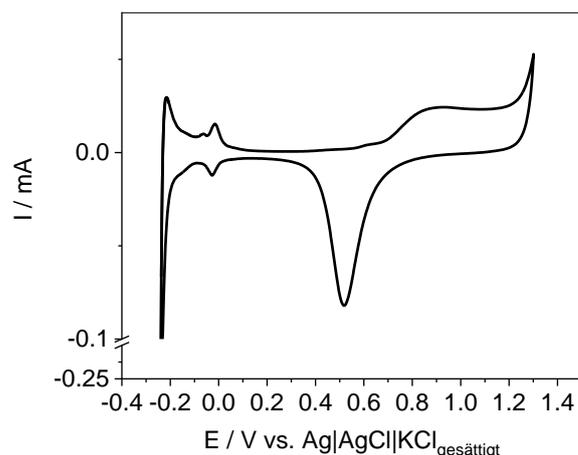


Abbildung 6-6: ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub>, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

Die typischen redoxchemischen Vorgänge an der Platinoberfläche sind ausführlich in Kapitel 3.2.1.1 dargelegt und erklärt. Das ZV in Abbildung 6-6 hat den Wasserstoffadsorption und -desorptionsbereich zwischen -0.22 V bis 0.05 V<sup>6[73,78]</sup>. Der kleine Peak bei -0.06 V kann, verglichen mit den Ergebnissen aus<sup>[124]</sup>, H<sub>III</sub> zugeordnet werden. Anhand der Studien<sup>[122–124]</sup> und der Gleichung 3.2-2 wird die Co-Adsorption von OH<sup>-</sup> und Kationen in diesem Potentialbereich diskutiert. An die Wasserstoffdesorption schließt sich ein Bereich an, in dem nur die Aufladung der Doppelschicht erkennbar ist. Danach beginnt die Bildung von PtOH ab 0.35 V<sup>7[73]</sup> (nach Gleichung 3.2-4<sup>[73]</sup>) über eine Oxidation von Platin mit OH<sup>-</sup> und ab 0.40 V<sup>[127]</sup> bzw. 0.55 V<sup>[155]</sup> setzt die dissoziative Adsorption von Wasser an der Platinoberfläche ein<sup>[127,155]</sup>. So dass im ZV (vgl. Abbildung 6-6) die Ströme ab 0.44 V der Ausbildung von PtOH entsprechen. In einem Potentialbereich zwischen 0.60 V<sup>[73]</sup> und 0.78 V<sup>[109]</sup> beginnt die Oxidation der Oberfläche zu PtO, dies wird im dargestellten ZV ab 0.70 V durch einen signifikanten Stromanstieg und ab 0.90 V durch eine Plateaubildung deutlich. Bei Potentialen über 1.30 V zur Sauerstoffentwicklung<sup>[73,78]</sup>. Im Rücklauf des ZV nach der Potentialumkehr entspricht der Peak bei

<sup>6</sup> gegen Ag|AgCl|KCl<sub>gesättigt</sub>. Wenn es nicht anders angegeben ist, erfolgen alle weiteren Potentialangaben gegen diese Referenzelektrode.

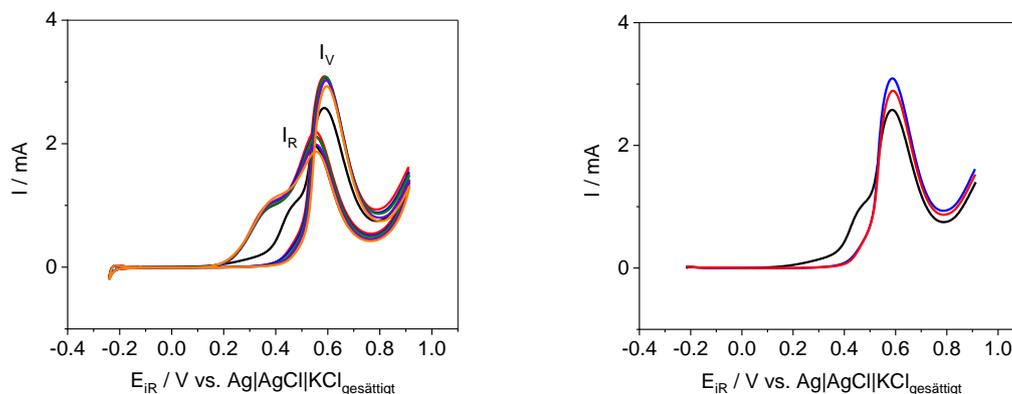
<sup>7</sup> gegen Ag|AgCl|KCl<sub>gesättigt</sub>. Übernommene Potentialangaben aus der Literatur wurden für eine bessere Vergleichbarkeit auf diese Referenzelektrode umgerechnet.

0.52 V der Reduktion von PtO. Danach folgt ein Potentialbereich, in welchem nur die Entladung der Doppelschicht erkennbar ist, und schließlich die Adsorption von Wasserstoff und dessen Freisetzung.<sup>[73,78]</sup> Das dargestellte ZV fügt sich sehr gut in die Literaturdaten<sup>[32,50,73,78,110,135,138,173,224,277]</sup> ein und der vorhandene H<sub>III</sub>-Peak spricht für eine Aufräuhung der Platinoberfläche während der elektrochemischen Beanspruchung<sup>[124]</sup>.

Durch die Zugabe von EG zur Elektrolytlösung verändern sich die ablaufenden redoxchemischen Prozesse an der Platinoberfläche im Vergleich zur reinen Perchlorsäure und damit einhergehend auch der Stromverlauf im ZV. Die elektrochemische EG-Oxidation überlagert dann die für Abbildung 6-6 beschriebenen Vorgänge, wie Abbildung 6-7 links zeigt. Sowohl im Potentialhinlauf bzw. kurz Vorlauf als auch im Potentialrücklauf kurz Rücklauf werden positive bzw. oxidative Ströme aufgezeichnet. Diese oxidativen Ströme sowie das Stromverhältnis der beiden Maxima ( $I_V/I_R$ ) wird in der Literatur unabhängig vom pH-Wert der Elektrolytlösung unterschiedlich betrachtet. Eine allgemeine Formulierung für den Vorlauf interpretiert diesen unspezifisch als Oxidation des Alkohols<sup>[317,318]</sup>, während andere Studien genauer sind und explizit auf frisch adsorbierten Alkohol verweisen<sup>[98,206,319]</sup> oder die Bildung von C2-Produkten und die dissoziative Adsorption von EG unter der Bildung von CO beschreiben<sup>[162]</sup>. Ähnlich verhält es sich beim Rücklauf. In<sup>[42]</sup> wird allgemein von der EG-Oxidation ausgegangen, während sich die Studien<sup>[98,206,317-320]</sup> mit unterschiedlichen Formulierungen dahingehend decken, dass im Vorlauf eine unvollständige Oxidation stattfindet und die Produkte dieser im Rücklauf oxidiert<sup>[206,319]</sup> bzw. von der Oberfläche entfernt<sup>[98,317,318,320]</sup> werden. Hingegen wird in<sup>[49]</sup> davon ausgegangen, dass im Rücklauf mehr Produkte der direkten Oxidation als im Vorlauf gebildet werden und in<sup>[162]</sup>, dass CO<sub>2</sub> entsteht und dafür weniger CO verglichen zum Vorlauf. Das Verhältnis der maximalen Ströme von Vorlauf ( $I_V$ ) und Rücklauf ( $I_R$ ) kann etwas über den verwendeten Katalysator für die Alkohol-Oxidation aussagen. Werte größer als eins bedeuten unter anderem eine bessere Effizienz für die Oxidationsreaktion und eine geringere Adsorption von Nebenprodukten<sup>[59]</sup> oder eine höhere CO-Toleranz und bessere Stabilität des Katalysators<sup>[204]</sup>. Allgemein steht das Verhältnis in Relation zur Vergiftung der Oberfläche mit Kohlenstoffspezies<sup>[65]</sup> und sagt somit etwas über die Toleranz gegenüber diesen<sup>[321-323]</sup> oder adsorbierten Intermediaten<sup>[214]</sup> wie bspw. CO<sup>[151]</sup> aus.

Bereits im Kapitel 3.2.1.2 wird deutlich, dass es sich bei der elektrochemischen EG-Oxidation um eine komplexe Reaktion mit unterschiedlichen Erklärungsansätzen handelt. Nachfolgend werden die anhand von ZV- und SPAIRS-Untersuchungen erhaltenen, experimentellen Daten für eine perchlorsauren EG-Elektrolytlösung vorgestellt und in die Literatur eingeordnet. Die

Abbildung 6-7 links zeigt das ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, welches im allgemeinen mit den vorhandenen Literaturdaten<sup>[39,46,48,49,135,146,158]</sup> übereinstimmt.



**Abbildung 6-7: Links: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange), I<sub>V</sub> entspricht dem Strommaximum im Vorlauf und I<sub>R</sub> dem Strommaximum im Rücklauf, rechts: Vorlauf der gemittelten ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 2. ZV (rot) und 10. ZV (blau).**

In einem Potentialbereich von -0.22 V – 0.05 V werden die typischen Wasserstoffpeaks nicht mehr detektiert. Die für diese Peaks verantwortlichen Platinflächen werden durch eine stark adsorbierte Spezies blockiert, sodass es kaum zu einem Stromanstieg kommt. Dieser sogenannte Vergiftungseffekt wird oft beschrieben<sup>[39,41,45,46,49,103,155,165,169,318]</sup> und adsorbiertem CO<sup>[45,48,49,162]</sup> oder anderen stark adsorbierenden bzw. vergiftenden Spezies<sup>[32,41,157,169]</sup> zugeschrieben. Diese Beobachtung liefert einen Hinweis auf die dissoziative Adsorption von EG<sup>[49,103,146,148,162]</sup> an der Platinoberfläche in diesem Potentialbereich.

Im ersten ZV erfolgt der signifikante Stromanstieg bei 0.20 V. Bei 0.44 V bildet sich eine literaturbekannte<sup>[49,135,146,158,165]</sup> Schulter aus, welche unabhängig von der SR und der EG-Konzentration ist<sup>[135]</sup> und der Bildung von C<sub>2</sub>-Produkten<sup>[49,146]</sup> und CO<sup>[49]</sup> zugeordnet wird.

Spätere ZV, welche in der Literatur nicht gezeigt werden, weisen keine Schulter mehr auf und der Strom nimmt dann erst ab 0.40 V zu (vgl. Abbildung 6-7 rechts). Der Rückgang der Schulter kann eventuell mit einem sich einstellenden Gleichgewicht aus EG, Wasser und zunehmend entstehenden Nebenprodukten an der Oberfläche bzw. in der unmittelbar umgebenden Elektrolytlösung erklärt werden. Außerdem können die gebildeten Nebenprodukte wieder an die Platinoberfläche readsorbiert werden, weil ihr Abtransport zu langsam ist und somit den Verlauf des ZV beeinflussen. Diese Beobachtung wird im Anschluss an die SPAIRS-Untersuchungen erneut betrachtet und diskutiert.

Die intensiveren Ströme ab 0.20 V im ersten ZV sprechen für das Einsetzen der EG-Oxidation. Ebenfalls im Potentialbereich um 0.44 V beginnt die überlagerte Oxidation der Platinoberfläche

zu PtOH. Dies fügt sich in die Literatur<sup>[39]</sup> ein, welche für die Oxidation von EG Sauerstoffspezies an der Oberfläche voraussetzt.  $I_V$  und damit auch das Umsatzmaximum von EG liegt für alle ZV bei 0.59 V, wie die Tabelle 10-12 im Anhang 10.5.1 zeigt. Während die genannten Potentiale über die gesamte Dauer des Experiments beständig sind, unterliegen die Ströme innerhalb der ersten zehn ZV einer Aktivierung, in welcher die  $I_V$  ansteigen und die Schulter wie bereits diskutiert bei 0.44 V abflacht. Zwischen dem 10. und dem 75. ZV wird eine Art „quasistationärer Zustand“ mit konstanten Strömen erreicht. Erst danach kann ein leichter Rückgang von  $I_V$  beobachtet werden.

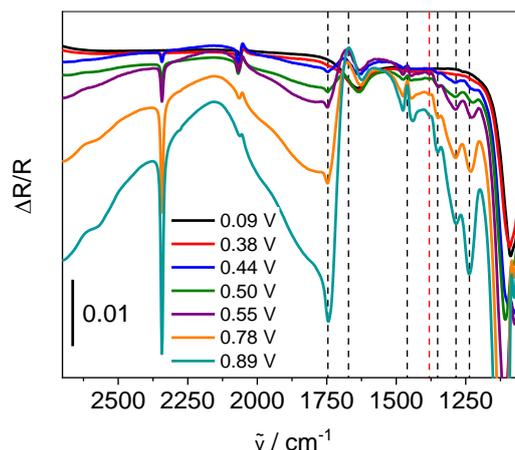
Ab einem Potential von 0.40 V bzw. 0.55 V kann Wasser dissoziativ an die Platinoberfläche adsorbiert werden<sup>[127,155]</sup>, was die vermehrte Bildung von PtOH nach sich zieht. PtOH gilt als aktiv für die EG-Oxidation, das anschließend entstehende PtO jedoch inaktiv ist<sup>[143]</sup>, sodass im ZV ein Stromabfall bis 0.78 V beobachtet werden kann. Auch in der Literatur wird ein Stromrückgang ab 0.60 V<sup>[49]</sup> mit der Zunahme von PtO an der Oberfläche<sup>[49,130,165]</sup> beobachtet. Obwohl in<sup>[135]</sup> argumentiert wird, dass die Oxidation von EG nur an einer oxidfreien Oberfläche möglich ist, schließt sich erneut ein Stromanstieg an. Dieser kann unterschiedlich interpretiert werden. Zum einen wird davon ausgegangen, dass gebildete Intermediate oxidiert werden<sup>[143]</sup> und zum anderen, dass sich dieses Anwachsen aus Beiträgen der direkten EG-Oxidation ergibt<sup>[49]</sup>. Zu den Produkten der direkten bzw. partiellen EG-Oxidation gehören Glycolaldehyd, Glyoxal, Glycolsäure, Glyoxylsäure und Oxalsäure<sup>[48,162]</sup>. Ebenso ist es möglich, dass EG selbst die oxidierte Platinoberfläche reduziert, wie in<sup>[185]</sup> am Beispiel von Oxalsäure formuliert wird. Limitierend für die EG-Oxidation sind nicht die EG-Konzentration<sup>[32]</sup> oder die Adsorption von frischen Alkohol<sup>[155]</sup> sondern die aktive Oberfläche<sup>[32,155]</sup>. Durch die Reaktion des vergiftenden CO mit  $\text{OH}_{\text{ads}}$  zu  $\text{CO}_2$ <sup>[39,49,151,155]</sup> werden bei höheren Potentiale zusätzliche aktive Zentren zur Verfügung gestellt<sup>[32]</sup>, was die EG-Oxidation wie dargelegt positiv beeinflusst.

Nach der Potentialumkehr kann bereits vor der vollständigen Reduktion der Platinoberflächenoxide ein Stromanstieg nachgewiesen werden. Dies bedeutet, dass EG molekular an PtO adsorbiert werden kann. Die Produkte der dissoziativen Adsorption wie CO werden bereits im Vorlauf zu  $\text{CO}_2$  oxidiert, sodass diese vergiftenden Spezies nicht mehr vorliegen und nur eine direkte Oxidation stattfinden kann. Das Maximum des Rücklaufstroms  $I_R$  liegt bei 0.55 V. Es überlagert den PtO-Reduktionspeak bei 0.52 V (vgl. Abbildung 6-6) und unterliegt ähnlich wie  $I_V$  einem quasistationären Zustand. Somit, kann wie auch in der Literatur<sup>[49]</sup> diskutiert, davon ausgegangen werden, dass die Reduktion von PtO, welche in Abbildung 6-6 deutlich ab 0.80 V einsetzt, eine Oxidation von EG ermöglicht und dementsprechend für den Stromanstieg verantwortlich ist. Dies unterstützt die Annahme, dass PtO selbst EG zwar molekular adsorbieren,

aber nicht oxidieren kann und der Abbau der Sauerstoffbelegung einen positiven Einfluss auf die EG-Oxidation im Potentialrücklauf, wie auch in<sup>[145,168]</sup> dargelegt, hat. Die sich anschließende Schulter bei 0.39 V und die damit einhergehende Ausbildung eines Doppelpeaks im Rücklauf ist ungewöhnlich. Teilweise wird dieser in der Literatur nicht beobachtet<sup>[39,46,146]</sup>. Der Doppelpeak kann jedoch entweder umgedreht im Vergleich zu Abbildung 6-7 oder entsprechend dieser an Pt/C<sup>[155,158]</sup> bzw. Pt/Ti<sup>[160]</sup> sowie an unterschiedlichen Verbindungen wie PtCo/rGO<sup>[151]</sup>, PtRh/C<sup>[153]</sup> oder PtSnRh/C<sup>[153]</sup> beobachtet werden und soll dementsprechend nachfolgend mittels SPAIRS-Experimenten genauer untersucht werden, da er in der angegebenen Literatur nicht weiter erklärt oder diskutiert wird.

Mit weiterer Verringerung der Potentiale und der Sauerstoffbelegung der Oberfläche fällt der Strom wieder ab. Dies spricht dafür, dass die Potentiale ähnlich wie im Vorlauf zu gering sind, um EG zu oxidieren, oder eine erneute Vergiftung der Oberfläche durch bspw. CO erfolgt.

Zur genauen Aufklärung der ablaufenden Oberflächenprozesse und Bestimmung der vergiftenden Spezies werden anschließend die Ergebnisse der SPAIRS-Untersuchungen der EG-Oxidation an der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in äquivalenter Elektrolytlösung vorgestellt. Die Abbildung 6-8 stellt ausgewählte unter den genannten Parametern aufgenommenen SPAIR-Spektren dar, alle Spektren sind im Abbildung 10-33 im Anhang 10.5.1 gezeigt. Die detektierten Banden und deren genauen Potentiale sowie die Schwingungszuordnung sind in Tabelle 10-16 im Anhang 10.5.1 zusammengestellt.



**Abbildung 6-8:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V, gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1746 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 1671 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 1460 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 1381 cm<sup>-1</sup> (rot), 1351 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 1286 cm<sup>-1</sup> (schwarz) und 1231 cm<sup>-1</sup> (schwarz).

Die erste detektierbare Bande bei 0.09 V ist bipolar, liegt bei 2060 cm<sup>-1</sup> und entspricht linear gebundenen CO<sup>[32,324]</sup>. Ihre Bipolarität bedeutet, dass CO bereits bei E<sub>Ref</sub> an der

Platinoberfläche adsorbiert ist<sup>[262,266,278]</sup> und damit der vergiftenden Spezies entspricht, welche bereits bei den ZV-Untersuchungen angenommen wurde. Außerdem beweist es die dissoziative Adsorption von EG<sup>[45-48,103,147,148,165]</sup> mit C-C-Bindungsbruch<sup>[165]</sup> bei Potentialen, welche zu gering sind, um CO zu oxidieren.

In der Literatur wird die bipolare<sup>[32,39,147,165]</sup> CO-Bande<sup>[32,33,39,45-48,147,148,158,165,166,169,170]</sup> in einem Wellenzahlenbereich von 2021 cm<sup>-1</sup> – 2063 cm<sup>-1</sup><sup>[32,33,39,46,48,148,158,165,169]</sup> und bei Potentialen unterhalb von 0.43 V<sup>[33,39,46,48,50,147,148,158,165,170]</sup> nachgewiesen. Das lineare gebundene CO ist in sauren Elektrolytlösungen bevorzugt<sup>[39]</sup>. Dennoch kann teilweise zwischen 1800 cm<sup>-1</sup> bis 1880 cm<sup>-1</sup><sup>[46,48,147,158,165]</sup> verbrückend gebundenes CO beobachtet werden<sup>[46,48,147,158,165,166]</sup>, was in Abbildung 6-8 jedoch nicht der Fall ist.

Des Weiteren tritt bei der bipolaren CO-Bande eine Blauverschiebung von 2060 cm<sup>-1</sup> zu 2069 cm<sup>-1</sup> auf, welche bei einem Potential von 0.36 V stoppt. Dies ist literaturbekannt<sup>[46,147,148]</sup> und wird entweder mit dem Stark-Effekt<sup>[46,312]</sup> oder einer steigenden CO-Bedeckung der Oberfläche<sup>[148]</sup> begründet. Gezielte Untersuchungen zur CO-Oxidation zeigen eine Korrelation zwischen der CO-Bedeckung der Oberfläche und der Wellenzahl<sup>[290,291]</sup>. Dennoch verwenden auch Studien an CO den Stark-Effekt als Argumentationsgrundlage<sup>[15,297,325]</sup>, sodass keine abschließende Aussage getroffen werden kann.

Die Blauverschiebung der CO-Bande in Abbildung 6-8 stoppt mit der beginnenden CO<sub>2</sub>-Entwicklung bei 0.36 V. In diesem Potentialbereich kommt es außerdem zu einem Stromanstieg in den ZV-Untersuchungen (vgl. Abbildung 6-7 rechts). Gleichzeitig verringert sich die Intensität der CO-Bande, was für dessen Oxidation spricht. CO reagiert nach Gleichung 6.2-1<sup>[262,326]</sup> zu CO<sub>2</sub><sup>[39,49,50,151,155,262,326]</sup>.



Dies bedeutet, dass mit steigenden Potentialen eine Co-Adsorption von OH<sup>-</sup> bzw. H<sub>2</sub>O mit CO vorliegen muss<sup>[48,49,151,155,262,326]</sup>, was die Bande bei 1634 cm<sup>-1</sup> widerspiegelt. Dennoch folgt<sup>[182]</sup> der Argumentation, dass die CO-Oxidation erst mit der PtO-Bildung einsetzt, was den dargelegten Ergebnissen jedoch widerspricht. Ebenso ist bekannt, dass CO zwischen 0.50 V<sup>[46,48,165]</sup> und 0.70 V<sup>[46]</sup> komplett oxidiert wird<sup>[32,46,48,147,165]</sup>. Zum Nachweis der vollständigen Oxidation werden die, im Anschluss betrachteten, Rücklaufuntersuchungen herangezogen.

CO<sub>2</sub> entsteht ab 0.36 V und entspricht der Bande bei 2342 cm<sup>-1</sup>, der Intensitätsanstieg und die damit verbundene Anreicherung in der Dünnschicht stimmt mit der Literatur<sup>[165,272]</sup> überein.

Ein weiterer Hinweis zur Anreicherung liefert die schwache Bande bei  $2277\text{ cm}^{-1}$  ab  $0.73\text{ V}$ . Diese entspricht  $^{13}\text{CO}_2$ <sup>[235,262,263]</sup>, welches aufgrund der Bandenverschiebung bei unterschiedlichen Isotopen<sup>[47,170,235,261–263]</sup> nachweisbar wird.  $\text{CO}_2$  wird oft in Studien auf unterschiedliche Weise als Reaktionsprodukt belegt<sup>[33,46–50,148,158,165,169]</sup>, jedoch schwanken die angegebenen Bildungspotentiale in einem Bereich von  $0.15\text{ V}$  bis  $0.55\text{ V}$ <sup>[46,49,50,148,158,165,170]</sup>. Womit sich das gezeigte Ergebnis gut in die Literatur einfügt. In<sup>[148]</sup> wird angenommen, dass das entstehende  $\text{CO}_2$  aus einer Langzeitmessung über etwa vier Minuten bei  $0.15\text{ V}$  als Indikator für die direkte EG-Oxidation genutzt werden kann, während<sup>[33,47,48]</sup> den bisherigen Betrachtungen aus<sup>[49,50,151,155,262,326]</sup> folgen, sodass es aus der CO-Oxidation stammt.

Das erste ZV in Abbildung 6-7 links zeigt ab  $0.20\text{ V}$  einen Stromanstieg, dieser Anfangszustand ist aufgrund der verlängerten Messzeit mittels SPAIRS nicht erfassbar. Ab etwa  $0.44\text{ V}$  wird eine Schulter erkennbar, bevor es bei  $0.59\text{ V}$   $I_V$  erreicht. Das Potential von  $0.44\text{ V}$  deckt sich mit der Beobachtung erster Banden, welche nicht der dissoziativen Adsorption von EG, sondern auch der PtOH-Bildung und der direkten Oxidation zugeschrieben werden können, wie die Tabelle 10-16 im Anhang 10.5.1 zusammenfasst. In der Literatur wird ab  $0.45\text{ V}$  von einer Konkurrenz zwischen der dissoziativen Adsorption von EG<sup>[148]</sup> einhergehend mit der CO-Bildung und der einsetzten direkten Oxidation<sup>[48,147,148]</sup> berichtet. In<sup>[147]</sup> wird der Beginn der direkten Oxidation bei  $0.15\text{ V}$  angesetzt und mit der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung gleichgesetzt. Zu den Produkten der direkten EG-Oxidation gehören Glycolaldehyd, Glyoxal, Glycol-, Glyoxyl- und Oxalsäure<sup>[48]</sup>. Aufgrund dessen können in den Ergebnissen der SPAIRS-Untersuchungen (vgl. Abbildung 6-8) typische Banden nachgewiesen werden, welche einer Säureschwingung entsprechen. Diese sind gleichzeitig ein Hinweis auf die zunehmende direkte EG-Oxidation um einen Potentialwert von  $0.45\text{ V}$ .

Die erste Bande entwickelt sich ab  $0.46\text{ V}$  bei  $1746\text{ cm}^{-1}$  und entspricht  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[257,259,260]</sup>. Diese Beobachtung fügt sich in die Literatur ein, welche diese ab  $0.45\text{ V}$ <sup>[148]</sup> zwischen  $1730\text{ cm}^{-1}$  –  $1745\text{ cm}^{-1}$ <sup>[32,33,46,148,158,165,169,170]</sup> dokumentiert und allgemein der Carbonylgruppe einer Säure<sup>[32,33,165]</sup> bzw. teilweise als Oxalsäure<sup>[43,165,170]</sup> oder Glycolsäure<sup>[32,50,165,170]</sup> interpretiert.

Die zweite Bande, welche zu einer Säure gehört, tritt ebenfalls ab  $0.46\text{ V}$  bei  $1231\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese Schwingung kann  $\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> und  $\delta(\text{O}-\text{H})$ <sup>[259,260]</sup> zugeordnet werden und fügt sich ebenfalls in die Literatur ein. Denn die C=O- und die C-O-Gruppen von Carbonsäuren<sup>[32,33,50,165]</sup> schwingen zwischen  $1230\text{ cm}^{-1}$  und  $1245\text{ cm}^{-1}$ <sup>[32,33,46,50,148,158,165,169,170,236]</sup> und können ab  $0.30\text{ V}$ <sup>[50]</sup> bzw.  $0.45\text{ V}$ <sup>[148]</sup> belegt werden. Diese Bande wird ebenfalls Oxalsäure<sup>[43,50,150,165,170]</sup> oder Glycolsäure<sup>[32,50,150,165,170]</sup> zugeschrieben.

Die Bande bei  $1351\text{ cm}^{-1}$  tritt ab  $0.44\text{ V}$ . Dieses Potential ist somit das kleinste Potential zum Nachweis von Produkten der direkten Oxidation. Dies entspricht im ersten ZV der Schulter im Vorlauf. Die Bande bei  $1351\text{ cm}^{-1}$  kann der Schwingung  $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$  eines Alkohols oder einer Säure zugeordnet werden. In der Literatur wird diese leicht verschoben zwischen  $1350\text{ cm}^{-1}[236]$  und  $1357\text{ cm}^{-1}[50]$  ab  $0.50\text{ V}[50]$  beobachtet und wird als Glycolsäure<sup>[50]</sup>, Ameisensäure<sup>[327]</sup> oder verbrückend gebundenes Oxalat<sup>[184]</sup> beschrieben. Ebenfalls werden in der Literatur Banden bei  $1395\text{ cm}^{-1} - 1398\text{ cm}^{-1}[46,165]$  und  $1335\text{ cm}^{-1}[46]$  nachgewiesen, welche als schwach adsorbiertes Glycolat<sup>[46,165]</sup> oder Glycolsäure<sup>[46]</sup>, welche mit Glycolat im Gleichgewicht liegt<sup>[46]</sup>, interpretiert wird. Glycolat jedoch wird nur als „spectator Spezies“ betrachtet<sup>[47]</sup>, welche selbst nicht in die Reaktion eingeht. Die genannten Banden können in Abbildung 6-8 nicht beobachtet werden. Eine weitere Bande, welche  $\nu(\text{C-O})^{[257,259,260]}$  und  $\delta(\text{O-H})^{[257,259,260]}$  eines Alkohols oder einer Säure entspricht und ab  $0.45\text{ V}$  bei  $1286\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar wird. In der Literatur tritt diese ab  $0.35\text{ V}[50]$  auf und wird allgemein in einem Bereich von  $1280\text{ cm}^{-1}$  bis  $1292\text{ cm}^{-1}[50,167,236]$  detektiert und als Glycol- oder Oxalsäure interpretiert<sup>[167]</sup>.

Eine Sonderstellung nimmt die Bande bei  $1634\text{ cm}^{-1}$  ein. Diese ist sofort nach Beginn des Experimentes nachweisbar und kann anhand des geringen Potentials und des Vergleichsspektrums von reiner Perchlorsäure (vgl. Abbildung 10-32 im Anhang 10.5.1) Wasser zugeordnet werden. Die Scherschwingung  $\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258]}$  liegt allgemein zwischen  $1640\text{ cm}^{-1}$  und  $1650\text{ cm}^{-1}[165,186,258]$ . In<sup>[46]</sup> wird mittels ATR-Untersuchungen jedoch eine Bande bei  $1620\text{ cm}^{-1}$  als Wasserbande diskutiert, da zwischen  $1630\text{ cm}^{-1}$  und  $1640\text{ cm}^{-1}[46-48]$  2-Hydroxyacetyl<sup>[46,48]</sup> als adsorbierte Spezies angenommen wird. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine Spezies, welche ein Vorläufer von CO mit intakter C-C-Bindung ist<sup>[46]</sup>. Jedoch wird auch angemerkt, dass die Banden von Wasser und 2-Hydroxyacetyl einander überlagern können<sup>[48]</sup>. Teilweise wird bei  $1635\text{ cm}^{-1}$  auch adsorbiertes Bioxalat als mögliche Spezies genannt<sup>[184,186]</sup>.

Einen Hinweis, warum es sich bei der Bande um Wasser handelt und nicht um 2-Hydroxyacetyl oder Bioxalat, ist zum einen das sehr geringe Nachweispotential und zum anderen, dass ab  $0.55\text{ V}$  eine weitere Bande bei  $1671\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann, welche eine Besonderheit aufweist, denn ihr Ausschlag ist allen bisher betrachteten Banden entgegengesetzt. Das bedeutet, dass diese Spezies verbraucht wird und nicht entsteht. Für die Oxidation von EG bzw. CO wird wie bereits dargelegt Wasser benötigt<sup>[49,50,151,155,262,326]</sup>. Während die Bande bei  $1634\text{ cm}^{-1}$  einen Intensitätsrückgang mit steigenden Potentialen erfährt, nimmt jene bei  $1671\text{ cm}^{-1}$  zu, was als Wasserverbrauch in der Dünnschicht<sup>[148]</sup> bei höheren Potentialen interpretiert werden kann. Außerdem tritt die Bande in einem Potentialbereich ( $0.55\text{ V}$ ) auf, in dem auch die dissoziative Adsorption von Wasser beginnt<sup>[155]</sup>. Aufgrund der Bandenlage von  $1671\text{ cm}^{-1}$ , welche einer

Säureschwingung  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[258,260]</sup> entspricht, ist es ebenso möglich, dass es sich bei dieser Bande um den zweiten Teil einer bipolaren Bande von  $1746\text{ cm}^{-1}$  oder  $1634\text{ cm}^{-1}$  handelt. Eine genauere Aufklärung soll durch die später diskutierte Untersuchungen der EG-Konzentration (vgl. Kapitel 6.2.1.1.) erreicht werden.

Eine sehr schwache Bande, welche unter diesen Bedingungen nicht literaturbekannt ist, tritt ab  $0.55\text{ V}$  bei  $1381\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese gehört zu  $\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[257]</sup> und  $\gamma(\text{O}-\text{H})$ <sup>[257]</sup> und kann anhand der Referenzspektren (vgl. Anhang 10.5) als Glycolaldehyd und Oxalsäure interpretiert werden. Die Bande bei  $1102\text{ cm}^{-1}$  kann aufgrund der großen Standardabweichung sowohl  $\delta(\text{Pt}-\text{OH})$  ( $1080\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[328]</sup> als auch adsorbierter Perchlorsäure ( $1110\text{ cm}^{-1} - 1115\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[50,236]</sup> zugeordnet werden.

Eine besonders auffällige Bande, welche ebenfalls einen entgegengesetzten Ausschlag im Vergleich zu den meisten anderen hat, liegt bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  und kann ab  $0.45\text{ V}$  beobachtet werden. Die Bandenrichtung deutet den Verbrauch einer Spezies an, welche sowohl eine  $\delta(\text{C}-\text{H})$ <sup>[259,260]</sup> als auch eine  $\delta(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> Schwingung aufweist. Diese werden unter anderem  $-\text{CH}_2-$  bzw.  $-\text{CH}_3$ -Gruppen zugeordnet und entsprechen damit EG selbst. Somit beweist die Bande den Verbrauch von EG in der Dünnschicht sowie dessen Oxidation. Diese These wird durch die Abbildung 10-14 und Abbildung 10-25 im Anhang 10.5.1 bestätigt. Beide genannten Darstellungen zeigen weitere IR-Banden bspw.  $1413\text{ cm}^{-1}$ ,  $1205\text{ cm}^{-1}$  und  $1086\text{ cm}^{-1}$  (vgl. Tabelle 10-11). Die genannten Banden, welche für den Verbrauch von EG zu erwarten sind, werden durch die IR-Banden der entstehenden Nebenprodukte überlagert, sodass nur jene bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden kann.

Allgemein fügen sich die Ergebnisse der SPAIRS-Untersuchung (vgl. Abbildung 6-8 und Tabelle 10-16) der elektrochemischen EG-Oxidation sehr gut in die bekannte Literatur ein und bestätigt somit den dualen Mechanismus. Denn in einem ersten Schritt erfolgt die dissoziative Adsorption von EG mit C-C-Bindungsbruch und CO-Bildung. CO wird ab  $0.36\text{ V}$  zu  $\text{CO}_2$  oxidiert und ab  $0.44\text{ V}$  können zunehmend Säure- und Alkoholschwingungen beobachtet werden, was als direkte Oxidation von EG zu Nebenprodukten gedeutet werden kann.

Für eine Gegenüberstellung der SPAIRS- und ZV-Ergebnisse ist eine gezielte spektro-elektrochemische Charakterisierung des Rücklaufs der EG-Oxidation notwendig. Die Abbildung 10-34 im Anhang 10.5.1 zeigt das gesamte SPAIR-Spektrum der Rücklaufuntersuchung und die Abbildung 6-9 den ausgewählte Spektren aus dem relevanten Teilausschnitt. Aufgrund der Anreicherung von  $\text{CO}_2$  und entstehender Nebenprodukte in der Dünnschicht kommt es nur bei der CO-Bande zu Veränderungen durch die Potentialreduzierung.

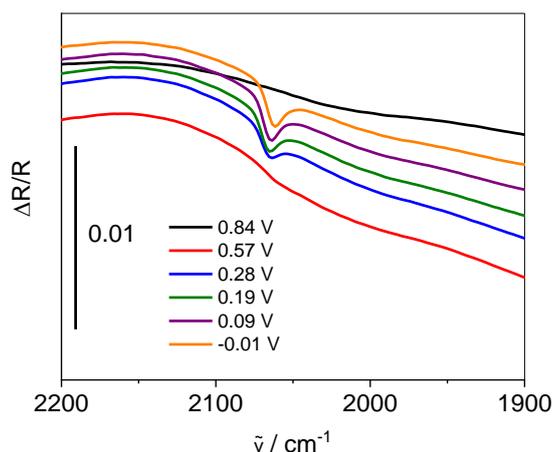


Abbildung 6-9: Ausgewählte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ret</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

Die CO-Bande liegt bei 2064 cm<sup>-1</sup> und wird das erste Mal zwischen 0.45 V und 0.37 V detektiert. Dies bedeutet zum einen, dass CO im Vorlauf komplett oxidiert werden kann, wie auch die Form der Bande beweist. Und zum anderen, dass unterhalb von 0.37 V die Oberflächenvergiftung einsetzt, weil die Potentiale nicht mehr ausreichen, um CO zu oxidieren.

Auch in der Literatur wurde bereits gezeigt, dass linear gebundenes CO im Rücklauf gebildet wird<sup>[46,165]</sup>. Jedoch trat es schon bei etwa 0.50 V<sup>[46]</sup> bzw. zwischen 0.30 V<sup>[169]</sup> und 0.25 V<sup>[165]</sup> auf, sodass sich die Ergebnisse gut in das Gesamtbild einfügen.

Mit diesen Ergebnissen ist ein Vergleich der SPAIRS- und ZV-Untersuchungen möglich. Die anhand der Abbildung 6-7 diskutierte vergiftende Spezies ist linear gebundenes CO, welches durch dissoziative Adsorption von EG an der Platinoberfläche bei geringen Potentialen entsteht und den Wasserstoffbereich blockiert. Der signifikante Stromanstieg im Vorlauf des ersten ZV korreliert mit dem Beginn der CO<sub>2</sub>-Bildung und die in Abbildung 6-7 rechts veranschaulichte Schulter im ersten ZV bei 0.44 V mit dem Auftreten erster weiterer Schwingungen, welche Nebenprodukten zugeordnet werden können und somit dem Beginn der direkten Oxidation von EG entsprechen. Diese direkte Oxidation tritt im Potentialbereich der einsetzten Oxidation von Platin zu PtOH auf. Dieser Zusammenhang zwischen direkter EG-Oxidation und der Bildung von PtOH und PtO soll anhand der Nebenproduktoxidation in Kapitel 6.2.1.4 genauer betrachtet und vertieft werden. I<sub>V</sub> korreliert mit einem deutlichen Rückgang der CO-Bande bei 0.59 V auf und der Doppelpeak im Rücklauf bei 0.39 V mit der einsetzenden CO-Adsorption, sodass durch weitere Vergiftung der Oberfläche mit CO ein Stromrückgang beobachtet werden kann. Dies bedeutet, dass im Rücklauf an der teilweise oxidierten Oberfläche die direkte Oxidation von EG stattfindet und sobald aufgrund der PtO- bzw. PtOH-Reduktion genügend freie

Oberflächenplätze vorhanden sind, auch wieder eine dissoziative Adsorption mit CO-Bildung möglich ist. Dies erklärt auch den Stromabfall, denn aufgrund des  $\text{CO}_{\text{ads}}$  stehen dann keine bzw. kaum noch freie Oberflächenplätze für die EG-Oxidation zur Verfügung. In einem erneuten Vorlauf kann wie die Abbildung 6-7 rechts zeigt bei 0.44 V keine Schulter im Stromanstieg beobachtet werden. Eine mögliche Begründung ist ein sich einstellendes Gleichgewicht aus EG, Wasser und den entstandenen Nebenprodukten, aber ebenso denkbar ist, dass dieses Phänomen durch CO beeinflusst wird. Im ersten Vorlauf wird, wie in Abbildung 6-8 anhand der Blauverschiebung der Bande deutlich wird, CO bis zur  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei 0.36 V gebildet, was den Stromanstieg im ZV nach sich zieht. Im Rücklauf entsteht ebenfalls vergiftendes CO wie die SPAIRS-Untersuchungen zeigen. Dieses blockiert die Platinoberfläche im erneuten Vorlauf des zweiten ZV nahezu vollständig, sodass in Vorlauf kein weitere CO-Belegung mehr stattfindet und die Adsorption von  $\text{OH}^-$  und somit die Bildung von PtOH erschwert wird. Demzufolge wird die Reaktion Oxidation von CO nach Gleichung 6.2-1 vermindert und die Schulter ab dem zweiten ZV nicht mehr ausgebildet.

Nachfolgend soll umfassend der Einfluss der EG-Konzentration auf die Oxidationsreaktion betrachtet werden.

### 6.2.1.1 Einfluss der Ethylenglycol-Konzentration

Zur Untersuchung des Konzentrationseinfluss auf den ablaufenden Mechanismus der EG-Oxidation wird der Grundelektrolyt mit 0.10 M EG bzw. 0.01 M EG versetzt. Die Abbildung 6-10 zeigt das ZV der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 0.10 M EG.

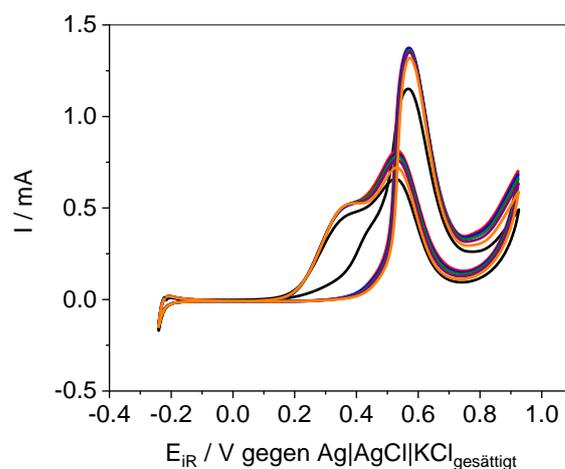
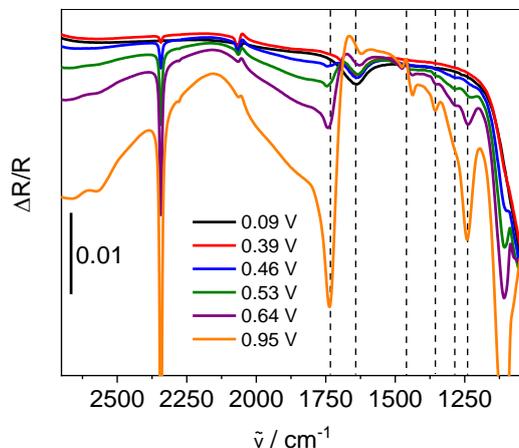


Abbildung 6-10: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

Im Vergleich zum ZV in Abbildung 6-7 ergeben sich die Unterschiede vorrangig in der Stromintensität. Der dargelegte Zusammenhang von EG-Konzentration und Strommaxima ist bereits bekannt<sup>[145,162]</sup>. In den beiden Darstellungen ist eine Blockade des Wasserstoffbereichs durch eine vergiftende Spezies zu erkennen und im ersten ZV ergibt sich bei 0.44 V eine Schulter, bevor  $I_V$  bei 0.57 V bzw. 0.59 V erreicht wird. Diese Potentialverschiebung zwischen 1.00 M EG-haltiger Elektrolytlösung und 0.10 M EG entsteht durch die  $iR$ -Korrektur (vgl. Gleichung 3.3-4), da die Ströme in Abbildung 6-10 teilweise bis zu 56 % geringer sind (vgl. Tabelle 10-12 und Tabelle 10-13 im Anhang 10.5.1). Auch  $I_R$  und die ausgebildete Schulter bei 0.39 V sind vergleichbar. Aufgrund desselben Stromverlaufes und der übereinstimmenden Potentiale an den markanten Punkten, kann deshalb davon ausgegangen werden, dass dieselben Prozesse mit vermindertem Umsatz ablaufen. In <sup>[32]</sup> konnte auch in IR-Untersuchungen keine mechanismusbedingten Unterschiede durch die Konzentrationsverringerung auf 0.10 M EG festgestellt werden. Zur Überprüfung dieser Annahme werden SPAIR-Spektren durchgeführt. Die Abbildung 6-11 zeigt ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M EG-haltiger perchlorsaurer Elektrolytlösung, alle aufgezeichneten Spektren sind im Anhang 10.5.1 in Abbildung 10-36 gezeigt.



**Abbildung 6-11:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M EG,  $E_{Ref}$ : -0.10 V, farbig dargestellt sind die  $iR$ -korrigierten  $E_M$  in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1739  $cm^{-1}$ , 1642  $cm^{-1}$ , 1460  $cm^{-1}$ , 1355  $cm^{-1}$ , 1286  $cm^{-1}$  und 1239  $cm^{-1}$ .

Nachfolgend soll kurz auf die einzelnen Banden eingegangen werden, welche in Tabelle 10-19 im Anhang 10.5.1 zusammenfassend dargestellt sind. Die CO-Bande bei 2058  $cm^{-1}$  ist bipolar und unterliegt einer Blauverschiebung bis zu 2068  $cm^{-1}$  und einem Potential von 0.35 V, welches den Beginn der CO<sub>2</sub>-Entwicklung entspricht. Dies korreliert mit den bisherigen

Beobachtungen aus Abbildung 6-8. Ebenfalls vollständige Übereinstimmungen in der Bandenlage und Nachweispotential sind bei  $1460\text{ cm}^{-1}$  und  $1106\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten.

Die Säureschwingung  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[257,259,260]</sup> tritt bei  $1739\text{ cm}^{-1}$  auf und ist damit um mehrere Wellenzahlen rotverschoben. Dennoch kann von derselben Spezies wie bei 1.00 M EG-haltiger Elektrolytlösung ausgegangen werden, da diese zum einen in dem literaturbekannten Bereich von  $1730\text{ cm}^{-1} - 1745\text{ cm}^{-1}$ <sup>[32,33,46,148,158,165,169,170]</sup> liegt und zum anderen das Auftrittspotential übereinstimmt. Die zweite relevante Säureschwingung ist ab 0.54 V bei  $1239\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar und unterliegt einer Verschiebung sowohl im Potential hin zu positiveren Werten als auch in der Lage zu höheren Wellenzahlen. Dies kann mit dem reduzierten Umsatz an EG erklärt werden. Denn wenn weniger Alkohol an der Elektrode umgesetzt wird, wird mehr Zeit benötigt, damit die IR-Bande sichtbar wird, was die Potentialerhöhung nach sich ziehen kann. Die Verschiebung der Bande selbst geschieht ebenfalls innerhalb des, in der Literatur angegebenen, Bereichs zwischen  $1230\text{ cm}^{-1}$  und  $1245\text{ cm}^{-1}$ <sup>[32,33,46,50,148,158,165,169,170,236]</sup>.

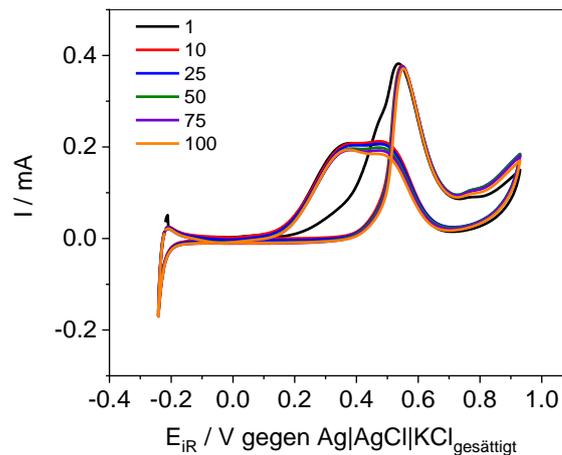
Die beschriebene Potentialveränderung kann ebenfalls bei den Banden um  $1355\text{ cm}^{-1}$  und  $1286\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Die Bande bei  $1286\text{ cm}^{-1}$  ist sehr stark abgeflacht, sodass diese eher einer Schulter entspricht. Dies kann ebenfalls mit dem verringerten Umsatz begründet werden.

Besonders interessant ist die Bande bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  welche im Vergleich zu Abbildung 6-8 stark in der Wellenzahl blauverschoben ist. Außerdem liegt die Bande von  $1671\text{ cm}^{-1}$  nun bei etwa  $1655\text{ cm}^{-1}$ . Diese Lageveränderungen im Vergleich zu Abbildung 6-8 sprechen dafür, dass es sich um zwei Teile einer bipolaren Bande handelt, welche zur benachbarten Säureschwingung bei  $1739\text{ cm}^{-1}$  gehört. Bei  $1655\text{ cm}^{-1}$  wird der Verbrauch einer Spezies ersichtlich, was ein Hinweis auf die Oxidation der entstandenen Nebenprodukte liefert, und die Bande bei  $1642\text{ cm}^{-1}$  entspricht eindeutig Wasser<sup>[165,186,258]</sup>. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass diese Banden auch in Abbildung 6-8 Wasser und dessen Verbrauch während der EG-Oxidation widerspiegelt. Lediglich eine Schwingung konnte nicht detektiert werden. Die Bande bei  $1381\text{ cm}^{-1}$  ist bereits in Abbildung 6-8 sehr schwach, sodass diese aufgrund des verminderten EG-Umsatzes nun gar nicht mehr nachweisbar ist.

Vertiefend im Vergleich zu bisherigen Studien wird die EG-Konzentration weiter auf 0.01 M verringert. Die Ergebnisse der ZV-Charakterisierung sind in Abbildung 6-12 dargestellt. Die Ströme sind den Erwartungen entsprechend um 88 % bzgl. 1.00 M EG bzw. 72 % bzgl. 0.10 M EG verringert, erreichen jedoch nicht erst nach zehn ZV, wie es bei 1.00 M und 0.10 M EG-haltiger Elektrolytlösung der Fall ist, ihr Maximum. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass der „quasistationäre Zustand“ sofort erreicht wird. Neben der bereits

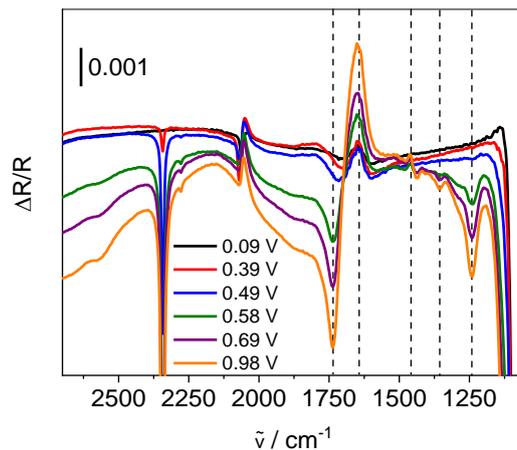
## Ergebnisse und Diskussion

beschriebenen geringen Potentialverschiebung im Vergleich zu 1.00 M EG-haltiger Elektrolytlösung an den relevanten Punkten wie  $I_V$  aufgrund der  $iR$ -Korrektur kann auch eine Veränderung im Rücklaufpeak beobachtet werden. Die Verhältnisse der beiden Peaks kehren sich um, sodass  $I_R$  nun bei 0.38 V (vgl. Tabelle 10-14 im Anhang 10.5.1) liegt, welches ursprünglich nur der Schulter im Rücklauf entsprach. Dies bedeutet, dass der Einfluss des vergiftenden CO bei geringeren EG-Konzentrationen höher ist. Dennoch ergeben sich kaum Unterschiede zu den bisher betrachteten ZV-Untersuchungen.



**Abbildung 6-12:** Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

Weiteren Aufschluss über die ablaufenden Prozesse an der Elektrodenoberfläche sollen SPAIRS-Untersuchungen liefern, welche in Abbildung 6-13 bzw. Abbildung 10-37 im Anhang 10.5.1 gezeigt sind. Nachfolgend wird analog zu den Betrachtungen in 0.10 M EG-haltiger Elektrolytlösung nur auf die Veränderungen zu den beiden Vergleichskonzentrationen eingegangen. Alle Daten sind in Tabelle 10-21 im Anhang 10.5.1 zusammengefasst.



**Abbildung 6-13:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1735 cm<sup>-1</sup>, 1643 cm<sup>-1</sup>, 1461 cm<sup>-1</sup>, 1355 cm<sup>-1</sup> und 1241 cm<sup>-1</sup>.

Auffällig ist die Verringerung des Signal-Rausch-Verhältnissen und wie bereits als These formuliert, die Dominanz der bipolaren CO Bande. Dies wiederum spricht für einen geringeren Umsatz an EG in der direkten Oxidation im Vergleich zur dissoziativen Adsorption von EG mit C-C-Bindungsbruch. Die CO-Bande unterliegt einer Blauverschiebung von 2058 cm<sup>-1</sup> bis 2069 cm<sup>-1</sup>, welche ebenfalls mit der CO<sub>2</sub>-Entwicklung bei 0.37 V endet. Nachfolgend genannte Banden stimmen in ihrer Lage mit den Beobachtungen aus Abbildung 6-8 überein: 1735 cm<sup>-1</sup>, 1461 cm<sup>-1</sup>, 1355 cm<sup>-1</sup>, 1241 cm<sup>-1</sup> und 1104 cm<sup>-1</sup>, können aber erst bei höheren Potentialen detektiert werden, was mit der Annahme einher geht, dass die Verringerung der Konzentration den Umsatz an der Elektrode reduziert. Eine Besonderheit stellt die Bande bei 1643 cm<sup>-1</sup> dar, welche bereits Wasser zugeordnet wurde. Diese zeigt in Abbildung 6-13 ausschließlich den Verbrauch einer Spezies, wodurch die Zuordnung nochmals bestätigt wird. Die Bande bei 1286 cm<sup>-1</sup> konnte in 0.10 M EG-Elektrolytlösung bereits nur als Schulter nachgewiesen werden und wird nun gar nicht mehr detektiert.

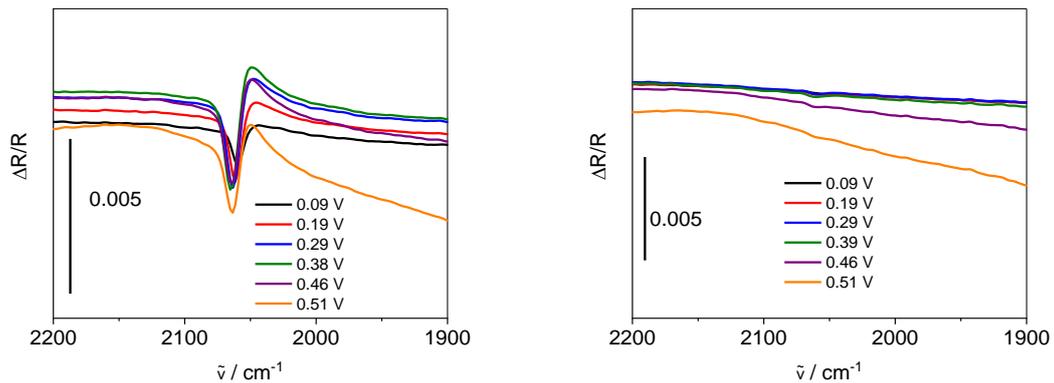
Zusammenfassend bestätigen die Beobachtungen die Annahme aus <sup>[32]</sup>, wo für 0.10 M und 1.00 M EG-haltige Elektrolytlösungen dieselben Produkte nachgewiesen wurden. Demnach hat die EG-Konzentration keinen Einfluss auf den ablaufenden Mechanismus, sondern auf den Umsatz. Die optimale EG-Konzentration für DA-BZ liegt bei 2.00 M<sup>[150,236]</sup>.

### 6.2.1.2 Bestimmung der Oberflächenadsorbate mittels polarisiertem Licht

In der Literatur werden anhand von ATR-<sup>[46]</sup> und SNIFITRS-Untersuchungen<sup>[184,186]</sup> neben CO noch weitere adsorbierte Spezies wie verbrückend gebundenes Oxalat<sup>[184]</sup>, Bioxalat<sup>[184,186]</sup>, schwach adsorbiertes Glyocolat<sup>[46,165]</sup> oder 2-Hydroxyacetyl<sup>[46,48]</sup> diskutiert. Zur zusätzlichen Aufklärung der Oberflächenadsorbate werden SPAIRS-Untersuchungen mit polarisiertem Licht durchgeführt. Wie in Kapitel 3.4.5 ausführlich beschrieben, wechselwirkt p-polarisiertes Licht sowohl mit den Oberflächen- als auch mit den Lösungsmolekülen<sup>[73,266,269,281]</sup>, während s-polarisiertes Licht nur mit Lösungsmolekülen wechselwirken kann<sup>[73,269,280,281]</sup>. Ein Vergleich der Spektren mit p- und s-polarisiertes Licht ermöglicht somit die Bestimmung der adsorbierten Oberflächenmoleküle. Diese Charakterisierung wird außerdem in zwei unterschiedlichen Konzentrationen betrachtet. Zum einen in Elektrolytlösung mit 1.00 M EG und zum anderen mit 0.01 M EG. Bereits in den SPAIRS-Untersuchungen wurde gezeigt, dass in 0.01 M EG-haltiger Elektrolytlösung das linear adsorbierte CO die dargestellten Spektren dominiert.

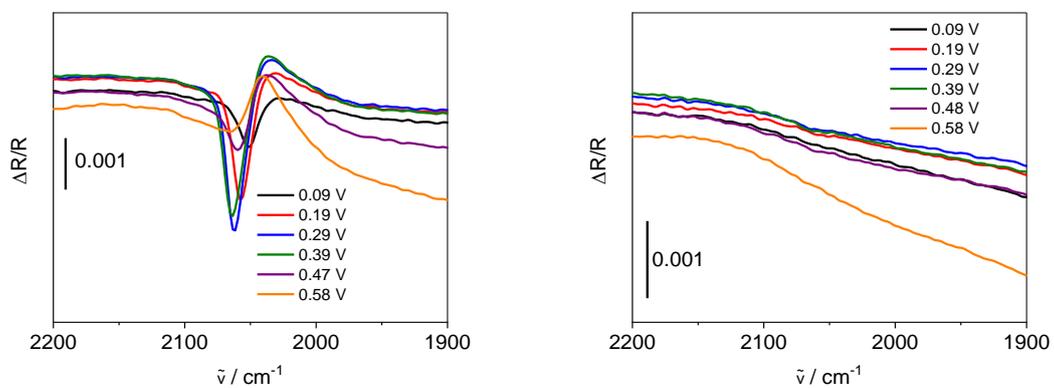
Die kompletten SPAIR-Spektren der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 1.00 M EG-haltiger Elektrolytlösung mit p- bzw. s-polarisiertem Licht sind im Anhang 10.5.1 in Abbildung 10-38 und in Abbildung 10-39 gezeigt, die relevanten Ausschnitte sind links und rechts in Abbildung 6-14 zu sehen. Die beobachtbaren Banden mit den entsprechenden Potentialen und Schwingungen sind in Tabelle 10-23 und Tabelle 10-24 im Anhang 10.5.1 zusammengestellt. Alle detektierten, potentialabhängigen Banden stimmen mit den Ergebnissen mit unpolarisiertem Licht überein. Der direkte Vergleich der Charakterisierungen mit s- und p-polarisiertem Licht zeigt in 1.00 M EG-haltiger Elektrolytlösung lediglich, dass im Gegensatz zu den Untersuchungen mit p-polarisiertem Licht bei s-polarisiertem Licht kein an der Oberfläche adsorbiertes CO nachgewiesen werden kann. Dementsprechend handelt es sich bei CO um die einzige adsorbierte Spezies.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 6-14:** Links: Ausgewählte gemittelte Teil-SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht und rechts: mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

Weiteren Aufschluss über Spezies an der Platinoberfläche soll die Verringerung der Alkoholkonzentration in der Elektrolytlösung auf 0.01 M EG ermöglichen. In Abbildung 10-40 und Abbildung 10-41 im Anhang 10.5.1 sind die Übersichtsspektren der EG-Oxidation in 0.01 M EG-haltiger Elektrolytlösung mit p- bzw. s-polarisiertem Licht gezeigt, die Tabelle 10-26 und Tabelle 10-27 mit der Zusammenfassung erhaltenen Daten sind ebenfalls im Anhang 10.5.1 zu finden. Die Abbildung 6-15 stellt die entsprechenden Teil-SPAIR-Spektren gegenüber.



**Abbildung 6-15:** Links: Ausgewählte gemittelte Teil-SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht und rechts: s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

In der Abbildung 6-15 ist zu erkennen, dass linear gebundenes CO bei den Charakterisierungen mit s-polarisiertem Licht nicht nachweisbar ist, was sich mit den Beobachtungen zu Abbildung 6-14 deckt. Eine weitere Bande, welche sich unter den genannten Bedingungen anders verhält, liegt bei 1637 cm<sup>-1</sup> und entspricht anhand der vorangegangenen Diskussion Wasser. Die Bande zeigt durch ihren Ausschlag nur die Bildung bzw. das Hinzukommen dieser Spezies in der Elektrolytlösung. Dies bedeutet, dass über den Zeitraum des Experimentes mehr Wasser in

die Dünnschicht diffundiert als durch die Reaktion verbraucht wird. Eine mögliche Erklärung liegt in der verringerten EG-Konzentration, welche einen geringeren EG-Umsatz und damit einen geringeren Wasserverbrauch im Vergleich zu den höheren Konzentrationen nach sich zieht. Das Phänomen kann darüber hinaus jedoch auch durch die beschriebene Spektrenberechnung (vgl. Gleichung 3.4-3) erzeugt werden.

Zusammenfassend kann mit Hilfe der durchgeführten Experimente im Dünnschichtaufbau und unter den gegebenen Bedingungen nur CO als adsorbierte, vergiftende Spezies nachgewiesen werden.

### 6.2.1.3 LIPSIRS-Untersuchungen

Für bessere potentialaufgelöste Aussagen zur spektro-elektrochemischen EG-Oxidation sollen LIPSIRS-Untersuchungen mit und ohne polarisiertes Licht durchgeführt werden. Auf diese Weise sollen zum einen die Bildungspotentiale von CO, CO<sub>2</sub> und den Nebenprodukten sowie eventuell überdeckte adsorbierte Spezies noch genauer bestimmt werden. Die Abbildung 6-16 zeigt beispielhaft eine der durchgeführten LIPSIRS-Untersuchungen ohne polarisiertes Licht, alle weiteren sind im Anhang 10.5.1 in Abbildung 10-42 bis Abbildung 10-49 dargestellt.

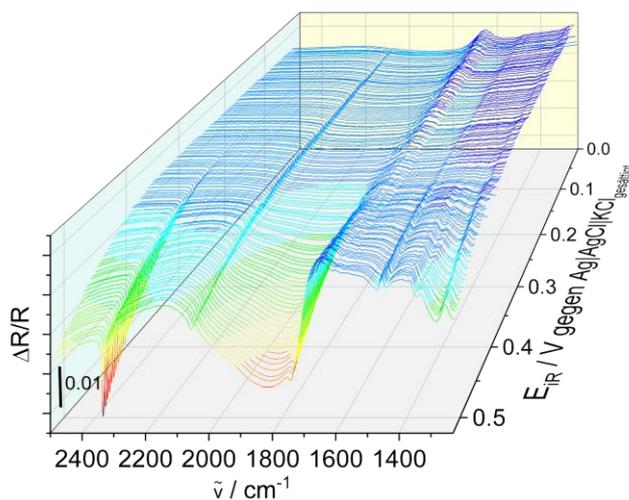


Abbildung 6-16: Beispiel (5. Messung) LIPSIRS-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

In Abbildung 6-16 ist die Reflektivität in Abhängigkeit von Wellenzahl und Potential dargestellt. Zur Verdeutlichung der auftretenden Banden sind diese in Tabelle 6-1 zusammengefasst, ebenso wie das dazugehörige Potential und die Schwingungszuordnung. Zum Vergleich mit den bisherigen Daten sind in genannter Tabelle ebenfalls die Potentiale der SPAIRS-

Untersuchung (vgl. Abbildung 6-8) notiert. Die Banden stimmen in ihrer Lage unter Berücksichtigung der Standardabweichungen überein.

**Tabelle 6-1: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit den beobachteten Banden, den entsprechenden Potential bei den LIPSIRS- und SPAIRS-Untersuchungen und den zugeordneten Schwingungen.**

Bande / cm <sup>-1</sup>	Potential	Potential	Schwingung
	LIPSIRS / V	SPAIRS / V	
2341 ± 1	0.25 ± 0.03	0.36 ± 0.04	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>
2059 ± 4	0.01 ± 0.00	0.00 ± 0.00	CO <sup>[32,324]</sup>
1742 ± 5	0.38 ± 0.05	0.46 ± 0.05	ν(C=O) <sup>[257,259,260]</sup>
1658 ± 4	0.36 ± 0.05	–	γ(H <sub>2</sub> O) <sup>[258,260]</sup>
1459 ± 1	0.35 ± 0.11	0.45 ± 0.02	δ(C–H) <sup>[259,260]</sup> δ(C–O) <sup>[259,260]</sup>
1353 ± 2	0.39 ± 0.04	0.44 ± 0.08	δ(O–H) <sup>[259,260]</sup>
1284 ± 3	0.41 ± 0.04	0.45 ± 0.02	ν(C–O) <sup>[257,259,260]</sup> δ(O–H) <sup>[257,259,260]</sup>
1236 ± 6	0.42 ± 0.05	0.46 ± 0.03	ν(C–O) <sup>[259,260]</sup> δ(O–H) <sup>[259,260]</sup>

Die Bande bei 1658 cm<sup>-1</sup> liegt zwischen den SPAIRS-Banden bei 1671 cm<sup>-1</sup> und 1634 cm<sup>-1</sup> (vgl. Abbildung 6-8), welche dem Wasserverbrauch entsprechen<sup>[258,260]</sup>. Trotz der guten Übereinstimmung der beobachteten Bandenlage fällt auf, dass die Potentiale bei den LIPSIRS-Untersuchungen in der Regel geringer sind als bei den bisher betrachteten SPAIRS-Charakterisierungen. Dies liegt daran, dass die Potentialschritte, wie in Kapitel 3.4.4 dargelegt, für die LIPSIRS-Untersuchungen wesentlich geringer sind, als für die SPAIRS-Methode, welche mit Potentialabständen von 0.10 V arbeitet. Mit Hilfe von LIPSIRS können somit zusätzlich die Zwischenschritte erfasst werden. Die Bildung von CO tritt wie bereits in Abbildung 6-8 beobachtet bei sehr geringen Potentialen ein. Jedoch ist das Potential für die CO-Oxidation und somit die CO<sub>2</sub>-Bildung bereits bei 0.25 V erreicht und die ersten Banden der Reaktionsprodukte der direkten EG-Oxidation können ab 0.38 V detektiert werden. Ab 0.36 V wird der Wasser- und ab 0.35 V der EG-Verbrauch deutlich. Aufgrund der längeren Dauer des Experimentes reichern sich vermehrt CO<sub>2</sub> und Nebenprodukte in der Dünnschicht an, was die Annahme der Dünnschicht als quasi-isoliertes Reaktionssystem<sup>[275]</sup> unterstützt.

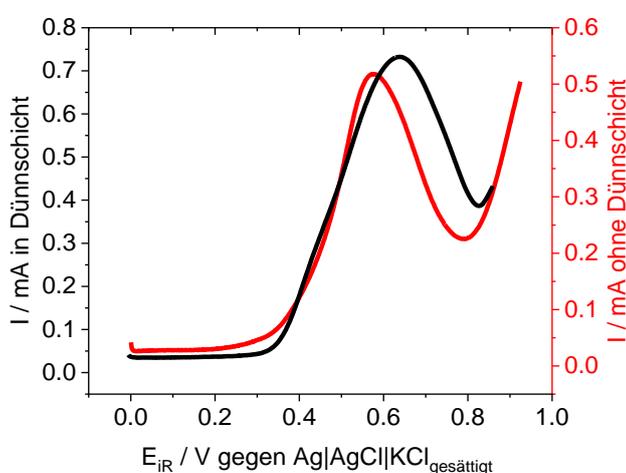
Nachfolgend soll mit Hilfe von p- und s-polarisiertem Licht aufgrund der besseren potentialabhängigen Auflösung der Daten überprüft werden, ob eventuell überdeckte adsorbierte Spezies vorliegen. Im Anhang 10.5.1 sind die Ergebnisse für die LIPSIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht in Abbildung 10-50 bis Abbildung 10-59 und für s-polarisiertes Licht in Abbildung 10-60 bis Abbildung 10-68 dargestellt. Eine Übersicht zu den einzelnen Banden mit den entsprechenden Potentialen zeigen die Tabelle 10-29 und Tabelle 10-30 im Anhang 10.5.1.

Die bestimmten Potentiale stimmen mit denen aus Tabelle 6-1 überein. Analog zu den bisherigen Charakterisierungen mit polarisiertem Licht kann nur CO als adsorbierte Spezies identifiziert werden. Die sehr schwache Bande bei  $1381\text{ cm}^{-1}$ , welche bereits in Abbildung 6-8 beobachtet wurde, tritt wieder auf. Diese entspricht  $\nu(\text{C-O})^{[257]}$  und  $\gamma(\text{O-H})^{[257]}$  und kann anhand der Referenzspektren (vgl. Anhang 10.5) Glycolaldehyd und Oxalsäure zugeordnet werden. Bei s-polarisiertem Licht kann bei vereinzelt Messungen eine Bande bei  $1260\text{ cm}^{-1}$  nachgewiesen werden, welche  $\nu(\text{C-O})^{[260]}$  entspricht und somit den Produkten der direkten Oxidation von EG zugeordnet werden kann. Eine weitere sehr schwache und unregelmäßig auftretende Bande liegt bei  $1505\text{ cm}^{-1}$  und entspricht keinem der möglichen. Aufgrund der Unregelmäßigkeit im Auftreten, der Lage und geringen Intensität wird diese Bande nicht direkt der EG-Oxidation zugeordnet. Diese könnte aufgrund der Spektrenberechnung nach Gleichung 3.4-3 entstehen. Dementsprechend ist es möglich, dass es sich nicht um eine IR-Bande der Reaktion handelt, sondern um ein stärkeres Rauschen in der Grundlinie, welches anschließend in vereinzelt Messungen wie eine Bande erscheint. Ebenso kann es sich um eine Kopplung bzw. Beeinflussung zweier Schwingungen handeln, wie diese in Kapitel 3.4 beschrieben wurden. Bestätigt wird die These, dass die Bande nicht direkt zur EG-Oxidation gehört, dadurch, dass sie nur in dieser experimentellen Reihe beobachtet wurde. Ein Effekt durch Verunreinigungen der Elektrolytlösung, des Kristalls oder der Elektrode bspw. mit Schliff fett oder anderen Substanzen während der Vorbereitungen des Experimentes hingegen kann ausgeschlossen werden, denn diese „Verunreinigungseffekt“ wären Potentialunabhängig und würden aufgrund der Berechnung der Spektren nicht nachweisbar sein.

Mit Hilfe der LIPSIRS-Untersuchungen können verbesserte potentialaufgelöste Aussagen zur EG-Oxidation getroffen werden. In einem nächsten Schritt soll überprüft werden, ob die SPAIRS- bzw. LIPSIRS-Ergebnisse direkt auf die Ergebnisse der ZV-Untersuchungen übertragen werden können, was in bisherigen Studien nicht untersucht oder diskutiert wurde. Dafür werden LSV mit einer SR von  $0.001\text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  statt  $0.020\text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  sowohl unter den gewählten elektrochemischen Standardbedingungen als auch in der Dünnschicht aufgezeichnet. Das gemittelte Ergebnis ist in Abbildung 6-17 gezeigt. Der allgemeine Kurvenverlauf ist vergleichbar

mit den Untersuchungen bei  $0.020 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ . Die Potentialverschiebungen von  $I_V$  ergeben sich durch die  $iR$ -Korrektur. Zum einen sind in der Dünnschicht die ermittelten Ströme höher, zum anderen ergeben sich durch den Aufbau bedingt auch deutlich gesteigerte ohmsche Widerstände. Dies zieht nach Gleichung 3.3-4 die Verschiebung der korrigierten Potentiale nach sich und erklärt somit auch den erweiterten Potentialbereich bei der Untersuchung im spektro-elektrochemischen Aufbau.

Diese Ergebnisse zeigen sowohl die Übertragbarkeit der verschiedenen SR aufeinander, als auch die Korrelationsmöglichkeit zwischen den ZV- und LIPSIRS- bzw. SPAIRS-Untersuchungen.



**Abbildung 6-17:** Gemittelte LSV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG, SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  in der spektro-elektrochemischen Dünnschicht (schwarz) und in der elektrochemischen Bulk-Lösung (rot).

Zusammenfassend ergeben sich durch die LIPSIRS-Untersuchungen zum einen eine verbesserte potentialabhängige Auflösung gegenüber den SPAIRS-Experimenten, welche jedoch nicht im Widerspruch zu diesen stehen und zum anderen dass die erzielten Ergebnisse direkt die Ergebnisse der ZV-Untersuchungen mit einer SR von  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  übertragen werden können. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Kapitel 6.2.1 angedeutet.

#### 6.2.1.4 (Spektro-)elektrochemische Oxidation der möglichen Nebenprodukte

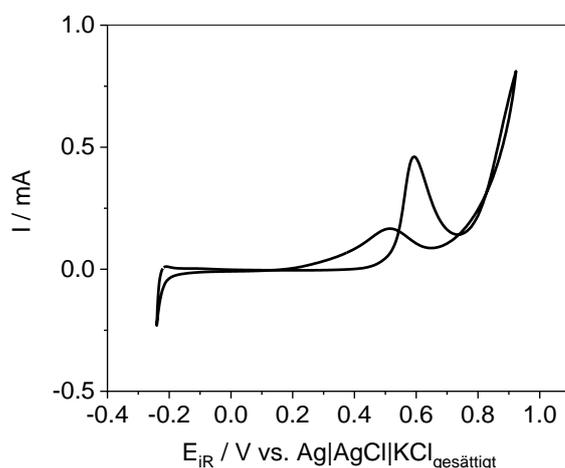
Zu den Produkten der direkten EG-Oxidation gehören Glycolaldehyd, Glycolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Eine Charakterisierung ihres Oxidationsverhalten an der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode soll die Bandenzuordnung bei der EG-Oxidation unterstützen und zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Prozesse beitragen. Die Referenzspektren sind im Anhang 10.5 in Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 (entnommen aus SBDS – Spectral

Database for Organic Compounds) bzw. in Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 (experimentell ermittelt) dargestellt.

### Glycolaldehyd

Glycolaldehyd selbst liegt als Dimer vor<sup>[46,175,329]</sup>. Das Gleichgewicht liegt bei Konzentrationen von 0.10 M Glycolaldehyd auf der Seite des Monomers<sup>[175]</sup>, dementsprechend wurden die Konzentrationen in der Elektrolytlösung angepasst.

Die Abbildung 6-18 stellt das ZV der Glycolaldehyd-Oxidation an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in perchlorsaurer Elektrolytlösung dar. Das ZV selbst zeigt im allgemeinen Verlauf eine Ähnlichkeit zum EG-ZV (vgl. Abbildung 6-10) und fügt sich gut in die bekannte Literatur<sup>[48,49]</sup> ein.



**Abbildung 6-18: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.**

Ebenfalls mit der EG-Oxidation identisch ist das Fehlen der typischen Peaks im Wasserstoffbereich bei niedrigen Potentialen. Dies lässt auf eine oberflächenvergiftende Spezies schließen. In der Literatur wird dabei CO oder eine COH-Spezies angenommen<sup>[48,49,188]</sup>, was mit der Annahme der dissoziativen Adsorption von Glycolaldehyd mit C-C-Bindungsbruch unter der Bildung von CO übereinstimmt<sup>[48,49]</sup>. Andere Studien wiederum gehen von einer Adsorption über eine Dehydrierung aus<sup>[188]</sup> oder finden keinen Hinweis auf einen C-C-Bindungsbruch<sup>[177]</sup>.

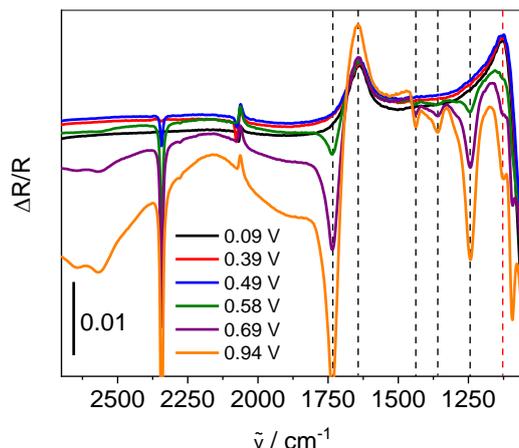
Ab 0.50 V beginnt in Abbildung 6-18 mit einem signifikanter Stromanstieg die Glycolaldehyd-Oxidation,  $I_V$  wird dann bei 0.59 V erreicht. Mit der einsetzenden Platinoxidation zu PtO geht die Reaktion zurück, wie der fallende Strom beweist. In<sup>[49]</sup> wird durch DEMS-Untersuchungen ab 0.50 V eine geringe Bildung von CO<sub>2</sub> beobachtet. Als Ausgangsspezies wird dabei CO

angenommen<sup>[49]</sup>. Dieser Zusammenhang wurde bereits bei der EG-Oxidation diskutiert. Ab etwa 0.75 V kommt es jedoch zu einem erneuten Anstieg des Stromes und damit auch zu einem Anstieg des Reaktionsumsatzes. Demensprechend kann bestätigt werden, dass eine Oxidation von Glycolaldehyd an der oxidierten Platinoberfläche möglich ist. In <sup>[49]</sup> werden hauptsächlich unvollständig oxidierte Produkte (C2-Intermediate<sup>[48,49]</sup>) nachgewiesen. OH<sub>ads</sub> an der Platinoberfläche verhindert die Bildung von CO<sub>2</sub><sup>[330]</sup>, sodass dies in Potentialbereichen mit dissoziativer Wasseradsorption nicht möglich ist<sup>[49]</sup>. Zu den scheinbar entstehenden, unvollständig oxidierten Produkten gehören nachgewiesene C2-Intermediate<sup>[49]</sup>.

Im Rücklauf setzt die Reaktion mit der Platinreduktion wieder ein. Dies zeigt auch I<sub>R</sub>, welches bei 0.52 V liegt und sehr gut mit den Daten zu Abbildung 6-10 und Abbildung 6-6 vergleichbar ist. Für die vollständige Oxidation von Glycolaldehyd werden acht Elektronen benötigt<sup>[177]</sup> und ein möglicher Reaktionspfad mit Glyoxal als Hauptprodukt ist in Gleichung 6.2-2 veranschaulicht<sup>[176]</sup>.



Somit kann auch für die Glycolaldehyd-Oxidation anhand der dargelegten ZV-Charakterisierung und der Literaturdaten ein dualer Mechanismus angenommen werden<sup>[49]</sup>, bei welchen bei geringen Potentialen ein C-C-Bindungsbruch und bei höheren Potentialen die direkte Oxidation von Glycolaldehyd auftritt. Zur Untersuchung dieser Annahme werden SPAIRS-Experimente durchgeführt, welche nachfolgend vorgestellt werden. Die Abbildung 6-19 veranschaulicht ausgewählte Ergebnisse, die gesamten Spektren sind in Abbildung 10-70 im Anhang 10.5.1 gezeigt.



**Abbildung 6-19:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V, gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1739 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 1636 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 1438 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 1359 cm<sup>-1</sup> (schwarz), 1243 cm<sup>-1</sup> (schwarz) und 1128 cm<sup>-1</sup> (rot).

Analog zu den Beobachtungen bei der EG-Oxidation tritt eine bipolare Bande bei 0.09 V und 2063 cm<sup>-1</sup> auf. Diese kann linear adsorbierten CO zugeordnet werden<sup>[260,324]</sup> und unterliegt einer Blauverschiebung bis zu 2077 cm<sup>-1</sup> bei 0.39 V, also dem Potentialbereich (0.44 V ± 0.05 V) der beginnenden CO<sub>2</sub>-Entwicklung. Dies bedeutet, dass CO bereits beim E<sub>Ref</sub> an der Oberfläche dissoziativ adsorbiert wird und demnach die vergiftende Spezies in der ZV-Untersuchung ist. Außerdem wird auf diese Weise der C-C-Bindungsbruch von Glycolaldehyd bestätigt, welcher bereits angenommen wurde. Dies deckt sich mit der Literatur, in der linear gebundenes CO<sup>[43,46,48,50,170]</sup> zwischen 0.10 V und 0.43 V<sup>[43,48,50,170]</sup> in einem Wellenzahlbereich von 2030 cm<sup>-1</sup> bis 2054 cm<sup>-1</sup><sup>[43,46]</sup> nachgewiesen wird. Jedoch wurde auch zusätzlich verbrückend gebundenes CO in einem Wellenzahlbereich bei 1807 cm<sup>-1</sup> detektiert<sup>[46,48]</sup>, welches im Rahmen dieser Untersuchungen nicht nachweisbar ist.

In<sup>[49]</sup> wird angenommen, dass CO<sub>2</sub> bei Potentialen unter 0.60 V durch die CO-Oxidation entsteht, welche durch eine Co-Adsorption von Wasser und CO, wie in<sup>[48]</sup> formuliert, ermöglicht wird. Diese CO-Oxidation stimmt mit der Beobachtung überein, dass die Blauverschiebung der CO-Bande mit der CO<sub>2</sub>-Entwicklung stoppt. In Abbildung 6-19 tritt die Bande bei 2342 cm<sup>-1</sup>, welche CO<sub>2</sub><sup>[259]</sup> entspricht, ab 0.39 V auf. Im Durchschnitt über mehrere Experimente liegt der Potentialwert bei 0.44 V ± 0.05 V (vgl. Tabelle 10-32 im Anhang 10.5.1). Ab 0.86 V wird aufgrund der Anreicherung in der Dünnschicht auch <sup>13</sup>CO<sub>2</sub><sup>[263]</sup> detektiert. Als Produkt wird CO<sub>2</sub><sup>[43,49,50]</sup> allgemein zwischen 0.35 V<sup>[50]</sup> – 0.54 V<sup>[43]</sup> nachgewiesen.

Während in der Literatur Glycolsäure schon bei Potentialen unter 0.30 V als Ergebnis der direkten Oxidation diskutiert wird<sup>[46,48]</sup>, zeigen die Daten aus der Abbildung 6-19 und Tabelle 10-32 die ersten Banden neben CO und CO<sub>2</sub> ab 0.53 V. Dies korreliert zum einen mit dem Stromanstieg im ZV und zum anderen sprechen die zusätzlichen Banden für den Beginn der direkten Oxidation von Glycolaldehyd, an einer PtOH belegten Oberfläche. Dies stimmt mit den Aussagen aus DEMS-Experimenten überein, dass Glycolaldehyd unter diesen Bedingungen zu unvollständig oxidierten Produkten reagiert<sup>[49]</sup>. Im Vergleich dazu beginnt bei der EG-Oxidation unter der Beachtung der Standardabweichungen über mehrere Messungen die Bildung von Nebenprodukten im selben Potentialbereich. Eine allgemeine Voraussetzung für die direkte Oxidation scheint PtOH zu sein.

Die erste Nebenproduktbande liegt bei 1739 cm<sup>-1</sup> (0.53 V) und kann allgemein  $\nu(\text{C=O})$ <sup>[257,259,260]</sup> einer Säure zugeordnet werden. Sowohl der Potentialbereich als auch die Bandenlage entspricht der Literatur<sup>[43]</sup>. Eine weitere Säureschwingung ( $\nu(\text{C-O})$ <sup>[259,260]</sup> und  $\delta(\text{O-H})$ <sup>[258,260]</sup>) liegt bei 1243 cm<sup>-1</sup> ab 0.59 V, welche sich ebenfalls in die Literatur bzgl. ihres potentialabhängigen Auftretens und des Wellenzahlbereichs einfügt<sup>[43,50]</sup>. Ebenso kann die Bande bei 1359 cm<sup>-1</sup> ( $\delta(\text{O-H})$ <sup>[257,259,260]</sup>) einer Säure oder Alkohol zugeschrieben werden und die Schwingung von  $\nu(\text{C-O})$ <sup>[259]</sup> kann bei 1128 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Alle beweisen die Bildung von Nebenprodukten. Besonders interessant sind die Banden bei 1636 cm<sup>-1</sup> und 1438 cm<sup>-1</sup>. Die erste kann mit Beginn des Experimentes beobachtet werden und wird  $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[258,260]</sup> oder  $\nu(\text{C=O})$ <sup>[258,260]</sup> zugeordnet. In der Literatur wird die Bande bei 1630 cm<sup>-1</sup> – 1640 cm<sup>-1</sup><sup>[46-48]</sup> zwischen 0.10 V – 0.30 V<sup>[46-48]</sup> als 2-Hydroxyacetyl<sup>[46,48]</sup> diskutiert. Die Richtung des Bandenausschlags und die vorangegangene Diskussion bei der EG-Oxidation lassen aber auf den Verbrauch von Wasser<sup>[165,186,258]</sup> schließen und bestätigen somit die Co-Adsorption von Wasser mit allen anderen Spezies. Die zweite interessante Bande liegt bei 1438 cm<sup>-1</sup> und ist literaturunbekannt. Diese entspricht aufgrund ihrer Lage nachfolgenden Schwingungen:  $\delta(\text{C-H})$ <sup>[257,259,260]</sup>,  $\delta(\text{C-O})$ <sup>[257,259,260]</sup> und  $\nu(\text{C-C})$ <sup>[257,259,260]</sup>. Somit kann davon ausgegangen werden, dass diese durch die Umwandlung des Glycolaldehyd-Dimer zum Monomer während des Experimentes entsteht. Denn Glycolaldehyd ist die einzige mögliche Verbindung in der Dünnschicht, welche über eine CH<sub>2</sub>-Gruppe verfügt, welche die Lage dieser Bande erzeugen kann und die Richtung des Bandenausschlages ebenfalls der Erzeugung einer Spezies entspricht.

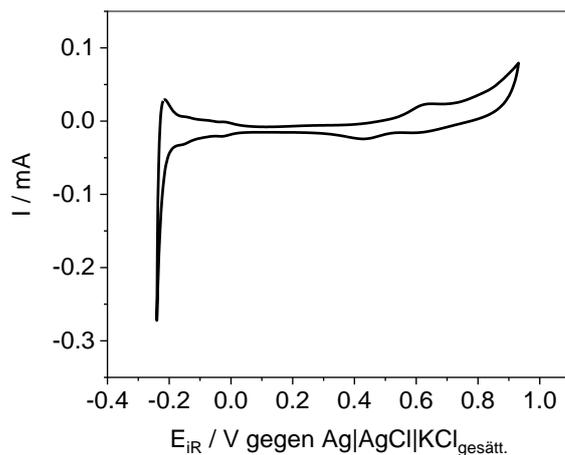
Analog zu den Untersuchungen der EG-Oxidation wurde auch für Glycolaldehyd der Rücklauf mittels SPAIRS-Experimenten genauer betrachtet. Wie die Abbildung 10-71 und Abbildung 10-72 im Anhang 10.5.1 zeigen, reichern sich zum einen die Nebenprodukte in der

Dünnschicht an. Zum anderen ist die einzig relevante Bande die des linear gebundenen CO, welche ab 0.19 V nachweisbar wird, sodass davon ausgegangen werden kann, dass CO im Rücklauf die Platinoberfläche wieder vergiftet und den Stromabfall im ZV herbeiführt.

Zusammenfassend ist linear adsorbiertes CO als vergiftende Spezies identifiziert worden, welche im ZV den Wasserstoffbereich blockiert. Außerdem beweist es die dissoziative Adsorption von Glycolaldehyd mit C-C-Bindungsspaltung. Wie die SPAIRS-Untersuchungen weiter zeigen konnten, entsteht CO<sub>2</sub> ab 0.44 V aus CO und das bereits vor dem signifikanten Stromanstieg im ZV bei 0.50 V. Die erste Säurebande wird ab 0.53 V nachgewiesen, weitere Banden, welche auf Nebenprodukte wie Glycolsäure, Glyoxylsäure, Oxalsäure und Glyoxal hinweisen, treten ab 0.59 V und 0.67 V auf. Das Einsetzen der direkten Oxidation zu Nebenprodukten korreliert somit mit dem signifikanten Stromanstieg im ZV und der PtOH-Bildung an der Oberfläche, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche für die direkte Oxidation von Glycolaldehyd und damit den dualen Mechanismus verantwortlich sind. Im Rücklauf ergibt sich I<sub>R</sub> durch die Reduktion von PtO und der Stromabfall bei etwa 0.20 V durch die erneute Oberflächenvergiftung mit CO.

### *Glycolsäure*

Ein weiteres Produkt der EG-Oxidation an Platin ist Glycolsäure. Diese soll analog zu Glycolaldehyd mittels ZV und SPAIRS charakterisiert werden. Die Abbildung 6-20 zeigt das ZV der Glycolsäure-Oxidation. Die vergleichsweise geringen aufgezeichneten Ströme verdeutlichen, dass kaum Edukt oxidiert bzw. umgesetzt wird. Die Peaks im Wasserstoffbereich veranschaulichen zum einen, dass keine vergiftende Spezies die Oberfläche blockiert. Zum anderen, dass Glycolsäure selbst die Oberfläche kaum belegt, was diese als ein stabiles Zwischenprodukt erscheinen lässt. Dennoch verdeutlicht das I<sub>V</sub> bei 0.63 V, dass eine Oxidation stattfindet, obwohl im Rücklauf anstatt oxidativer Ströme vorrangig die Reduktion von PtO erkennbar ist. In dieser Form fügt sich das aufgezeichnete Glycolsäure-ZV gut in die bekannte Literatur ein<sup>[48,49,170,179]</sup>.



**Abbildung 6-20: Gemitteltetes ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.**

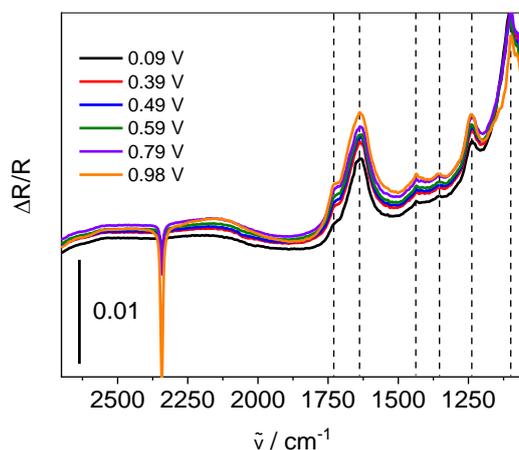
Dementsprechend ist bekannt, dass Glycolsäure selbst gar nicht oder kaum elektrochemisch reaktiv ist<sup>[48,49,170,179]</sup>. Dies kann zum einen damit begründet werden, dass Glycolsäure selbst eine geringe Löslichkeit in wässrigen Lösungen aufweist<sup>[49]</sup> und somit nur in geringer Konzentration vorliegt und zum anderen dass es einer Oligomerisation durch Esterbildung unterliegt<sup>[49]</sup>. Selbst an Legierungskatalysatoren wie PtSn/C oder PtRh/C ist eine umsatzreiche Oxidation von Glycolsäure nicht möglich<sup>[144]</sup>.

Dennoch wird teilweise ein blockierter Wasserstoffbereich und damit eine vergiftende Spezies beobachtet<sup>[178,179]</sup>, bei jener muss es sich nicht zwingend um CO handeln<sup>[178,179,331]</sup>, welches aber auch diskutiert wird<sup>[49,170]</sup>. Auf diese Weise wird auch mit einer Dissoziation der Glycolsäure argumentiert<sup>[49,178]</sup>, bei welcher je nach Studie Glycolationen<sup>[178]</sup> oder CO aus der Alkoholgruppe<sup>[49]</sup> und CO<sub>2</sub> aus der Säuregruppe<sup>[49]</sup> entstehen.

In<sup>[49]</sup> wird interpretiert, dass das mittels DEMS nachgewiesene CO<sub>2</sub> bei Potentialen unter 0.30 V direkt aus der dissoziativen Adsorption von Glycolsäure stammt. Erst bei höheren Potentialen kann es durch die Oxidation von CO und die komplette Oxidation des Eduktes oder weiterer Nebenprodukte gebildet werden. In<sup>[179]</sup> wird sogar davon ausgegangen, dass Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche für die Oxidationsreaktion benötigt werden.

Zum Nachweis von eventuell entstehendem CO und weiterer Produkte werden SPAIRS-Untersuchungen mit 1.00 M Glycolsäure-haltiger Elektrolytlösung durchgeführt. Die Abbildung 6-21 stellt ausgewählte SPAIR-Spektren dar, die gesamten Spektren sind im Anhang 10.5.1 in Abbildung 10-73 gezeigt. Die daraus erhaltenen Daten bzgl. Bandenlage, Potential und Schwingungszuordnung sind in Tabelle 10-34 im Anhang 10.5.1 zusammengefasst.

Im Gegensatz zu allen bisher betrachteten IR-Spektren kann bei der Glycolsäure-Oxidation nur eine entstehende Spezies beobachtet werden. Denn lediglich die CO<sub>2</sub>-Bande bei 2344 cm<sup>-1</sup>, die bereits bei 0.09 V auftritt, schlägt in die entsprechende Richtung aus. CO<sub>2</sub> wird auch in der Literatur nachgewiesen<sup>[48,50]</sup>, jedoch erst zwischen 0.35 V und 0.40 V<sup>[48,50]</sup> und bei zu geringen Glycolsäure-Konzentrationen kann es gar nicht detektiert werden<sup>[178]</sup>.



**Abbildung 6-21:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1725 cm<sup>-1</sup>, 1638 cm<sup>-1</sup>, 1435 cm<sup>-1</sup>, 1355 cm<sup>-1</sup>, 1235 cm<sup>-1</sup> und 1128 cm<sup>-1</sup>.

Alle anderen Banden sind zum einen kaum potentialabhängig und verdeutlichen zum anderen den Verbrauch von Spezies. Dementsprechend beweisen diese, dass Glycolsäure trotz der geringen Reaktivität bzw. des geringen Umsatzes oxidiert wird.

Die Tatsache, dass lediglich eine sehr schwache Bande bei 2032 cm<sup>-1</sup> auf CO hindeutet, beweist, dass diese vergiftende Spezies nicht in ausreichender Konzentration zur Blockade der Oberfläche vorliegt, was mit den Beobachtungen aus den ZV-Untersuchungen übereinstimmt. In der Literatur wird jedoch CO<sup>[50,170,178]</sup> und sogar teilweise verbrückend gebundenes CO<sup>[178]</sup> in einem Potentialbereich von 0.00 V – 0.45 V<sup>[50,170,178]</sup> mit einer Blauverschiebung der Bande zwischen 2004 cm<sup>-1</sup> und 2034 cm<sup>-1</sup><sup>[178]</sup> nachgewiesen. Die dissoziative Adsorption unter CO-Bildung scheint damit möglich, aber langsam<sup>[48]</sup>.

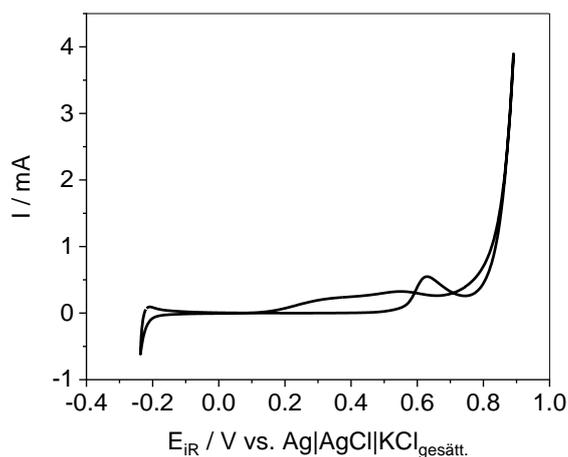
Die Banden, welche den Verbrauch einer Spezies zeigen, liegen bei 1725 cm<sup>-1</sup>, 1638 cm<sup>-1</sup>, 1435 cm<sup>-1</sup>, 1355 cm<sup>-1</sup>, 1235 cm<sup>-1</sup> und 1108 cm<sup>-1</sup> und treten zwischen 0.09 V und 0.39 V auf, wie die Tabelle 10-34 mit der zusätzlichen Angabe der einzelnen Schwingungen zusammenfasst. Diese Banden können primär Glycolsäure selbst zugeordnet werden. Die Bande bei 1725 cm<sup>-1</sup> stimmt mit <sup>[170]</sup> überein. Die Bande bei 1638 cm<sup>-1</sup> entspricht wie bisher diskutiert dem Wasserverbrauch in der Dünnschicht<sup>[165,186,258]</sup>. Die Bande bei 1435 cm<sup>-1</sup> fügt sich in die

Literatur ein<sup>[50]</sup>, ebenso wie die Banden bei  $1242\text{ cm}^{-1}$ <sup>[50,170]</sup> und  $1355\text{ cm}^{-1}$ <sup>[50]</sup>. In Studien werden noch zwei weitere Banden ab  $0.20\text{ V}$ <sup>[48]</sup> um  $1395\text{ cm}^{-1}$ <sup>[46,48,178]</sup> und  $1335\text{ cm}^{-1}$ <sup>[46,48,178]</sup> nachgewiesen. Diese werden als Glycolsäure<sup>[46]</sup> oder schwach adsorbiertes Glycolat<sup>[46,48]</sup> bzw. verbrückend gebundenes Glycolat<sup>[48]</sup> interpretiert. Glycolat selbst liegt im Gleichgewicht mit Glycolsäure vor<sup>[46,48]</sup>.

Zusammenfassend ergibt sich, dass Glycolsäure trotz ihrer geringen elektrochemischen Reaktivität an Platin oxidiert werden kann. Dementsprechend wird im ZV der Platinreduktionspeak überlagert und alle diskutierten IR-Banden entsprechen Glycolsäure selbst. Dies wird dadurch bestätigt, dass der Bandenausschlag einem Speziesverbrauch entspricht und lediglich  $\text{CO}_2$  als Oxidationsprodukt nachgewiesen werden kann. Aufgrund dieser geringen elektrochemischen Reaktivität kann angenommen werden, dass der Reaktionspfad aus der Abbildung 3-6 eher über Glyoxal läuft, da Glycolsäure selbst ein zu stabiles Zwischenprodukt bildet.

### *Glyoxal*

Glyoxal kann ebenfalls ein Nebenprodukt der EG-Oxidation an Platin sein und bildet in Abbildung 3-6 den alternativen Reaktionsweg von Glycolaldehyd anstelle der Glycolsäure. Die separate Oxidation dieser Verbindung wird mit Hilfe von ZV und SPAIRS charakterisiert. Das Ergebnis der elektrochemischen ZV-Untersuchung ist in Abbildung 6-22 dargestellt.



**Abbildung 6-22:** Gemitteltetes ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter  $0.10\text{ M HClO}_4$  mit  $1.00\text{ M Glyoxal}$ ,  $\text{SR}: 0.02\text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ähnlich zu EG oder Glycolaldehyd kann ein blockierter Wasserstoffbereich beobachtet werden, welcher mit der Anwesenheit einer vergiftenden Spezies gleichzusetzen ist. Diese Spezies kann wie in <sup>[49]</sup> adsorbiertes  $\text{CO}$  sein, welches durch eine dissoziative Adsorption von Glyoxal

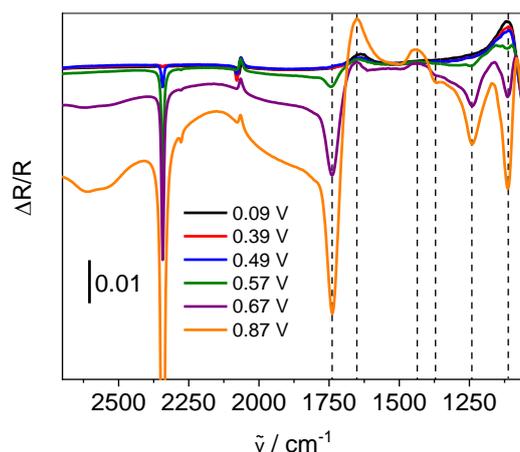
durch einen C-C-Bindungsbruch aus der Carbonylgruppe entsteht oder adsorbiertes  $\text{CH}_x$ . Im Gegensatz dazu wird in anderen Studien entweder eine dissoziative Adsorption über eine Dehydrierung<sup>[188]</sup> angenommen oder ein C-C-Bindungsbruch ausgeschlossen<sup>[180]</sup>. Außerdem adsorbiert Glyoxal selbst in diesen Potentialbereich an die Oberfläche<sup>[49]</sup>.

Das entstandene CO wird auch in<sup>[49]</sup> erst ab etwa 0.50 V oxidiert, wie mittels einer gesteigerten  $\text{CO}_2$ -Entwicklung durch DEMS-Untersuchungen gezeigt wurde. Die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei geringeren Potentialen ohne OH-Gruppen an der Platinoberfläche wird auf den C-C-Bindungsbruch zurückgeführt, wobei  $\text{CO}_2$  aus der Diolgruppe gebildet wird<sup>[49]</sup>.

Bei etwa 0.50 V steigt in Abbildung 6-22 der Strom an und erreicht  $I_V$  bei 0.62 V mit 0.55 mA. Im Vergleich zur EG-Oxidation (vgl. Abbildung 6-7), wo  $I_V$  einen Stromwert von 3.08 mA aufweist, wird Glyoxal an der reinen Platinfläche schlechter oxidiert. Beide ZV weisen nach dem Maximum eine Verringerung der oxidativen Ströme auf. Bei Glyoxal steigen diese ab 0.76 V bis auf 3.90 mA an, während die Ströme bei EG maximal auf 1.61 mA ansteigen. Bei Potentialen über 0.76 V hat die Adsorption von  $\text{OH}^-$  und die Oxidation der Platinoberfläche bereits eingesetzt. Dies zeigt, dass Glyoxal im Vergleich zu EG sehr gut an PtO oxidiert werden kann. In der Literatur<sup>[49]</sup> werden bei diesen Potentialen vermehrt C2-Intermediate beobachtet und die Oxidation der angenommenen adsorbierten  $\text{CH}_x$ -Spezies setzt ein. Dies zeigt ebenfalls, wie auch in<sup>[49]</sup> formuliert, dass Platin mit einer oxidierten Oberfläche für die Glyoxal-Oxidation aktiv ist.

Im Rücklauf kann wie bei der EG-Oxidation ein Doppelpeak im Rücklauf nachgewiesen werden, welcher sein Maximum  $I_R$  bei 0.62 V hat. Grundsätzlich fügt sich das dargestellte ZV gut in die Literatur<sup>[48,49]</sup> ein.

Die nachfolgend vorgestellten SPAIRS-Untersuchungen sollten unter anderem Aufschluss über die adsorbierten Spezies liefern. Die Abbildung 6-23 veranschaulicht ausgewählte gemittelten Spektren, im Anhang 10.5.1 in Abbildung 10-74 sind die gesamten SPAIR-Spektren gezeigt. In Tabelle 10-36 sind die beobachteten Banden mit den entsprechenden Potentialen und zugeordneten Schwingungen zusammengefasst.



**Abbildung 6-23:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1739 cm<sup>-1</sup>, 1651 cm<sup>-1</sup>, 1436 cm<sup>-1</sup>, 1371 cm<sup>-1</sup>, 1238 cm<sup>-1</sup> und 1162 cm<sup>-1</sup>.

Die erste nachweisbare Bande ist bipolar, liegt bei 2068 cm<sup>-1</sup> und entspricht linear gebundenen CO. Außerdem kann eine Blauverschiebung bis 2079 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden, welche mit der CO<sub>2</sub>-Entwicklung ab durchschnittlich 0.44 V stoppt. Dies wurde bereits anhand der EG-Oxidation ausführlich diskutiert. Dementsprechend ist CO die vergiftende Spezies, welche im ZV den Wasserstoffbereich blockiert und der Beweis, dass Glyoxal dissoziativ an die Platinoberfläche adsorbiert. In der Literatur wird CO<sup>[48,50,170]</sup> zwischen 0.20 V und 0.42 V<sup>[48,50,170]</sup> bei 2072 cm<sup>-1</sup><sup>[48]</sup> als linear gebunden und bei 1850 cm<sup>-1</sup> verbrückend gebunden<sup>[48]</sup> detektiert. Außerdem wird von einer Co-Adsorption mit Wasser ausgegangen<sup>[48]</sup>. In<sup>[50]</sup> entwickelt sich CO<sub>2</sub> ab 0.35 V, dies deckt sich unter der Berücksichtigung der Standardabweichung mit den in Tabelle 10-36 im Anhang 10.5.1 dargestellten Ergebnissen.

Die ersten Banden, welche auf die direkte Oxidation von Glyoxal hinweisen, treten ab 0.57 V in einem Potentialbereich mit Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche auf. Zu diesen gehören die Säureschwingung  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> bei 1739 cm<sup>-1</sup> sowie  $\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> und  $\delta(\text{O}-\text{H})$ <sup>[259,260]</sup> ab 0.64 V bei 1238 cm<sup>-1</sup>. In<sup>[50]</sup> wird bereits ab 0.35 V eine Bande bei 1240 cm<sup>-1</sup> nachgewiesen. Umfassend interpretiert ist die Bande bei 1650 cm<sup>-1</sup>. Zum einen kann es sich dabei um den Nachweis des Wasserverbrauchs in der Dünnschicht handeln, was mit den bisherigen Ergebnissen korreliert, zum anderen wird in der Literatur bei 1650 cm<sup>-1</sup> Glyoxal selbst interpretiert<sup>[170]</sup>. Jedoch stimmt der Wellenzahlbereich mit adsorbierten 2-Hydroxyacetyl bei 1640 cm<sup>-1</sup><sup>[46,48]</sup> oder sogar adsorbierten 2-Oxyacetyl bei 1645 cm<sup>-1</sup><sup>[48]</sup> überein. Der Bandenschlag entspricht aber dem Verbrauch einer Spezies, was wiederum für die Wasserbande spricht. Die  $\delta(\text{O}-\text{H})$  Schwingung bei 1371 cm<sup>-1</sup><sup>[259,260]</sup> entspricht anhand der Literatur Glyoxal

und Glyoxylsäure<sup>[46]</sup>. Eine weitere Bande, die den Verbrauch einer Spezies anzeigt, ist bei  $1436\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar. Diese kann grundsätzlich  $\delta(\text{C-H})$ <sup>[259,260]</sup> und  $\delta(\text{C-O})$ <sup>[259,260]</sup> zugeordnet werden, ist jedoch aufgrund ihrer Breite und der großen Standardabweichung nicht eindeutig interpretierbar.

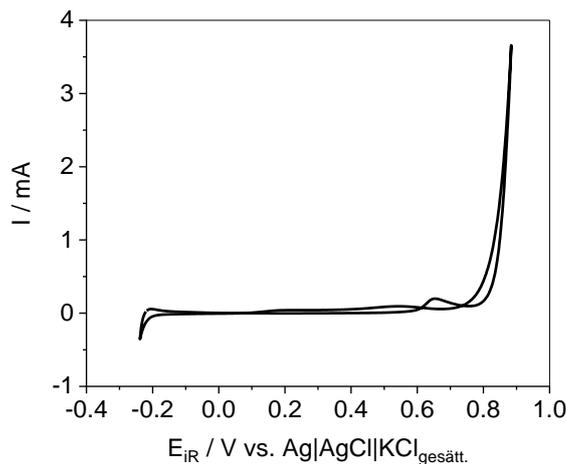
Zur Aufklärung des Doppelpeaks im ZV wurden SPAIRS-Rücklaufuntersuchungen durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 10-75 und Abbildung 10-76 im Anhang 10.5.1 dargestellt. Eine erneute CO-Vergiftung der Platinoberfläche kann ab 0.19 V nachgewiesen werden. Im ZV ergibt sich dann ein Stromabfall, denn das Potential reicht zu einer CO-Oxidation nicht mehr aus.

Zusammenfassend findet bei geringen Potentialen die dissoziative Adsorption von Glyoxal unter CO-Bildung statt. Der signifikante Stromanstieg im ZV tritt nach dem Einsetzen der CO<sub>2</sub>-Entwicklung auf und ab 0.57 V, im Potentialbereich von  $I_V$ , beginnt an einer sauerstoffbelegten Platinoberfläche die direkte Oxidation, wie die Säureschwingung belegt. Weitere IR-Banden, welche Nebenprodukten entsprechen treten ab 0.64 V. Dieser nachgewiesene Wechsel des Mechanismus von dissoziativer Adsorption zu direkter Oxidation einhergehend mit der OH<sub>ads</sub>-Belegung und der damit einhergehenden Oxidation der Oberfläche zu PtOH korreliert mit den bisherigen Ergebnissen der EG- und Glycolaldehyd-Oxidation, wobei die jeweils maximal erreichten Ströme im ZV nahelegen, dass sich die Anteile zwischen dissoziativer Adsorption an Platin und direkter Oxidation an PtO unterscheiden.

### *Glyoxylsäure*

Bei der gezielten Oxidation von Glyoxylsäure können CO, CO<sub>2</sub> und Oxalsäure als mögliche Produkte entstehen. Außerdem handelt es sich um eine struktursensitive Oxidation, wie die Untersuchung an Einkristallen zeigte, welche folgende Reihenfolge ergab: Pt(111) > Pt(110) > Pt(100)<sup>[181]</sup>. Zur Überprüfung der entstehenden Produkte werden ZV- und SPAIRS-Charakterisierungen durchgeführt. Das in Abbildung 6-24 dargestellte ZV fügt sich vom allgemeinen Verlauf in die Literatur<sup>[48,49]</sup> ein und wird nachfolgend diskutiert.

## Ergebnisse und Diskussion



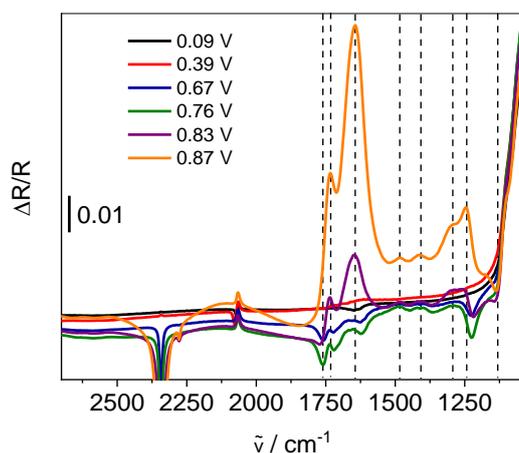
**Abbildung 6-24:** Gemitteltetes ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

Wie bereits mehrfach bei den bisherigen Oxidationen beobachtet, tritt auch in Abbildung 6-24 ein blockierter Wasserstoffbereich auf. Dies lässt auf eine vergiftende Spezies wie CO und damit eine dissoziative Adsorption von Glyoxylsäure schließen. In der Literatur wird unter anderem als erster Schritt eine Dehydrierung genannt<sup>[188]</sup>, aber auch die starke Adsorption von Glyoxylsäure<sup>[49,181,182]</sup> sowie eine dissoziative Adsorption dieser<sup>[48,49,181,182]</sup> mit der Bildung von CO<sup>[48,49,182]</sup> und CO<sub>2</sub><sup>[48,49]</sup>.

Im ZV kommt es ab 0.60 V zu einem signifikanten Stromanstieg, der sein Maximum  $I_V$  bei 0.65 V erreicht und dann wieder abfällt, um ab 0.78 V wieder intensiver zu werden. Innerhalb dieses Potentialbereichs findet neben der Glyoxylsäure-Oxidation auch die dissoziative Adsorption von Wasser und die Oxidation der Platinoberfläche statt. In Analogie zur Diskussion von Glyoxal wird für den Vergleich zwischen EG und Glyoxylsäure ersichtlich, dass Glyoxylsäure auf einer reinen Platinoberfläche schlecht und an PtO sehr gut oxidiert werden kann. Studien formulieren Oxalsäure als Hauptprodukt dieser Oxidation<sup>[182]</sup> bzw. weisen neben dieser noch CO<sub>2</sub> nach<sup>[49]</sup>. In<sup>[49]</sup> wird Oxalsäure als einziges C<sub>2</sub>-Produkt genannt, welches ab 0.60 V gebildet wird und dessen Entwicklung ab 0.75 V zunimmt, sodass eine mit PtOH belegte und anschließend oxidierte Platinoberfläche aktiv für die Glyoxylsäure-Oxidation ist. Aufgrund dessen, dass der Hauptoxidationspeak im Bereich von PtO liegt<sup>[182]</sup>, wird zum einen davon ausgegangen, dass die Glyoxylsäure-Adsorption durch OH<sup>-</sup> an der Oberfläche behindert wird und dementsprechend ein optimales Verhältnis zwischen den Spezies existiert<sup>[182]</sup> und zum anderen, dass PtO selbst Teil des Mechanismus<sup>[181,182]</sup> und der Grund für die direkte Oxidation von Glyoxylsäure<sup>[182]</sup> ist.

## Ergebnisse und Diskussion

Im Rücklauf wird  $I_R$  bei 0.54 V also im Potentialbereich der PtO-Reduktion erreicht. Auch dieser Rücklaufpeak weist äquivalent zu EG und Glyoxal einen Doppelpackcharakter auf, welcher ebenfalls mittels der nachfolgenden SPAIRS-Untersuchungen genauer betrachtet werden soll. Die entsprechend berechneten und gemittelten Spektren sind in Abbildung 6-25 bzw. Abbildung 10-77 im Anhang 10.5.1 gezeigt und in Tabelle 10-38 zusammengefasst.



**Abbildung 6-25:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M Glyoxylsäure,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten EM in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1760  $\text{cm}^{-1}$ , 1732  $\text{cm}^{-1}$ , 1644  $\text{cm}^{-1}$ , 1484  $\text{cm}^{-1}$ , 1404  $\text{cm}^{-1}$ , 1243  $\text{cm}^{-1}$  und 1131  $\text{cm}^{-1}$ .

Die erste detektierbare Bande ist bipolar und liegt bei 2067  $\text{cm}^{-1}$  (0.09 V) und entspricht linear gebundenen  $\text{CO}$ <sup>[324]</sup>. In der Literatur wird  $\text{CO}$  ebenfalls nachgewiesen<sup>[48,170,181]</sup>, jedoch bei vergleichbaren<sup>[48]</sup> oder deutlich höheren Potentialen ab 0.43 V<sup>[170]</sup>.  $\text{CO}$  ist demnach die vergiftende Spezies im ZV und beweist somit die dissoziative Adsorption von Glyoxylsäure. Außerdem kommt es bei der genannten Bande zu einer Blauverschiebung bis 2079  $\text{cm}^{-1}$ , welche bei 0.48 V im Potentialbereich der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung stoppt. Dies bedeutet, dass  $\text{CO}$  wahrscheinlich zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird.

Die erste Bande, welche nicht Perchlorat,  $\text{CO}$  oder  $\text{CO}_2$  entspricht, liegt bei 1131  $\text{cm}^{-1}$ , ist ab 0.46 V detektierbar und kann  $\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> zugeordnet werden. Alle weiteren Banden, welche dem Beginn der direkten Oxidation entsprechen, treten ab 0.64 V, wenn die Oxidation der Platinoberfläche bereits eingesetzt hat, wie die Tabelle 10-38 im Anhang 10.5.1 darstellt. Die typischen Säureschwingungen  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[260]</sup> liegen bei 1760  $\text{cm}^{-1}$  und 1732  $\text{cm}^{-1}$ . Die Ausrichtung der Banden liefern dabei Hinweise, ob es sich um den Verbrauch oder die Bildung einer Spezies handelt. Einerseits wird bei 1760  $\text{cm}^{-1}$  ab 0.70 V eine Säurespezies gebildet, bei der es sich um Oxalsäure handeln muss. Auf der anderen Seite kann bei 1732  $\text{cm}^{-1}$  ab 0.78 V der Verbrauch einer Spezies beobachtet werden, welche laut Literatur Glyoxylsäure selbst<sup>[170]</sup>. Das

Entstehen und der Verbrauch wird dabei jeweils auf  $E_{\text{Ref}}$  bezogen. Daraus ist zu schließen, dass Oxalsäure entsteht, während Glyoxylsäure in der Dünnschicht verbraucht und somit oxidiert wird. Damit einhergehend kann ab 0.67 V bei  $1644 \text{ cm}^{-1}$  erst die Bildung einer Spezies und ab 0.76 V deren Verbrauch beobachtet werden. Diese Bande entspricht  $\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258,260]}$  und / oder  $\nu(\text{C}=\text{O})^{[258,260]}$ . Das würde bedeuten, dass erst eine säureartige Verbindung durch die Oxidation entsteht, welche später selbst verbraucht oder durch den Verbrauch von Wasser überdeckt wird, welches zur Oxidation benötigt wird. Die Bande bei  $1484 \text{ cm}^{-1}$  kann anhand der Vergleichsspektren Glyoxylsäure zugeordnet werden und die Bande bei  $1404 \text{ cm}^{-1}$  liegt aufgrund ihrer Standardabweichung in einem literaturbekannten Wellenzahlbereich ( $1384 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1397 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[46,48,50]</sup>), welcher allgemein Säuren<sup>[46,48]</sup> bzw. ebenfalls Glyoxylsäure entspricht<sup>[46]</sup>. Auch die Bande bei  $1293 \text{ cm}^{-1}$  und  $1243 \text{ cm}^{-1}$  gehören zu einer Säure, denn beide korrelieren mit  $\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$  und  $\nu(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$ . In Studien ist eine Bande zwischen  $1240 \text{ cm}^{-1}$  und  $1245 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[50,170]</sup> nachgewiesen worden, welche Glyoxylsäure<sup>[170]</sup> entspricht.

Die Ergebnisse der SPAIRS-Untersuchungen lassen sich, wie in Abbildung 6-26 dargestellt, als Schema mit den Abhängigkeiten von der Konzentration und dem Potential zusammenfassen. In der Dünnschicht liegt zu Beginn nur Glyoxylsäure vor, diese wird entweder durch dissoziative Adsorption oder direkte Oxidation verbraucht. Durch die dissoziative Adsorption entsteht erst CO und bei höheren Potentialen  $\text{CO}_2$ . Nachdem die Oxidation der Platinoberfläche eingesetzt hat, kommt es zur direkten Oxidation von Glyoxylsäure, wobei Oxalsäure als Produkt entsteht. Diese wiederum reichert sich nun in der Dünnschicht an und kann ebenfalls direkt zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden, dessen Konzentration steigt, während die beiden vorliegenden Säuren verbraucht werden.

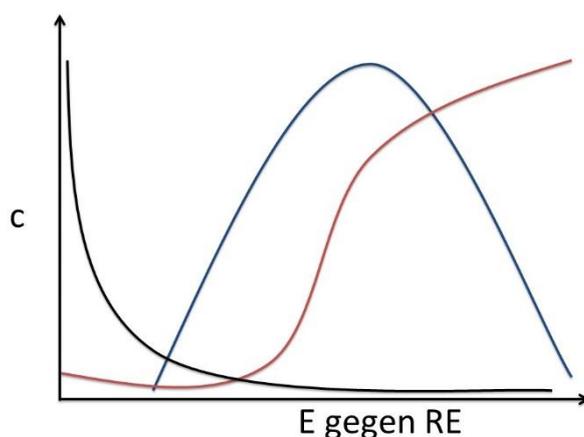


Abbildung 6-26: Kinetik-Schema, Glyoxylsäure (schwarz), Oxalsäure (blau) und  $\text{CO}_2$  (rot).

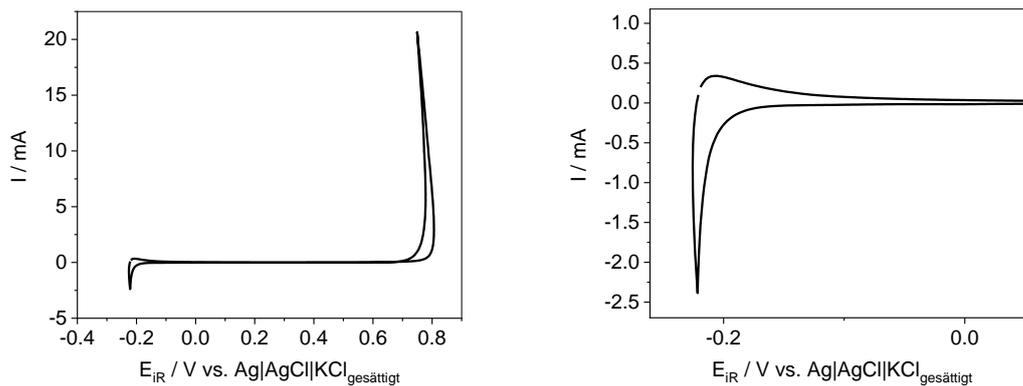
Gezielte SPAIRS-Rücklaufuntersuchungen sollen Aufschluss darüber geben, ab welchem Potential die Platinoberfläche wieder von CO vergiftet wird. Die entsprechenden Spektren sind im Anhang 10.5.1 in Abbildung 10-78 und Abbildung 10-79 gezeigt. Diese beweisen, dass ab 0.19 V CO wieder nachweisbar wird, sodass davon ausgegangen werden kann, dass diese Spezies für den Doppelpeakcharakter im Rücklauf des ZV verantwortlich ist.

Zusammenfassend korrelieren die gezeigten Ergebnisse mit den bisherigen Erkenntnissen. Wenn der Wasserstoffbereich blockiert ist, wirkt das nachgewiesene CO als Inhibitor, welches im Rücklauf wiederum für den Stromabfall nach dem Oxidationspeak verantwortlich ist. Außerdem setzt die direkte Oxidation der bisher untersuchten Verbindungen (EG, Glycolaldehyd, Glyoxal und Glyoxylsäure) erst ein, wenn PtO auf der Platinoberfläche vorliegen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass allgemein eine Platin-Sauerstoff-Spezies für den Mechanismuswechsel von dissoziativer Adsorption zu direkter Oxidation verantwortlich sind. Genau wie bei Glyoxal ist für die Glyoxylsäure jedoch davon auszugehen, dass sich das Verhältnis zwischen ablaufender dissoziativer Adsorption und direkter Oxidation im Vergleich zu den Untersuchungen an EG verschiebt.

### *Oxalsäure*

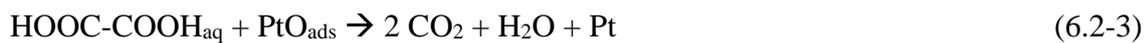
Als letztes mögliches Nebenprodukt soll nun Oxalsäure mittels ZV und SPAIRS genauer untersucht werden. Die Abbildung 6-27 links zeigt das Ergebnis der ZV-Charakterisierung. Mit dem dargestellten Verlauf passt das ZV gut zur bekannten Literatur<sup>[48,49]</sup>, obwohl es aufgrund der iR-Korrektur bei sehr hohen Strömen verzerrt wird. In Abbildung 6-27 rechts ein blockierter Wasserstoffbereich beobachtet werden, dies korreliert mit der Literatur, in der adsorbiertes CO als vergiftende Spezies<sup>[49]</sup> oder eine andere irreversibel adsorbierte Spezies<sup>[184]</sup> dargelegt wird. So ist eine dissoziative Adsorption bspw. unter der Bildung von COH-Spezies denkbar<sup>[188]</sup>. In<sup>[183]</sup> wurde außerdem die Struktursensitivität der Reaktion nachgewiesen, welche folgender Reihenfolge unterliegt: Pt(110) > Pt(100) > Pt(111).

## Ergebnisse und Diskussion

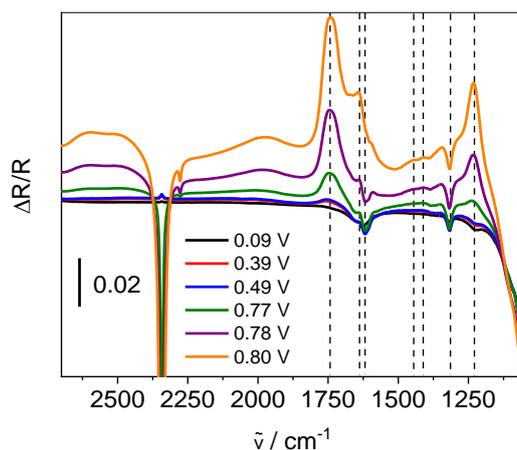


**Abbildung 6-27: Links: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup> und rechts: vergrößerter Wasserstoffbereich der gemittelten ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.**

Die Adsorption von Oxalsäure wird bereits im Wasserstoffbereich angenommen<sup>[49,186]</sup>, was ebenfalls eine Ursache dafür sein kann, dass die typischen Wasserstoffpeaks nicht beobachtet werden. Die eigentliche Reaktion beginnt, wie auch die Abbildung 6-27 links veranschaulicht erst, wenn eine Belegung mit PtOH bzw. PtO an der Platinoberfläche vorliegt. Die stimmt mit Studienergebnissen der bekannten Literatur überein<sup>[49,185]</sup>. In <sup>[185]</sup> wird eine Abhängigkeit der Oxidation von der PtO-Belegung beschrieben. So werden aktive Flächen durch PtO blockiert, wodurch weniger Oxalsäure adsorbiert werden kann. Außerdem werden unter anderem nachfolgende Reaktionswege vorgeschlagen (vgl. Gleichungen 6.2-3 und 6.2-4)<sup>[185]</sup>.



Die Gleichungen legen dar, dass CO<sub>2</sub> als Reaktionsprodukt der Oxalsäure-Oxidation entsteht. Zur weiteren Aufklärung der ablaufenden Prozesse und der vergiftenden Spezies werden die ausgewählten SPAIR-Spektren aus Abbildung 6-28 bzw. Abbildung 10-80 im Anhang 10.5.1 analysiert, welche in Tabelle 10-40 im Anhang 10.5.1 zusammengefasst sind.



**Abbildung 6-28:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farblich dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1743 cm<sup>-1</sup>, 1638 cm<sup>-1</sup>, 1615 cm<sup>-1</sup>, 1445 cm<sup>-1</sup>, 1411 cm<sup>-1</sup>, 1316 cm<sup>-1</sup> und 1232 cm<sup>-1</sup>.

Wie die meisten Alkohol-Oxidationen ist auch die Oxidation von Oxalsäure an Platin struktursensitiv<sup>[184,186]</sup>. Die Adsorption von Oxalsäure beginnt bei 0.10 V, diese kann wieder desorbieren, sodass es sich bei der Adsorption um einen reversiblen Prozess handelt. Gleiches gilt für die Anionen der Oxalsäure.<sup>[186]</sup> Ebenso kann Bioxalat an der Oberfläche vorliegen<sup>[48,184]</sup>. Dementsprechend wird in der Literatur der Verbrauch von Bioxalat und Oxalsäure nachgewiesen<sup>[184]</sup>, welcher durch die Oxidation hervorgerufen wird. Diese setzt wie bereits beschrieben erst an einer oxidierten Platinoberfläche ein<sup>[185]</sup>.

Im Gegensatz zu<sup>[49]</sup> kann in Abbildung 6-28 keine vergiftende Spezies wie bspw. CO nachgewiesen werden, wie die Abwesenheit von Banden um 2050 cm<sup>-1</sup> belegt. In<sup>[186]</sup> wird davon ausgegangen, dass CO durch die Reduktion von Oxalsäure in Anwesenheit von Wasserstoff auf der Platinoberfläche erzeugt werden kann. Dementsprechend wird in Studien sowohl linear gebundenes CO<sup>[48,170,184,186]</sup> zwischen 2010 cm<sup>-1</sup> und 2020 cm<sup>-1</sup><sup>[48,186]</sup> als auch verbrückend gebundenes CO<sup>[48,184,186]</sup> zwischen 1800 cm<sup>-1</sup> und 1844 cm<sup>-1</sup><sup>[48,184,186]</sup> detektiert. Das Nachweispotential liegt in einem Bereich von -0.10 V bis 0.40 V<sup>[170,184]</sup> und ist in der langsamen CO-Entwicklung während der dissoziativen Adsorption von Oxalsäure begründet<sup>[48,184]</sup>. Die Abwesenheit dieser Spezies und der blockierte Wasserstoffbereich im ZV legen nahe, dass wie in<sup>[186]</sup> beschrieben bei diesen Potentialen Oxalsäure an die Oberfläche adsorbiert wird und die Platinoberfläche blockiert.

Nachfolgend soll zu erst auf die starken Banden der entstehenden Spezies bei 1615 cm<sup>-1</sup> ab 0.21 V und bei 1316 cm<sup>-1</sup> ab 0.19 V eingegangen werden. Beide entsprechen  $\nu(\text{R-COO}^-)$ <sup>[259]</sup> und können somit einer Säure zugeordnet werden. Anhand von Vergleichsspektren und der

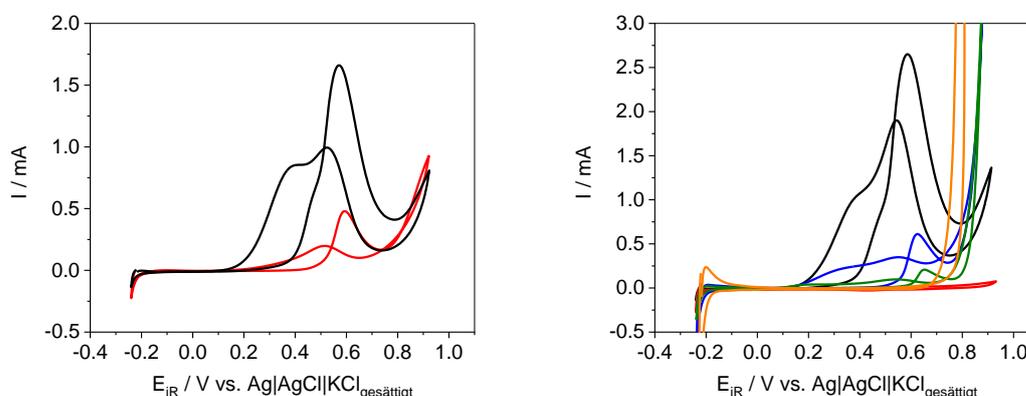
Literatur handelt es sich bei der Bande um  $1615\text{ cm}^{-1}$  aufgrund ihrer hohen Standardabweichung (vgl. Tabelle 10-40 im Anhang 10.5.1), welche durch die Mittelung mehrere Messungen zustande kommt, um Bioxalat<sup>[184,186]</sup>, welches zwischen  $1619\text{ cm}^{-1}$  und  $1625\text{ cm}^{-1}$ <sup>[184,186]</sup> angenommen wird. Banden in einem Bereich von  $1308\text{ cm}^{-1}$  –  $1315\text{ cm}^{-1}$ <sup>[184,332]</sup> sind ebenfalls bekannt und entsprechen Oxalat<sup>[184]</sup>. Demzufolge handelt es sich bei den entstehenden Spezies um Oxalsäure-Verbindungen. Eine weitere Bande einer entstehenden Spezies ist sehr schwach und liegt bei  $1638\text{ cm}^{-1}$ . Diese tritt ab 0.53 V auf und kann entweder  $\gamma(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[258,260]</sup> von Wasser oder  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[258,260]</sup> einer Säure zugeordnet werden. In den Studien<sup>[184,186]</sup> wird die Bande von Wasser bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  angenommen, sodass um  $1635\text{ cm}^{-1}$ <sup>[184,186]</sup> ebenfalls Bioxalat<sup>[184,186]</sup> vorliegt, was mit der Annahme der Adsorption der zu oxidierenden Spezies an der Platinoberfläche übereinstimmt. Als einziges Reaktionsprodukt kann somit nur  $\text{CO}_2$  bestimmt werden, welches sich durch seine charakteristische Bande bei  $2343\text{ cm}^{-1}$  auszeichnet. Diese kann ab 0.62 V beobachtet werden, also in einem Potentialbereich in dem bereits Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche vorliegen. Dies stimmt mit den Beobachtungen in der Literatur<sup>[184]</sup>, in welcher eine chemische Reaktion zwischen den adsorbierten Sauerstoffspezies und Oxalsäure angenommen wird überein.  $\text{CO}_2$  zeigt außerdem den Verbrauch von Oxalsäure in der Dünnschicht an, da diese oxidiert wird. Die starken Banden bei  $1743\text{ cm}^{-1}$  (0.45 V) und  $1232\text{ cm}^{-1}$  (0.67 V) bestätigen dies. Aufgrund ihrer Ausrichtung entsprechen diese Säureschwingungen<sup>[260]</sup> dem Verbrauch einer Spezies. Dies deckt sich mit der Literatur, in welcher Bioxalat und Oxalsäure<sup>[170,184,186]</sup> Banden zwischen  $1724\text{ cm}^{-1}$  und  $1737\text{ cm}^{-1}$ <sup>[170,184,186]</sup> sowie zwischen  $1232\text{ cm}^{-1}$  bis  $1240\text{ cm}^{-1}$ <sup>[50,170,184,186]</sup> aufweisen. Zwei weitere sehr schwache Banden treten bei  $1445\text{ cm}^{-1}$  und  $1411\text{ cm}^{-1}$  ab 0.78 V auf. Diese entsprechen  $\delta(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> und können anhand von Vergleichsspektren Oxalsäure zugeordnet werden, was deren Verbrauch in der Dünnschicht bestätigt.

Zusammenfassend adsorbiert Oxalsäure bei niedrigen Potentialen in Form von Oxalat oder Bioxalat an die Platinoberfläche und kann dann in einem Potentialbereich (0.62 V) mit PtO an der Platinoberfläche zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden, wie die IR-Banden ab 0.78 V zeigen. Andere Oxidationsprodukte, welche auf eine dissoziative Adsorption hindeuten, konnten nicht gefunden werden.

### *Zusammenfassung*

Die ZV von EG und den einzelnen Nebenprodukten sind in Abhängigkeit der jeweiligen Konzentration (0.10 M oder 1.00 M) in Abbildung 6-29 links und rechts gezeigt. Die

Abbildung 6-29 links stellt die Oxidation von EG und Glycolaldehyd vergleichend dar, wobei die maximal Konzentration von Glycolaldehyd mit 0.10 M im Grundelektrolyten ausschlaggebend ist. Der allgemeine ZV-Verlauf stimmt gut überein. So kann im Vorlauf der blockierte Wasserstoffbereich und  $I_V$  bei 0.60 V beobachtet werden, ebenso der Stromrückgang und der erneute Stromanstieg bis zur Potentialumkehr. Im Rücklauf weisen auch die jeweiligen  $I_R$  in ihrer Potentiallage eine gute Übereinstimmung auf. Jedoch werden bei EG bis etwa 0.80 V deutlich höhere Ströme erfasst. Erst wenn die Platinoberfläche oxidiert wird und wie bisher gezeigt die direkte Oxidation einsetzt, erreichen die Ströme der Glycolaldehyd-Oxidation vergleichbare Werte. Dies bedeutet allgemein, dass EG besser an einer Platin- als an einer sauerstoffbelegten Oberfläche oxidiert werden kann, während es sich bei Glycolaldehyd entgegengesetzt verhält. Die bisherigen Diskussionen zeigten, dass sowohl für EG als auch Glycolaldehyd grundsätzlich dieselben mechanistischen Abläufe stattfinden. Zuerst erfolgt dabei bei niedrigen Potentialen die dissoziative Adsorption mit der Bildung von CO. Mit dem Einsetzen der Oberflächenoxidation zu PtOH bzw. PtO kommt es zum Wechsel des Mechanismus und dem Beginn der direkten Oxidation. Die Unterschiede in den erreichten Strömen geben einen allgemeinen Hinweis auf die Oxidierbarkeit und zeigen, dass EG und Glycolaldehyd zu unterschiedlichen Anteilen dissoziativ adsorbiert und direkt oxidiert werden, wobei bei Glycolaldehyd der Anteil an direkter Oxidation zunimmt.



**Abbildung 6-29:** Links: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gesättigter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M EG (schwarz) und 0.10 M Glycolaldehyd (rot), SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup> und rechts: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gesättigter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG (schwarz), 1.00 M Glycolsäure (rot), 1.00 M Glyoxal (blau), 1.00 M Glyoxylsäure (grün) und 1.00 M Oxalsäure (orange), SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

Noch deutlicher wird die Zunahme der direkten Oxidation in Abbildung 6-29 rechts. Zum einen wird erkennbar, dass Glycolsäure wie bereits diskutiert nahezu inert gegenüber der elektrochemischen Oxidation ist und zum anderen dass je höher oxidiert das Nebenprodukt im Vergleich zu EG ist, desto besser verläuft die Oxidation an einer PtO belegten Oberfläche und desto größer der Anteil an direkter Oxidation. Dies wird in den maximal erreichbaren Strömen sichtbar.

Während Glyoxal und Glyoxylsäure noch Oxidationspeaks unterhalb von 0.80 V aufweisen, welche von ihrer Potentiallage gut mit EG vergleichbar sind, findet die Oxidation von Oxalsäure erst an einer PtO belegten Oberfläche statt, wie die positiven Ströme belegen. Die Abbildung 6-29 verdeutlicht ebenfalls, dass jedes einzelne Nebenprodukt der EG-Oxidation ein anderes Oxidationsverhalten zeigt und dass, obwohl (ausgenommen von Oxalsäure und Glycolsäure) derselbe dualer Mechanismus bestehend aus dissoziativer Adsorption und direkter Oxidation abläuft, dieser bei den jeweiligen Nebenprodukten unterschiedliche Anteile hat.

Aufgrund, dass mittels der ZV-Ergebnisse nur geringfügig Aussagen über die entstehenden Nebenprodukte während der EG-Oxidation getroffen werden können, werden SPAIR-Spektren der jeweiligen Oxidationen aufgezeichnet. Diese bestätigen, dass auch für Glycolaldehyd, Glyoxal und Glyoxylsäure der duale Mechanismus vorliegt, bei Oxalsäure findet nur die direkte Oxidation statt und der blockierte Bereich der Wasserstoffadsorption und -desorption entsteht durch adsorbierte Oxalsäure selbst und Glycolsäure ist elektrochemisch inert. Wie bereits angedeutet, kann somit angenommen werden, dass der in Abbildung 3-6 dargestellte Reaktionsmechanismus eher über Glyoxal als über Glycolsäure läuft. Bei EG setzt die Bildung der Nebenprodukte ab 0.44 V und bei Glycolaldehyd ab 0.55 V ein. In diesem Bereich sind, wie die Abbildung 6-29 rechts zeigt, die Ströme der anderen möglichen Nebenprodukte sehr gering. Somit ist es möglich, dass EG in einem ersten Schritt direkt zu Glycolaldehyd oxidiert wird, welches dann zu Glyoxal weiter reagiert. Ab 0.78 V kann davon ausgegangen werden, dass auch die entstandenen Nebenprodukte vermehrt vollständig oxidiert werden, dies zeigt sich zum einen im Stromanstieg der in Abbildung 6-29 dargestellten ZV und den SPAIRS-Ergebnissen aus Abbildung 6-8. Diese zeigen eine starke Intensitätszunahme der CO<sub>2</sub>-Bande ab 0.78 V, welche sich zum einen aufgrund der vollständigen Oxidation der vorhandenen Spezies und zum anderen durch die Anreicherung des entstehenden CO<sub>2</sub> in der Dünnschicht auf diese Weise entwickelt.

Mit Hilfe der nachfolgenden Gegenüberstellung (vgl. Tabelle 6-2) der detektierten IR-Banden der EG-Oxidation und der entsprechenden Banden während der Nebenprodukt-Oxidationen soll eine mögliche Zuordnung erfolgen.

Tabelle 6-2: Gegenüberstellung der IR-Banden der EG-Oxidation mit den Nebenprodukten mit denselben Banden während einzelner Oxidationen, unter Berücksichtigung der Standardabweichungen und der spektralen Auflösung.

Bande EG-Oxidation / $\text{cm}^{-1}$	Nebenprodukt mit derselben Bande während der Oxidation*
1746 ± 1	Glycolaldehyd
	Glyoxal
	Glyoxylsäure
	Oxalsäure
1634 ± 3	Glycolaldehyd
	Glycolsäure
	Glyoxal
	Glyoxylsäure
1351 ± 2	Glycolaldehyd
	Glycolsäure
1286 ± 1	Glyoxylsäure
1231 ± 4	Glycolaldehyd
	Glycolsäure
	Glyoxal
	Glyoxylsäure
	Oxalsäure
1102 ± 18	Glycolaldehyd
	Glycolsäure
	Glyoxal
	Glyoxylsäure

\*Unter Berücksichtigung der Standardabweichung und der Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$

Ausgenommen in Tabelle 6-2 sind die eindeutig zugeordneten Banden bei  $2342 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_2$ ),  $2277 \text{ cm}^{-1}$  ( $^{13}\text{CO}_2$ ) und  $2061 \text{ cm}^{-1}$  (linear gebundenes  $\text{CO}$ ). Die Banden der EG-Oxidation können entweder keinem (vgl. Bande:  $1671 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1460 \text{ cm}^{-1}$  und  $1381 \text{ cm}^{-1}$ ) oder mehreren der Nebenprodukte (vgl. Tabelle 6-2) zugeordnet werden. Dies kann darin begründet sein, dass es während der jeweiligen direkten Oxidation zur Desorption einzelner Produkte und anschließender Readsorption mit erneuter Oxidation kommt. Eine genaue Differenzierung der einzelnen Nebenprodukte ist demnach nicht mit dem hier verwendeten experimentellen Aufbau möglich. Wie in Kapitel 6.2.1.4 dargelegt, unterscheiden sich die Banden der einzelnen Produkte bspw. in der genauen Lage der Säureschwingung um  $1740 \text{ cm}^{-1}$ , doch hinzukommende Faktoren wie

die Standardabweichung aufgrund der Mittelwertbildung der berechneten Spektren und die spektrale Auflösung erschweren es, die genauen Unterschiede in der Bandenlage zu bestimmen. Außerdem überlagern sich während der EG-Oxidation die einzelnen Produkte und verfälschen so den Fingerprintbereich, der für jedes mögliche Nebenprodukt individuell ist. Dies macht eine Interpretation der vorliegenden Produkte unmöglich, denn zu wenige charakteristische Banden unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  sind zur korrekten Bestimmung der einzelnen Spezies nicht ausreichend. Außerdem verschieben sich die Banden durch die Anwesenheit mehrerer Produkte der direkten Oxidation in ihrer Lage und die Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  ist nicht ausreichend, um diese genau zu bestimmen.

### 6.2.1.5 Zusammenfassung der Ethylenglycol-Oxidation an Platin in perchlorsaurer Elektrolytlösung

Abschließend sollen die Ergebnisse aus dem Kapitel 6.2.1 zusammengefasst werden. Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich einzeln sehr gut in die bekannte Literatur einordnen. Jedoch sind sie vertiefender und umfassender als die zitierte Literatur, wie bspw. anhand der Konzentrationsuntersuchen, der SPAIR-Spektren mit polarisiertem Licht, die LIPSIRS-Charakterisierungen und der umfassenden Experimente zu den einzelnen Nebenprodukten deutlich wird. Dieses Kapitel soll die gewonnenen Erkenntnisse der einzelnen Unterkapitel in einen Gesamtzusammenhang setzen, um zu einem besseren Verständnis der ablaufenden Mechanismen während der EG-Oxidation an Platin beizutragen.

Ein Vergleich zwischen den ZV- und den SPAIRS- bzw. LIPSIRS-Ergebnissen wird anhand von Abbildung 6-30 diskutiert.

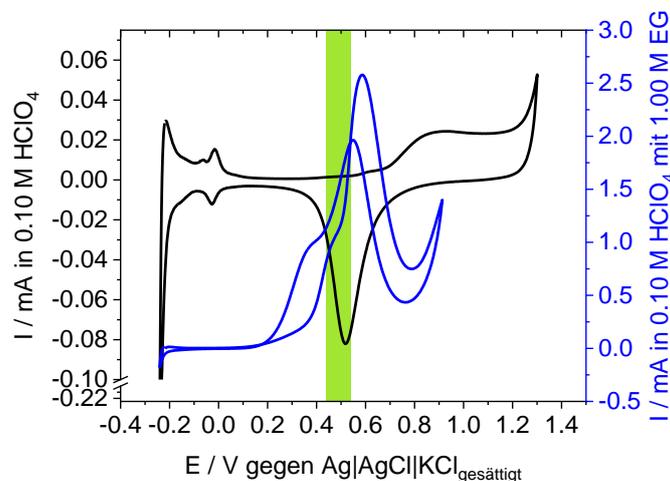


Abbildung 6-30: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter  $0.10\text{ M HClO}_4$  (schwarz) und in  $0.10\text{ M HClO}_4$  mit  $1.00\text{ M EG}$  (blau) sowie markierten Bereich der beginnenden  $\text{PtOH}$ -Bildung an der Platinoberfläche (grün),  $\text{SR}: 0.02\text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Das dargestellte ZV ist letztlich in mehrere Bereiche einteilbar. Die SPAIRS- und LIPSIRS-Untersuchungen zeigen, dass die Bildung von CO während der EG-Oxidation sehr früh bei 0.00 V beginnt. Dies zieht die Abwesenheit der Wasserstoffpeaks während der EG-Oxidation nach sich, weil die Potentiale zu gering sind, um das entstandene CO zu CO<sub>2</sub> zu oxidieren, welches den Wasserstoffbereich blockiert. Außerdem liefert diese Spezies einen Beweis für die dissoziative Adsorption von EG an die Platinoberfläche.

Zwischen 0.25 V und 0.36 V je nach Charakterisierungsmethode sind die Potentiale hoch genug, sodass CO zu CO<sub>2</sub> oxidiert wird, dies bedeutet gleichzeitig, dass eine Co-Adsorption von OH<sup>-</sup> und Kationen wie in Gleichung 3.2-2 und den Studien <sup>[122-124]</sup> diskutiert im Wasserstoffbereich vorliegt. Die CO-Oxidation wird durch den Nachweis von CO<sub>2</sub> ab den genannten Potentialen bewiesen. Außerdem nimmt die Intensität der CO-Bande nicht weiter zu und diese unterliegt keiner Blauverschiebung mehr. Das bedeutet gleichzeitig, dass EG nun vollständig oxidiert werden kann, aber dennoch die dissoziative Adsorption vorherrscht. Ab 0.36 V wird auch der Wasserverbrauch in den Spektren erkennbar, welches für die EG-Oxidation notwendig ist. Der Wasserverbrauch in den Spektren und die steigenden Ströme im ZV beweisen den Beginn der EG-Oxidation.

Ab 0.38 V bei den LIPSIRS-Untersuchungen bzw. 0.44 V bei den SPAIRS-Charakterisierungen können die ersten Banden von weiteren Produkten beobachtet werden. Im ZV wird in diesem Bereich die Schulter vor I<sub>v</sub> erreicht und die Oxidation der Platinoberfläche setzt langsam ein. Dies bedeutet, dass nun auch die direkte Oxidation von EG beginnt.

Bei weiter steigenden Potentialen schreitet die Platinoxidation fort, zumal nun auch Wasser dissoziativ adsorbiert wird und es kommen weitere IR-Banden im Spektrum dazu. Dies spricht für den vermehrten EG-Umsatz durch direkte Oxidation, während die CO-Bande langsam an Intensität verliert. Schließlich erreicht der Strom im ZV bei 0.59 V I<sub>v</sub> und fällt dann wieder ab, während die Platinoberfläche selbst weiter oxidiert wird. Mit Abschluss der Platinoxidation, was das Plateau im ZV ab 0.78 V zeigt, kommt es bei der EG-Oxidation erneut zu einem Stromanstieg, welcher durch die direkte EG-Oxidation oder durch die Oxidation der gebildeten Nebenprodukte ausgelöst wird, dies zeigt sich auch durch eine Steigerung der Intensität der CO<sub>2</sub>-Bande ab 0.78 V. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass PtOH bzw. PtO selbst die Reaktion anders katalysieren als sauerstofffreies Platin oder diese Spezies Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von EG nehmen, sodass bspw. durch eine mit PtO blockierte Platinoberfläche keine dissoziative Adsorption aber eine direkte Oxidation möglich ist. Daraus resultierend liegt der Mechanismuswechsel entweder in den freien Oberflächenplätzen oder PtO selbst begründet. Ein weiteres Argument, warum PtO für den Wechsel verantwortlich ist, zeigt sich im

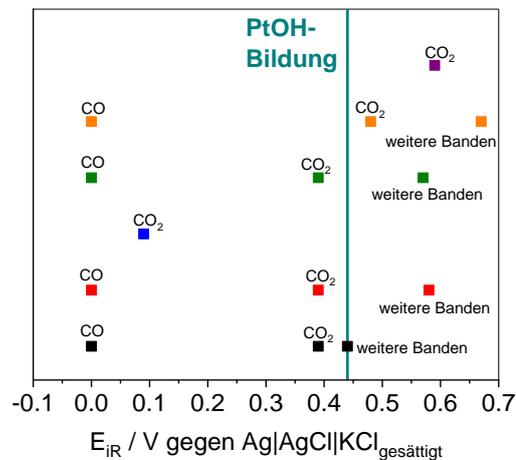
ZV. Denn nachdem die Platinoberfläche vollständig oxidiert ist, kommt es während der EG-Oxidation erneut zu einem Stromanstieg. Außerdem sind im Rücklauf ebenfalls signifikante, oxidative Ströme zu erkennen, bevor die Platinoberfläche vollständig reduziert ist.  $I_R$  wird etwa beim Hauptreduktionspeak von PtO erreicht, dies bedeutet, dass dann neben der direkten Oxidation auch wieder die dissoziative Adsorption einsetzt, bei welcher CO entsteht. Dieses kann anfangs noch zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden. Der ungewöhnliche und literaturunbekannte Doppelpack entsteht durch die erneute CO-Vergiftung der Platinoberfläche, denn die weiter verringerten Potentiale reichen dann zur CO-Oxidation nicht mehr aus, sodass die Reaktion aufgrund der mit CO blockierten Oberfläche zum Erliegen kommt.

Bereits an dieser Stelle soll noch einmal auf die Interpretation der Vorlauf- und Rücklaufströme sowie deren Verhältnis zueinander eingegangen werden. Der Vorlauf wird in der Literatur allgemein als Oxidation des Alkohol unter Bildung der C2-Produkte und die dissoziative Adsorption beschrieben<sup>[98,162,206,317–319]</sup>. Im Rücklauf werden dann die unvollständig oxidierten Produkte entweder oxidiert oder zumindest von der Oberfläche entfernt<sup>[98,206,317–320]</sup>. In<sup>[49]</sup> wird davon ausgegangen, dass bzgl. des Vorlaufes mehr Produkte der direkten Oxidation gebildet werden. Das Stromverhältnis von  $I_V$  und  $I_R$  spiegelt die Effizienz der Oxidationsreaktion wieder und steht in Relation zur Vergiftung der Oberfläche mit Kohlenstoffspezies<sup>[65]</sup> und somit der Toleranz gegenüber diesen<sup>[321–323]</sup> oder adsorbierten Intermediaten<sup>[214]</sup>. Die bisher diskutierten Ergebnisse fügen sich in die Interpretation des Vorlaufes ein und die verwendeten Methoden ermöglichen im Rücklauf explizite Aussagen, wann die Vergiftung der Oberfläche mit CO erneut einsetzt. Ebenso zeigen die Ergebnisse den Einfluss von PtO auf den ablaufenden Mechanismus, sodass dessen Bildung und Reduktion in die bisher literaturbekannte Interpretation mit einbezogen werden sollten, vor allem bei der Diskussion über das Verhältnis von  $I_V$  und  $I_R$ , welches sich bisher nur auf den Einfluss von Kohlenstoffspezies beschränkt.

Des Weiteren beweisen die Ergebnisse aus Kapitel 6.2.1 den dualen Mechanismus mit dissoziativer Adsorption und direkter Oxidation von EG, welcher unabhängig von der EG-Konzentration ist (vgl. Kapitel 6.2.1.1) und einzig CO als vergiftende und adsorbierte Spezies hat, wie die Experimente mit polarisiertem Licht beweisen (vgl. Kapitel 6.2.1.2), mit denen kein adsorbiertes Oxalat<sup>[184]</sup>, Biooxalat<sup>[184,186]</sup>, Glyocolat<sup>[46,165]</sup> oder 2-Hydroxyacetyl<sup>[46,48]</sup> nachgewiesen werden konnte. Die durchgeführten LIPSIRS-Experimente zeigen eine so bisher nicht untersuchte Übertragbarkeit der IR-Ergebnisse auf die ZV-Charakterisierung.

Eine genaue Differenzierung der einzelnen, entstehenden Nebenprodukte ist mit dem verwendeten experimentellen Aufbau wie in der Zusammenfassung des Kapitel 6.2.1.4 beschrieben nicht möglich. Dennoch beweisen gerade die Untersuchungen an Oxalsäure die Dynamik des

scheinbar statischen Systems der Elektrodenoberfläche. So ist hier die Adsorption von Bioxalat und dessen Umsatz erkennbar. Der Studie <sup>[49]</sup> folgend ist davon auszugehen, dass die gebildeten Nebenprodukte von der Oberfläche desorbieren, aber wieder adsorbiert und erneut oxidiert werden können. Außerdem konnte bei der Glycolaldehyd-Oxidation eine literaturunbekannte IR-Bande bei 1438 cm<sup>-1</sup> der Umwandlung des Dimers in das Monomer zugeordnet werden. Die Charakterisierung der Oxidation der möglichen Nebenprodukte ist in Abbildung 6-31 zusammengefasst. Zu sehen sind die Bildungspotentiale von CO, CO<sub>2</sub> und weiterer Banden, welche der direkten Oxidation der Spezies entsprechen.



**Abbildung 6-31:** Zusammenfassung der Bildungspotentiale von CO, CO<sub>2</sub> und weiterer Banden von Oxidationsprodukten an EG (schwarz), Glycolaldehyd (rot), Glycolsäure (blau), Glyoxal (grün), Glyoxylsäure (orange) und Oxalsäure (lila) sowie eine Markierung Bildung von PtOH (türkis).

Die Abbildung 6-31 verdeutlicht, dass bis auf Glycol- und Oxalsäure, alle Edukte einer dissoziativen Adsorption unterliegen. Das entstandene CO wird dann zu CO<sub>2</sub> oxidiert und mit der Oxidation der Platinoberfläche setzt die direkte Oxidation ein, sodass dies die These bestätigt, dass PtO oder PtOH an der Oberfläche für den Wechsel des Mechanismus verantwortlich sind. Die Studie <sup>[289]</sup> der Acetaldehyd-Oxidation an Pt(111) und Pt(100) argumentiert ebenfalls mit dem Mechanismuswechsel durch OH<sup>-</sup> an der Oberfläche und veranschaulicht dies in den nachfolgend dargelegten Reaktionsgleichungen (vgl. Gleichung 6.2-5 und Gleichung 6.2-6).



In <sup>[49]</sup> wurde die Aktivität von PtO bzw. einer Platinoberfläche mit OH<sub>ads</sub> für die EG-Oxidation ebenfalls beobachtet, aber nicht als Begründung für den Wechsel von dissoziativer Adsorption zu direkter Oxidation benannt.

Aufgrund dessen, dass keine EG-Konzentrationsabhängigkeit nachweisbar ist und nur CO als vergiftende und adsorbierte Spezies in Frage kommt, ergibt sich nachfolgend dargestelltes Reaktionsschema (vgl. Abbildung 6-32) für die EG-Oxidation an polykristallinen Platin.

EG wird dissoziativ mit C-C-Bindungsbruch unter der Bildung von CO adsorbiert. Dieses kann bei höheren Potentialen zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden. Mit der beginnenden Oxidation der Platinoberfläche zu PtOH (vgl. Gleichung 3.2-4) setzt dann auch die direkte EG-Oxidation ein. Die dabei entstehenden Produkte wie Glycolaldehyd, Glycolsäure, Glyoxal, Glyoxyl- und Oxalsäure können ebenfalls wieder an die Oberfläche adsorbieren und zu CO<sub>2</sub> weiter reagieren, wie die Zunahme der CO<sub>2</sub>-Bande ab 0.78 V (vgl. Abbildung 6-8) zeigt, dies geschieht an einer oxidierten Platinoberfläche mit PtO. Dabei unterliegen Glycolaldehyd, Glyoxal und Glyoxylsäure ebenfalls einem dualen Mechanismus mit dissoziativen Adsorption mit anschließender direkter Oxidation, während Glycolsäure elektrochemisch nahezu inert ist und bei Oxalsäure lediglich die direkte Oxidation eine Rolle spielt.

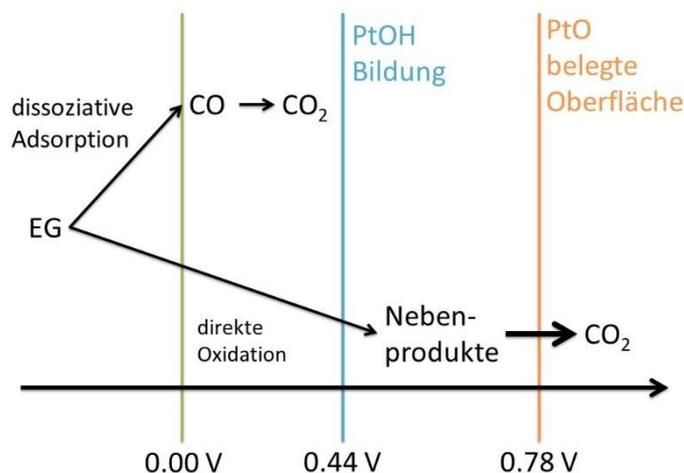


Abbildung 6-32: Reaktionsschema der EG-Oxidation an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub>, mit Markierungen für das Startpotential (grüne Linie), das Potential der PtOH-Bildung (blaue Linie) und Potential für die signifikante CO<sub>2</sub>-Zunahme an einer PtO belegten Oberfläche (orange Linie).

## 6.2.2 Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Platin-Nanopartikel

Die Charakterisierung von Metall-NP auf Kohlenstoff mittels externer Reflexion war eine weitere Herausforderung im Rahmen dieser Arbeit. In der Literatur werden, wie in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben, Gold-Elektroden<sup>[150,235]</sup> verwendet, häufiger findet dieser experimentelle Aufbau

bei Untersuchungen an anderen Alkoholen und Metallen oder Legierungen Anwendung<sup>[20,23,24,27,55,193,235,274,301]</sup>.

Auf eine Gold-Elektrode als AE, welche dann mit der Probe beschichtet wird, kann nicht zurückgegriffen werden, weil auch Charakterisierungen in alkalischer Elektrolytlösung durchgeführt wurden, in der Gold selbst eine Aktivität für die EG-Oxidation zeigt. Dies würde die Ergebnisse der NP-Untersuchungen verfälschen. Dementsprechend werden für die Oxidation inaktive GC-Elektroden eingesetzt (vgl. Abbildung 10-99 bis Abbildung 10-102 für die ZV-Ergebnisse und vgl. Abbildung 10-103 bis Abbildung 10-105 für die SPAIRS-Daten im Anhang 10.5.1).

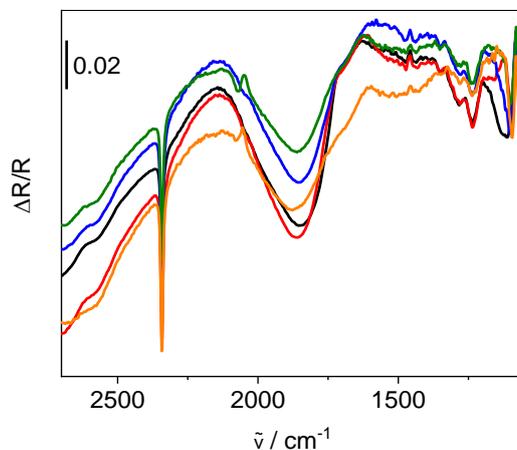
Eine besondere Herausforderung besteht in den einzelnen lichtabsorbierenden Komponenten. Denn die GC-Elektrode selbst ist schwarz, glänzt bei ausreichender Politur jedoch, sodass diese für den Einsatz in der externen Reflexion genutzt werden kann. Die Elektrode wird dann mit einem schwarzen Probenfilm aus Pt/C bzw. Au/C versehen. Das Trägermaterial verursacht eine optisch matte Oberfläche. Dementsprechend ist bei den Untersuchungen an Pt/C und Au/C die Reflektivität im Vergleich zu den Metall-Bulk-Elektroden verringert, sodass eine erneute Parameteroptimierung notwendig ist. Diese ist nachfolgend vorgestellt. Im Anschluss erfolgt die genaue Analyse der Ergebnisse, sowie ein Vergleich zwischen den Pt/C-Proben unterschiedlicher Hersteller und zwischen den Pt-NP und der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode.

### **6.2.2.1 Optimierung der spektro-elektrochemischen Charakterisierung von kohlenstoffgeträgerten Platin-Nanopartikeln**

Aufgrund der lichtabsorbierenden Komponenten im experimentellen Aufbau und der verfügbaren Platinoberfläche ist für eine optimale Charakterisierung der EG-Oxidation ein erhöhter Umsatz notwendig. Experimentelle Parameter wie die Auflösung, der Detektor und der Kristall sollen für die Vergleichbarkeit zur polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode konstant bleiben. Der erhöhte Umsatz ist, wie nachfolgend dargelegt, auf zwei Weisen erreichbar. Zum einen kann die Messzeit über die Anzahl der aufgenommenen Interferogramme verlängert werden und zum anderen nimmt die Beladung bzw. die Menge an Pt/C auf der GC-Elektrode Einfluss auf den Umsatz.

Die vollständigen SPAIR-Spektren zu den nachfolgend beschriebenen Punkten sind im Anhang 10.5.1 in Abbildung 10-81 bis Abbildung 10-90 dargestellt. Im Vergleich dazu zeigt die Abbildung 6-33 nur ausgewählte Spektren mit unterschiedlichen Beladungen der GC-Elektrode mit der Probensuspension. Aufgezeichnet wurden jeweils 400 Interferogramme pro Spektrum

und die verschiedenen Potentiale ergeben sich aufgrund der iR-Korrektur. Durch das Erhöhen der Beladung und durch die Variation des Probenfilms verändert sich auch der ohmsche Widerstand in der Elektrolytlösung, was unterschiedliche reale Messpotential nach sich zieht.



**Abbildung 6-33:** Auswahl an gemittelte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek mit 7  $\mu\text{L}$  Probensuspension bei 0.91 V (schwarz), mit 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension bei 0.86 V (rot), mit 21  $\mu\text{L}$  Probensuspension bei 0.81 V (blau), mit 28  $\mu\text{L}$  Probensuspension bei 0.71 V (grün) und mit 35  $\mu\text{L}$  Probensuspension bei 0.69 V (orange) auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.10 V.

Auffällig im Vergleich mit den bisher gezeigten Spektren ist das schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis, welches in der Pt/C-Probe und dem Umsatz begründet ist.

Alle Spektren (auch vgl. Abbildung 10-81 bis Abbildung 10-90 im Anhang 10.5.1) zeigen die  $\text{CO}_2$ - und  $\text{CO}$ -Banden in einem Wellenzahlbereich bis  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  ist das Signal-Rausch-Verhältnis bei den Beladungen mit 7  $\mu\text{L}$  und 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension am besten, sodass die Banden deutlicher als bei den anderen Spektren mit höheren Beladungen sind. Dies kann damit begründet werden, dass bei 7  $\mu\text{L}$  und 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension noch etwas von der GC-Elektrode nach der Filmpräparation durchschimmert und somit die allgemeine Reflexivität verbessert wird. Das Signal-Rausch-Verhältnis ist bei der Beladung von 14  $\mu\text{L}$  am besten, sodass diese als Optimum angesehen wird.

Im nächsten Schritt soll die Messzeit mit einer Beladung von 14  $\mu\text{L}$  optimiert werden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 6-34. Bei den Untersuchungen mit 100 und 200 Interferogrammen pro Spektrum kann lediglich  $\text{CO}_2$  nachgewiesen werden, jedoch ist keine andere charakteristische Bande detektierbar. Diese treten erst ab einer Interferogrammanzahl von 300 auf und die Säureschwingung bei  $1743\text{ cm}^{-1}$  kann erst ab 500 Interferogrammen pro Spektrum dargestellt werden. Dementsprechend werden nachfolgend für alle Spektren 500 Interferogrammen pro Spektrum, einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  und einer Beladung von 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension aufgezeichnet.

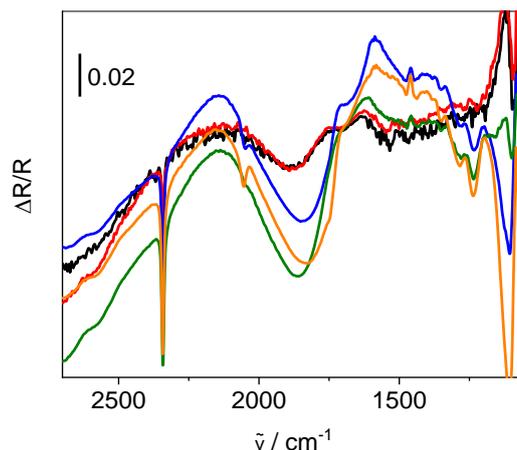


Abbildung 6-34: Gemittelte SPAIR-Spektren von Pt/C von E-Tek mit 14 mL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, mit 100 Interferogrammen / Spektrum bei 0.79 V (schwarz), mit 200 Interferogrammen / Spektrum bei 0.87 V (rot), mit 300 Interferogrammen / Spektrum bei 0.80 V (blau), mit 400 Interferogrammen / Spektrum bei 0.86 V (grün) und mit 500 Interferogrammen / Spektrum bei 0.85 V (orange).

### 6.2.2.2 Spektro-elektrochemischen Charakterisierung der Ethylenglycol-Oxidation an kohlenstoff-geträgerten Platin-Nanopartikeln

Eine weitere Besonderheit bei kohlenstoff-geträgerten Proben ist, dass das Trägermaterial unter elektrochemischer Belastung ebenfalls zu CO<sub>2</sub> oxidiert werden kann. Dies wurde für GC und Vulcan XC 72 ebenfalls betrachtet, die entsprechenden Daten sind im Anhang 10.5.3 zu finden. Aus diesen geht hervor, dass Vulcan XC 72 in 0.10 M perchlorsaurem Elektrolyt ab 1.01 V ± 0.03 V oxidiert wird und die GC-Elektrode erst ab 1.65 V<sup>[292]</sup>, jedoch können die Pt-NP die Oxidation des Trägermaterials beeinflussen. Dementsprechend kann für die nachfolgend gezeigten SPAIR-Spektren und ZV die Kohlenstoffkorrosion nicht vollständig ausgeschlossen werden, jedoch ist anzunehmen, dass diese bei positiven Potentialen eintritt. Die Abbildung 6-35 zeigt das ZV von Pt/C in alkoholfreier Elektrolytlösung.

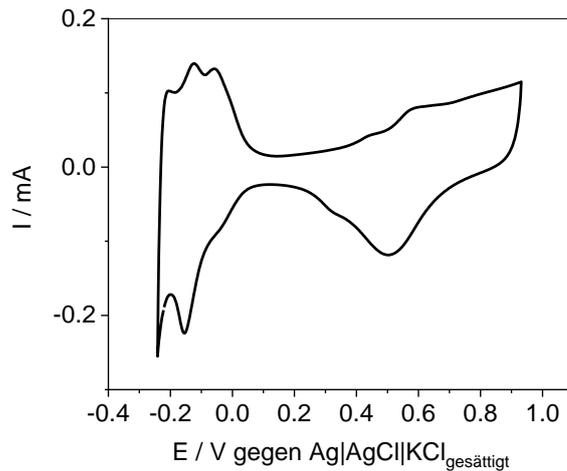
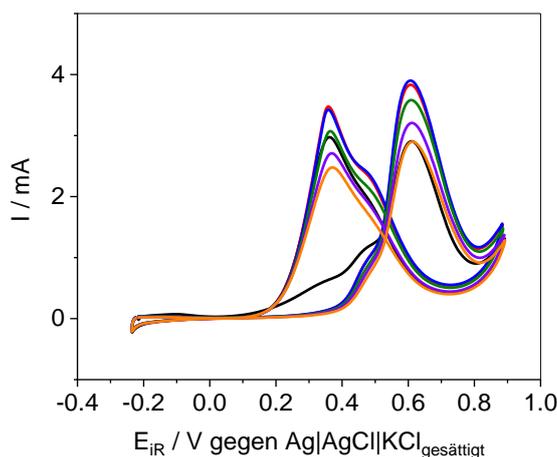


Abbildung 6-35: ZV von Pt/C von Quin-Tech in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub>, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

Die redoxchemischen Vorgänge, wie sie in Kapitel 3.2.1.1 dargelegt sind, unterscheiden sich nicht zwischen einer reinen Platinelektrode und Pt-NP auf Kohlenstoff, wie die Abbildung 6-35 veranschaulicht. Die typischen Peaks der Wasserstoffadsorption und -desorption sind zwischen -0.22 V und 0.06 V erkennbar<sup>[73,78]</sup>. Daran schließt sich ein Bereich an, in dem das Laden der Doppelschicht sichtbar wird. Danach erfolgt ab 0.40 V die schrittweise Oxidation der Platinpartikel<sup>[73,78]</sup>. Nach der Potentialumkehr erfolgt im Rücklauf die Reduktion der Platinoberfläche mit einem markanten Peak bei 0.50 V und ab 0.21 V bis zur Wasserstoffadsorption wird das Entladen der Doppelschicht deutlich<sup>[73,78]</sup>. Das dargestellte ZV fügt sich sehr gut in die bekannten Literaturdaten<sup>[23,146,158,171,314]</sup> ein. Eine Kohlenstoffkorrosion, welche durch die Pt-NP katalysiert wird, kann ausgeschlossen werden, da im gezeigten Potentialbereich des ZV kein signifikanter Stromanstieg beobachtet werden kann, welcher einer Kohlenstoffkorrosion oder Sauerstoffentwicklung zugeordnet werden kann, wie in <sup>[314]</sup> anhand von Kupfer-Platin-Kern-Schale-Verbindungen diskutiert.

Durch die Zugabe von EG zur Elektrolytlösung verändert sich der Stromverlauf, wie die Abbildung 6-36 zeigt. Die dargestellten ZV von Pt/C sind in ihrem grundsätzlichen Verlauf mit der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode vergleichbar. Wie bereits häufig diskutiert, ergibt sich die Abwesenheit der Peaks im Wasserstoffbereich durch die Adsorption einer vergiftenden Spezies wie bspw. CO. Im ersten ZV kann die literaturbekannte<sup>[146]</sup> Schulter bei 0.47 V beobachtet werden, nachdem der Strom ab 0.18 V signifikant steigt.  $I_V$  wird bei 0.61 V erreicht, danach erfolgen ein Stromabfall und ein erneuter Anstieg ab 0.82 V. Dieser Verlauf zeigt, dass die EG-Oxidation und / oder der entstehenden Nebenprodukte auch an oxidierten Pt-NP abläuft. Im Rücklauf wird ebenfalls ein Doppelpack mit der Schulter bei 0.47 V und  $I_R$  bei 0.36 V erkennbar. Das ZV fügt sich in die Literatur<sup>[155]</sup> ein. Bis zum 25. ZV kann allgemein eine

Intensivierung des Stromes beobachtet werden, jedoch wird kein stationärer Zustand erreicht und es kommt bis zum 100. ZV wieder zu einem Stromrückgang. Dies gilt aber nicht für  $I_V/I_R$ , da sich die Intensitäten der Ströme im Vorlauf und Rücklauf unterschiedlich entwickeln, wie die Tabelle 10-15 im Anhang 10.5.1 zusammenfasst. Die Potentiale für  $I_V$  und  $I_R$  bleiben konstant.



**Abbildung 6-36:** Gemittelte ZV von Pt/C Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

Auffällig ist, dass die Ströme des ersten Vorlaufes im selben Potentialbereich steigen, wie diese im anschließenden Rücklauf abfallen. Dies unterstützt die These, dass CO Einfluss auf die beobachtete Schulter im Vorlauf nimmt und eine entstehende Vergiftung mit CO im ersten Rücklauf dafür verantwortlich ist, dass ab dem zweiten Vorlauf ein veränderter Stromverlauf erkennbar ist. So ist anzunehmen, dass im Rücklauf die gesamte Oberfläche mit CO bedeckt wird, was die Oxidation von EG und CO erschwert, da weniger  $\text{OH}^-$  adsorbieren kann. Somit wird der erste Stromanstieg ab dem zweiten ZV auf etwa 0.40 V verschoben wird.

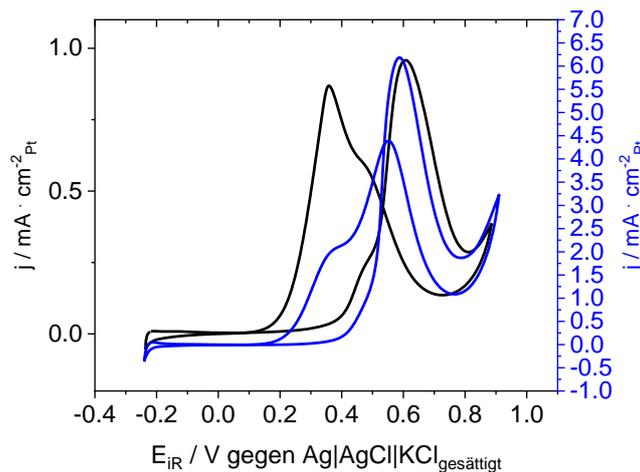
Bevor auf die Ergebnisse der SPAIRS-Untersuchungen eingegangen wird, soll zuerst ein direkter Vergleich der elektrochemischen Daten der Pt/C-Proben untereinander und mit der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode erfolgen. Nach Gleichung 3.2-7 wird die elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA, engl.: electrochemical active surface area) berechnet, welche zum Vergleich zwischen der Bulk-Elektrode und den NP herangezogen wird. Diese kann zusätzlich noch auf die Masse (MSECSA, engl.: mass specific electrochemical surface area) bezogen werden, welche mittels XPS und TGA ermittelt wurde, die entsprechenden Zahlenwerte sind in Tabelle 6-3 dargestellt.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 6-3: Zusammenfassung der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) und der massenspezifischen elektrochemisch aktiven Oberfläche (MSECSA) der beiden Pt/C-Proben mit Hersteller und der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode.**

	ECSA / $\text{cm}^2_{\text{Pt}}$	MSECSA / $\text{m}^2_{\text{Pt}} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{Pt}}$
Pt/C Quin-Tech	$3.99 \pm 0.86$	$53.00 \pm 11.37$
Pt/C E-Tek	$2.71 \pm 0.49$	$41.91 \pm 7.55$
Pu-Bulk-Elektrode	$0.50 \pm 0.09$	–

Die Abbildung 6-37 stellt das 10. ZV von Pt/C sowie das 10. ZV der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode mit den auf die aktive Oberfläche bezogenen Strom dar. Bei Berücksichtigung der beiden Stromdichten wird offensichtlich, dass die Pt-Bulk-Elektrode höhere, flächenbezogenen Ströme aufweist. Das bedeutet, dass auf derselben Platinoberfläche mehr EG umgesetzt wird, als bei den Pt-NP. Der allgemeine Verlauf des Potentialhinlaufes ist identisch, die geringfügige Potentialverschiebung ergibt sich aufgrund der Berechnung zur  $iR$ -Korrektur.

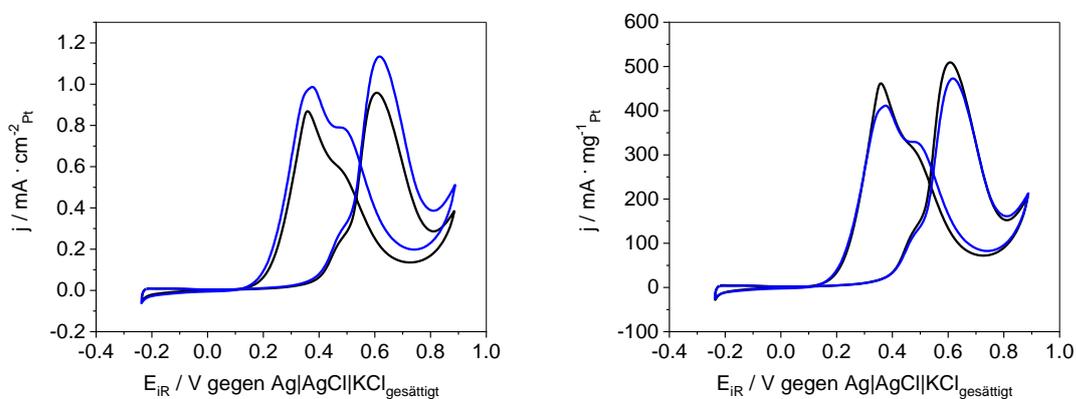


**Abbildung 6-37: Gemittelten 10. ZV von Pt/C Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode (schwarz) und einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .**

Im Rücklauf kommt es bei der Pt/C-Probe bzgl. der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode sowohl zu einer Potentialverschiebung des charakteristischen Doppelpeaks und auch zur Umkehr der beiden Maxima zueinander. Das bedeutet, die Schulter bei 0.39 V (der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode) bei Pt/C nun dem Rücklaufmaximum  $I_R$  entspricht. Dies kann unter anderem an der Verwendung eines porösen Kohlenstoff-Trägermaterials liegen, welches eine Veränderung im Diffusionsverhalten von EG hin zum aktiven Zentrum verursacht. Im Vergleich zu diesem porösen System aus Vulcan XC 72 und Pt-NP handelt es sich bei der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode um eine planare Fläche aus reinen Aktivmaterial. Ebenso kann die Partikelgröße oder die vorliegenden Kristallflächen, sowie die vermehrt vorhandenen Ecken und Kanten Einfluss

auf die Ausbildung des Doppelpeaks im Rücklauf nehmen. Dementsprechend ist nicht auszuschließen, dass vergiftendes CO bspw. auch verbrückend an die Pt-NP bindet und dadurch den Rücklauf der EG-Oxidation wie gezeigt verändert. Ob die Partikelgröße Einfluss auf den Mechanismus und das adsorbierte CO hat, wird im zweiten Teil dieses Kapitels untersucht.

Bereits in Kapitel 6.1.1 erfolgte ein Vergleich zwischen den beiden Herstellern der Pt/C-Proben, welcher nun unter elektrochemischen Gesichtspunkten fortgesetzt wird. Die gemittelten ZV der Pt/C-Probe von E-Tek sind in Abbildung 10-31 im Anhang 10.5.1 zu finden. Ein Vergleich der beiden Hersteller ist in Abbildung 6-38 links bezogen auf die ECSA in  $\text{cm}^2_{\text{Pt}}$  und rechts auf die Platinbeladung in  $\text{mg}_{\text{Pt}}$  gezeigt.

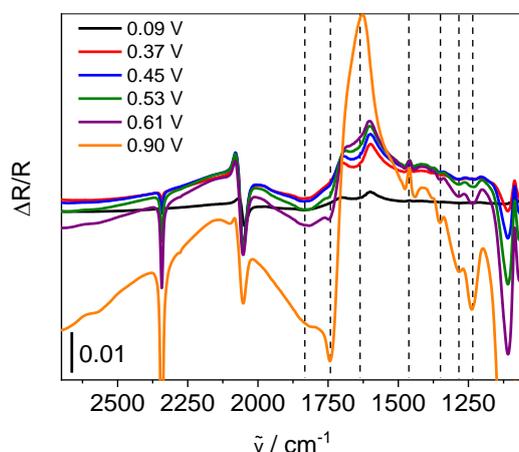


**Abbildung 6-38:** Links: Gemittelte 10. ZV mit auf die elektrochemisch aktive Oberfläche bezogene Ströme, rechts: Gemittelte 10. ZV mit auf die Platinbeladung bezogene Ströme von von Pt/C Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode (schwarz) und von Pt/C E-Tek 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode (blau) in Argospüler 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Im allgemeinen Verlauf und der Potentiallage von  $I_V$  und  $I_R$  sind die beiden Pt/C-Proben der verschiedenen Hersteller gut vergleichbar. Bei den erreichten Stromdichten bzgl. der ECSA erreicht die Pt/C-Probe von Quin-Tech trotz der kleineren Platinpartikel und der höheren Platinesamtbeladung, die geringeren Werte, wie in Abbildung 6-38 links deutlich wird. Dies bedeutet, dass die Pt/C-Probe der Firma Quin-Tech im Vergleich zu Pt/C von E-Tek die geringere flächenbezogene Aktivität bzgl. der EG-Oxidation aufweist. Werden die Daten nun jedoch auf die Platinbeladung bezogen, wie in Abbildung 6-38 rechts dargestellt, zeigt Pt/C von Quin-Tech die höheren, massebezogenen Stromwerte. Eine mögliche Ursache für diese Diskrepanz kann in der homogeneren Verteilung der Pt-NP auf dem Trägermaterial bei Pt/C von Quin-Tech liegen. Aufgrund der geringeren Agglomeration und der allgemein kleineren Pt-NP stehen mehr Partikel als aktive Zentren zur Verfügung. Trotz der genannten Stromunterschiede sind die Proben beider Hersteller, wie bereits in den morphologischen Charakterisierungen belegt, gut vergleichbar.

Zur Überprüfung der vergiftenden Spezies und der ablaufenden Reaktionen werden SPAIRS-Untersuchungen mit den optimierten Parametern durchgeführt. Außerdem soll diskutiert werden, ob die Partikelgröße der Pt/C Probe von E-Tek ( $3.9 \text{ nm} \pm 1.3 \text{ nm}$ ) und Quin-Tech ( $2.9 \text{ nm} \pm 0.9 \text{ nm}$ ) einen Einfluss auf die Reaktion nimmt.

Das SPAIRS-Ergebnis der Pt/C-Probe von Quin-Tech ist in Abbildung 6-39 bzw. Abbildung 10-91 gezeigt und in Tabelle 10-42 im Anhang 10.5.1 zusammengefasst. Die nachfolgende Datenanalyse bezieht den Vergleich zur polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode mit ein. Berücksichtigt werden muss dabei jedoch, dass die Anzahl der Interferogramme pro Spektrum von 100 auf 500 erhöht wurde, was gleichzeitig eine Erhöhung der Messzeit nach sich zieht.



**Abbildung 6-39:** Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech  $14 \mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter  $0.10 \text{ M HClO}_4$  mit  $1.00 \text{ M EG}$ ,  $E_{\text{Ref}}: -0.10 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei  $1833 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1744 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1636 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1459 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1352 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1285 \text{ cm}^{-1}$  und  $1237 \text{ cm}^{-1}$ .

Die erste nachweisbare Bande liegt bei  $2045 \text{ cm}^{-1}$  und kann linear gebundenen  $\text{CO}^{[32,324]}$  zugeordnet werden. Die Bipolarität ist nicht so deutlich ausgeprägt, wie es bei der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode der Fall ist, aber dennoch vorhanden. Außerdem kommt es bzgl. der Vergleichselektrode zu einer Verschiebung der Bande. Bei der Pt-Bulk-Elektrode liegt die Bande bei  $2061 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Lageänderung bedeutet, dass CO an den Pt-NP stärker gebunden wird und kann durch die unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien der planaren, polykristallinen Platinoberfläche zu den Pt-NP erklärt werden. Dementsprechend liegen die Kristallflächen in unterschiedlichen Verhältnissen vor, außerdem weisen die Pt-NP mehr Ecken und Kanten auf, welche CO ebenfalls stärker als Platinflächen binden<sup>[333]</sup>. Auf die Struktursensitivität der Reaktion wurde schon mehrfach verwiesen. Bestätigt wird diese Annahme durch die sehr schwache Bande bei  $1833 \text{ cm}^{-1}$ , welche verbrückend gebundenen  $\text{CO}^{[48,147,158,165]}$  zugeordnet werden

kann. Dementsprechend begünstigen die veränderten Oberflächenverhältnisse bzgl. der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode die Ausbildung dieser Spezies.

Die CO-Bande der Pt/C-Probe unterliegt ebenfalls der bereits diskutierten Blauverschiebung und wirkt gleichzeitig intensiver als in Abbildung 6-8. Dies kann zum einen daran liegen, dass die GC-Elektrode stärker an den IR-Kristall angepresst werden muss, um die Reflektivität zu erhöhen und zum anderen, dass durch die erhöhte Messzeit mehr CO an der Platinoberfläche entsteht, was sich in der Intensität widerspiegelt, außerdem wird CO an den Kanten der Pt-NP stärker gebunden.

Ebenfalls verschoben bzgl. der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode ist die Bande bei  $1636\text{ cm}^{-1}$ , welche  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[258]</sup> entspricht. Der Mittelwert ist zwar identisch, aber die Standardabweichung beträgt  $17\text{ cm}^{-1}$ . Da Wasser an der Oberfläche adsorbiert, verhält sich analog zum adsorbierten CO.

Die CO<sub>2</sub>-Entwicklung wird ab 0.25 V bei  $2342\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar<sup>[259]</sup> und tritt damit etwas früher als bei der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode ein, was an der Messzeit- und damit einhergehend der Umsatzerhöhung liegen kann. So fügt sich auch der Verbrauch von EG bei  $1459\text{ cm}^{-1}$  ab 0.24 V in die bisherigen Argumentationen ein, denn an der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode kann der EG-Verbrauch mit Hilfe dieser Bande erst ab 0.45 V nachverfolgt werden.

Der Nachweis von linear und verbrückend gebundenen CO bestätigen die dissoziative Adsorption von EG, welche bereits für die polykristalline Pt-Bulk-Elektrode beobachtet wurde. Ebenso wird Wasser an der Oberfläche adsorbiert, welches für die Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> benötigt wird und EG in der Dünnschicht verbraucht.

Der zweite Teil des Mechanismus, die direkte Oxidation kann ab 0.45 V durch das Hinzukommen weiterer Banden bei bspw.  $1285\text{ cm}^{-1}$  belegt werden. Ebenso werden analog zur polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode Banden bei  $1744\text{ cm}^{-1}$  (0.53 V),  $1352\text{ cm}^{-1}$  (0.46 V),  $1237\text{ cm}^{-1}$  (0.50 V) und  $1109\text{ cm}^{-1}$  (0.29 V) detektiert. Sowohl die Bandenlage als auch das Potential des ersten Nachweises sind unter Berücksichtigung der Standardabweichung sehr gut mit der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode vergleichbar.

Eine weitere Bande bei  $1066\text{ cm}^{-1}$  tritt ab 0.30 V auf und entspricht  $\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[260]</sup>. Diese liegt aber sehr nahe an der Grenze der Durchlassfrequenz des IR-Kristalls und des Detektors, sodass die Bande nicht weiter interpretiert wird.

Zusätzlich erfolgten Rücklauf-Untersuchungen, welche im Anhang 10.5.1 in der Abbildung 10-92 als gesamtes SPAIR-Spektrum und der Abbildung 10-93 als Teil-SPAIR-Spektrum mit dem Bereich der CO-Bande gezeigt sind. Denn wie bereits mehrfach beschrieben,

verändert sich lediglich die CO-Bande im Rücklauf, alle anderen Spezies reichern sich in der Dünnschicht an. Diese vergiftende Spezies kann mit Beginn des Rücklauf-Experimentes beobachtet werden. Dies bedeutet, dass CO bzgl. der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode bei viel höheren Potentialen vergiftend wirkt und stärker an die Platinoberfläche gebunden ist, was eventuell auch eine Erklärung für die geringeren Ströme im ZV (vgl. Abbildung 6-37) liefern könnte. Zwischen 0.37 V und 0.19 V scheint die Bande jedoch verschwunden, tritt aber ab 0.09 V mit zunehmender Intensität wieder auf. Dies kann zum einen ein Beladungseinfluss sein, zum anderen ist es möglich, dass im genannten Potentialbereich ohne CO die Bedeckung der Oberfläche mit dieser Spezies identisch zur Bedeckung während der Aufnahme des Referenzspektrums ist, sodass die Bande nur scheinbar verschwindet, weil diese herausgerechnet wird.

Zusammenfassend ergibt sich aus dem Vergleich zwischen der Pt/C-Probe und der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, dass derselbe Mechanismus mit dissoziativer Adsorption und direkter Oxidation abläuft und die Partikelgröße keinen Einfluss darauf nimmt. Jedoch ergeben sich Unterschiede in den vorhandenen Kristallflächen und der Diffusion aufgrund der Porenstruktur des Trägermaterials. Dies zieht unterschiedliche Umsätze an EG während der Oxidation und die festere Bindung von CO an Platin nach sich.

Abschließend zu den Pt-NP auf Kohlenstoff soll ein Vergleich zu Pt/C von E-Tek erfolgen. Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 10-90 und Tabelle 10-44 im Anhang 10.5.1 zusammengefasst. Allgemein weisen die Banden bei Pt/C von E-Tek sowohl in ihrer Lage als auch im Nachweispotential signifikant größere Standardabweichungen als Pt/C von Quin-Tech auf. Besonders auffällig ist dies bei der stark verbreiterten Wasserbande. Die CO-Bande ist bei Pt/C von E-Tek weniger intensiv und verbrückend gebundenes CO kann gar nicht beobachtet werden. Dies bedeutet auch, dass an der Pt/C-Probe von Quin-Tech, welche signifikant kleinere Pt-NP aufweist, mehr CO gebildet werden kann, da kleinere Partikel scheinbar die dissoziative Adsorption von EG begünstigen. Außerdem handelt es sich bei der Säureschwingung um  $1740\text{ cm}^{-1}$  eher um eine Schulter, als um eine klare Bande, wie es bei Pt/C von Quin-Tech der Fall ist. Die Pt/C-Probe von Quin-Tech weist zudem höhere reale Messpotentiale auf, was auf den geringeren ohmschen Widerstand durch eine bessere Probenfilmqualität zurückzuführen ist. Allgemein ist das Signal-Rausch-Verhältnis besser und die Umsätze höher, sodass  $^{13}\text{CO}_2$  nachgewiesen werden kann. Begründet werden kann dies mit den kleineren Partikeln bei einer gleichzeitig höheren Beladung, was eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche und des Umsatzes nach sich zieht. Dementsprechend eignet sich Pt/C von Quin-Tech besser für die SPAIRS-Untersuchungen als Pt/C von E-Tek.

### 6.2.3 Gold-basierte Elektroden

Gold-basierte Katalysatorsysteme sind bekannt für ihre elektrokatalytische Eigenschaften in alkalischen Elektrolytlösungen<sup>[224]</sup>. Das in Kapitel 3.2.2.1 in Abbildung 3-11 ausführlich vorgestellte ZV der Au-Bulk-Elektrode in Perchlorsäure fügt sich gut in die Literatur ein<sup>[78,224,226,334]</sup>. Gold gilt im sauren pH-Bereich aufgrund seiner geringen Reaktivität als inert<sup>[150,224,233,234]</sup>. Dies bestätigen auch die im Anhang 10.5.2 gezeigten ZV- (vgl. Abbildung 10-94 bis Abbildung 10-97) und SPAIRS-Untersuchungen (vgl. Abbildung 10-98). In den ZV waren die Unterschiede zwischen reiner Perchlorsäure und Elektrolytlösung mit Alkohol sowohl für die polykristalline Au-Bulk-Elektrode als auch die Probe Au/C minimal. Die SPAIRS-Charakterisierung zeigte eine sehr geringe CO<sub>2</sub> Bande ab 1.30 V. Alle weiteren Banden können EG selbst zugeordnet werden, sodass von einer Inaktivität auszugehen ist.

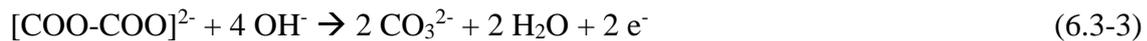
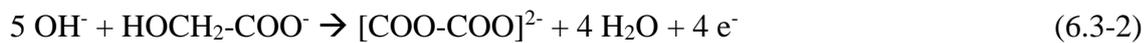
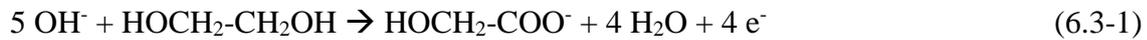
### 6.3 Ethylenglycol-Oxidation in alkalischer Elektrolytlösung

In Analogie zu Kapitel 6.2 wird zuerst die EG-Oxidation an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode untersucht, bevor anschließend auf den Einfluss der EG-Konzentration und die möglichen Oberflächenadsorbate eingegangen wird. Nach einer Zusammenfassung der erhaltenen Daten wird der Einfluss von NP auf die Oxidationsreaktion betrachtet. Der zweite Teil befasst sich mit derselben Herangehensweise mit der EG-Oxidation an Gold.

Eine separate Oxidation der möglichen Nebenprodukte wie in Kapitel 6.2.1.4 wird wegen der nachfolgenden Punkte nicht durchgeführt. Zum einen ist es mit Hilfe der gezielten Nebenprodukt-Oxidation nicht möglich, die beobachteten Banden im IR einzelnen Produkten zuzuordnen. Zum anderen liegen die entstehenden Säuren aufgrund des pH-Wertes in ihrer Ionisierten-Form vor. So gilt das Oxalat, welches deprotonierter Oxalsäure entspricht, im Alkalischen als sehr stabil<sup>[14,202]</sup> und unreaktiv<sup>[187]</sup>, und Glycolat, welches aus Glycolsäure gebildet wird, als weniger reaktiv bzgl. EG<sup>[202]</sup>. Außerdem kann bei Glyoxal und Glyoxylsäure die Cannizzaro-Reaktion<sup>[221]</sup> und bei Glycolaldehyd die Aldol-Reaktion<sup>[221]</sup> als Nebenreaktion auftreten, welche ausführlicher in Kapitel 3.2.1.3 beschrieben sind. Zusätzlich gilt Glycolaldehyd unter diesen Bedingungen als instabil, ebenso wie Formaldehyd<sup>[51]</sup>.

OH<sup>-</sup> wirkt als Promotor für die EG-Oxidation<sup>[142]</sup>. Doch variiert der lokale pH-Wert an der Elektrodenoberfläche<sup>[173]</sup>, welcher die Reaktion beeinflusst<sup>[220]</sup>, durch den Verbrauch von OH<sup>-</sup> während der EG-Oxidation<sup>[32]</sup> (vgl. Gleichung 6.3-1 bis Gleichung 6.3-3<sup>[32]</sup>) und CO<sub>2</sub> als Endprodukt<sup>[20,66]</sup>. Trotz der Diffusion von OH<sup>-</sup> in die Dünnschicht<sup>[32]</sup> entsteht ein Mangel an

diesen<sup>[193]</sup>. Dies zieht eine Neutralisierung des pH-Wertes bzw. dessen Änderungen in der Dünnschicht nach sich<sup>[31,32,66,158,274]</sup>, was wiederum die Nebenreaktionen beeinflusst. Aus diesem Grund beträgt die EG-Konzentration in der Elektrolytlösung maximal 0.10 M. Die genannten Punkte müssen bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden.



### 6.3.1 Charakterisierung der polykristallinen Platinelektrode

Das in Abbildung 6-40 dargestellte ZV der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M kaliumhydroxidhaltiger Elektrolytlösung fügt sich in die Literatur<sup>[31,34,38,44,73,224]</sup> ein.

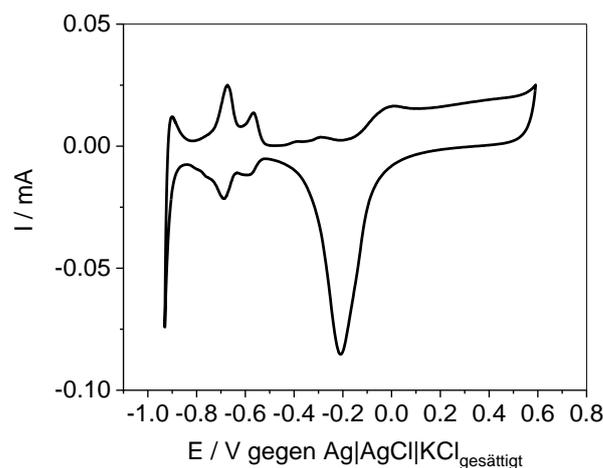
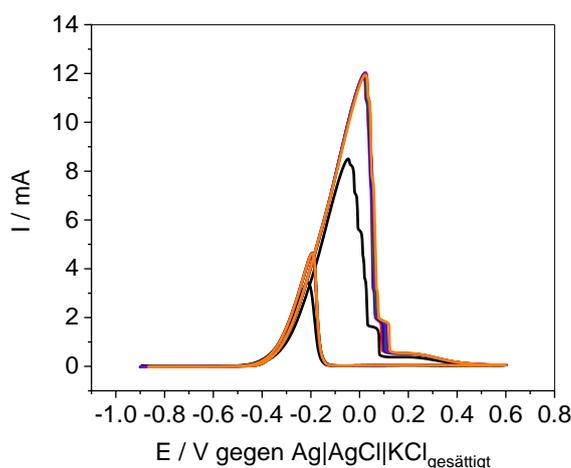


Abbildung 6-40: ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

Die typischen Peaks der Wasserstoffadsorption und -desorption sind zwischen -0.90 V und -0.52 V erkennbar. Bei weiter steigenden Potentialen erfolgt dann die Bildung von PtOH und ab etwa 0.00 V von PtO. Bei über 0.60 V tritt dann die Sauerstoffentwicklung ein. Im Potentialrücklauf werden die Oberflächenoxide wieder reduziert, wie der Peak bei -0.21 V zeigt. Ab -0.52 V erfolgt die Wasserstoffadsorption, welche bei Potentialen unter -0.90 V zur Wasserstoffentwicklung an der Platinoberfläche führt<sup>[72,73]</sup>. Bei der Reduktion muss jedoch beachtet werden, dass PtO zuerst zu PtOH reduziert wird<sup>[143]</sup>, bevor wieder eine reine Platinoberfläche vorliegt.

Bei der EG-Oxidation an Platin ist literaturbekannt, dass mit steigendem pH-Wert höhere Stromdichten erreicht werden<sup>[39,173,206]</sup>. Dies zeigt auch der Vergleich zwischen Abbildung 6-10

und Abbildung 6-41. Bei beiden Abbildungen ist die Elektrolytlösung mit 0.10 M EG versetzt. Während in perchlorsäure-haltiger Elektrolytlösung etwa 1.40 mA erreicht werden, sind es in kaliumhydroxid-haltiger Elektrolytlösung 12.30 mA. Bei den Untersuchungen im alkalischen pH-Bereich wird bei den ZV-Darstellungen außerdem auf die Korrektur des ohmschen Widerstandes verzichtet, da es aufgrund der Berechnung zu sehr starken Verzerrungen im ZV, wie anhand zweier Beispiele im Anhang 10.6.1 in Abbildung 10-106 für Platin und im Anhang 10.6.2 in Abbildung 10-144 für Gold gezeigt ist, kommt.



**Abbildung 6-41: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).**

Die  $I_V$ -,  $I_R$ - und  $I_V/I_R$ -Daten sowie die entsprechenden Potentiale sind für die gezeigten ZV der Abbildung 6-41 in Tabelle 10-46 im Anhang 10.6.1 zusammengefasst. Allgemein lässt sich ablesen, dass die Ströme innerhalb der ersten zehn ZV konstant steigen und dann ein „quasistationärer Zustand“ erreicht wird. Dies gilt sowohl für  $I_V$  und  $I_R$  als auch deren Verhältnis. Ebenso unterliegen die Potentiale an den markanten Punkten keinen Schwankungen.

Im Vorlauf werden keine typischen Peaks im Wasserstoffbereich aufgezeichnet, dies bedeutet, dass während der EG-Oxidation bei geringen Potentialen eine vergiftende Spezies entsteht. Diese Beobachtung ist literaturbekannt. Diese erfolgte auch an Platineinkristallen<sup>[137]</sup> und wurde mit der Vergiftung durch Intermediate und / oder Endprodukte<sup>[143]</sup> oder sogar EG<sup>[40]</sup> selbst begründet. In <sup>[42]</sup> konnte keine vergiftende Spezies im ZV nachgewiesen werden. Zur Aufklärung der Spezies, werden im Anschluss SPAIRS-Charakterisierungen durchgeführt.

Der erste markante Stromanstieg erfolgt bei -0.40 V, also etwa im Bereich der Adsorption von OH<sup>-</sup>, welche im Vergleich zu sauren Elektrolytlösungen aufgrund des vorhandenen OH<sup>-</sup> in der Elektrolytlösung bei niedrigeren Potentialen einsetzt. Auch in der Literatur sind die Parallelen zwischen der EG-Oxidation und der struktursensitiven OH-Adsorption bekannt<sup>[137]</sup>. Es wird

davon ausgegangen, dass PtOH noch aktiv für die EG-Oxidation ist, PtO hingegen inaktiv ist<sup>[143]</sup>. Dies wiederum stimmt mit dem ZV-Verlauf in Abbildung 6-41 überein.  $I_V$  wird bei 0.03 V, also dem Bereich der Platinoxidation, erreicht. Danach fallen die Ströme ab. Der zackige Verlauf ergibt sich dabei aufgrund der Mittelwertbildung über mehrere Experimente. Dieser Stromabfall korreliert mit der Platinoxidbildung sowie bisherigen Studien<sup>[40,42,44,137,201]</sup>. Entweder wird dabei PtO<sup>[201]</sup> oder stark adsorbiertes OH<sup>-[137,201]</sup> als Ursache angenommen. Bei Potentialen um 0.20 V zeigt sich im ZV eine leichte Schulter. Diese kann, wie in Studien<sup>[40,143]</sup> angenommen, aufgrund der Reduktion von PtO durch EG oder dessen Oxidationszwischenprodukte<sup>[40]</sup> erzeugt werden. Dabei handelt es sich aber um einen sehr langsamen Prozess<sup>[40]</sup>, was den geringen Umsatz und Strom erklärt. Nach der Potentialumkehr sind die Ströme nahezu bei 0.00 mA. Erst ab -0.13 V steigen diese wieder an und erreichen bei -0.20 V, also mit dem Reduktionspeak von PtO,  $I_R$ . Dieser Zusammenhang zwischen wieder einsetzender EG-Oxidation und PtO-Reduktion ist literaturbekannt<sup>[42,44,137,335]</sup>. Dies bedeutet, dass EG bereits oxidiert werden kann, bevor die PtO-Oberfläche vollständig reduziert ist, dies wurde bereits in perchlorsaurer Elektrolytlösung beobachtet.

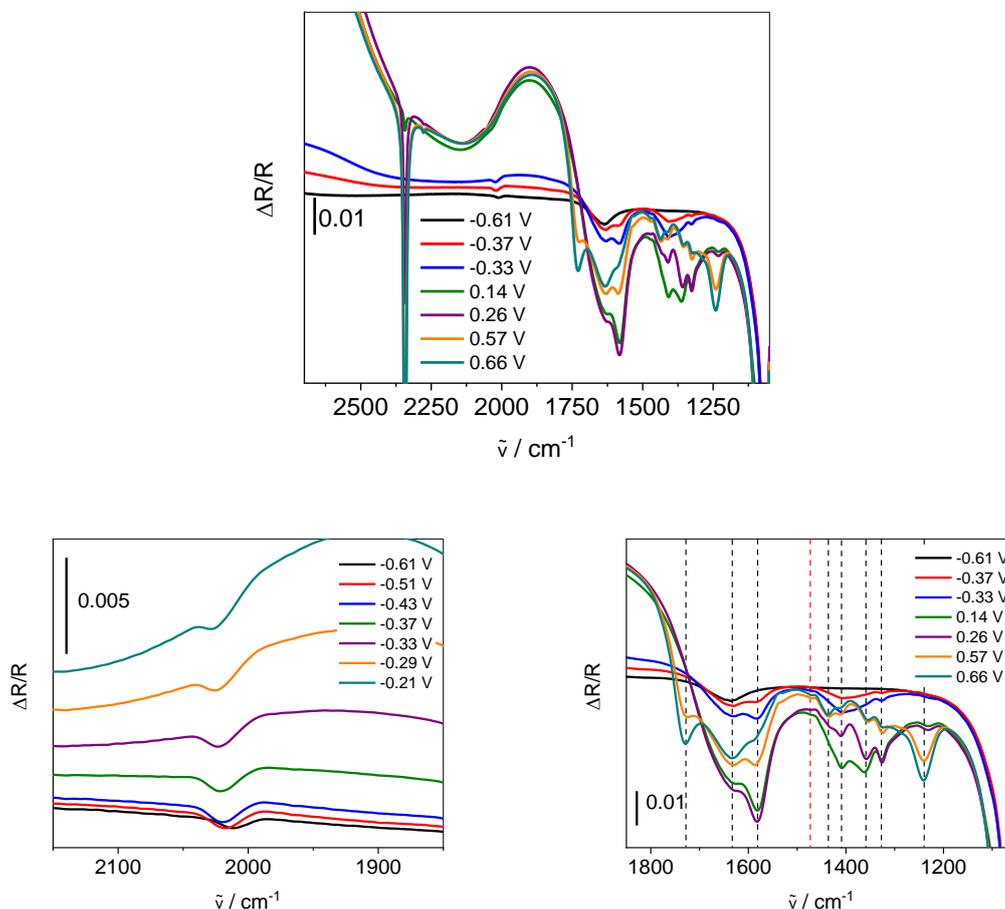
Allgemein fügt sich das dargelegte ZV in seinem Verlauf in die Literatur ein<sup>[39,42,137,206]</sup>.

Nachfolgend soll mit Hilfe von SPAIRS-Charakterisierungen die vergiftende Spezies identifiziert und die EG-Oxidation verfolgt werden. Die Abbildung 6-42 oben stellt ausgewählte SPAIR-Spektren der EG-Oxidation in 0.10 M kaliumhydroxidhaltige Elektrolytlösung dar sowie unten links den Ausschnitt von 2150  $\text{cm}^{-1}$  – 1850  $\text{cm}^{-1}$  und unten rechts den Ausschnitt von 1850  $\text{cm}^{-1}$  bis 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Die gesamten Spektren sind in Abbildung 10-107 im Anhang 10.6.1 gezeigt und die Tabelle 10-49 ebenfalls im Anhang 10.6.1 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

Die erste nachweisbare Bande tritt bereits bei 2022  $\text{cm}^{-1}$  ab -0.61 V auf und entspricht linear gebundenen CO<sup>[37,158,190]</sup>. Diese unterliegt wie bereits im sauren Elektrolyten beobachtet und ausführlich diskutiert einer Blauverschiebung um etwa 10  $\text{cm}^{-1}$ . Auffällig sind jedoch zwei Punkte. Erstens die genannte Bande ist im Vergleich zur sauren Elektrolytlösung verschoben. Dies kann wie in <sup>[39]</sup> erläutert an mehreren Faktoren liegen, wie Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel oder OH<sub>ads</sub> und einer Abnahme der CO-Bedeckung. Ebenso könnte die Adsorption von EG selbst eine Rolle spielen. Dementsprechend wirken die CO-Spezies schwächer<sup>[39]</sup>. Zweitens handelt es sich nicht um eine bipolare Bande. Dies bedeutet, dass CO erst bei -0.61 V durch dissoziative Adsorption von EG gebildet wird, dennoch kann davon ausgegangen werden, dass die vergiftende Spezies im ZV ebenfalls CO ist, da bei den LIPSIRS-Untersuchungen (vgl. Kapitel 6.3.1.3) CO bereits ab -0.69 V nachgewiesen werden kann. Somit ist es möglich,

## Ergebnisse und Diskussion

dass diese Spezies auch bei noch negativeren Potentialen gebildet werden kann, die dissoziative Adsorption selbst aber so langsam ist, dass CO bei  $E_{\text{Ref}}$  noch nicht nachweisbar ist, sodass keine bipolare Bande entsteht. In der Literatur wird der Vergiftungseffekt der Oberfläche<sup>[142]</sup> und die dissoziative Adsorption ebenfalls beschrieben<sup>[31,39]</sup>. Dabei wird linear gebundenes CO<sup>[37,39,190,193]</sup> zwischen  $2000\text{ cm}^{-1}$  und  $2050\text{ cm}^{-1}$ <sup>[37,158,190]</sup> und verbrückend gebundenes CO<sup>[37,39,190,193]</sup> in einem Bereich von  $1813\text{ cm}^{-1}$  bis  $1856\text{ cm}^{-1}$ <sup>[37,190]</sup> nachgewiesen. Letzteres ist im Rahmen dieser Arbeit nicht detektiert worden. In einigen Studien<sup>[44,86,210]</sup> wird gar kein CO gefunden.



**Abbildung 6-42:** Oben: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die  $iR$ -korrigierten  $E_M$  in V, unten links: vergrößerter Ausschnitt von  $2150\text{ cm}^{-1}$  bis  $1900\text{ cm}^{-1}$ , unten rechts: vergrößerter Ausschnitt von  $1850\text{ cm}^{-1}$  bis  $1050\text{ cm}^{-1}$ , gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1633\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1581\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1473\text{ cm}^{-1}$  (rot),  $1436\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1409\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1359\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1326\text{ cm}^{-1}$  (schwarz) und  $1240\text{ cm}^{-1}$  (schwarz).

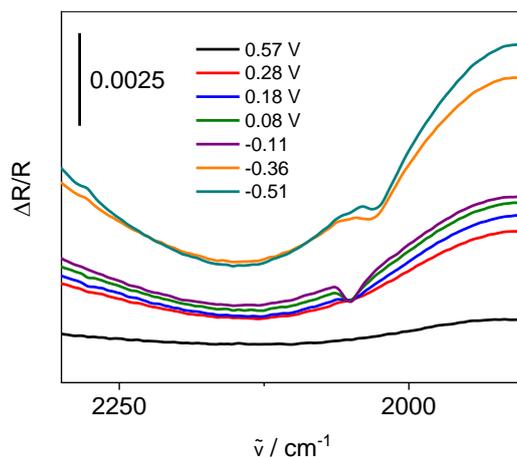
Die Banden bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  (-0.49 V),  $1581\text{ cm}^{-1}$  (-0.36 V) und  $1409\text{ cm}^{-1}$  (-0.37 V) können alle grundsätzlich derselben Schwingungsart zugeordnet werden. Die erste Bande entspricht der Schwingung  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> oder der von Carboxyl-Ionen<sup>[259,260]</sup>. Diese ist

literaturbekannt<sup>[37,158]</sup>, wird aber keiner speziellen Verbindung zugeordnet. Oxalsäureartige Spezies werden bei  $1655\text{ cm}^{-1}$ <sup>[327]</sup> und Oxalat bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ <sup>[32]</sup> beschrieben. Dementsprechend handelt es sich vor allem bei sehr niedrigen Potentialen um Wasser, welches mit einsetzen der direkten EG-Oxidation von einer Säureschwingung überlagert wird. Die Bande bei  $1581\text{ cm}^{-1}$  gehört zu einem Carboxylat-Ion<sup>[259]</sup> und wird in der Literatur<sup>[31,32,37,44,86,190,201,327,336]</sup> zwischen  $1574\text{ cm}^{-1}$  und  $1581\text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Außerdem wird diese je nach Studie Format<sup>[31,327]</sup>, Glyoxal<sup>[31,327]</sup>, Glycolat<sup>[31,32,327,336]</sup>, Glyoxylat<sup>[31,327]</sup>, Oxalat<sup>[32,327,336]</sup> oder  $\text{COO}^{-}$ <sup>[190]</sup> zugeschrieben und könnte somit als eine der ersten Banden einem Produkt der direkten Oxidation von EG entsprechen. Die letzte genannte Bande bei  $1409\text{ cm}^{-1}$  korreliert mit  $\delta(\text{O-H})$ <sup>[259,260]</sup> oder der Schwingung eines Carboxylat-Ions<sup>[259,260]</sup>. Auch diese Bande wurde zwischen  $1407\text{ cm}^{-1}$  und  $1411\text{ cm}^{-1}$  in anderen Studien<sup>[31,32,44,86,158,190,193,201,327,336]</sup> nachgewiesen und Acetat<sup>[31]</sup>, Glycolat<sup>[31,32,327,336]</sup>, Oxalat<sup>[32,336]</sup> oder Carbonat<sup>[32,336]</sup> als Vorläufer für  $\text{CO}_2$  zugeordnet. Carbonat<sup>[31,51,190,201,278]</sup> wird jedoch häufiger einer Bande bei  $1400\text{ cm}^{-1}$ <sup>[31,51,190,201,278]</sup> zugeschrieben. Ebenfalls wird beobachtet, dass die Bande bei  $1400\text{ cm}^{-1}$  erst entsteht und an Intensität zunimmt, jedoch bei höheren Potentialen einen Intensitätsrückgang erfährt<sup>[86]</sup>. Dies trifft auch auf die Bande bei  $1409\text{ cm}^{-1}$  im Rahmen der SPAIRS-Untersuchungen zu. Eine Beobachtung dieser ist ab  $-0.37\text{ V}$  möglich. Es erfolgt eine Intensitätszunahme und mit der Entwicklung von  $\text{CO}_2$  bei  $2342\text{ cm}^{-1}$  ab  $0.13\text{ V}$  ein Intensitätsrückgang. Dementsprechend ändert sich ab  $0.13\text{ V}$  das Gleichgewicht zwischen Carbonat und  $\text{CO}_2$ , sodass die ionische Verbindung zu Gunsten des Gases zurückgeht. Außerdem reichert sich dann  $\text{CO}_2$  in der Dünnschicht an, sodass ab  $0.27\text{ V}$   $^{13}\text{CO}_2$  bei  $2277\text{ cm}^{-1}$  nachweisbar wird.  $\text{CO}_2$  selbst wird nur detektierbar, wenn die Konzentration an EG hoch genug ist und durch die Oxidationsreaktion die Konzentration an  $\text{OH}^-$  abfällt, sodass aus Hydrogencarbonat und Carbonat  $\text{CO}_2$  entstehen kann<sup>[32]</sup>. Aufgrund dessen erfolgt im nächsten Unterkapitel die Untersuchung des EG-Konzentrationseinflusses. Durch das  $\text{CO}_2$  kann wie bereits beschrieben der pH-Wert innerhalb der Dünnschicht verändert werden, welcher wiederum die EG-Oxidation selbst beeinflusst. Grundsätzlich wird  $\text{CO}_2$  in der Literatur<sup>[32,44,193,201,327]</sup> zwischen  $2040\text{ cm}^{-1}$  und  $2045\text{ cm}^{-1}$ <sup>[32,37,86,158,201,210,327]</sup> beobachtet.

Allgemein ist mit der  $\text{CO}_2$ -Entwicklung im Fingerprint-Bereich ein Intensitätsrückgang der einzelnen Banden beobachtbar. Diese Intensitätsentwicklung der einzelnen Banden kann durch den vorherrschenden pH-Wert in der Dünnschicht beeinflusst werden. Dementsprechend ist es denkbar, dass ein Nebenprodukt in seiner deprotonierten Form stabil ist, aufgrund des zunehmenden pH-Wertes aber wieder protoniert wird, wodurch die Bande im IR beeinflusst wird. Aufgrund der Inaktivität des vorliegenden PtO für die EG-Oxidation kann eine Weiterreaktion der Nebenprodukte nahezu ausgeschlossen werden.

Ausgeschlossen vom Intensitätsrückgang sind die Banden bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  (0.57 V) und  $1240\text{ cm}^{-1}$  (-0.26 V), welche intensiver werden. Die Bande bei  $1728\text{ cm}^{-1}$  entspricht  $\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> einer Säure und kann anhand der Literatur<sup>[327]</sup> der stabilen Oxalsäure zugeordnet werden, was den Einfluss des veränderten lokalen pH-Wertes bestätigt. Eine Bande zwischen  $1231\text{ cm}^{-1}$  und  $1240\text{ cm}^{-1}$  ist ebenfalls literaturbekannt<sup>[32,37,44,51,86,193,201,210,336]</sup>. Diese entspricht  $\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> von Glycolat<sup>[32,336]</sup> oder Glycolsäure<sup>[51]</sup>. Bei positiven Potentialen um 0.24 V können noch zwei Banden bei  $1473\text{ cm}^{-1}$  und  $1436\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Diese sind den Schwingungen  $\delta(\text{CH}_2)$ <sup>[259,260]</sup> bzw.  $\delta(\text{C}-\text{H})$ <sup>[259]</sup> zuordenbar und könnten somit, aufgrund der Bandenausrichtung Glycolaldehyd oder Glycolsäure entsprechen. In anderen Studien werden diese Bande nicht beschrieben. Die letzten relevanten Banden, welche bei positiven Potentialen einem Intensitätsrückgang unterliegen, sind bei  $1359\text{ cm}^{-1}$  (0.16 V) und  $1326\text{ cm}^{-1}$  (-0.37 V). Diese sind allgemein literaturbekannt. Glycolat<sup>[31,32,190,327]</sup> und Oxalat<sup>[32,336]</sup> werden als Produkte mit einer Bande zwischen  $1320\text{ cm}^{-1}$  und  $1326\text{ cm}^{-1}$ <sup>[31,32,37,44,86,158,190,193,201,210,327,336]</sup> beschrieben und zwischen  $1350\text{ cm}^{-1}$  und  $1357\text{ cm}^{-1}$ <sup>[31,32,37,51,158,193,327]</sup> Formiat<sup>[31,327]</sup>, Ameisensäure<sup>[51]</sup> oder adsorbierten Carbonylat<sup>[32]</sup> bzw. von  $1360\text{ cm}^{-1}$  bis  $1365\text{ cm}^{-1}$ <sup>[31,32,327]</sup> Glyoxylat<sup>[31,327]</sup> oder Glycolat<sup>[32]</sup>. Im allgemeinen Vergleich zur Literatur wird eine häufig beobachtete Bande zwischen  $1070\text{ cm}^{-1}$  und  $1078\text{ cm}^{-1}$ <sup>[31,32,37,44,51,86,158,193,201,210,327]</sup>, welche Glyoxal<sup>[31,327]</sup>, Glycolat<sup>[31,32,327]</sup>, Glycolsäure<sup>[51]</sup>, oder Oxalsäure<sup>[327]</sup> zugeschrieben wird, in Abbildung 6-42 nicht beobachtet.

Ähnlich zur SPAIRS-Charakterisierung in 0.10 M HClO<sub>4</sub> wird der Rücklauf separat untersucht, um festzustellen, bei welchem Potential die Platinoberfläche wieder mit CO vergiftet wird. Das Übersichtsspektrum ist in Abbildung 10-108 im Anhang 10.6.1 gezeigt und das entsprechende Teilspektrum in Abbildung 6-43. So kann die CO-Bande bereits ab etwa 0.00 V also mit beginnender Reduktion von PtO als Oberflächenspezies auf der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode nachgewiesen werden. Im Vergleich zum Vorlauf sind die Intensitäten geringer und es kann davon ausgegangen werden, dass CO erst nach I<sub>R</sub> im ZV die Oberfläche so vergiftet, dass die EG-Oxidation zum Erliegen kommt.



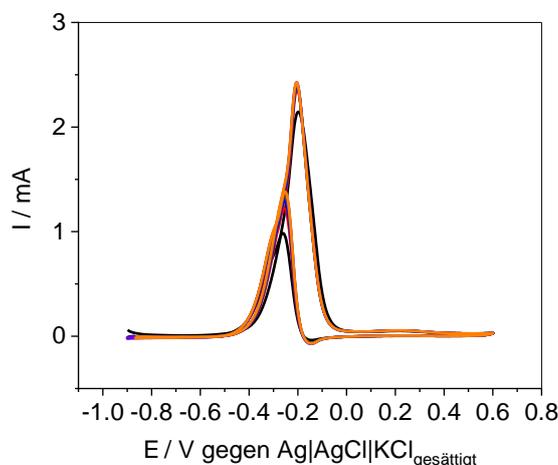
**Abbildung 6-43:** Ausgewählte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : 0.65 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

Zusammenfassend ergibt sich, dass ab -0.61 V mit dem Nachweis von CO die dissoziative Adsorption von EG mit C-C-Bindungsbruch einsetzt. Dieses wird mit steigenden Potentialen zu Carbonaten oxidiert, sobald  $\text{OH}_{\text{ads}}$  und damit auch PtOH ab -0.42 V an der Platinoberfläche vorliegt. Dies belegt die Bande bei  $1409 \text{ cm}^{-1}$  (-0.37 V). Aufgrund des im Elektrolyten vorliegenden  $\text{OH}^-$  erfolgt dessen Adsorption an die Oberfläche im Vergleich zu sauren Elektrolytlösungen wesentlich früher, da Wasser nicht erst dissoziativ adsorbiert werden muss. Die direkte Oxidation von EG setzt mit der Bildung weiterer Banden in einem vergleichbaren Potentialbereich ein. Dementsprechend scheint die Belegung der Platinoberfläche mit Sauerstoffspezies eine Voraussetzung für die direkte EG-Oxidation zu sein. Des Weiteren erfolgt die Bildung von  $\text{CO}_2$ , was eine Veränderung des lokalen pH-Wertes nach sich zieht und damit einhergehend die Oxidation oder Protonierung der entstehenden Nebenprodukte, wie ein Rückgang in der Bandenintensität mit steigenden Potentialen zeigt. Anschließend erfolgt die Untersuchung des Einflusses der EG-Konzentration auf dessen Oxidation an Platin.

### 6.3.1.1 Einfluss der Ethylenglycol-Konzentration

Bei hohen EG-Konzentrationen in der Dünnschicht entsteht wie in der Literatur<sup>[32]</sup> und in den Betrachtungen zu Abbildung 6-42 beschrieben  $\text{CO}_2$ . Durch eine Verminderung der EG-Konzentration von 0.10 M auf 0.01 M in der verwendeten Elektrolytlösung soll die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung und die damit einhergehende pH-Veränderung vor allem während der SPAIRS-Untersuchungen verringert werden. Die Abbildung 6-44 stellt die Ergebnisse der ZV-Untersuchung in

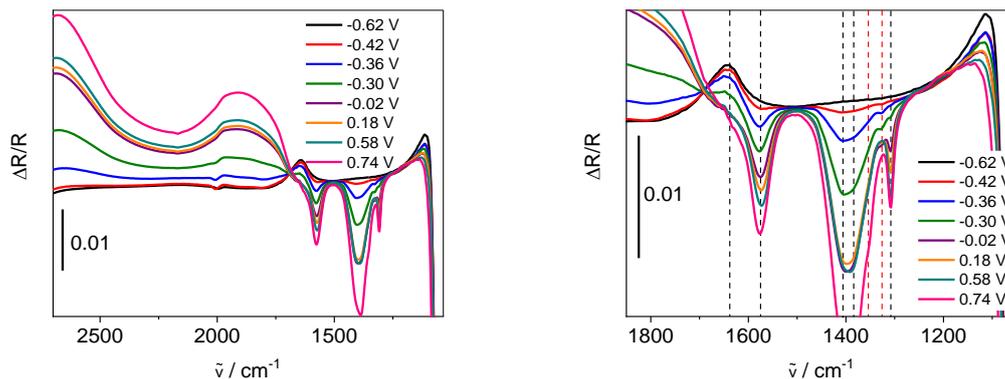
0.01 M EG mit 0.10 M kaliumhydroxidhaltiger Elektrolytlösung dar, welche in Tabelle 10-47 im Anhang 10.6.1 zusammengefasst werden.



**Abbildung 6-44:** Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

Der grundlegende Verlauf stimmt mit den Darstellungen in Abbildung 6-41 überein. Allgemein sind die Ströme um etwa 80 % vermindert, was einen Rückgang des Umsatzes durch die Konzentrationsverringerung nahelegt.  $I_V$  wird nun bereits bei  $-0.20 \text{ V}$  statt bei  $0.03 \text{ V}$  erreicht und ist somit zu negativeren Potentialen verschoben. Umgekehrtes Verhalten trifft auf  $I_R$  zu, welches nun bei  $-0.25 \text{ V}$  statt bei  $-0.20 \text{ V}$  eintritt und damit etwas später als bei der höheren EG-Konzentration. Beides lässt sich ebenfalls damit erklären, dass während der Reaktion weniger EG zur Verfügung steht und die Platinoberfläche daher vermehrt mit  $\text{OH}^-$  bedeckt ist, welches zur Oxidation benötigt wird. Außerdem wird im Rücklauf bei  $-0.15 \text{ V}$  ein leicht reduktiver Strom erkennbar, welcher der Reduktion von PtO entspricht. Unabhängig von der Alkohol-Konzentration wird der „quasistationäre Zustand“ nach etwa zehn ZV erreicht und mit der vollständigen Oxidation von Platin zu PtO kommt die Reaktion nahezu vollständig zum Erliegen, sodass diese im Rücklauf erst mit der Oberflächenreduktion wiedereinsetzt. Ob  $\text{CO}_2$  als Produkt entsteht, kann mit Hilfe der nachfolgenden SPAIRS-Untersuchung geklärt werden. Ausgewählte Spektren sind in Abbildung 6-45 links dargestellt, während alle Spektren in der Abbildung 10-109 gezeigt und in Tabelle 10-52 im Anhang 10.6.1 zusammengefasst sind. Die Abbildung 6-45 rechts zeigt den Ausschnitt zwischen  $1850 \text{ cm}^{-1}$  und  $1050 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Markierung der wichtigsten Banden.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 6-45:** Links: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von  $1850\text{ cm}^{-1}$  bis  $1050\text{ cm}^{-1}$ , gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei  $1638\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1575\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1406\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1386\text{ cm}^{-1}$  (schwarz),  $1354\text{ cm}^{-1}$  (rot),  $1326\text{ cm}^{-1}$  (rot) und  $1308\text{ cm}^{-1}$  (schwarz).

Nachfolgend werden die detektierten Banden mit den Ergebnissen aus Abbildung 6-42 verglichen. Dabei wird zuerst auf gemeinsame und fehlende Banden eingegangen, bevor neu auftretende Banden diskutiert werden.

Wie bereits bei der höheren EG-Konzentration beobachtet, tritt als erstes die CO-Bande bei  $2005\text{ cm}^{-1}$  auf, welche durch die geringere CO-Bedeckung verschoben und weniger intensiv ist. Die Banden bei  $1575\text{ cm}^{-1}$ ,  $1406\text{ cm}^{-1}$  und  $1326\text{ cm}^{-1}$  stimmen unter Berücksichtigung der Standardabweichungen sowohl in ihrer Lage als auch im Auftrittspotential mit der Vergleichsdarstellung Abbildung 6-42 überein, die genaue Zuordnung ist in Tabelle 10-52 im Anhang 10.6.1 dargestellt. Lediglich zwei Banden bei  $1633\text{ cm}^{-1}$  und  $1354\text{ cm}^{-1}$  treten erst bei höheren Potentialen auf. Dies bedeutet für die Bande bei  $1633\text{ cm}^{-1}$ , welche einem Intensitätsrückgang unterliegt, dass bei 0.10 M EG in der Elektrolytlösung diese erst Wasser und dann einer Säure entspricht, wodurch es zu Überlagerungen kommt. Nun kann davon ausgegangen werden, dass diese einer Säure zugeordnet werden kann. Das Auftreten der Banden bei positiveren Potentialen ist mit dem geringeren EG-Umsatz erklärbar. Diesem Argument folgend wird weniger EG zu Nebenprodukten umgesetzt, erst bei positiveren Potentialen in den Spektren sichtbar. Einige Banden können aufgrund dessen gar nicht detektiert werden. Diese liegen bei  $2343\text{ cm}^{-1}$ ,  $1728\text{ cm}^{-1}$ ,  $1473\text{ cm}^{-1}$ ,  $1436\text{ cm}^{-1}$  und  $1240\text{ cm}^{-1}$ . Somit entsteht auch kein  $\text{CO}_2$  in der Dünnschicht, welches den lokalen pH-Wert beeinflusst, was unter anderem ein Grund dafür sein kann, dass die genannten Banden nicht beobachtet werden. Ebenso ist es möglich, dass die IR-Banden nicht intensiv genug sind.

Zusätzlich treten nun zwei weitere Banden auf, welche aufgrund der höheren EG-Konzentration durch andere Banden in diesem Wellenzahlbereich überlagert gewesen sein könnten. Die erste

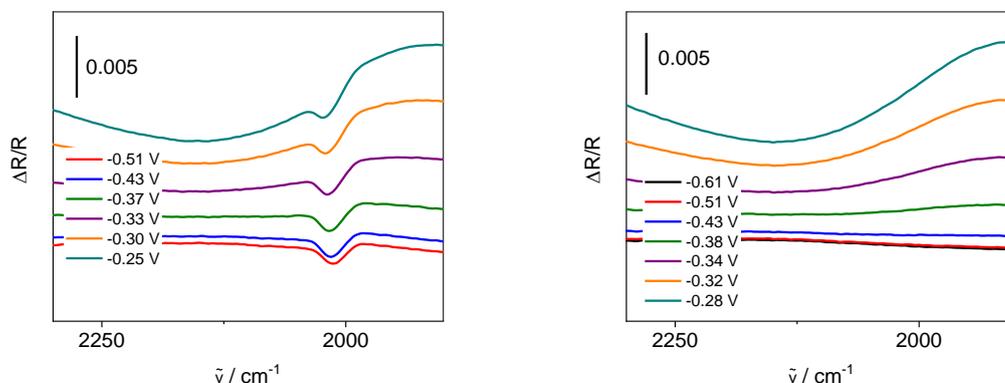
liegt bei  $1386\text{ cm}^{-1}$  und entspricht  $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ , ist literaturbekannt<sup>[31,51,158,193,327]</sup> und wird Formiat<sup>[31,327]</sup>, Ameisensäure<sup>[51]</sup> oder Carbonat<sup>[193]</sup> zugeordnet. Die zweite Bande bei  $1308\text{ cm}^{-1}$  ist ebenfalls in Studien<sup>[31,32,44,51,190,193,327]</sup> beobachtet worden, entspricht  $\delta(\text{O-H})^{[259]}$  und wird Oxalat<sup>[31,32,190,327]</sup> oder Oxalsäure<sup>[51]</sup> zugeschrieben. Außerdem kann bei 0.01 M EG-haltiger Elektrolytlösung kein Intensitätsrückgang der Banden beobachtet werden, was bedeutet, dass zum einen keine Oxidation oder Protonierung der entstehenden Nebenprodukte stattfindet und zum anderen, dass die Bandenintensität nicht durch den lokalen pH-Wert in der Dünnschicht beeinflusst wird, was bedeutet, dass dieser stabiler ist, als bei 0.10 M EG in Kaliumhydroxid. Zusammenfassend ergibt sich, dass wie angenommen kein  $\text{CO}_2$  gebildet wird, sodass der Einfluss auf den lokalen pH-Wert verringert wird. Dennoch kann dasselbe Fazit wie bei den Charakterisierungen in saurer Elektrolytlösung gezogen werden. Die EG-Konzentration selbst beeinflusst den Umsatz, aber nicht den grundsätzlich ablaufenden Mechanismus.

### 6.3.1.2 Bestimmung der Oberflächenadsorbate mittels polarisiertem Licht

Zum Nachweis von adsorbierten Oberflächenspezies werden mit beiden bisher betrachteten EG-Konzentrationen Experimente mit polarisiertem Licht durchgeführt. Die Übersichtsspektren der EG-Oxidation mit 0.10 M EG-haltiger Elektrolytlösung für p- und s-polarisiertes Licht sind im Anhang 10.6.1 in Abbildung 10-110 und in Abbildung 10-111 dargestellt und in Tabelle 10-54 und Tabelle 10-55 zusammengefasst. Die Abbildung 6-46 stellt den relevanten Wellenzahlbereich der Untersuchungen mit p-polarisiertem Licht links und mit s-polarisiertem Licht rechts dar. Bereits im Vergleich zu Abbildung 6-42 ergeben sich minimale Unterschiede. Die CO-Bande ist bei den Charakterisierungen mit p-polarisiertem Licht um  $12\text{ cm}^{-1}$  verschoben, was mit der verringerten Reflektivität durch den Polarisator erklärbar ist. Außerdem tritt die Bande bei  $1634\text{ cm}^{-1}$  erst bei höheren Potentialen auf. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich in Abbildung 6-42 bei niedrigen Potentialen um eine Wasserschwingung und erst mit steigenden Potentialen um eine Säureschwingung handelt, welche einander überlagern. Zusätzlich können nun zwei weitere Banden beobachtet werden. Eine sehr Schwache bei  $1287\text{ cm}^{-1}$ , welche  $\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$  eines Alkohols entspricht und aufgrund ihrer geringen Intensität bei den Experimenten mit unpolarisiertem Licht überlagert wurde und bei und bei  $1096\text{ cm}^{-1}$ . Diese wird durch den variierenden Verlauf der Grundlinie sichtbar und entspricht  $\delta(\text{Pt-OH}_{\text{ads}})^{[136]}$ .

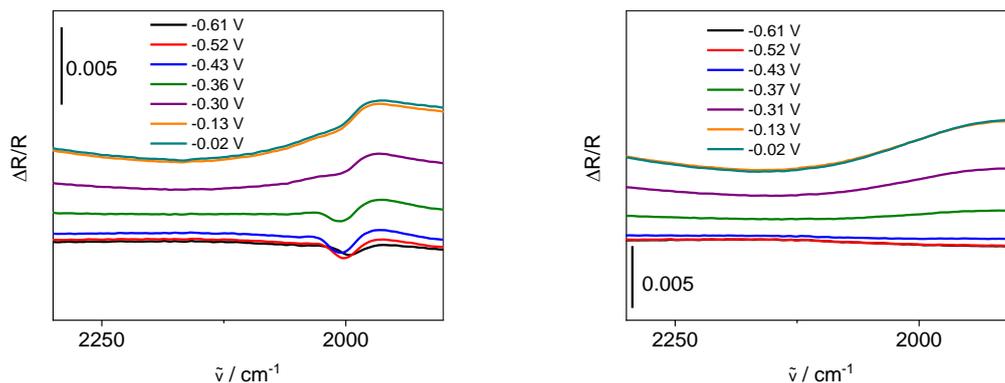
Im direkten Vergleich zwischen p- und s-polarisiertem Licht zeigt sich, dass analog zu den Untersuchungen im sauren Elektrolyten nur die Bande bei  $2008\text{ cm}^{-1}$  verschwindet, welche

bereits CO zugeordnet wurde. Dementsprechend handelt es sich unter diesen Bedingungen bei CO um die einzige detektierbare adsorbierte Spezies.



**Abbildung 6-46:** Links: Ausgewählte gemittelte Teil-SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht und rechts: mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

Mit der Verringerung der EG-Konzentration auf 0.01 M soll überprüft werden, ob es bei geringeren EG-Umsätzen noch andere, bisher überlagerte adsorbierte Spezies gibt. Die Übersichtsspektren sind in Abbildung 10-112 und in Abbildung 10-113 im Anhang 10.6.1 dargestellt und in Tabelle 10-57 und Tabelle 10-58 zusammengefasst. Die Abbildung 6-47 zeigt wieder nur die relevanten Spektrenausschnitte die mit p- und s-polarisiertem Licht aufgezeichnet und anschließend berechnet worden. Im Vergleich zu Abbildung 6-45 ergibt sich erneut eine Varianz in den Auftrittspotentialen der IR-Bande bei  $1638 \text{ cm}^{-1}$ . Dies bestätigt erneut die Annahme, dass sich die Schwingungen von Wasser und Säuregruppen überlagern und gegenseitig beeinflussen. Erneut kann nur die Bande um  $2000 \text{ cm}^{-1}$  als signifikanter Unterschied zwischen den beiden Darstellungen in Abbildung 6-47 benannt werden. Dies bedeutet, dass CO an die Platinoberfläche adsorbiert wird und damit als vergiftende Spezies im ZV beobachtet werden kann.



**Abbildung 6-47:** Links: Ausgewählte gemittelte Teil-SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht und rechts: mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farblich dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

Zusammenfassend ergibt sich durch die Experimente mit polarisiertem Licht, dass es sich lediglich bei CO um eine an die Platinoberfläche adsorbierte Spezies handelt und die Bande im Wellenzahlbereich um  $1640\text{ cm}^{-1}$  sowohl von Wasser als auch Carboxyl-Ionen beeinflusst wird.

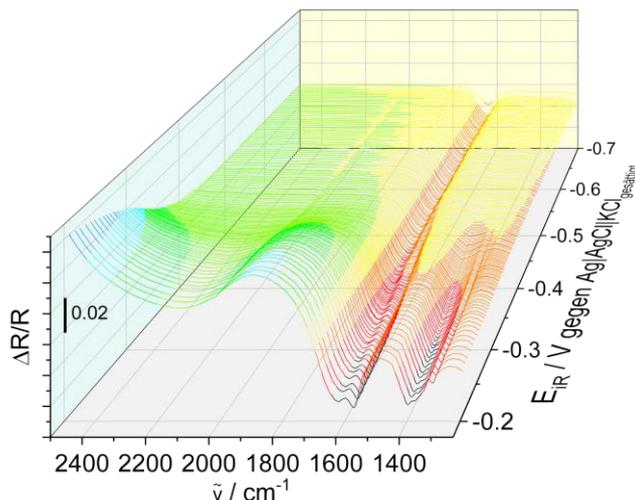
### 6.3.1.3 LIPSIRS-Untersuchungen

Wie in Kapitel 6.2.1.3 werden LIPSIRS-Untersuchungen mit und ohne polarisiertem Licht durchgeführt, um genauere potentialaufgelöste Aussagen zur spektro-elektrochemischen EG-Oxidation zu treffen. Auf diese Weise sollen die einzelnen Bildungspotentiale sowie eventuell überdeckte adsorbierte Spezies besser bestimmt werden. In Kapitel 6.2.1.3 konnte außerdem die Übertragbarkeit der ZV- auf die IR-Ergebnisse gezeigt werden. Aufgrund der relativ langen Experimentdauer ist von einer lokalen pH-Wert-Änderung in der Dünnschicht während der LIPSIRS-Charakterisierung auszugehen.

Zuerst sollen die Ergebnisse, welche ohne polarisiertes Licht erhalten wurden, diskutiert werden. Die Abbildung 6-48 zeigt beispielhaft die LIPSIR-Spektren einer ausgewählten Messung. Alle weiteren sind im Anhang 10.6.1 in Abbildung 10-114 bis Abbildung 10-121 zu entnehmen. In Tabelle 6-4 sind die einzelnen Potentiale der LIPSIRS- und SPAIRS-Untersuchungen gegenübergestellt.

Auffällig ist bei den LIPSIRS-Experimenten das Hinzukommen zweier schwacher Banden, welche bei  $1567\text{ cm}^{-1}$  und  $1377\text{ cm}^{-1}$  auftreten. Die erste Bande entspricht dem Carboxylat-Ion<sup>[259]</sup> und wird Oxalat<sup>[31]</sup> zugeordnet. Die zweite hingegen wird grundsätzlich  $\delta(\text{CH}_3)$ <sup>[259,260]</sup> und in der Literatur<sup>[327]</sup> Carbonat zugeschrieben. Eine mögliche Ursache, warum diese Banden beobachtet werden können, liegt in der verbesserten Potentialauflösung, sodass sie bei größeren

Potentialschritten in den SPAIRS-Untersuchungen von intensiveren benachbarten Banden überlagert werden.



**Abbildung 6-48: Beispiel (5. Messung) Ausschnitt aus den LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.71 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.**

Allgemein tritt die CO-Bande bei niedrigeren Potentialen auf, ist jedoch nicht so stark ausgeprägt. Wie bereits mehrfach diskutiert unterliegt die Bande bei 1638 cm<sup>-1</sup> sowohl dem Einfluss von Wasser, als auch der Carboxyl-Ionen, sodass das niedrige Bildungspotential in den LIPSIRS-Untersuchungen erklärt werden kann.

Aufgrund der bessern zeitlichen bzw. potentialabhängigen Auflösung werden die Banden, welche in ihrer Lage sehr gut vergleichbar sind, bei geringeren Potentialen als in den SPAIRS-Untersuchungen detektiert. Interessant ist dabei, dass die Carbonat-Schwingung bei 1409 cm<sup>-1</sup> signifikant früher, also bereits bei -0.44 V statt bei -0.37 V beobachtet wird. Gleiches gilt für alle anderen Banden, welche nicht CO, CO<sub>2</sub> oder Wasser entsprechen und damit zu entstehenden Nebenprodukten gehören. Die ersten können bei 1582 cm<sup>-1</sup>, 1377 cm<sup>-1</sup> und 1326 cm<sup>-1</sup> ab -0.42 V statt -0.36 V nachgewiesen werden. Auch in den SPAIRS-Charakterisierungen liegen die Bildungspotentiale der Nebenprodukte und Carbonat sehr eng beieinander. Dies bestätigt, dass OH<sub>ads</sub> bzw. PtOH für die Oxidation von CO und die direkte Oxidation von EG zwingend notwendig ist (vgl. Gleichung 6.2-1). Die Potentialverschiebung beweist nun die in Kapitel 3.2.1.1 getroffene Annahme, dass OH<sup>-</sup> bereits im Wasserstoffbereich mit Kationen an die Platinoberfläche adsorbiert wird<sup>[122,123]</sup>. Dies bedeutet, dass vor allem in alkalischen pH-Bereich das zur Oxidation notwendige OH<sup>-</sup> bei sehr geringen Potentialen an der Platinoberfläche vorliegt.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 6-4: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit den beobachtete Banden, dem entsprechenden Potential bei den LIPSIRS- und SPAIRS-Untersuchungen und den zugeordneten Schwingungen.**

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential LIPSIRS / V	Potential SPAIRS / V	Schwingung
$2342 \pm 1$	$-0.12 \pm 0.02$	$0.13 \pm 0.02$	$\text{CO}_2^{[259]}$
$2013 \pm 3$	$-0.69 \pm 0.01$	$-0.61 \pm 0.00$	$\text{CO}^{[37,158,190]}$
$1726 \pm 7$	$0.25 \pm 0.06$	$0.57 \pm 0.01$	$\nu(\text{C}=\text{O})^{[259,260]}$
$1638 \pm 2$	$-0.68 \pm 0.04$	$-0.49 \pm 0.27$	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{[259,260]}$ Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>
$1582 \pm 2$	$-0.42 \pm 0.02$	$-0.36 \pm 0.01$	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
$1567 \pm 7$	$0.33 \pm 0.11$	–	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
$1472 \pm 1$	$-0.14 \pm 0.09$	$0.26 \pm 0.05$	$\delta(\text{CH}_2)^{[259,260]}$
$1431 \pm 1$	$-0.10 \pm 0.01$	$0.22 \pm 0.12$	$\delta(\text{C}-\text{H})^{[259]}$
$1408 \pm 1$	$-0.44 \pm 0.03$	$-0.37 \pm 0.01$	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>
$1377 \pm 6$	$-0.42 \pm 0.02$	–	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259]}$
$1360 \pm 3$	$-0.19 \pm 0.03$	$0.16 \pm 0.09$	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259]}$
$1326 \pm 1$	$-0.42 \pm 0.02$	$-0.37 \pm 0.01$	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259]}$
$1231 \pm 6$	$-0.26 \pm 0.19$	$-0.26 \pm 0.04$	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$

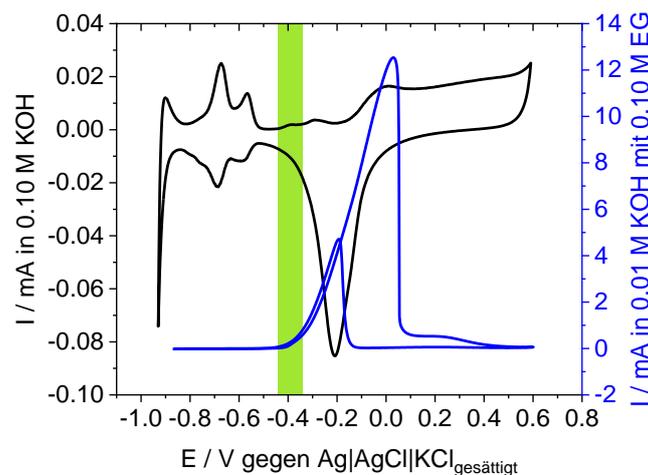
Die allgemeine Beobachtung, dass die Bildungspotentiale bei den LIPSIRS-Untersuchungen im Vergleich zur SPAIRS-Charakterisierung geringer sind, kann auch in den Experimenten mit p-polarisiertem (vgl. Abbildung 10-122 bis Abbildung 10-131 und Tabelle 10-59 im Anhang 10.6.1) bzw. s-polarisiertem Licht (vgl. Abbildung 10-132 bis Abbildung 10-141 und Tabelle 10-61 im Anhang 10.6.1) bestätigt werden. Lediglich zwei Auffälligkeiten sind zu diskutieren. Zum einen tritt bei den Charakterisierung mit p-polarisiertem Licht vereinzelt eine sehr schwache Bande bei  $1815 \text{ cm}^{-1}$  auf, welche verbrückend gebundenen CO entspricht<sup>[37,39,190,193]</sup>. Zum anderen unterliegt die Bande um  $1640 \text{ cm}^{-1}$  bei den Experimenten mit s-polarisiertem Licht einer Verschiebung zu  $1651 \text{ cm}^{-1}$ . Aufgrund der hohen Standardabweichung von  $19 \text{ cm}^{-1}$  kann jedoch davon ausgegangen werden, dass es sich um dieselbe Bande wie bisher diskutiert handelt.

Zusammenfassend ergibt sich, dass durch die LIPSIRS-Experimente eine bessere potentialabhängige Auflösung erreicht wird, wie anhand der  $\text{CO}_2$  und CO-Bande deutlich wird, jedoch

treten die ersten nachweisbaren Banden der Nebenprodukte im selben Potentialbereich wie bei den SPAIRS-Untersuchungen auf. Außerdem wird die Adsorption von  $\text{OH}^-$  im Wasserstoffbereich indirekt bestätigt und es werden keine weiteren adsorbierten und vergiftenden Spezies als CO nachgewiesen.

#### 6.3.1.4 Zusammenfassung der Ethylenglycol-Oxidation an Platin in alkalischer Elektrolytlösung

Mit Hilfe der ZV-, SPAIRS-, LIPSIRS- und Polarisations-Untersuchungen auch bzgl. der verschiedenen EG-Konzentrationen können zusammenfassende Aussagen zum Mechanismus der EG-Oxidation an Platin in alkalischer Elektrolytlösung getroffen werden. Die Abbildung 6-49 stellt die ZV mit EG-haltiger und EG-freier Elektrolytlösung gegenüber. Der grüne Bereich umfasst die Potentiale, in denen die Adsorption von  $\text{OH}^-$  einsetzt<sup>[224]</sup>, welche laut den Studien<sup>[122,123]</sup> bereits im Wasserstoffbereich beginnt.



**Abbildung 6-49:** Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH (schwarz) und in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG (blau) sowie markierten Bereich der beginnenden Platinoxidation (grün), SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Im Wasserstoffbereich werden die typischen Strompeaks während der EG-Oxidation nicht mehr aufgezeichnet. Wie gezeigt werden konnte, wird dies durch die Adsorption von CO verursacht. CO selbst entsteht aufgrund der dissoziativen Adsorption mit C-C-Bindungsbruch von EG an der Platinoberfläche. In den LIPSIRS-Charakterisierungen konnte diese Spezies ab  $-0.69 \text{ V}$  und in den SPAIRS-Untersuchungen ab  $-0.61 \text{ V}$  nachgewiesen werden. Dies zeigt, dass CO bei sehr geringen Potentialen gebildet wird, welche wiederum zu negativ sind, um CO zu  $\text{CO}_2$  oder Carbonaten zu oxidieren. Den Beobachtungen aus den spektro-elektrochemischen Experimenten folgend kann nur PtOH im Doppelschichtbereich bis  $-0.42 \text{ V}$  in die

Oxidation eingreifen. Dementsprechend beginnen im ZV die Ströme zu steigen und in den spektro-elektrochemischen Experimenten werden sowohl Carbonat als auch die ersten Banden der Nebenprodukte detektierbar. Die genauen Potentiale variieren je nach Messmethodik zwischen -0.44 V und -0.36 V. Dies bedeutet, dass entsprechend der Ergebnisse aus Kapitel 6.2.1 eine Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche für das Einsetzen der direkten EG-Oxidation verantwortlich sind.

Mit weiter steigenden Potentialen bildet sich ab 0.00 V PtO an der Elektrodenoberfläche. Letzteres korreliert mit  $I_V$  im ZV. Es ist bekannt, dass PtOH aktiv für die EG-Oxidation ist, PtO hingegen ist inaktiv<sup>[143]</sup>. CO<sub>2</sub> kann in den SPAIRS-Untersuchungen ab 0.13 V nachgewiesen werden. Zu diesem Zeitpunkt hat sich der lokale pH-Wert in der Dünnschicht bereits durch den Verbrauch von OH<sup>-</sup> während der Oxidation verändert. Ebenso kann die Oxidation der Nebenprodukte bzw. deren Protonierung und somit der Einfluss des lokalen pH-Wertes indirekt durch einen Intensitätsrückgang der einzelnen Banden beobachtet werden. Dies ist aber nur bei Experimenten im Dünnschichtaufbau der Fall, da in realen BZ-Anwendungen die EG-Lösung kontinuierlich in Bewegung ist, sodass diese Verarmungen an EG nur lokal begrenzt auftreten würde.

Wenn die Platinelektrode vollständig zu PtO oxidiert ist, fällt auch im ZV während der EG-Oxidation der Strom ab. Erst nach der Potentialumkehr und der Reduktion von PtO setzt die Oxidation wieder ein. Dementsprechend korrelieren der Reduktionspeak von PtO mit dem Strommaximum  $I_R$ . Diese Beobachtung stimmt mit der Literatur<sup>[42,44,137,335]</sup> überein und bedeutet, dass EG an PtO adsorbiert<sup>[143]</sup> aber an diesem nicht oxidiert werden kann. Der erneute Stromrückgang ist mit der erneuten Bildung von CO und der damit einhergehenden Oberflächenvergiftung erklärbar. Des Weiteren wurde nur CO als vergiftende Spezies ermittelt und kein Zusammenhang des Mechanismus mit der EG-Konzentration. Zusammenfassend ergibt sich der mögliche Reaktionsablauf aus Abbildung 6-50.

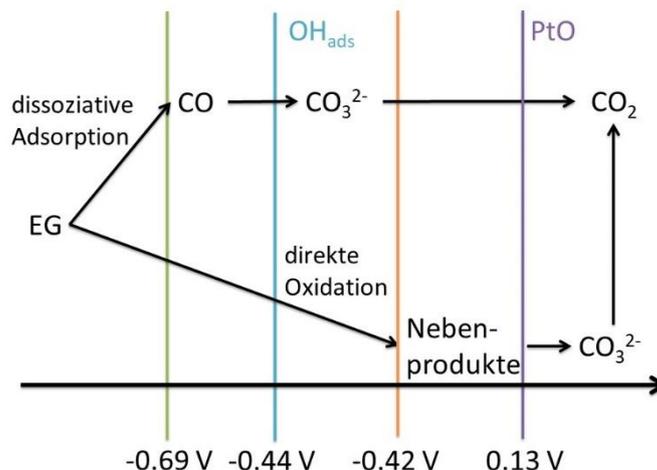


Abbildung 6-50: Reaktionsschema der EG-Oxidation an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH.

Bei geringen Potentialen wird EG dissoziativ mit C-C-Bindungsbruch und unter der Bildung von CO an die Platinoberfläche adsorbiert. Sobald  $\text{OH}_{\text{ads}}$  auch in Form von PtOH an der Oberfläche vorliegt kann es zu Carbonaten oxidiert werden. In einem vergleichbaren Potentialbereich setzt aufgrund der Sauerstoffspezies an der Oberfläche die direkte EG-Oxidation mit der Bildung von Nebenprodukten ein. Die entstehenden Nebenprodukte können ebenfalls an Platin oxidiert werden.

### 6.3.2 Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Platin-Nanopartikel

Analog zu Kapitel 6.2.2 erfolgten gezielte Untersuchungen zur GC-Elektrode und zum Trägermaterial Vulcan XC 72 in alkalischer Elektrolytlösung. Diese zeigen sowohl, dass beide Kohlenstoffmodifikationen inaktiv für die EG-Oxidation sind (vgl. Abbildung 10-159 bis Abbildung 10-164 im Anhang 10.6.3) als auch, dass die Korrosion von Vulcan XC 72 erst ab  $1.04 \text{ V} \pm 0.01 \text{ V}$  einsetzt (vgl. Abbildung 10-165 im Anhang 10.6.3). In Studien wurde der Einfluss des Trägermaterial untersucht. So wird bspw. auch  $\text{TiO}_2/\text{C}$ <sup>[205]</sup> oder  $\text{CeO}_2$  mit Graphen<sup>[206]</sup> verwendet. In <sup>[86]</sup> wird ein eventueller Zusammenhang zwischen Aktivität und Partikelgröße und / oder Aggregationseffekten diskutiert.

Die Abbildung 6-51 stellt das ZV der Pt/C-Probe von Quin-Tech in 0.10 M kaliumhydroxidhaltiger Elektrolytlösung dar. Zum einen sind die allgemeinen Bereiche des ZV gut mit der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode vergleichbar, zum anderen fügt es sich in die bekannte Literatur<sup>[20,44,205,211]</sup> ein.

## Ergebnisse und Diskussion

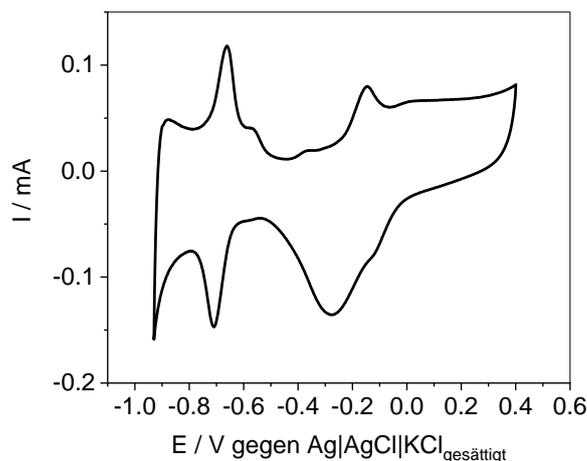
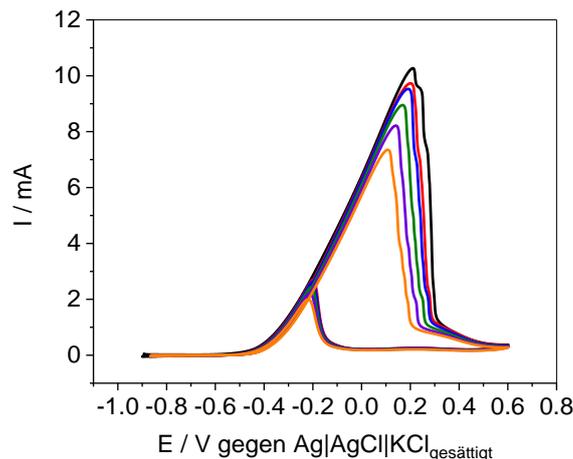


Abbildung 6-51: ZV von Pt/C von Quin-Tech in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Die Peaks der Wasserstoffadsorption und -desorption werden zwischen  $-0.90 \text{ V}$  und  $-0.51 \text{ V}$  aufgezeichnet. Bis  $-0.42 \text{ V}$  schließt sich erkennbar das Laden der Doppelschicht an. Mit steigenden Potentialen erfolgt dann die Bildung von PtOH und ab etwa  $-0.15 \text{ V}$  durch einen Strompeak markiert die Oxidation zu PtO. Im Potentialrücklauf werden die Oberflächenoxide wieder reduziert, wie der Peak bei  $-0.27 \text{ V}$  verdeutlicht. Dieser ist im Vergleich zum PtO-Reduktionspeak der Pt-Bulk-Elektrode (vgl. Abbildung 6-40) verbreitert, was auf eine erschwerte Reduzierbarkeit bspw. der Ecken und Kanten im NP hinweist. Dann erfolgt ein Potentialbereich, in welchem nur das Entladen der Doppelschicht sichtbar wird und die Wasserstoffadsorption<sup>[72,73]</sup>. Nach der Zugabe von  $0.10 \text{ M EG}$  ergibt sich die Abbildung 6-52, alle daraus erhaltenen Daten sind in Tabelle 10-48 im Anhang 10.6.1 zusammengefasst. Das gezeigte ZV stimmt ebenfalls mit der Literatur<sup>[204,208,211]</sup> überein. Der scheinbar zackige Stromverlauf liegt in der Mittelwertbildung über mehrere Messungen begründet.

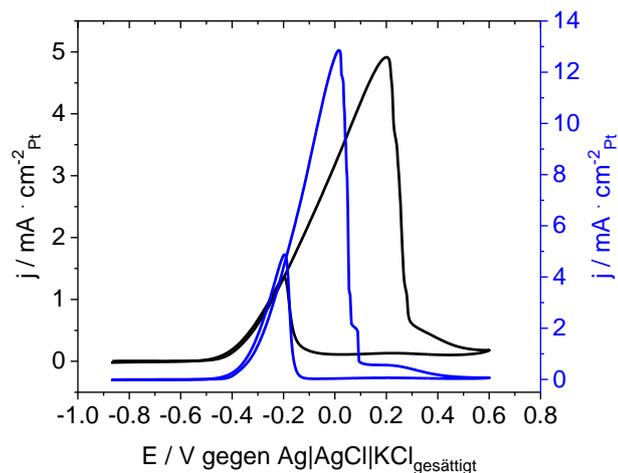


**Abbildung 6-52: Gemittelte ZV von Pt/C Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).**

Ebenso wie bei der EG-Oxidation an der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode kann ein blockierter Wasserstoffbereich beobachtet werden. Bisherige Ergebnisse lassen auch für Pt/C CO als Ursache vermuten. Diese Annahme soll anschließend mit SPAIRS-Untersuchungen konkretisiert werden. Ab etwa  $-0.40 \text{ V}$  kommt es zu einem signifikanten Stromanstieg, welcher mit  $I_V$  bei  $0.24 \text{ V}$  für das erste und  $0.13 \text{ V}$  für das 100. ZV stoppt. Danach ist die Platinoberfläche vollständig oxidiert und die EG-Oxidation kommt langsam zum Erliegen wie der Stromabfall zeigt. Allgemein fällt auf, dass der höchste Strom ebenfalls beim ersten ZV erreicht und danach kontinuierlich verringert wird. Dies kann mit einer eventuellen Degradation der Pt-NP oder einer dauerhaften Vergiftung der Oberfläche begründet werden. Auf diese Weise wird im Gegensatz zur polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode kein „quasistationärer Zustand“ ausgebildet. Im Rücklauf ist das Potential von  $I_R$  mit  $-0.21 \text{ V}$  nahezu konstant, jedoch spiegelt sich auch ein Stromrückgang über die ZV wieder. Außerdem wird  $I_R$  erst erreicht, wenn ein Teil der Platinoberfläche reduziert ist. Dies bestätigt die bereits getroffene Annahme, dass EG an PtO adsorbiert, aber nicht oxidiert werden kann.

Anschließend erfolgt ein direkter Vergleich zwischen der Pt/C-Probe und der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode. In Abbildung 6-53 sind jeweils die zehnten ZV dargestellt. Jedoch ist die Stromdichte bezogen auf die ECSA angegeben. Für Pt/C ergibt sich dabei ein Wert von  $1.98 \text{ cm}^2_{\text{Pt}} \pm 0.17 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$  und bei der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode beträgt die ECSA  $0.92 \text{ cm}^2_{\text{Pt}} \pm 0.14 \text{ cm}^2_{\text{Pt}}$ .

## Ergebnisse und Diskussion

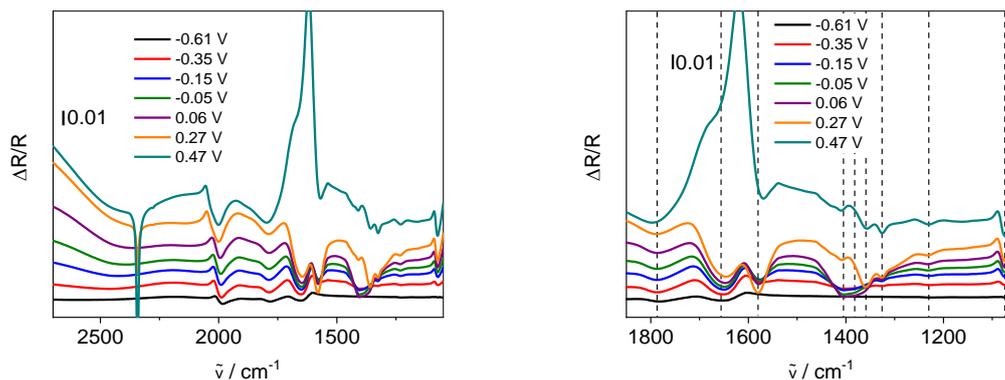


**Abbildung 6-53:** Gemittelte 10. ZV von Pt/C Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode (schwarz) und einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Auf den ersten Blick ist bei Pt/C der, im Vergleich zur polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, verbreiterte Vorlaufpeak ersichtlich. Dieser kann sich aufgrund der porösen Struktur der Pt/C-Probe ergeben, welche die Diffusion zum aktiven Zentrum dem Pt-NP erschwert. Bei der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode ist diese erleichtert, da es sich um eine planare Elektrode aus reinen Aktivmaterial handelt. Außerdem kann der Vorlaufpeak bei Pt/C durch Ecken und Kanten der Pt-NP beeinflusst werden, welche zu einer strukturellen Heterogenität führen. Ebenso verschiebt sich das Strommaximum  $i_v$ .  $i_R$  jedoch weisen ein vergleichbares Potential auf. Dementsprechend ist die Reduktion von PtO der entscheidende Schritt, dass die EG-Oxidation im Rücklauf wiedereinsetzt. Ebenso wird ersichtlich, dass die polykristalline Pt-Bulk-Elektrode gegenüber der Pt/C-Probe höhere, flächenbezogene Ströme erreicht. Nachfolgende SPAIRS-Untersuchungen von Pt/C sollen zeigen, ob ähnlich wie im Sauren, CO selbst einen Einfluss auf den ZV-Verlauf nimmt. Außerdem spielt die Morphologie der Pt-NP eine entscheidende Rolle. So ergeben sich Unterschiede zwischen der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode und Pt/C hinsichtlich der vorliegenden Platinflächen, Ecken und Kanten und deren Verhältnis zueinander, was den ZV-Verlauf wahrscheinlich beeinflusst.

Die Ergebnisse der SPAIRS-Charakterisierung sind für ausgewählte Potentiale in Abbildung 6-54 bzw. gesamt in Abbildung 10-143 im Anhang 10.6.1 und Tabelle 10-62 dargestellt und veranschaulicht. Die scheinbar intensiveren Banden bzgl. Abbildung 6-42 ergeben sich durch das stärkere Anpressen des GC-Elektrode an den IR-Kristall. Dies ist notwendig, weil aufgrund der schwarzen Probe und dem dunklen Hintergrund der Elektrode die allgemeine Reflektivität gegenüber den Metall-Bulk-Elektroden stark verringert ist. Besonders markant ist diese Beobachtung bei der CO Bande bei  $1991 \text{ cm}^{-1}$ , welche im direkten Vergleich zur Pt-Bulk-

Elektrode im Wellenzahlbereich verschoben ist, was bedeutet, dass CO stärker an die Pt-NP gebunden wird. Dies kann damit erklärt werden, dass bei den Pt-NP andere Platinflächen vorliegen als bei der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, bzw. dass die einzelnen Flächen in anderen Verhältnissen zueinander stehen, außerdem liegen mehr Ecken und Kanten vor, welche eventuelle reaktiver für den C-C-Bindungsbruch sind, was zu einer hohen CO-Bedeckung dieser führt. Die Zusammensetzung der einzelnen Platinflächen, Kanten und Ecken beeinflusst die CO-Bande, wie in <sup>[324,333]</sup> verdeutlicht wird. Zusammenfassend handelt es sich bei der Wellenzahlverschiebung um einen geometrischen Effekt. Zusätzlich unterliegt die CO-Bande einer Blauverschiebung mit steigenden Potentialen. Aufgrund dieser starken Variation der Wellenzahl, kann es sich bei der Bande bei  $1787\text{ cm}^{-1}$  durchaus um verbrückend gebundenes CO handeln, welches ebenso in perchlorsaurer Elektrolytlösung an Pt/C beobachtbar ist. Diese Annahme wird durch die geringe Bandenintensität und deren Entwicklung über die Dauer des Experimentes untermauert.



**Abbildung 6-54:** Links: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von  $1850\text{ cm}^{-1}$  bis  $1050\text{ cm}^{-1}$ , schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei  $1787\text{ cm}^{-1}$ ,  $1654\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ,  $1405\text{ cm}^{-1}$ ,  $1382\text{ cm}^{-1}$ ,  $1359\text{ cm}^{-1}$ ,  $1326\text{ cm}^{-1}$ ,  $1230\text{ cm}^{-1}$  und  $1074\text{ cm}^{-1}$ .

Die Schwingung von  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> bzw. der Carboxyl-Ionen<sup>[259,260]</sup> bei  $1656\text{ cm}^{-1}$  weist eine besonders große Standardabweichung von  $11\text{ cm}^{-1}$  auf. Dies kann die Auswirkung des Trägermaterial sein, welches ebenfalls mit dem Wasser aus der Elektrolytlösung wechselwirkt. Die IR-Banden bei  $2342\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ ,  $1405\text{ cm}^{-1}$ ,  $1359\text{ cm}^{-1}$ ,  $1326\text{ cm}^{-1}$  und  $1230\text{ cm}^{-1}$  stimmen in ihrer Lage mit den Untersuchungen an der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode überein. Auffällig ist jedoch, dass die Nachweispotentiale signifikant erhöht sind. Eine Begründung dafür ist der geringere Umsatz von EG an den Pt-NP, sodass die IR-Banden erst nach längerer Dauer des Experimentes und damit bei höheren Potentialen sichtbar werden. Eine weitere Möglichkeit ist die stärkere Vergiftung der Oberfläche mit CO, da Ecken und Kanten für die

C-C-Bindungsspaltung reaktiver erscheinen und an diesen vermehrt CO gebildet wird. Dieses wiederum wird an Ecken und Kanten stärker gebunden als an Platinflächen<sup>[333]</sup>.

Die Banden bei  $1473\text{ cm}^{-1}$  und  $1436\text{ cm}^{-1}$  erscheinen möglicherweise aufgrund zu geringer Intensitäten nicht. Dafür kann wie bei den Untersuchungen in 0.01 M EG-haltiger Elektrolytlösung die literaturbekannte<sup>[31,51,158,193,327]</sup> Bande bei  $1382\text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Ebenso wie die Bande bei  $1074\text{ cm}^{-1}$ , welche aufgrund der veränderten Grundlinie sichtbar wird. Dies wird auch in<sup>[37]</sup> beobachtet und mit Hilfe von<sup>[31,32]</sup> Glyoxal und Glycolat zugeordnet.

Zusammenfassend ergibt sich, dass CO als vergiftende Spezies nachweisbar wird. Diese Spezies entsteht durch den C-C-Bindungsbruch während der dissoziativen Adsorption von EG und blockiert im ZV den Wasserstoffbereich. Ab  $-0.38\text{ V}$ , also einem Potentialbereich mit PtOH an der Oberfläche, setzt die direkte EG-Oxidation unter der Bildung von Nebenprodukten ein. In den SPAIRS-Untersuchungen können keine weiteren ungewöhnlichen Banden beobachtet werden, jedoch erfolgt allgemein eine Verschiebung der Potentiale zu höheren Werten, was mit der Beschaffenheit der Pt/C-Probe selbst und dem damit verbundenen geringeren Umsatz im Vergleich zur polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode erklärbar ist. Daraus resultiert, dass lediglich eine Bandenverschiebung von adsorbierten Spezies gegenüber der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode beobachtet werden kann, welche sich durch die unterschiedlichen Platinflächen, Ecken und Kanten und deren Verhältnisse zueinander ergeben. Allgemein hat die Partikelgröße keinen Einfluss auf den ablaufenden Mechanismus.

### **6.3.3 Charakterisierung der polykristallinen Goldelektrode**

Das ZV der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M kaliumhydroxidhaltige Elektrolytlösung ist in Abbildung 6-55 dargestellt. Dieses ZV wurde bereits umfassend in Kapitel 3.2.2.1 diskutiert. Die Ergebnisse sollen an dieser Stelle noch einmal zusammengefasst werden.

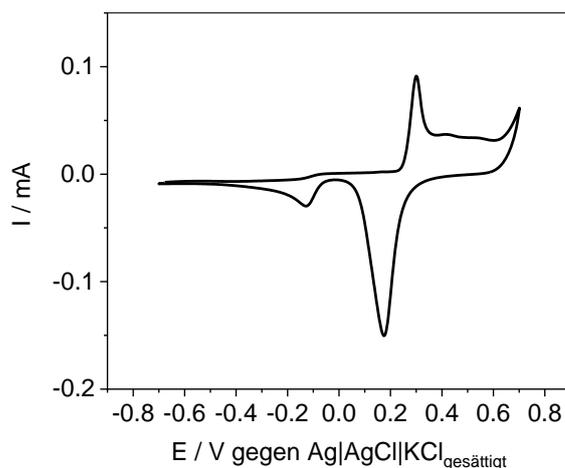


Abbildung 6-55: ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Das ZV der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode fügt sich in die bekannte Literatur ein<sup>[31,38,44,51,224,225,246,304]</sup>. Im Vergleich zu Platin ist die Wasserstoffbelegung der Goldoberfläche sehr gering<sup>[71,73,138]</sup>, sodass sich ein ausgedehnter erkennbarer Doppelschichtbereich<sup>[73]</sup> bis  $-0.07 \text{ V}$  ergibt. An diesen schließt sich die Belegung der Oberfläche mit  $\text{OH}^-$  an<sup>[78,226,228]</sup>. Das entstehende AuOH wird mit steigenden Potentialen ab  $0.30 \text{ V}$  zu AuO oxidiert, bis sich eine vollständige Goldoxidschicht ausbildet<sup>[228]</sup>, wie anhand des nahezu konstanten oxidativen Strom erkennbar ist. Im Rücklauf entspricht das erste Stromminimum bei  $0.17 \text{ V}$  der Reduktion der Goldoxidschicht<sup>[226,229]</sup> und das Zweite bei  $-0.13 \text{ V}$  der Desorption von  $\text{OH}^-$ <sup>[231]</sup>, eine Überlagerung des Peaks mit Strömen der Sauerstoffreduktion<sup>[337]</sup> kann nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Durch den Einsatz einer EG-haltigen Elektrolytlösung verändert sich, wie auch bei Platin beobachtet und diskutiert, der Stromverlauf im ZV. Die eben beschriebenen Vorgänge werden von oxidativen Strömen überlagert. Die Abbildung 6-56 zeigt die gemittelten ZV der EG-Oxidation an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode. Der allgemeine Verlauf ist sehr gut mit dem der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode vergleichbar. In der Tabelle 10-64 im Anhang 10.6.2 sind die erhaltenen Daten aus der Abbildung 6-56 zusammengefasst.

## Ergebnisse und Diskussion

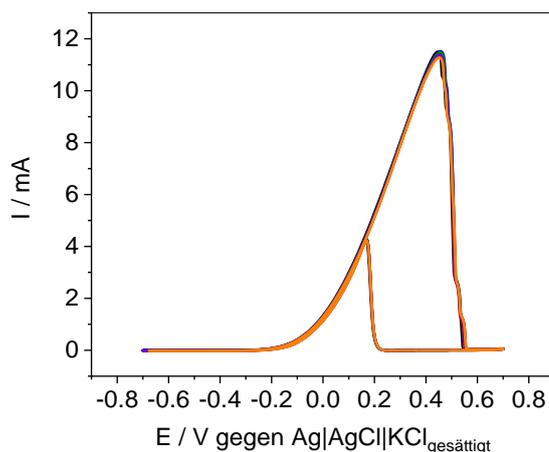
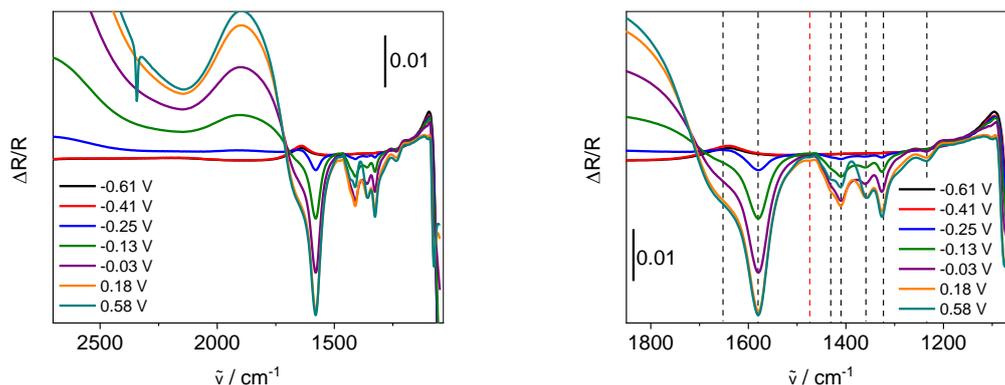


Abbildung 6-56: Gemittelte ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

Die Ströme sind bis etwa  $-0.10 \text{ V}$  konstant niedrig. Erst dann setzt die EG-Oxidation mit der Adsorption von  $\text{OH}^-$  an die Goldoberfläche und die Bildung von  $\text{AuOH}$  ein und die Ströme beginnen kontinuierlich bis  $I_V$  bei  $0.46 \text{ V}$  zu steigen.  $I_V$  korreliert mit der Ausbildung der Goldoxidschicht auf der Elektrodenoberfläche. Schreitet diese voran, kommt die EG-Oxidation zum Erliegen und setzt erst im Rücklauf wieder ein.  $I_R$  wird dabei bei  $0.17 \text{ V}$  erreicht und überlagert somit den  $\text{AuO}$ -Reduktionspeak. Somit ergibt sich, ähnlich wie für Platin, dass  $\text{AuO}$  inaktiv für die EG-Oxidation ist<sup>[44,51]</sup> und im Rücklauf erst ein Teil reduziert werden muss, damit ein erneuter Stromanstieg und ein Einsetzen der Oxidation beobachtet werden kann<sup>[44,51,238]</sup>. Das dargestellte ZV fügt sich in die bekannte Literatur<sup>[31,34,44,195,198,224,304]</sup> ein.

Zur Charakterisierung der genauen Vorgänge an der Elektrodenoberfläche werden SPAIRS-Untersuchungen durchgeführt. Diese sollen Aufschluss über eventuell adsorbierte und / oder oberflächenvergiftende Spezies geben. Die Abbildung 6-57 link stellt ausgewählte SPAIR-Spektren der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode dar, die gesamten Spektren sind in Abbildung 10-146 im Anhang 10.6.2 gezeigt, während die Abbildung 6-57 den Ausschnitt von  $1850 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1050 \text{ cm}^{-1}$  veranschaulicht. Die beobachteten Banden sind mit den entsprechenden Potentialen und Zuordnungen in Tabelle 10-67 im Anhang 10.6.2 zusammengefasst.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 6-57:** Links: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von 1850  $\text{cm}^{-1}$  bis 1050  $\text{cm}^{-1}$ , gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1652  $\text{cm}^{-1}$  (schwarz), 1580  $\text{cm}^{-1}$  (schwarz), 1474  $\text{cm}^{-1}$  (rot), 1431  $\text{cm}^{-1}$  (schwarz), 1410  $\text{cm}^{-1}$  (schwarz), 1359  $\text{cm}^{-1}$  (schwarz), 1323  $\text{cm}^{-1}$  (schwarz) und 1234  $\text{cm}^{-1}$  (schwarz).

Im Gegensatz zu den bisherigen Untersuchungen an Platin fällt die Abwesenheit der Bande um 2000  $\text{cm}^{-1}$  auf. Dies bedeutet, dass kein CO gebildet wird und damit wahrscheinlich keine dissoziative Adsorption von EG an Gold stattfindet. Ob andere adsorbierte Spezies an der Goldoberfläche vorliegen, wird in Kapitel 6.3.3.2 mittels Experimenten mit polarisiertem Licht diskutiert.

Die erste Bande eines Produktes der direkten Oxidation kann ab -0.29 V bei 1580  $\text{cm}^{-1}$  nachgewiesen werden. Diese stimmt sowohl in der Lage<sup>[31,44]</sup> als auch im Potentialbereich<sup>[31]</sup> mit der Literatur überein, wo sie Format<sup>[31]</sup>, Glycolat<sup>[31]</sup> und Glyoxylat<sup>[31]</sup> zugeordnet ist. Allgemein handelt es sich um die Schwingung des Carboxyl-Ions<sup>[259]</sup>. Die Banden bei 1652  $\text{cm}^{-1}$  und 1410  $\text{cm}^{-1}$  entsprechen grundsätzlich dem Carboxylat-Ion<sup>[259]</sup> und werden ab -0.11 V bzw. -0.26 V beobachtet. In einem Bereich zwischen 1415  $\text{cm}^{-1}$  und 1409  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[31,44,187]</sup> wird in der Literatur ab -0.20 V<sup>[31]</sup> ebenfalls eine Bande beschrieben, welche durch Carbonat<sup>[31,51]</sup>, Acetat<sup>[31]</sup> und / oder Glycolat<sup>[31]</sup> verursacht wird. Das entstehende  $\text{CO}_2$  ab 0.44 V bei 2342  $\text{cm}^{-1}$  beweist indirekt die Carbonat-Entwicklung während der direkten Oxidation von EG. Außerdem kann etwa ab diesem Potential die Nebenproduktoxidation bzw. die Protonierung der Nebenprodukte und somit der Einfluss des lokalen pH-Wertes auf diese durch den Intensitätsrückgang einiger Banden im Fingerprint-Bereich beobachtet werden. Dies bedeutet, dass es ähnlich zu Platin zu einer Verarmung an EG und einer Anreicherung von  $\text{CO}_2$  in der Dünnschicht kommt. Zwischen -0.27 V und -0.12 V können mehrere Banden der  $\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259]</sup> Schwingung bei 1359  $\text{cm}^{-1}$ , 1323  $\text{cm}^{-1}$ , 1234  $\text{cm}^{-1}$  und 1074  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet werden. Alle genannten IR-Banden werden auch in der Literatur beschrieben. So entspricht die Bande zwischen 1350  $\text{cm}^{-1}$  und 1353  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[44,187]</sup> Format<sup>[31,51]</sup>, die zwischen 1323  $\text{cm}^{-1}$  und 1327  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[31,44,187]</sup> Glycolat<sup>[31]</sup>, die

um  $1237\text{ cm}^{-1}$ <sup>[44]</sup> Glycolat<sup>[51]</sup> und Glyoxal<sup>[51]</sup> und die Bande zwischen  $1074\text{ cm}^{-1}$  und  $1077\text{ cm}^{-1}$ <sup>[31,44,187]</sup> Glyoxal<sup>[31,51]</sup> und Glycolat<sup>[31,51]</sup>. Ähnlich wie bei Platin können auch an Gold zwei literaturunbekannte, schwache Banden bei  $1474\text{ cm}^{-1}$  und  $1431\text{ cm}^{-1}$  ab  $-0.07\text{ V}$  bzw.  $0.12\text{ V}$  beobachtet werden, welche allgemein  $\delta(\text{CH}_2)$ <sup>[259]</sup> entsprechen und damit Nebenprodukten wie Glycolaldehyd, Glycolsäure oder Glycolat zugeordnet werden können.

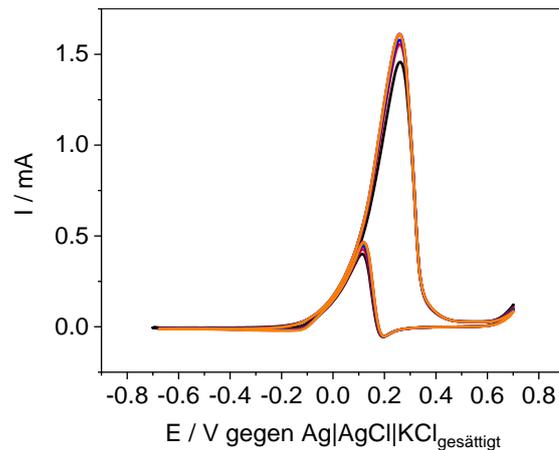
Im direkten Vergleich zu den ZV-Untersuchungen setzt die Oxidation von EG an der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode bei geringeren Potentialen als erwartet ein. Dies bedeutet, dass wahrscheinlich  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , welches zur Oxidation notwendig ist, ebenfalls bei geringeren Potentialen an der Goldoberfläche vorliegt.

Zusammenfassend ergibt sich, dass es an Gold während der EG-Oxidation zu keiner nachweisbaren dissoziativen Adsorption des Alkohols kommt und dieser mit  $\text{OH}_{\text{ads}}$  direkt ab  $-0.27\text{ V}$  zu Nebenprodukten und Carbonat oxidiert wird. Eine Zuordnung der einzelnen, möglichen Produkte zu den beobachteten IR-Banden ist, wie in Kapitel 6.2.1.4 beschrieben, nicht möglich. Jedoch korreliert der Rückgang der Oxidationsreaktion mit der Ausbildung der Goldoxidschicht auf der Elektrodenoberfläche. Nachfolgend soll der EG-Konzentrationseinfluss untersucht werden.

### 6.3.3.1 Einfluss der Ethylenglycol-Konzentration

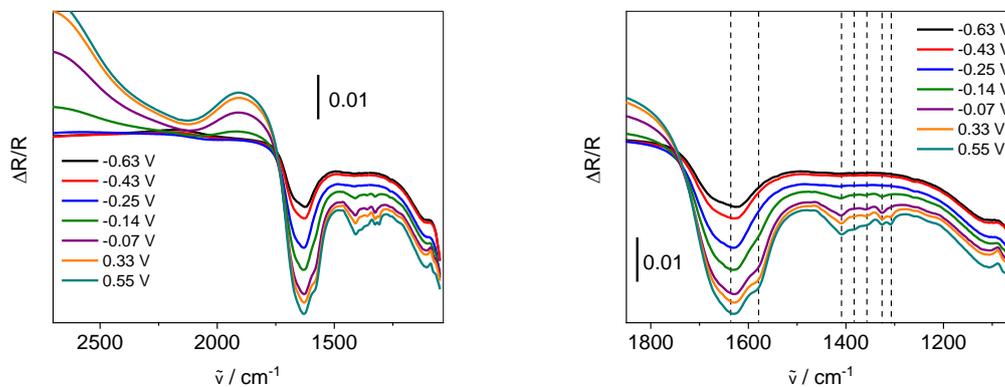
Bei EG-Konzentrationen über  $1.00\text{ M}$  EG wird laut <sup>[51]</sup> die Oberfläche durch Reaktionsintermediate blockiert, was eine Limitierung des Stromes nach sich zieht. Eine Verminderung der EG-Konzentration von  $0.10\text{ M}$  auf  $0.01\text{ M}$  in  $0.10\text{ M}$  kaliumhydroxidhaltige Elektrolytlösung zieht eine Verringerung des maximalen Stroms um rund  $86\%$  nach sich. Dies zeigt der direkte Vergleich zwischen Abbildung 6-56 und Abbildung 6-58. Die erhaltenen Daten zu Abbildung 6-58 sind im Anhang 10.6.2 in Tabelle 10-65 zusammengefasst. Die Ströme beginnen ab  $-0.10\text{ V}$ , dem Bereich in dem auch  $\text{OH}^-$  adsorbiert, zu steigen. Diese erreichen  $I_V$  bereits bei  $0.26\text{ V}$  statt bei  $0.46\text{ V}$ , wie in  $0.10\text{ M}$  EG-haltiger Elektrolytlösung. Dies ist mit dem verminderten EG-Umsatz erklärbar, durch den mehr  $\text{OH}^-$  an der Oberfläche vorliegen kann, was wiederum die Oxidation der Goldoberfläche zu Goldoxid begünstigt, sodass dessen inaktive Wirkung bereits bei geringeren Potentialen sichtbar wird. Ähnliches Verhalten wird im Rücklauf erkennbar. Bevor  $I_R$  bei  $0.11\text{ V}$  erreicht wird, wird ein reduktiver Strom bei  $0.20\text{ V}$  aufgezeichnet, welcher der Reduktion von AuO entspricht. Die allgemeinen Beobachtungen auch bzgl. des Erreichens des „quasistationären Zustandes“ innerhalb der ersten zehn ZV zeigen keine Unterschiede zwischen den beiden untersuchten Konzentrationen.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 6-58:** Gemittelte ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

Zur weiteren Charakterisierung des EG-Konzentrationseinflusses werden SPAIRS-Untersuchungen durchgeführt. Diese sind in Abbildung 6-59 links und rechts (Ausschnitt von 1850 cm<sup>-1</sup> bis 1050 cm<sup>-1</sup>) bzw. Abbildung 10-147 und Tabelle 10-69 im Anhang 10.6.2 zusammengefasst.



**Abbildung 6-59:** Links: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von 1850 cm<sup>-1</sup> bis 1050 cm<sup>-1</sup>, schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1636 cm<sup>-1</sup>, 1579 cm<sup>-1</sup>, 1409 cm<sup>-1</sup>, 1383 cm<sup>-1</sup>, 1357 cm<sup>-1</sup>, 1326 cm<sup>-1</sup> und 1307 cm<sup>-1</sup>.

Genau wie bei 0.10 M EG-haltiger Elektrolytlösung kann kein CO in einem Wellenzahlbereich um 2000 cm<sup>-1</sup> beobachtet werden. Gleiches trifft, analog zu den Konzentrationsuntersuchungen an der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode, auf die Bande bei 2342 cm<sup>-1</sup> und damit CO<sub>2</sub> zu. Dies bedeutet, dass der lokale pH-Wert in der Dünnschicht weniger beeinflusst wird, als bei 0.10 M EG in der Elektrolytlösung.

Auffällig ist jedoch, dass die Bande des Carboxylat-Ion<sup>[259]</sup> bei 1636 cm<sup>-1</sup> auftritt, statt um 1650 cm<sup>-1</sup>. Ebenso kommt es zu einer Verschiebung zu geringeren Potentialen, was den Schluss

zulässt, dass diese Bande, eben wie bei Platin, von adsorbiertem Wasser oder  $\text{OH}_{\text{ads}}$  beeinflusst wird. Dies zeigt auch die Abbildung 10-145 im Anhang 10.6.2, welche die SPAIR-Spektren der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M Kaliumhydroxidlösung darstellt. Die Banden bei  $1579\text{ cm}^{-1}$  und  $1357\text{ cm}^{-1}$  stimmen in ihrer Lage mit den bisherigen Untersuchungen an Gold überein. Jedoch sind diese erst bei höheren Potentialen nachweisbar, was an dem verminderten Umsatz durch die Konzentrationsverringerng liegt. Dementsprechend die IR-Bande erst später sichtbar, was eine Potentialerhöhung nach sich ziehen kann. Dies erklärt auch, warum die Banden bei  $1474\text{ cm}^{-1}$ ,  $1431\text{ cm}^{-1}$ ,  $1234\text{ cm}^{-1}$  und  $1075\text{ cm}^{-1}$  gar nicht detektiert werden. Neu hingegen sind die Bande bei  $1383\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1307\text{ cm}^{-1}$ , welche bereits an Platin in 0.10 M Kaliumhydroxid mit 0.01 M EG nachgewiesen wurden. Die Bande bei  $1383\text{ cm}^{-1}$  entspricht den Schwingungen  $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$  und jene Bande bei  $1307\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{O-H})^{[259]}$ . Beide können somit allgemein Nebenprodukten der direkten EG-Oxidation zugeschrieben werden und wurden in höher konzentrierter EG-Elektrolytlösung von anderen Schwingungen in diesem Wellenzahlbereich überlagert, sodass diese erst in 0.01 M EG sichtbar werden.

Zusammenfassend kann kein Einfluss der EG-Konzentration auf den allgemein ablaufenden Mechanismus an der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode nachgewiesen werden. Nachfolgende Experimente mit polarisiertem Licht sollen Aufschluss über die adsorbierten Spezies geben.

### 6.3.3.2 Bestimmung der Oberflächenadsorbate mittels polarisiertem Licht

Die Abbildung 10-148 im Anhang 10.6.2 zeigt die SPAIR-Spektren mit p- und die Abbildung 10-149 ebenfalls im Anhang 10.6.2 die SPAIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht. Die jeweiligen Banden und Potentiale sind in Tabelle 6-5 zusammengefasst. Ein Vergleich zu den Experimenten mit nicht polarisiertem Licht legt dar, dass es bei der Bande um  $1652\text{ cm}^{-1}$  (unpolarisiertes Licht) zu einer Verschiebung zu  $1639\text{ cm}^{-1}$  kommt. Dies bestärkt die bereits getroffene Aussage, dass sich in diesem Wellenzahlbereich zwei Schwingungen überlagern oder gegenseitig beeinflussen. Dabei handelt es sich zum einem um die Schwingungen des Carboxylat-Ion<sup>[259]</sup> und zum anderen um Wasser, wie Abbildung 10-145 im Anhang 10.6.2 veranschaulicht. Des Weiteren ist die schwache Bande bei  $1474\text{ cm}^{-1}$  gar nicht detektierbar und die Bande bei  $1073\text{ cm}^{-1}$  tritt bei höheren Potentialen auf. Beides hat jedoch keinen Einfluss auf den allgemeinen Mechanismus, da es sich um Schwingungen von entstehenden Produkten handelt.

Ein direkter Vergleich zwischen den Experimenten mit p- und s-polarisiertem Licht, wie er in Tabelle 6-5 dargelegt wird, ergibt keine signifikanten Unterschiede in der Bandenlage und dem

Nachweispotential, wenn die Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  und die angegebene Standardabweichung berücksichtigt werden.

**Tabelle 6-5: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p- und s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b>	<b>Potential</b>	<b>Bande</b>	<b>Potential</b>	<b>Schwingung</b>
<b>p-polarisiert</b>	<b>p-polarisiert</b>	<b>s-polarisiert</b>	<b>s-polarisiert</b>	
<b>/ <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>/ V</b>	<b>/ <math>\text{cm}^{-1}</math></b>	<b>/ V</b>	
2342 ± 1	0.49 ± 0.07	2342 ± 1	0.55 ± 0.05	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>
1639 ± 4	-0.08 ± 0.04	1639 ± 3	-0.17 ± 0.17	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
1580 ± 1	-0.24 ± 0.05	1580 ± 1	-0.22 ± 0.03	Carboxyl-Ion <sup>[259]</sup>
1431 ± 1	0.00 ± 0.20	1429 ± 2	-0.05 ± 0.08	δ(CH <sub>2</sub> ) <sup>[259]</sup>
1410 ± 1	-0.22 ± 0.03	1409 ± 1	-0.21 ± 0.05	δ(O-H) <sup>[259,260]</sup> Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>
1358 ± 1	-0.13 ± 0.07	1359 ± 2	-0.10 ± 0.05	ν(C-O) <sup>[259]</sup>
1326 ± 1	-0.18 ± 0.06	1326 ± 1	-0.19 ± 0.04	ν(C-O) <sup>[259]</sup>
1234 ± 2	-0.02 ± 0.07	1233 ± 2	-0.04 ± 0.04	ν(C-O) <sup>[259,260]</sup>
1073 ± 3	-0.07 ± 0.09	1074 ± 3	0.03 ± 0.19	ν(C-O) <sup>[260]</sup>

Zusammenfassend kann für die EG-Oxidation an der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode keine oberflächenadsorbierte Spezies nachgewiesen werden. Dementsprechend ergeben sich auch keine vergiftenden Spezies.

### 6.3.3.3 LIPSIRS-Untersuchungen

Mit Hilfe der LIPSIRS-Experimente soll eine verbesserte potentialabhängige Auflösung der ablaufenden Vorgänge an der Elektrode erreicht werden. Die entsprechenden Spektren sind dem Anhang 10.6.2 (vgl. Abbildung 10-150 bis Abbildung 10-157) zu entnehmen. Die Tabelle 6-6 stellt die beobachteten Banden sowie deren Nachweispotentiale während der LIPSIRS- und der SPAIRS-Untersuchungen gegenüber.

**Tabelle 6-6: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit den beobachteten Banden, dem entsprechenden Potential bei den LIPSIRS- und SPAIRS-Untersuchungen und den zugeordneten Schwingungen.**

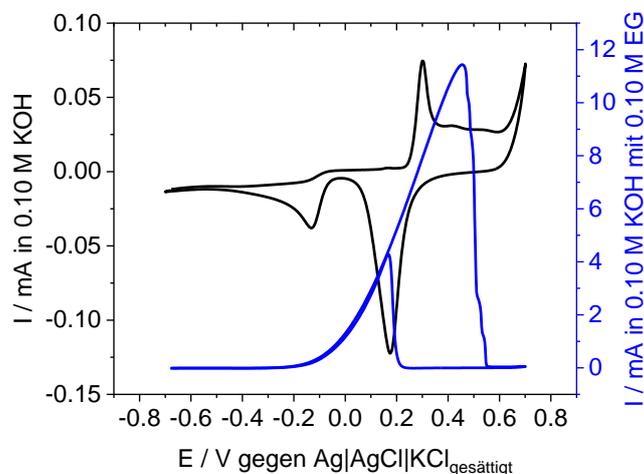
<b>Bande</b> <b>/ cm<sup>-1</sup></b>	<b>Potential</b> <b>LIPSIRS</b> <b>/ V</b>	<b>Potential</b> <b>SPAIRS</b> <b>/ V</b>	<b>Schwingung</b>
2342 ± 1	0.05 ± 0.07	0.44 ± 0.08	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>
1637 ± 2	-0.70 ± 0.00	-0.11 ± 0.11	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
1579 ± 2	-0.34 ± 0.03	-0.29 ± 0.04	Carboxyl-Ion <sup>[259]</sup>
1472 ± 2	-0.26 ± 0.06	-0.07 ± 0.12	δ(CH <sub>2</sub> ) <sup>[259,260]</sup>
1429 ± 3	-0.34 ± 0.04	0.12 ± 0.22	δ(CH <sub>2</sub> ) <sup>[259]</sup>
1410 ± 2	-0.35 ± 0.04	-0.26 ± 0.03	δ(O-H) <sup>[259,260]</sup> Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>
1359 ± 3	-0.31 ± 0.05	-0.22 ± 0.06	ν(C-O) <sup>[259]</sup>
1326 ± 3	-0.24 ± 0.25	-0.27 ± 0.04	ν(C-O) <sup>[259]</sup>
1286 ± 5	-0.14 ± 0.22	–	ν(C-O) <sup>[259,260]</sup>
1260 ± 2	-0.66 ± 0.04	–	ν(C-O) <sup>[260]</sup>
1228 ± 3	-0.23 ± 0.03	-0.12 ± 0.04	ν(C-O) <sup>[259,260]</sup>

Grundsätzlich können bei beiden experimentellen Methoden dieselben Banden beobachtet werden. Bei den LIPSIRS-Untersuchungen kommen zwei Banden der ν(C-O)<sup>[260]</sup> Schwingung bei 1286 cm<sup>-1</sup> und 1260 cm<sup>-1</sup> hinzu, welche allgemein Nebenprodukten der direkten EG-Oxidation zugeordnet werden können. Allgemein sind die Nachweispotentiale in den LIPSIRS-Untersuchungen negativer bzw. unter Berücksichtigung der Standardabweichung vergleichbar bzgl. der SPAIRS-Experimenten, was in der Methode selbst begründet liegt. Somit ist eine bessere potentialabhängige Auflösung der Vorgänge erreicht und es kann davon ausgegangen werden, dass die direkte EG-Oxidation an der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode bereits bei -0.34 V statt bei -0.29 V einsetzt.

#### **6.3.3.4 Zusammenfassung der Ethylenglycol-Oxidation an Gold in alkalischer Elektrolytlösung**

Mit Hilfe der ZV-, SPAIRS-, LIPSIRS- und Polarisations-Untersuchungen auch bzgl. der verschiedenen EG-Konzentrationen können zusammenfassende Aussagen zum Mechanismus der

EG-Oxidation an Gold in alkalischer Elektrolytlösung getroffen werden. Die Abbildung 6-60 stellt die ZV in alkoholfreier und alkoholhaltiger Elektrolytlösung gegenüber.



**Abbildung 6-60:** Gemittelte ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH (schwarz) und in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG (blau), SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$

Während der EG-Oxidation kann im ZV ein Stromanstieg in einem Potentialbereich mit  $\text{OH}_{\text{ads}}$  an der Oberfläche beobachtet werden. Anhand der Ergebnisse der spektro-elektrochemischen Untersuchungen wird jedoch deutlich, dass die direkte Oxidation von EG an Gold bereits bei  $-0.37 \text{ V}$  also vor dem Stromanstieg im ZV beginnt. Dies bedeutet, dass auch  $\text{OH}^-$  bereits bei geringeren Potentialen als bisher angenommen an die Oberfläche adsorbiert. Im ZV wird  $I_V$  erreicht, wenn es zur Oxidation der Goldoberfläche kommt und sobald die AuO-Monoschicht ausgebildet ist, fällt der Strom ab und die Reaktion kommt zum Erliegen. Dies bedeutet, dass AuO inaktiv für die direkte EG-Oxidation ist. Aufgrund der Abwesenheit von adsorbierten Spezies wie bspw. CO muss davon ausgegangen werden, dass keine dissoziative Adsorption von EG, wie sie bei Platin beobachtet wurde, stattfindet, sondern nur die direkte EG-Oxidation, welche wie Abbildung 3-13 (Kapitel 3.2.2.3) gezeigt durch die Oxidation von Oxalat zu  $\text{CO}_2$  führt. Im Rücklauf korreliert der Reduktionspeak von AuO mit  $I_R$ , was bedeutet, dass ein Teil der Goldoxidschicht reduziert sein muss, damit die EG-Oxidation erneut einsetzen kann. Ein erneutes Erliegen der Reaktion ist nach dem Desorptionspeak von  $\text{OH}^-$  erkennbar, da die aufgezeichneten Ströme leicht positiv sind. Außerdem konnte keine Abhängigkeit des Mechanismus von der EG-Konzentration gefunden werden.

### 6.3.4 Charakterisierung der kohlenstoff-geträgerten Gold-Nanopartikel

Die Untersuchung der Au/C-Probe verfolgt zwei Ziele. Zum einen soll überprüft werden, ob die Optimierung der SPAIRS-Experimente an einer industriell hergestellten Pt/C-Probe auf eine nicht industriell hergestellte Probe übertragen werden kann und zum anderen, ob ein mechanistischer Unterschied der EG-Oxidation an der Au-Bulk-Elektrode und der Au/C-Probe vorliegt, welcher bei Platin nicht gezeigt werden konnte. Der Nachweis, dass weder die GC-Elektrode noch das Trägermaterial Vulcan XC 72 für die EG-Oxidation aktiv sind, wurde bereits in Kapitel 6.3.2 diskutiert.

Die nachfolgend dargestellte Abbildung 6-61 zeigt das ZV der Au/C-Probe in 0.10 M kaliumhydroxidhaltiger Elektrolytlösung, welche mit der Literatur<sup>[44,229,231,246]</sup> übereinstimmt.

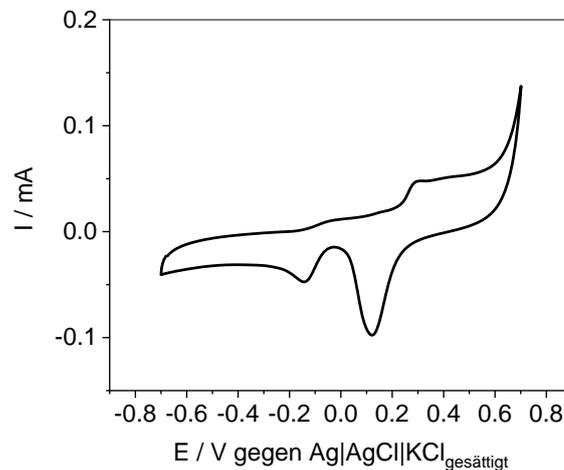


Abbildung 6-61: ZV von Au/C hergestellt durch J. Radicke<sup>[304]</sup> in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

Ähnlich zur polykristallinen Au-Bulk-Elektrode ergibt sich aufgrund der geringen Wasserstoffbelegung der Goldoberfläche ein sichtbarer Doppelschichtbereich<sup>[71,73,138]</sup> bis -0.04 V. Daran schließt sich die Adsorption von OH<sup>-</sup><sup>[78,226,228]</sup> und damit einhergehend die Bildung von AuOH an, welches ab 0.29 V zu AuO oxidiert wird, sodass eine vollständige Goldoxidschicht entsteht<sup>[228]</sup>. Im Rücklauf entspricht das erste Stromminimum bei 0.12 V der Reduktion der Goldoxidschicht<sup>[226,229]</sup> und das Zweite bei -0.14 V der Desorption von OH<sup>-</sup><sup>[231]</sup>.

Das ZV in EG-haltiger Elektrolytlösung ist in Abbildung 6-62 dargestellt und im Anhang 10.6.2 in Tabelle 10-66 zusammengefasst. In Analogie zur polykristallinen Au-Bulk-Elektrode bleibt der Strom bei geringen Potentialen niedrig und beginnt ab etwa -0.10 V signifikant zu steigen. Ebenfalls in diesem Potentialbereich setzt die Adsorption von OH<sup>-</sup> an der Goldoberfläche ein.  $I_v$  wird bei 0.32 V erreicht, also wenn die Bildung der Goldoxidschicht bereits eingesetzt hat. Diese bewirkt dann den folgenden Stromabfall.

## Ergebnisse und Diskussion

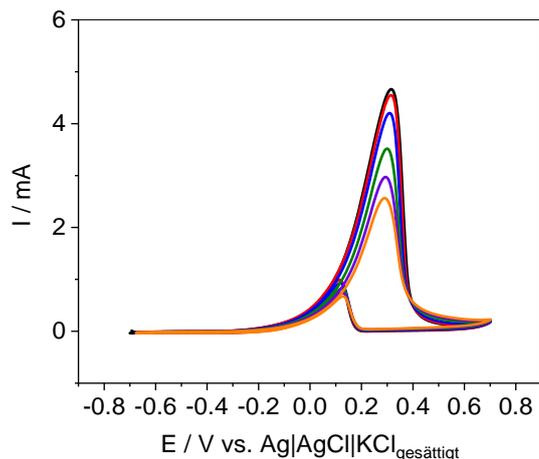


Abbildung 6-62: Gemittelte ZV von Au/C hergestellt durch J. Radicke<sup>[304]</sup>, 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

Ein Einsetzen der EG-Oxidation mit steigenden Strömen kann erst im Rücklauf wieder beobachtet werden. Das Maximum des Rücklaufpeaks liegt bei 0.11 V und korreliert somit mit der signifikanten Reduktion von AuO in Abbildung 6-61. Nach der Desorption von  $\text{OH}_{\text{ads}}$  kommt die EG-Oxidation erneut zum Erliegen. In Abbildung 6-62 wird im Gegensatz zur polykristallinen Au-Bulk-Elektrode kein „quasistationärer Zustand“ erreicht, wie die konstant sinkenden Werte von  $I_{\text{V}}$  und  $I_{\text{R}}$  zeigen. Dies bedeutet, dass die Au/C-Probe während der elektrochemischen Belastung degradiert wird und dementsprechend nicht ausreichend stabil ist.

Ein direkter Vergleich zwischen den Au-NP auf Kohlenstoff und der reinen Goldelektrode ist in Abbildung 6-63 gezeigt.

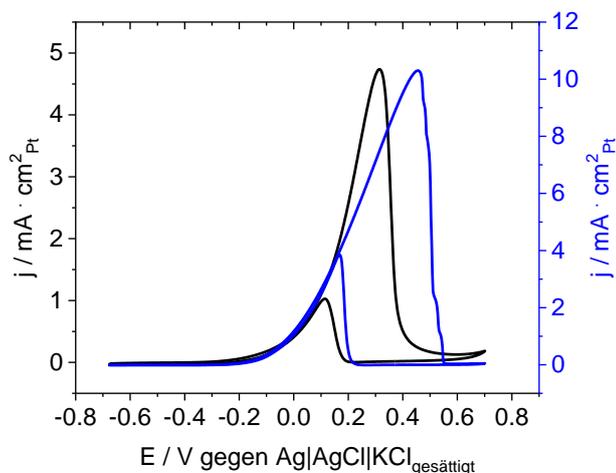
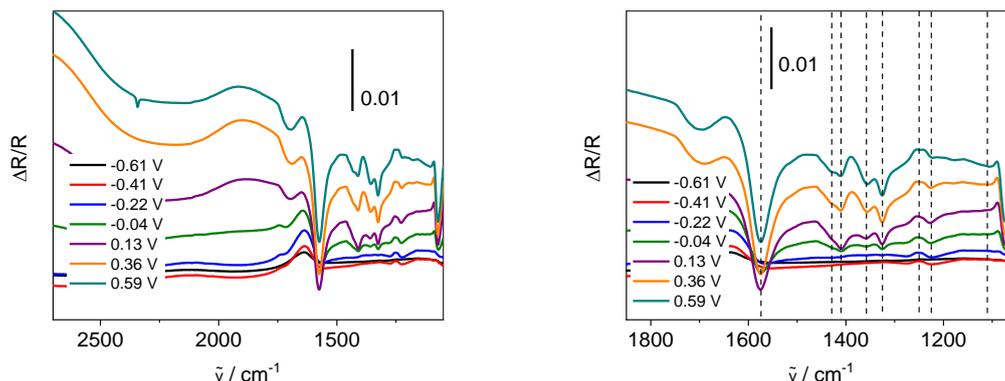


Abbildung 6-63: Gemittelte 10. ZV von Au/C hergestellt durch J. Radicke<sup>[304]</sup>, 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode (schwarz) und einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Anstelle der Ströme sind die oberflächenbezogenen Stromdichten dargestellt, welche mit Hilfe der ECSA über den AuO-Reduktionspeak berechnet wurden. Die ECSA für die polykristalline Au-Bulk-Elektrode beträgt  $1.11 \text{ cm}^2_{\text{Au}} \pm 0.14 \text{ cm}^2_{\text{Au}}$  und für die Au/C-Probe  $0.98 \text{ cm}^2_{\text{Au}} \pm 0.12 \text{ cm}^2_{\text{Au}}$ . Der grundlegende Verlauf der ZV stimmt überein. Mit der Adsorption von  $\text{OH}^-$  setzt die EG-Oxidation ein, wie die steigenden Ströme beweisen. Die  $I_V$  sind um über  $0.13 \text{ V}$  gegeneinander verschoben, was zum einen am Einfluss der Partikelgröße sowie der vorliegenden Ecken und Kanten, welche das Redoxverhalten der Au-NP beeinflussen oder des Trägermaterials und zum anderen an den nicht korrigierten ohmschen Widerständen während des Experimentes liegen kann. Letztere verzerren vor allem bei hohen Strömen die Peaklage, wie bereits in Kapitel 6.3.1 diskutiert wurde. Analog zum Vergleich zwischen Pt/C und der polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode werden bei den kohlenstoff-geträgerten Au-NP geringere, flächenbezogenen Ströme aufgezeichnet. Ebenso kann das unterschiedliche Diffusionsverhalten eine Rolle spielen. Die Au/C-Probe besteht Au-NP auf einem porösen Trägermaterial während die polykristalline Au-Bulk-Elektrode aus reinen aktiv Material darstellt, was die Diffusion von EG zum katalytisch aktiven Zentrum vereinfacht. Außerdem liegen ähnlich wie bei den Beobachtungen zu Platin unterschiedliche Goldfacetten bzw. andere Verhältnisse der einzelnen Facetten zueinander sowie Ecken und Kanten vor, was ebenfalls das ZV beeinflusst, da es sich bei der EG-Oxidation um eine oberflächen- und struktursensitive Reaktion<sup>[187,240]</sup> handelt. Der deutlich höhere Stromrücklaufpeak der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode kann damit begründet werden, dass die Reduktion von AuO an dieser Probe leichter verläuft, sodass der Umsatz von EG während der Oxidation im Vergleich zu Au/C gesteigert ist.

In den nachfolgend dargestellten SPAIR-Spektren in Abbildung 6-64 links als Übersicht und rechts in einem Ausschnitt von  $1850 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1050 \text{ cm}^{-1}$  bzw. Abbildung 10-158 im Anhang 10.6.2 zeigt sich das veränderte Diffusionsverhalten und der Einfluss des Trägermaterials sowie der Gesamtgoldbeladung durch weniger scharfe und deutliche Banden.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 6-64:** Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Au/C hergestellt durch J. Radicke<sup>[304]</sup>, 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farblich dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V, rechts: vergrößerte Ausschnitt von 1850  $\text{cm}^{-1}$  bis 1050  $\text{cm}^{-1}$ , schwarze gestrichelte Linien markieren die IR-Banden bei 1574  $\text{cm}^{-1}$ , 1429  $\text{cm}^{-1}$ , 1409  $\text{cm}^{-1}$ , 1357  $\text{cm}^{-1}$ , 1325  $\text{cm}^{-1}$ , 1250  $\text{cm}^{-1}$ , 1225  $\text{cm}^{-1}$  und 1110  $\text{cm}^{-1}$ .

Im direkten Vergleich zwischen Au/C und der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode wird neben den weniger deutlich ausgeprägten IR-Banden auch ersichtlich, dass die meisten von diesen wie jene bei 2342  $\text{cm}^{-1}$  (0.49 V), 1429  $\text{cm}^{-1}$  (0.36 V), 1410  $\text{cm}^{-1}$  (-0.12 V), 1357  $\text{cm}^{-1}$  (-0.09 V), 1325  $\text{cm}^{-1}$  (-0.17 V), 1072  $\text{cm}^{-1}$  (-0.08 V) und unter Berücksichtigung der Auflösung und der Standardabweichung die Bande bei 1580  $\text{cm}^{-1}$  in ihrer Lage übereinstimmen, jedoch oftmals erst bei positiveren Potentialen im Vergleich zur der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode beobachtet werden (vgl. Tabelle 10-70 im Anhang 10.6.2). Dies kann mit dem verringerten Umsatz an EG während der Oxidation aufgrund der geringeren Goldbeladung und der Verwendung des Kohlenstoffträgermaterial begründet werden, welcher auch trotz der deutlich erhöhten Anzahl der Interferogramme von 500 anstatt 100 nicht vollständig ausgeglichen werden kann, sodass die IR-Banden erst bei höheren Potentialen sichtbar werden. Dennoch konnte auch für Au/C gezeigt werden, dass die Reaktion in einem Potentialbereich mit  $\text{OH}_{\text{ads}}$  an der Goldoberfläche einsetzt. Die Bande bei 1655  $\text{cm}^{-1}$  wird wiederum bei geringeren Potentialen detektiert, was bedeutet, dass das Trägermaterial mit auftretenden Wasser, wechselwirkt. Lediglich die Banden bei 1474  $\text{cm}^{-1}$  und 1234  $\text{cm}^{-1}$  werden aufgrund des verminderten Umsatzes gar nicht nachgewiesen. Dafür treten drei weitere, schwache Banden bei 1250  $\text{cm}^{-1}$ , 1225  $\text{cm}^{-1}$  und 1110  $\text{cm}^{-1}$  neu auf. Alle drei können  $\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[260]</sup> von gebildeten Nebenprodukten zugeordnet werden. Da die genannten Banden sehr schwach sind, ist es möglich, dass die während der EG-Oxidation an der polykristallinen Au-Bulk-Elektrode von anderen Banden in diesem Bereich überlagert werden.

Zusammenfassend ergibt sich keine Änderung des allgemeinen Mechanismus der EG-Oxidation an Gold aufgrund der kohlenstoff-geträgerten Au-NP. Des Weiteren konnte gezeigt

werden, dass die an Pt/C von E-Tek durchgeführte Optimierung der SPAIRS-Experimente mit der Erhöhung der Anzahl der Interferogramme, um dem verringerten Umsatz im Vergleich zu den Bulk-Elektroden entgegenzuwirken, auch auf nicht industriell gefertigte Proben übertragbar ist.

### **6.4 Vergleich der Ethylenglycol-Oxidation an einer Platin-Bulk-Elektrode in saurer und alkalischer Elektrolytlösung**

In den bisherigen Untersuchungen an Platin konnte gezeigt werden, dass der pH-Wert des Grundelektrolyten Einfluss auf die ablaufenden Prozesse an der Elektrodenoberfläche nimmt. Wie sich die Effekte der 0.10 M perchlorsauren und 0.10 M kaliumhydroxid-haltigen Elektrolytlösungen unterscheiden, soll der nachfolgende Vergleich veranschaulichen.

Mit steigenden pH-Wert der Elektrolytlösung werden höhere Stromdichten aufgezeichnet. Dies ist zum einen literaturbekannt<sup>[39,173,206]</sup> und zum anderen konnte es in den durchgeführten Experimenten auch gezeigt werden. Dementsprechend wurden in 0.10 M kaliumhydroxid-haltiger Elektrolytlösung mit 0.10 M EG rund 12.30 mA als maximaler Strom erreicht, während es im Vergleichsexperiment in 0.10 M perchlorsäure-haltiger Elektrolytlösung mit 0.10 M EG nur 1.40 mA waren.

Bei beiden charakterisierten Elektrolyten wird in den ZV-Untersuchungen ein blockierter Wasserstoffbereich und damit eine vergiftende Spezies beobachtet. Sowohl im Sauren als auch im Alkalischen konnte mittels unterschiedlicher IR-Methoden nur linear gebundenes CO als Ursache gefunden werden. Das bedeutet, dass in beiden Grundelektrolyten EG bei sehr niedrigen Potentialen dissoziativ unter C-C-Bindungsbruch an die Platinoberfläche adsorbiert. Diese dissoziative Adsorption von EG wird vor allem im Sauren sehr oft in der Literatur beschrieben<sup>[45-48,103,147,148,165]</sup>.

Die Betrachtungen in Perchlorsäure zeigen außerdem sehr klar, dass das erste nachgewiesene CO<sub>2</sub> aus der Oxidation von CO stammt, wie<sup>[33,47,48]</sup> bestätigt. Dies setzt aber Wasser an der Platinoberfläche voraus, welches für die Oxidation benötigt wird<sup>[49,50,151,155,262,326]</sup>. Somit kann in perchlorsaurer Elektrolytlösung von einer Co-Adsorption von Wasser und CO ausgegangen werden. Ab einem Potential von 0.40 V<sup>[127]</sup> bzw. 0.55 V<sup>[155]</sup> wird Wasser ebenfalls dissoziativ an die Platinoberfläche adsorbiert, sodass dann OH<sub>ads</sub> bzw. PtOH vorliegt<sup>[127,155]</sup> (vgl. Gleichung 3.2-4 und 3.2-6). In der alkalischen Elektrolytlösung hingegen liegt OH<sup>-</sup> im Überschuss vor und adsorbiert, wie bereits beschrieben im sogenannten Doppelschichtbereich an die Platinoberfläche, wo es dann als Promotor<sup>[142]</sup> für die EG-Oxidation wirkt. Dementsprechend ist

in der 0.10 M kaliumhydroxid-haltigen Elektrolytlösung die dissoziative Adsorption von Wasser nicht notwendig, um PtOH zu erzeugen.

Die Sauerstoffspezies in Form von PtOH oder PtO spielen im Mechanismus der EG-Oxidation eine entscheidende Rolle. Denn sowohl im Sauren als auch im Alkalischen korrelieren die Bildung von PtOH und das Einsetzen der direkten EG-Oxidation miteinander. Der Nachweis wurde über das Auftreten weiterer Banden im Fingerprint-Bereich, welche nicht eindeutig CO, Wasser oder CO<sub>2</sub> entsprechen, erbracht. So wird PtOH als aktiv für die EG-Oxidation angesehen, PtO hingegen als inaktiv<sup>[143]</sup>. Teilweise wird für niedrige pH-Werte argumentiert, dass die EG-Oxidation nur an einer Platinoberfläche ohne Oxide möglich ist<sup>[135]</sup>. Dennoch kann ein Stromanstieg im ZV beobachtet werden, was bedeutet, dass eine Oxidation stattfindet. In <sup>[49]</sup> ergibt sich der Stromanstieg aus den Beiträgen der direkten Oxidation. Im Kapitel 6.2.1.4 wird dargelegt, dass PtO in der Lage ist EG und die entsprechenden Nebenprodukte zu oxidieren. Je höher diese Nebenprodukte bzgl. EG oxidiert sind, desto besser erfolgt deren Umsetzung an PtO, so zeigt bspw. Oxalsäure bei Potentialen über 0.78 V die höchsten Ströme. Im Vergleich dazu, wird bei hohen pH-Werten, mit der Bildung von PtO ein Stromabfall beobachtet, was die Annahme aus <sup>[143]</sup> bestätigt, dass PtO im Gegensatz zu PtOH inaktiv für die EG-Oxidation ist. Diese scheinbar verschiedenen Aktivitäten von PtO im Sauren und Alkalischen lassen sich wahrscheinlich über den Bildungsprozess von PtO selbst erklären. Während bspw. in Perchlorsäure das Wasser aus der Elektrolytlösung erst dissoziativ adsorbiert werden muss, damit sich PtOH und bei weiter steigenden Potentialen PtO bildet, ist dieser Prozess im Alkalischen aufgrund der bereits vorhandenen OH<sup>-</sup> in der Lösung erleichtert. Das bedeutet, dass in der kaliumhydroxid-haltigen Elektrolytlösung PtOH und damit PtO schneller bzw. leichter als im Sauren gebildet werden kann. Letztlich wirkt dann nicht die EG-Konzentration oder die Adsorption des frischen Alkohol limitierend, sondern die zur Verfügung stehende aktive Oberfläche<sup>[32,155]</sup>. Außerdem lassen die unterschiedlichen Intensitäten der CO-Bande und die allgemeine Blauverschiebung der Bandenlage zwischen den beiden Elektrolytlösungen in den IR-Untersuchungen die Annahme zu, dass CO in perchlorsaurem Elektrolyt sowohl stärker an die Oberfläche gebunden wird als auch die dissoziative Adsorption von EG dominanter ist. Dementsprechend werden mit positiveren Potentialen durch die vermehrten CO-Oxidation mehr Oberflächenplätze frei, an denen EG an einer PtOH-belegten Oberfläche im Sauren oxidiert werden kann. So ist es wahrscheinlicher, dass nicht PtOH und mit weiter steigenden Potentialen PtO selbst die Reaktion anders katalysiert als sauerstoffreies Platin, sondern, dass diese Spezies Einfluss auf das Adsorptionsverhalten von EG nimmt, sodass bspw. durch eine teilweise mit Sauerstoffspezies blockierte Platinoberfläche keine dissoziative Adsorption aber eine direkte

Oxidation möglich bleibt. Im Alkalischen hingegen werden die durch die CO-Oxidation freierwerdenden Oberflächenplätze wahrscheinlich von  $\text{OH}_{\text{ads}}$  blockiert, sodass bevorzugt die Oxidation von Platin selbst statt die EG-Oxidation abläuft. Im ZV kann dann ein Stromabfall beobachtet werden, welcher in der Literatur durch  $\text{PtO}^{[201]}$  oder stark adsorbiertes  $\text{OH}^{[137,201]}$  verursacht wird. Der anschließend aufgezeichnete, geringe Stromanstieg hingegen wird damit begründet, dass  $\text{PtO}$  durch  $\text{EG}^{[40,143]}$  oder dessen Oxidationszwischenprodukte<sup>[40]</sup> reduziert wird. Ein Vergleich der Rücklaufströme der ZV zeigt, dass  $I_{\text{R}}$  sowohl im Sauren als auch im Alkalischen mit dem Reduktionspeak von  $\text{PtO}$  korreliert. Zu einem Erliegen der Oxidation kann es dann bei weiter sinkenden Potentialen durch die An- bzw. Abwesenheit zweier Spezies kommen. Zum einen konnte ab einem bestimmten Potential in den IR-Untersuchungen in beiden Elektrolytlösungen adsorbiertes CO nachgewiesen werden, welches vergiftend wirkt, zum anderen wird  $\text{OH}^-$  desorbiert bzw. Wasser nicht mehr dissoziativ adsorbiert, sodass CO nicht oxidiert werden kann und sich an der Oberfläche anreichert.

Zusammenfassend ergibt sich somit, dass sowohl in perchlorsäure-haltiger als auch in kaliumhydroxid-haltiger Elektrolytlösung ein dualer Mechanismus abläuft. In einem ersten Schritt erfolgt bei sehr niedrigen Potentialen die dissoziative Adsorption von EG mit C-C-Bindungsbruch und der Bildung von linear gebundenen CO. Sobald Sauerstoffspezies an der Oberfläche vorliegen, kommt es zu einem Wechsel des Mechanismus hin zur direkten EG-Oxidation, bei der Nebenprodukte gebildet werden. Mit weiter steigenden Potentialen wird die Oberfläche zu  $\text{PtO}$  oxidiert, welches als Inhibitor wirkt. Jedoch erfolgt dieser Prozess in den beiden Elektrolytlösungen unterschiedlich, sodass es im Alkalischen zu einem nahezu vollständigen Erliegen der Reaktion kommt, im Sauren aber noch nicht oxidierte Oberflächenplätze für die Alkohol-Oxidation zur Verfügung stehen.

Letztlich sollte die Bildung von  $\text{PtO}$  und dessen Reduktion auch bei der Interpretation des Vorlaufes und des Rücklaufes sowie des Stromverhältnisses  $I_{\text{V}}$  und  $I_{\text{R}}$  berücksichtigt werden. Bisher wurde angenommen, dass im Vorlauf der Alkohol oxidiert und C2-Produkte und / oder CO gebildet werden<sup>[98,162,206,317–319]</sup>. Im Rücklauf wird davon ausgegangen, dass im Vorlauf eine unvollständige Oxidation abläuft und diese im Rücklauf oxidiert bzw. von der Oberfläche entfernt werden<sup>[98,206,317–320]</sup>. Nur in<sup>[49]</sup> wird beschrieben, dass im Rücklauf mehr Produkte der direkten Oxidation entstehen als im Vorlauf. Das Verhältnis der beiden Strommaxima sagt der Literatur folgend also etwas über den Katalysator aus. Werte größer als eins bedeuten unter anderem eine bessere Effizienz für die Oxidationsreaktion und eine geringere Adsorption von Nebenprodukten<sup>[59]</sup> oder eine höhere CO-Toleranz und bessere Stabilität des Katalysators<sup>[204]</sup>. Allgemein steht das Verhältnis in Relation zur Vergiftung der Oberfläche mit

Kohlenstoffspezies und sagt somit etwas über die Toleranz gegenüber diesen aus<sup>[65,151,214,321–323]</sup>. Die Untersuchungen dieser Arbeit konnten zeigen, dass die literaturbekannten Annahmen zum Vorlauf zutreffend sind. Mit den verwendeten Methoden ist es bzgl. des Rücklaufes nur möglich Aussagen zu CO zu treffen, welches bei sehr geringen Potentialen vergiftend wirkt. Doch aufgrund der Erkenntnisse zu PtO kann das Verhältnis zwischen  $I_V$  und  $I_R$  nicht nur mit dem Einfluss von Kohlenstoffspezies auf die Oberfläche interpretiert werden, sodass es fraglich ist, ob dieser Wert überhaupt eine differenzierte Aussage ermöglicht, obwohl er noch immer ein Vergleichsparameter zwischen untersuchten Elektrokatalysatoren darstellt.

## 6.5 Vergleich zwischen Platin und Gold im alkalischen Elektrolyten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Metalle in unterschiedlichen Elektrolytlösungen untersucht. Da Gold im Sauren für die EG-Oxidation inaktiv ist (vgl. Kapitel 3.2.2.2 und 6.2.3), werden nur die Ergebnisse der alkalischen Elektrolytlösungen miteinander verglichen. Die Abbildung 6-65 stellt beispielhaft ZV der EG-Oxidation der Metall-Elektroden gegenüber. Erkennbar ist, dass Gold in einem anderen Potentialbereich als Platin aktiv ist<sup>[31]</sup> und geringere Stromdichten erreicht. Beides liegt in den unterschiedlichen Materialeigenschaften begründet.

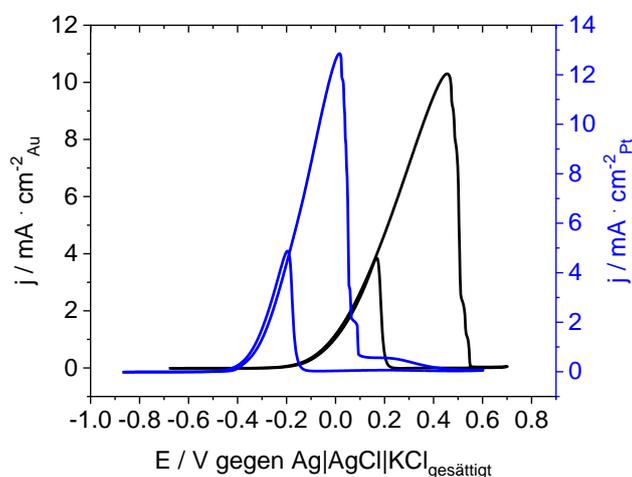


Abbildung 6-65: Gemittelte 10. ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode (schwarz) und einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode (blau) in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

Die ZV- und IR-Untersuchungen zeigen, dass an Gold im Gegensatz zu Platin der C-C-Bindungsbruch erst mit der vollständigen Oxidation von Carboxylat-Ionen, wie bspw. Oxalat zu CO<sub>2</sub> bzw. Carbonat stattfindet und damit bei deutlich höheren Potentialen. Dieser Umstand ist literaturbekannt<sup>[31]</sup> und bedeutet, dass EG an Gold nach einem anderen Mechanismus oxidiert wird. Ebenso wird kein CO oder eine andere vergiftende Spezies nachgewiesen, was ebenfalls

die dissoziative Adsorption von EG ausschließt und somit nur die direkte EG-Oxidation zulässt. Es wurde gezeigt, dass genau wie bei Platin Sauerstoffspezies an der Goldoberfläche notwendig sind, damit die Reaktion einsetzt und sowohl PtO als auch AuO inaktiv sind, sodass deren Bildung die EG-Oxidation zum Erliegen bringt, wie im ZV die fallenden Ströme beweisen. Im Rücklauf hingegen ist die Reduktion der genannten Oxide ausschlaggebend für das Wiedereinsetzen der EG-Oxidation und die Desorption von  $\text{OH}^-$  verursacht den erneuten Stromrückgang. Zusammenfassend ergibt sich, dass im Gegensatz zu Platin an Gold kein dualer Mechanismus, sondern nur direkte Oxidation vorliegt. Mit den verwendeten Untersuchungsmethoden ist eine Aufschlüsselung der entstehenden Nebenprodukte nicht möglich, dennoch ist davon auszugehen, dass sich an beiden Metallen andere Verhältnisse der einzelnen Produkte zueinander ausbilden.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur EG-Oxidation an Platin- und Gold-basierten Elektrokatalysatoren. Diese nutzten sowohl morphologische als auch (spektro-)elektrochemische Methoden, welche in zwei unterschiedlichen Grundelektrolytlösungen durchgeführt wurden. Die Ergebnisse dieser Charakterisierungen sollen im Folgenden zusammengefasst werden.

Ein wichtiger Punkt war der Umbau am IR-Spektrometer und die Entwicklung der Messzellen und der Elektroden sowie die Abstimmung der verwendeten Software aufeinander, wie es in Kapitel 5 umfassend beschrieben ist. Nach erfolgreicher Umsetzung wurden SNIFTIRS-, SPAIRS- und LIPSIRS-Untersuchungen an unterschiedlichen Materialien wie die Metall-Bulk-Elektroden oder Proben mit kohlenstoff-geträgerten Metall-NP möglich. Das gesamte System wurde erfolgreich mit der SNIFTIRS-Charakterisierung von adsorbierten Thiocyanat an einer polykristallinen Platin-Bulk-Elektrode validiert (vgl. Kapitel 5.2). Dies ermöglichte in einem nächsten Schritt die gezielte Reaktionsverfolgung mittels SPAIRS (vgl. Kapitel 6.2 und 0) und mit den LIPSIRS-Untersuchungen (vgl. Kapitel 6.2.1.3, 6.3.1.3 und 6.3.3.3) ist zusätzlich noch eine verbesserte potentialabhängige Auflösung der Elektrodenprozesse im Vergleich zu SPAIRS ermöglichen, sodass sich beide Methoden ergänzen. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich die erhaltenen IR-Daten auf die Ergebnisse der ZV-Untersuchungen übertragen lassen.

Ziel der spektro-elektrochemischen Charakterisierungen war es einen Beitrag zum besseren Verständnis des Mechanismus der EG-Oxidation an Platin bzw. Gold in saurer sowie alkalischer Elektrolytlösung zu leisten. Für Platin in perchlorsaurer Elektrolytlösung konnte im Rücklauf des ZV ein literaturunbekannter Doppelpeak beobachtet werden. Die durchgeführten Experimente zeigten, dass es sich dabei um das Einsetzen der CO-Vergiftung handelt. Allgemein ist für Platin in saurer und alkalischer Elektrolytlösung der duale Mechanismus bestätigt worden. EG wird in einem ersten Schritt mit C-C-Bindungsbruch und Bildung von CO dissoziativ an die Platinoberfläche adsorbiert. Sobald Sauerstoffspezies in Form von PtOH, entweder durch die dissoziative Adsorption von Wasser oder die Adsorption von OH<sup>-</sup> aus der Elektrolytlösung vorliegen, setzt die direkte EG-Oxidation mit der Bildung von Nebenprodukten ein. Die erhaltenen Ergebnisse legen nahe, dass zum einen PtOH und PtO selbst eine entscheidende Rolle für den ablaufenden Mechanismus spielen, wie in Kapitel 6.4 umfassend diskutiert wurde, und zum anderen, dass die Sauerstoffspezies an der Oberfläche für den Wechsel zwischen dissoziativer Adsorption und direkter Oxidation verantwortlich sind. Bei Gold hingegen konnte

nur die direkte Oxidation von EG nachgewiesen werden. Diese setzte ebenfalls erst dann ein, wenn Sauerstoffspezies in Form von  $\text{OH}_{\text{ads}}$  an der Oberfläche vorliegen. Dies legt zusätzlich den Schluss nahe, dass  $\text{OH}_{\text{ads}}$  für die EG-Oxidation selbst notwendig ist und eine entsprechend wichtige Rolle spielt. Im Rücklauf wurde bei beiden Metallen ersichtlich, dass die Metalloxide erst teilweise reduziert werden müssen, damit die Oxidationsreaktion erneut einsetzen kann. Dementsprechend sollte bei der Interpretation des Vorlaufes, des Rücklaufs und des Stromverhältnisses  $I_{\text{V}}/I_{\text{R}}$  neben der Kohlenstoffspezies bzgl. Platin auch die Oxidbelegung der Oberfläche berücksichtigt werden.

Umfassende und vertiefende Experimente zur Konzentrationsabhängigkeit konnten zeigen, dass keine Abhängigkeit des allgemein ablaufenden Mechanismus von der EG-Konzentration weder für Platin und Gold, noch in den unterschiedlichen Grundelektrolyten besteht. Lediglich verringert sich mit sinkenden EG-Gehalt der Umsatz, was sich in den elektrochemischen Untersuchungen durch geringere Ströme und den IR-Charakterisierungen durch weniger intensive Banden auszeichnet (vgl. Kapitel 6.2.1.1, 6.3.1.1 und 6.3.3.1). Zusätzlich wurde nachgewiesen, dass mit sinkender EG-Konzentration der pH-Wert in der Dünnschicht während der Experimente wenig verändert wird und damit kaum Einfluss auf die IR-Banden hat.

Die zusätzlichen Experimente mittels polarisiertem Lichts ermöglichen die Bestimmung adsorbierter Oberflächenspezies (vgl. Kapitel 3.4.5, 6.2.1.2, 6.3.1.2 und 6.3.3.2). Für Gold konnten keine adsorbierten Spezies nachgewiesen werden und bei Platin ist es nur linear adsorbiertes CO. Allgemein ist hier zu vermerken, dass es während der EG-Oxidation an Gold und Platin auch andere adsorbierte Spezies als bspw. CO auftreten, deren Konzentration oder Lebensdauer an der Oberfläche für einen Nachweis mittels der gewählten in-situ-IR-Methode jedoch zu gering bzw. zu kurz ist.

Die gezielte Oxidation der Nebenprodukte Glycolaldehyd, Glycolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure in 0.10 M perchlorsaurem Elektrolyt (vgl. Kapitel 6.2.1.4) konnte zwar nicht zur Zuordnung der IR-Banden der EG-Oxidation beitragen, sodass in 0.10 M kaliumhydroxidhaltiger Elektrolyt auch aufgrund der möglichen Nebenreaktionen darauf verzichtet wurde, aber diese Experimente bestätigen den ablaufenden Mechanismus an Platin. Denn Glycolaldehyd, Glyoxal und Glyoxylsäure werden analog zu EG erst dissoziativ an Platin adsorbiert. Die direkte Oxidation setzt ebenfalls erst mit Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche ein. Glyoxylsäure hingegen ist nur gering elektrochemisch aktiv und Oxalsäure adsorbiert wahrscheinlich als Oxalat oder Bioxalat an die Platinoberfläche und kann dann ebenfalls in einem Potentialbereich mit Sauerstoffspezies an der Platinoberfläche zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden. Außerdem wurde deutlich, dass je höher oxidiert das mögliche Nebenprodukt im Vergleich zu

EG ist, desto besser lässt es sich an einer PtO belegten Oberfläche oxidieren. Zudem sollte bei allen entstehenden Nebenprodukten beachtet werden, dass diese nach der Desorption wieder an die Oberfläche adsorbiert und weiter oxidiert werden können.

Neben den Untersuchungen an den Metall-Bulk-Elektroden wurden auch NP charakterisiert. In einem ersten Schritt wurde an einem industriell hergestelltem Pt/C-Elektrokatalysator der Firma E-Tek die Optimierung der Messparameter vorgenommen (vgl. Kapitel 6.2.2.1). Dabei wurde dann die Menge an Probensuspension auf der GC-Elektrode auf 14  $\mu\text{L}$  festgesetzt und die Anzahl der Interferogramme für die SPAIRS-Untersuchungen von 100 (Metall-Bulk-Elektroden) auf 500 erhöht. Diese Optimierung verfolgte zwei Ziele, zum einen sollte untersucht werden, ob die erhaltenen Parameter auch bei einer nicht industriell gefertigten und ausgereiften Probe zuverlässige Ergebnisse liefert und zum anderen, ob es einen Einfluss der Partikelgröße auf den ablaufenden Mechanismus gibt. Die Ergebnisse der Au/C-Probe aus Kapitel 6.3.4 beweisen, dass die erwünschte Übertragbarkeit der Parameteroptimierung erfolgreich war und die erhaltenen Erkenntnisse der Kapitel 6.2.2.2, 6.3.2 und 6.3.4, dass Au-NP und Pt-NP den allgemein ablaufenden Mechanismus nicht verändern. Im direkten Vergleich zu den Metall-Bulk-Elektroden wurde ein Einfluss der unterschiedlich vorhandenen Kristallflächen, Ecken und Kanten bzw. deren spezifisches Verhältnis zueinander deutlich, sodass es zu IR-Bandenverschiebungen der adsorbierten Spezies kommt und allgemein formuliert werden kann, dass CO stärker an die Pt-NP als an die Pt-Bulk-Elektrode gebunden wird, was die Bandenverschiebung nach sich zieht und eine höhere Oberflächenvergiftung der Pt-NP. Dies zeigte sich auch beim direkten Vergleich der Pt/C-Proben von E-Tek und Quin-Tech, sodass davon ausgegangen werden kann, dass an kleineren Pt-NP eine stärkere CO-Vergiftung und damit einhergehend dissoziative Adsorption stattfindet.

## 8 Ausblick

Zukünftig sind zahlreiche weiterführende Untersuchungen möglich. Anhand von Kapitel 6.4 wurde der Einfluss von PtOH und PtO auf den Mechanismus der EG-Oxidation an Platin betrachtet. Während das Oxid im Alkalischen inaktiv ist, ist im Sauren noch immer eine Oxidationsreaktion möglich. Dieser scheinbare Widerspruch wurde zwar diskutiert, sollte aber weiterverfolgt und mit weiteren morphologischen und spektro-elektrochemischen Methoden aufgeklärt werden. Gleiches gilt für die Differenzierung der Nebenprodukte, die mittels SPAIRS-Untersuchungen nicht möglich war. So sind weiterführende Experimente mit Gaschromatographie, Massenspektrometrie oder Raman denkbar, um genauere Aussagen zu treffen, wann welches Nebenprodukt gebildet wird, sodass eine Verfeinerung des Vergleiches zwischen Gold und Platin möglich wird.

Die bisherigen Ergebnisse können ebenso als Grundlage für weitere Katalysatorforschung und Optimierung dienen. Wie auch in der Literatur beschrieben, sind drei Kriterien besonders wichtig. Der Elektrokatalysator muss Alkohol und Wasser aktivieren<sup>[88]</sup>, C-C-Bindung bei geringen Temperaturen brechen<sup>[14,88]</sup> und adsorbiertes CO bei geringen Potentialen oxidieren<sup>[88]</sup>. Zur mechanistischen Aufklärung der EG-Oxidation wäre eine Kombination aus Gold und Platin besonders interessant und würden die Ergebnisse dieser Arbeit ergänzen. In <sup>[44]</sup> wurde an Pt/Au kein C-C-Bindungsbruch nachgewiesen, jedoch zeigen ZV andere Studien<sup>[161,195–197,200,213]</sup> die Charakteristika beider Metalle, sodass die Annahme, dass die C-C-Bindung erhalten bleibt wird, in Frage zu stellen ist.

Des Weiteren sind Untersuchungen der Oxidation von CO und anderen Alkoholen wie bspw. Methanol, Ethanol, Glycerol, 2-Propanol denkbar. Oder diese sind in Form einer Alkohol-Elektrolyse zur Wasserstoffgewinnung nutzbar<sup>[301,338,339]</sup>, welche weniger Energie als die Wasserelektrolyse benötigt<sup>[338]</sup>.

Ebenso ist es möglich mittels des spektro-elektrochemischen IR-Aufbaus eine Vielzahl weiterer Experimente zu planen und zu optimieren, welche sich bspw. der Reaktionsverfolgung (SPAIRS) oder der Charakterisierung der Doppelschicht (SNIFTIRS) verschiedener Materialien befassen. Dementsprechend ist die Charakterisierung von unterschiedlichen Kohlenstoffen z. B. für deren Anwendung in Redox-Flow-Batterien oder von geträgerten Metall-NP für die CO<sub>2</sub>-Reduktion nach eventuellen Umbauten und Anpassungen des Spektrometers möglich. Auf diese Weise kann durch in-situ IR-Spektroskopie ein umfassender Beitrag in zahlreichen wissenschaftliche relevanten elektrochemischen Forschungsgebieten geleistet werden.

## 9 Literatur

- [1] Umweltbundesamt (Ed.), Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, **2014**.
- [2] A. Reiche, S. Haufe, *Chemie in unserer Zeit* **2004**, *38*, 400.
- [3] S. Shafiee, E. Topal, *Energy Policy* **2009**, *37*, 181.
- [4] Umweltbundesamt, "Bruttostromerzeugung in Deutschland nach Energieträgern", can be found under <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/stromerzeugung-erneuerbar-konventionell#stromerzeugung-nach-energieträgern->.
- [5] J. T. Houghton (Ed.) *Climate change. The IPCC scientific assessment; report*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1993**.
- [6] M. Corbach, *Die deutsche Stromwirtschaft und der Emissionshandel*. Zugl.: Berlin, Freie Univ., Diplomarbeit, 2006, ibidem-Verl., Stuttgart, **2007**.
- [7] Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, *Klimaschutzprogramm 2030 der Bundesregierung zur Umsetzung des Klimaschutzplans 2050*, **2019**, can be found under <https://www.bundesregierung.de/resource/blob/975226/1679914/e01d6bd855f09bf05cf7498e06d0a3ff/2019-10-09-klimamassnahmen-data.pdf?download=1>.
- [8] Umweltbundesamt, "Fortschritte der EU bei der Umsetzung der Klima- und Energieziele für 2020 und 2030", can be found under <https://www.umweltbundesamt.de/bild/fortschritte-der-eu-bei-der-umsetzung-der-klima>.
- [9] *Bundes-Klimaschutzgesetz. KGS*, **2019**.
- [10] *Regulation (EU) 2018/1999 (European Climate Law)*, **2020**.
- [11] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 52.
- [12] C. Lamy, E. M. Belgsir, J.-M. Léger, *Journal of Applied Electrochemistry* **2001**, *31*, 799.
- [13] E. H. Yu, X. Wang, U. Krewer, L. Li, K. Scott, *Energy and Environmental Sciences* **2012**, *5*, 5668.
- [14] E. H. Yu, U. Krewer, K. Scott, *Energies* **2010**, *3*, 1499.
- [15] D.-J. Chen, A. M. Hofstead-Duffy, I.-S. Park, D. O. Atienza, C. Susut, S.-G. Sun, Y. J. Tong, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 8735.
- [16] A. M. Levendorf, D.-J. Chen, C. L. Rom, Y. Liu, Y. J. Tong, *RSC Advances* **2014**, *4*, 21284.
- [17] X.-K. Xue, J.-Y. Wang, Q.-X. Li, Y.-G. Yan, J.-H. Liu, W.-B. Cai, *Analytical chemistry* **2008**, *80*, 166.

- [18] A. Kabbabi, R. Faure, R. Durand, B. Beden, F. Hahn, J.-M. Leger, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *444*, 41.
- [19] Z.-Y. Zhou, N. Tian, Y.-J. Chen, S.-P. Chen, S.-G. Sun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *573*, 111.
- [20] T. Haisch, F. Kubannek, S. Baranton, C. Coutanceau, U. Krewer, *Electrochimica Acta* **2019**, *295*, 278.
- [21] M. Avramov-Ivić, V. Jovanović, G. Vlajnić, J. Popić, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *423*, 119.
- [22] J. M. Sieben, M.M.E. Duarte, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 9941.
- [23] W. J. Pech-Rodríguez, D. González-Quijano, G. Vargas-Gutiérrez, C. Morais, T. W. Napporn, F. J. Rodríguez-Varela, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 654.
- [24] C. A. Martins, P. S. Fernández, H. E. Troiani, M. E. Martins, G. A. Camara, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2014**, *717-718*, 231.
- [25] C. A. Ottoni, *International Journal of Electrochemical Science* **2018**, 1893.
- [26] T. Iwasita, W. Vielstich, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *257*, 319.
- [27] F. Vigier, C. Coutanceau, F. Hahn, E. M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *563*, 81.
- [28] E. H. Fontes, S. G. da Silva, E. V. Spinace', A. O. Neto, R. F. B. de Souza, *Electrocatalysis* **2016**, *7*, 297.
- [29] E. Leal da Silva, A. Cuña, M. Rita Ortega Vega, C. Radtke, G. Machado, N. Tancredi, C. de Fraga Malfatti, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *193*, 170.
- [30] Y.-J. Fan, Z.-Y. Zhou, C.-H. Zhen, S.-P. Chen, S.-G. Sun, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 506.
- [31] S. C. Chang, Y. Ho, M. J. Weaver, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 9506.
- [32] P. A. Christensen, A. Hamnett, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *260*, 347.
- [33] A. Dailey, J. Shin, C. Korzeniewski, *Electrochimica Acta* **1998**, *44*, 1147.
- [34] A. A. El-Shafei, S.A.A. El-Maksoud, A. S. Fouda, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *395*, 181.
- [35] A. A. El-Shafei, H. M. Shabanah, M.N.H. Moussa, *Journal of Power Sources* **1993**, *46*, 17.

- [36] A. Falase, K. Garcia, C. Lau, P. Atanassov, *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 1488.
- [37] A. Falase, M. Main, K. Garcia, A. Serov, C. Lau, P. Atanassov, *Electrochimica Acta* **2012**, *66*, 295.
- [38] J. F. Gomes, G. Tremiliosi-Filho, *Electrocatalysis* **2011**, *2*, 96.
- [39] F. Hahn, B. Beden, F. Kadirgan, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *216*, 169.
- [40] W. Hauffe, J. Heitbaum, *Electrochimica Acta* **1978**, *23*, 299.
- [41] F. Kadirgan, B. Beden, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *136*, 119.
- [42] F. Kadirgan, B. Beden, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *143*, 135.
- [43] L. W. H. Leung, M. J. Weaver, *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 4019.
- [44] E. G. Mahoney, W. Sheng, M. Cheng, K. X. Lee, Y. Yan, J. G. Chen, *Journal of Power Sources* **2016**, *305*, 89.
- [45] J. M. Orts, A. Fernandez-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *290*, 119.
- [46] J. Schnaidt, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 2872.
- [47] J. Schnaidt, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *Catalysis Today* **2013**, *202*, 154.
- [48] J. Schnaidt, M. Heinen, Z. Jusys, R. J. Behm, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 12689.
- [49] H. Wang, Z. Jusys, R. J. Behm, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 6484.
- [50] B. Wieland, J. P. Lancaster, C. S. Hoaglund, P. Holota, W. J. Tornquist, *Langmuir* **1996**, *12*, 2594.
- [51] F. Kadirgan, E. Bouhier-Charbonnier, C. Lamy, J. M. Léger, B. Beden, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *286*, 41.
- [52] G. L. Caneppele, T. S. Almeida, C. R. Zanata, É. Teixeira-Neto, P. S. Fernández, G. A. Camara, C. A. Martins, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *200*, 114.
- [53] P. S. Fernández, D. S. Ferreira, C. A. Martins, H. E. Troiani, G. A. Camara, M. E. Martins, *Electrochimica Acta* **2013**, *98*, 25.
- [54] M. Avramov-Ivic, J.-M. Léger, B. Beden, F. Hahn, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *351*, 285.

- [55] L. Huang, J.-Y. Sun, S.-H. Cao, M. Zhan, Z.-R. Ni, H.-J. Sun, Z. Chen, Z.-Y. Zhou, E. G. Sorte, Y. J. Tong et al., *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 7686.
- [56] J. F. Gomes, C. A. Martins, M. J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, G. A. Camara, *Journal of Catalysis* **2013**, *301*, 154.
- [57] P. S. Fernández, J. Fernandes Gomes, C. A. Angelucci, P. Tereshchuk, C. A. Martins, G. A. Camara, M. E. Martins, J. L. F. Da Silva, G. Tremiliosi-Filho, *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 4227.
- [58] J. Schnaidt, M. Heinen, D. Denot, Z. Jusys, R. Jürgen Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *661*, 250.
- [59] N. Arjona, S. Rivas, L. Álvarez-Contreras, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, E. Kjeang, L. G. Arriaga, *New Journal of Chemistry* **2017**, *41*, 1854.
- [60] A. C. Garcia, Y. Y. Birdja, G. Tremiliosi-Filho, M. T.M. Koper, *Journal of Catalysis* **2017**, *346*, 117.
- [61] J. González-Cobos, S. Baranton, C. Coutanceau, *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 7155.
- [62] P. S. Fernández, C. A. Martins, C. A. Angelucci, J. F. Gomes, G. A. Camara, M. E. Martins, G. Tremiliosi-Filho, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 263.
- [63] P. S. Fernández, P. Tereshchuk, C. A. Angelucci, J. F. Gomes, A. C. Garcia, C. A. Martins, G. A. Camara, M. E. Martins, J. L. F. Da Silva, G. Tremiliosi-Filho, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2016**, *18*, 25582.
- [64] J. F. Gomes, F. B. C. de Paula, L. H. S. Gasparotto, G. Tremiliosi-Filho, *Electrochimica Acta* **2012**, *76*, 88.
- [65] A. C. Garcia, E. B. Ferreira, V. V. Silva de Barros, J. J. Linares, G. Tremiliosi-Filho, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *793*, 188.
- [66] R. S. Ferreira Jr., M. Janete Giz, G. A. Camara, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *697*, 15.
- [67] M.-Y. Zheng, A.-Q. Wang, N. Ji, J.-F. Pang, X.-D. Wang, T. Zhang, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 63.
- [68] J. Xi, D. Ding, Y. Shao, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2*, 2355.
- [69] N. Ji, T. Zhang, M. Zheng, A. Wang, H. Wang, X. Wang, J. G. Chen, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2008**, *47*, 8510.
- [70] E. M. Stuve, K. A. Spies, *ECS Transactions* **2013**, *58*, 1723.

- [71] W. Hauffe, J. Heitbaum, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1978**, 82, 487.
- [72] P. Kurzweil in *Brennstoffzellentechnik* (Ed.: P. Kurzweil), Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2013**, pp. 17–52.
- [73] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [74] C. Song, J. Zhang, *Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. Fundamentals and Applications*, Springer-Verlag, London, **2008**.
- [75] a) F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen, *Fuel Cells* **2008**, 8, 3; b) L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2000**, 1, 162; c) X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z.-S. Liu, H. Wang, J. Shen, *Journal of Power Sources* **2007**, 165, 739; d) I. Katsounaros, S. Cherevko, A. R. Zeradjanin, K. J. J. Mayrhofer, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2014**, 53, 102; e) S. Litster, G. McLean, *Journal of Power Sources* **2004**, 130, 61.
- [76] F. Alcaide, P.-L. Cabot, E. Brillas, *Journal of Power Sources* **2006**, 153, 47.
- [77] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [78] R. Holze, *Leitfaden der Elektrochemie*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1998**.
- [79] Z. F. Pan, R. Chen, L. An, Y. S. Li, *Journal of Power Sources* **2017**, 365, 430.
- [80] E. Antolini, E. R. Gonzalez, *Journal of Power Sources* **2010**, 195, 3431.
- [81] G. Li, Y. Wang, J. Pan, J. Han, Q. Liu, X. Li, P. Li, C. Chen, L. Xiao, J. LU et al., *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 6655.
- [82] L. An, T. S. Zhao, Q. X. Wu, L. Zeng, *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, 37, 14536.
- [83] J. Cheng, G. He, F. Zhang, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, 40, 7348.
- [84] Z. Ogumi, K. Matsuoka, S. CHIBA, M. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. INABA, *Electrochemistry* **2002**, 70, 980.
- [85] J. R. Varcoe, R. C.T. Slade, E. L. H. Yee, S. D. Poynton, D. J. Driscoll, *Journal of Power Sources* **2007**, 173, 194.
- [86] L. Demarconnay, S. Brimaud, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, 601, 169.
- [87] C. Cremers, A. Niedergesäß, F. Jung, D. Müller, J. Tübke, *ECS Transactions* **2011**, 41, 1987.

- [88] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J.-M. Léger, *Journal of Power Sources* **2002**, *105*, 283.
- [89] J. Maya-Cornejo, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, L. Álvarez-Contreras, F. J. Rodríguez Valadez, M. P. Gurrola, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, *Fuel* **2016**, *183*, 195.
- [90] D. Bayer, S. Berenger, M. Joos, C. Cremers, J. Tübke, *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 12660.
- [91] A. Serov, C. Kwak, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *97*, 1.
- [92] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2106.
- [93] L. An, R. Chen, *Journal of Power Sources* **2016**, *329*, 484.
- [94] K. Miyazaki, T. Matsumiya, T. Abe, H. Kurata, T. Fukutsuka, K. Kojima, Z. Ogumi, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 7610.
- [95] W. Qian, D. P. Wilkinson, J. Shen, H. Wang, J. Zhang, *Journal of Power Sources* **2006**, *154*, 202.
- [96] G. L. Soloveichik, *Beilstein journal of nanotechnology* **2014**, *5*, 1399.
- [97] U. B. Demirci, *Journal of Power Sources* **2007**, *169*, 239.
- [98] M. Zhiani, S. Majidi, H. Rostami, M. M. Taghiabadi, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 568.
- [99] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, K.-O. Hinrichsen, H. Hofmann, U. Onken, R. Palkovits, A. Renken, *Technische Chemie*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [100] O. Türk, *Stoffliche Nutzung nachwachsender Rohstoffe*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2014**.
- [101] C. A. Staples, J. B. Williams, G. R. Craig, K. M. Roberts, *Chemosphere* **2001**, *43*, 377.
- [102] V. Livshits, M. Philosoph, E. Peled, *Journal of Power Sources* **2008**, *178*, 687.
- [103] H. Wang, Y. Zhao, Z. Jusys, R. J. Behm, *Journal of Power Sources* **2006**, *155*, 33.
- [104] L. An, T. S. Zhao, *Journal of Power Sources* **2017**, *341*, 199.
- [105] a) E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, A. Melman, *Electrochemical and Solid-State Letters* **2001**, *4*, A38; b) Y. Chen, M. Bellini, M. Bevilacqua, P. Fornasiero, A. Lavacchi, H. A. Miller, L. Wang, F. Vizza, *Chemistry & Sustainability* **2015**, *8*, 524; c) B. C. Ong, S. K. Kamarudin, S. Basri, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 10142.
- [106] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E. M. Belgsir, C. Lamy, *Journal of Applied Electrochemistry* **2004**, *34*, 439.

- [107] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, *Journal of Power Sources* **2007**, *169*, 221.
- [108] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [109] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [110] R. Holze, *Elektrochemisches Praktikum*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2001**.
- [111] A. I. Yanson, P. Rodriguez, N. Garcia-Araez, R. V. Mom, F. D. Tichelaar, M. T. M. Koper, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2011**, *50*, 6346.
- [112] T. J. P. Hersbach, A. I. Yanson, M. T. M. Koper, *Nature communications* **2016**, *7*, 12653.
- [113] M. Duca, P. Rodriguez, A. I. Yanson, M. T. M. Koper, *Topics in Catalysis* **2014**, *57*, 255.
- [114] J. Simonet, E. Labaume, J. Rault-Berthelot, *Electrochemistry Communications* **1999**, *1*, 252.
- [115] J. Feng, D. Chen, A. S. Sediq, S. Romeijn, F. D. Tichelaar, W. Jiskoot, J. Yang, M. T. M. Koper, *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10*, 9532.
- [116] a) I. Leontyev, A. Kuriganova, Y. Kudryavtsev, B. Dkhil, N. Smirnova, *Applied Catalysis A: General* **2012**, *431-432*, 120; b) W. Huang, S. Chen, J. Zheng, Z. Li, *Electrochemistry Communications* **2009**, *11*, 469.
- [117] a) K. McCann, J. E. Cloud, Y. Yang, *Journal of Nanoparticle Research* **2013**, *15*, 117; b) J. E. Cloud, T. S. Yoder, N. K. Harvey, K. Snow, Y. Yang, *Nanoscale* **2013**, *5*, 7368.
- [118] J. E. Cloud, L. W. Taylor, Y. Yang, *RSC Advances* **2014**, *4*, 24551.
- [119] J. E. Cloud, K. McCann, K. A. P. Perera, Y. Yang, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *9*, 2532.
- [120] M. Jing, Z. Ding, H. Hou, Y. Zhang, G. Zou, S. Li, X. Ji, *Chemical Physics Letters* **2016**, *653*, 30.
- [121] P. Rodriguez, F. D. Tichelaar, M. T. M. Koper, A. I. Yanson, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 17626.
- [122] X. Chen, I. T. McCrum, K. A. Schwarz, M. J. Janik, M. T. M. Koper, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56*, 15025.
- [123] I. T. McCrum, X. Chen, K. A. Schwarz, M. J. Janik, M. T. M. Koper, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 16756.

- [124] O. Diaz-Morales, T. J. P. Hersbach, C. Badan, A. C. Garcia, M. T. M. Koper, *Faraday discussions* **2018**, *210*, 301.
- [125] R. Gómez, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *354*, 189.
- [126] L. Jacobse, Y.-F. Huang, M. T. M. Koper, M. J. Rost, *Nature materials* **2018**, *17*, 277.
- [127] M. T.M. Koper, *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 10645.
- [128] M. Nakamura, H. Kato, N. Hoshi, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9458.
- [129] A. Björling, J. M. Feliu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *662*, 17.
- [130] A. Björling, E. Herrero, J. M. Feliu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 15509.
- [131] T. Jacob, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2007**, *607*, 158.
- [132] R. B. Getman, Y. Xu, W. F. Schneider, *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 9559.
- [133] A. M. Gómez-Marín, J. M. Feliu, *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 558.
- [134] A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochimica Acta* **2012**, *82*, 512.
- [135] Y. Xu, L. Han, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 7278.
- [136] H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis* **2015**, *6*, 295.
- [137] N. M. Marković, M. L. Avramov-Ivić, N. S. Marinković, R. R. Adžić, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1991**, *312*, 115.
- [138] D. Rand, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1972**, *35*, 209.
- [139] W. Vielstich (Ed.) *Handbook of fuel cells, fundamentals, technology and applications / ed.: Wolf Vielstich ... ; Vol. 3*, Wiley, Chichester, **2007**.
- [140] G. A. Attard, J.-Y. Ye, P. Jenkins, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, S.-G. Sun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *688*, 249.
- [141] N. Hoshi, M. Nakamura, C. Yoshida, Y. Yamada, M. Kameyama, Y. Mizumoto, *Electrochemistry Communications* **2016**, *72*, 5.
- [142] S.-G. Sun, A.-C. Chen, *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 969.
- [143] A. K. Vijh, *Canadian Journal of Chemistry* **1971**, *49*, 78.
- [144] L. Adamczyk, J. A. Cox, K. Miecznikowski, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 5035.
- [145] E. Sokolova, *Electrochimica Acta* **1979**, *24*, 147.
- [146] D. Morales-Acosta, F. J. Rodríguez-Varela, R. Benavides, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 3387.

- [147] Y.-J. Fan, Z.-Y. Zhou, C.-H. Zhen, C.-J. Fan, S.-G. Sun, *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4659.
- [148] Y. FAN, Z. Zhou, C. Fan, C. Zhen, S. Chen, S. Sun, *Science Bulletin* **2005**, *50*, 1995.
- [149] S.-G. Sun, A.-C. Chen, T.-S. Huang, J.-B. Li, Z.-W. Tian, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *340*, 213.
- [150] R. B. de Lima, V. Paganin, T. Iwasita, W. Vielstich, *Electrochimica Acta* **2003**, *49*, 85.
- [151] R. Baronia, J. Goel, Baijnath, V. Kataria, S. Basu, S. K. Singhal, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 10023.
- [152] D. Kaplan, L. Burstein, Y. Rosenberg, E. Peled, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 8286.
- [153] F. E. Teran, D. M. Santos, J. Ribeiro, K. B. Kokoh, *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 5846.
- [154] M. Murawska, J. A. Cox, K. Miecznikowski, *Journal of solid state electrochemistry : current research and development in science and technology* **2014**, *18*, 3003.
- [155] H. J. Kim, S. M. Choi, S. Green, G. A. Tompsett, S. H. Lee, G. W. Huber, W. B. Kim, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *101*, 366.
- [156] M. Chatterjee, A. Chatterjee, S. Ghosh, I. Basumallick, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 7299.
- [157] N. W. Smirnova, O. A. Petrii, A. Grzejdzia, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *251*, 73.
- [158] W. J. Pech-Rodríguez, C. Calles-Arriaga, D. González-Quijano, G. Vargas-Gutiérrez, C. Morais, T. W. Napporn, F. J. Rodríguez-Varela, *Journal of Power Sources* **2018**, *375*, 335.
- [159] M. Ureta-Zañartu, C. Yáñez, M. Páez, G. Reyes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *405*, 159.
- [160] R. Chetty, K. Scott, *Journal of Applied Electrochemistry* **2007**, *37*, 1077.
- [161] C. Jin, Y. Song, Z. Chen, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 4136.
- [162] H. Wang, Z. Jusys, R. J. Behm, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2006**, *595*, 23.
- [163] A. A. El-Shafei, H. A. Mostafa, A. A. Ibrahim, *Physical Chemistry an Indian Journal* **2009**, *2009*, 33.
- [164] A. O. Neto, M. Linardi, E. V. Spinacé, *Ionics* **2006**, *12*, 309.
- [165] R. M. Arán-Ais, E. Herrero, J. M. Feliu, *Electrochemistry Communications* **2014**, *45*, 40.
- [166] S. Dewan, D. Raciti, Y. Liu, D. H. Gracias, C. Wang, *Topics in Catalysis* **2018**, *315*, 808.

- [167] R. G. Freitas, E. P. Antunes, P. A. Christensen, E. C. Pereira, *Journal of Power Sources* **2012**, 214, 351.
- [168] G. Kokkinidis, D. Jannakoudakis, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, 133, 307.
- [169] X. Jiang, S.-C. Chang, M. J. Weaver, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1993**, 89, 223.
- [170] L. W. H. Leung, M. J. Weaver, *Langmuir* **1990**, 6, 323.
- [171] Y. Feng, L. Bu, S. Guo, J. Guo, X. Huang, *Small (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2016**, 12, 4464.
- [172] E. M. Belgsir, E. Bouhier, H. Essis Yei, K. B. Kokoh, B. Beden, H. Huser, J.-M. Le-ger, C. Lamy, *Electrochimica Acta* **1991**, 36, 1157.
- [173] N. P. Lebedeva, G. N. Kryukova, S. V. Tsybulya, A. N. Salanov, E. R. Savinova, *Electrochimica Acta* **1998**, 44, 1431.
- [174] V. Selvaraj, M. Vinoba, M. Alagar, *Journal of colloid and interface science* **2008**, 322, 537.
- [175] K. K. S. Gupta, B. A. Begum, S. P. Ghosh, *Transition Metal Chemistry* **1998**, 23, 295.
- [176] M. Shibata, N. Furuya, *Electrochimica Acta* **1994**, 39, 1877.
- [177] S. Trasatti, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1968**, 17, 343.
- [178] J. M. Delgado, R. Blanco, J. M. Orts, J. M. Pérez, A. Rodes, *Electrochimica Acta* **2010**, 55, 2055.
- [179] J. M. Orts, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, 323, 303.
- [180] G. Pierre, A. Ziade, M. El Kordi, *Electrochimica Acta* **1987**, 32, 601.
- [181] J. M. Orts, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 347, 355.
- [182] P. Ocón, *Journal of the Electrochemical Society* **1993**, 140, 3547.
- [183] J. M. Orts, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, A. Rodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, 281, 199.
- [184] A. Berná, A. Rodes, J. M. Feliu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 563, 49.
- [185] S. N. Pron'kin, O. A. Petrii, G. A. Tsirlina, D. J. Schiffrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, 480, 112.
- [186] A. Berná, A. Rodes, J. M. Feliu, *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 1257.
- [187] C. Lamy, *Electrochimica Acta* **1984**, 29, 1581.

- [188] V. E. Kazarinov, Y.B. Vassiliev, V. N. Andreev, G. Horányi, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, 147, 247.
- [189] E. Habibi, *Journal of the Iranian Chemical Society* **2017**, 14, 1983.
- [190] E. Sitta, B. C. Batista, H. Varela, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2011**, 47, 3775.
- [191] G. H. El-Nowihy, A. M. Mohammad, M. M.H. Khalil, M. A. Sadek, M. S. El-Deab, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 5095.
- [192] Y. Kim, H. Kim, W. B. Kim, *Electrochemistry Communications* **2014**, 46, 36.
- [193] J.-X. Tang, Q.-S. Chen, L.-X. You, H.-G. Liao, S.-G. Sun, S.-G. Zhou, Z.-N. Xu, Y.-M. Chen, G.-C. Guo, *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, 6, 2327.
- [194] W. Hong, C. Shang, J. Wang, E. Wang, *Nanoscale* **2015**, 7, 9985.
- [195] B. Beden, F. Kadirgan, A. Kahyaoglu, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, 135, 329.
- [196] C. Jin, J. Zhu, R. Dong, Q. Huo, *Electrochimica Acta* **2016**, 190, 829.
- [197] H. Möller, P.C. Pistorius, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, 570, 243.
- [198] C. A. Angelucci, H. Varela, G. Tremiliosi-Filho, J. F. Gomes, *Electrochemistry Communications* **2013**, 33, 10.
- [199] N. Cai, J. Wu, R. Dong, C. Jin, *International Journal of Hydrogen Energy* **2018**.
- [200] N. Cai, J. Wu, R. Dong, C. Jin, *Journal of Power Sources* **2019**, 412, 37.
- [201] X. F. Yang, W. Xu, M. Li, B. E. Koel, J. G. Chen, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2014**, 50, 12981.
- [202] K. Matsuoka, Y. Iriyama, T. Abe, M. Matsuoka, Z. Ogumi, *Electrochimica Acta* **2005**, 51, 1085.
- [203] Si-Wen Xie, Shuang Chen, Zhao-Qing Liu, Chang-Wei Xu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, 2011, 882.
- [204] C. Hu, Y. Zhou, M. Xiao, G. Yu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45, 4341.
- [205] J. Corchado-García, C. R. Cabrera, *Electrocatalysis* **2014**, 5, 402.
- [206] Q. He, Y. Shen, K. Xiao, J. Xi, X. Qiu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, 41, 20709.
- [207] R. S. Sai Siddhardha, M. S. Brahma Teja, P. J. Tejkiran, S. A. Ntim, P. Sai Siva Kumar, V. Lakshminarayanan, S. Mitra, S. S. Ramamurthy, *Fuel* **2015**, 158, 659.

- [208] T. G. Huong Nguyen, T. van Anh Pham, T. X. Phuong, T. X. Binh Lam, M. van Tran, T. P. Thoa Nguyen, *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2013**, *4*, 35008.
- [209] E. Santos, M. C. Giordano, *Electrochimica Acta* **1985**, *30*, 871.
- [210] L. L. de Souza, *International Journal of Electrochemical Science* **2017**, 11855.
- [211] H. Du, K. Wang, P. Tsiakaras, P. K. Shen, *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *258*, 117951.
- [212] F. Gao, Y. Zhang, P. Song, J. Wang, T. Song, C. Wang, L. Song, Y. Shiraishi, Y. Du, *Journal of Materials Chemistry A* **2019**, *7*, 7891.
- [213] S. Li, H. Xu, B. Yan, K. Zhang, J. Wang, C. Wang, J. Guo, Y. Du, P. Yang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2017**.
- [214] V. L. Marinho, L. A. Pocrifka, R. R. Passos, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2017**, *40*, 17291.
- [215] W. Hong, C. Shang, J. Wang, E. Wang, *Energy and Environmental Sciences* **2015**, *8*, 2910.
- [216] P. Song, L. Liu, A.-J. Wang, X. Zhang, S.-Y. Zhou, J.-J. Feng, *Electrochimica Acta* **2015**, *164*, 323.
- [217] H. Xu, B. Yan, S. Li, J. Wang, P. Song, C. Wang, J. Guo, Y. Du, *Journal of Power Sources* **2018**, *384*, 42.
- [218] C. Lamy, J. M. Léger, *Journal de Chimie Physique* **1991**, *88*, 1649.
- [219] G. Horányi, V. E. Kazarinov, Y.B. Vassiliev, V. N. Andreev, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *147*, 263.
- [220] Y. Y. Birdja, M. T. M. Koper, *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139*, 2030.
- [221] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der organischen Chemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [222] J. Clayden, *Organic chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2009**.
- [223] a) F. Alardin, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *Applied Catalysis A: General* **2001**, *215*, 125; b) F. Alardin, H. Wullens, S. Hermans, M. Devillers, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *225*, 79.
- [224] B. Beden, *Journal of Catalysis* **1987**, *104*, 37.
- [225] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Electrochimica Acta* **1986**, *31*, 1051.
- [226] L. D. Burke, P. F. Nugent, *Gold Bulletin* **1997**, *30*, 43.

- [227] L. D. Burke, P. F. Nugent, *Gold Bulletin* **1998**, *31*, 39.
- [228] A. Chen, J. Lipkowski, *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 682.
- [229] S. Yongprapat, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *697*, 46.
- [230] James P. Hoare, *Journal of the Electrochemical Society* **1963**, 245.
- [231] S. Yan, S. Zhang, Y. Lin, G. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 6986.
- [232] M. Simões, S. Baranton, C. Coutanceau, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *93*, 354.
- [233] M. BELTOWSKA-BRZEZINSKA, T. ŁUCZAK, R. Holze, *Journal of Applied Electrochemistry* **1997**, *27*, 999.
- [234] Y. CHEN, L. ZHUANG, J. LU, *Chinese Journal of Catalysis* **2007**, *28*, 870.
- [235] P. S. Fernández, C. A. Martins, M. E. Martins, G. A. Camara, *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 686.
- [236] G. Mello, P. Fernandes, M. de Giz, G. Camara, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2016**.
- [237] M. Etesami, N. Mohamed, *Science China Chemistry* **2012**, *55*, 247.
- [238] M. S. Ureta-Zañartu, A. Alarcón, G. Muñoz, C. Gutiérrez, *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 7857.
- [239] A. Li, Y. Chen, W. Duan, C. Wang, K. Zhuo, *RSC Advances* **2017**, *7*, 19694.
- [240] R. R. Adzic, M. Avramov-Ivic, *Journal of Catalysis* **1986**, *101*, 532.
- [241] N. Arjona, A. Palacios, A. Moreno-Zuria, M. Guerra-Balcázar, J. Ledesma-García, L. G. Arriaga, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2014**, *50*, 8151.
- [242] K. Cai, Y. Liao, H. Zhang, J. Liu, Z. Lu, Z. Huang, S. Chen, H. Han, *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 12792.
- [243] H. Xu, B. Yan, K. Zhang, J. Wang, S. Li, C. Wang, Y. Shiraishi, Y. Du, P. Yang, *Electrochimica Acta* **2017**, *245*, 227.
- [244] Michele Brandalise, Marcelo Marques Tusi, Ricardo Marcelo Piasentin, *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *2012*, 9609.
- [245] D. K Kehoe, L. Romeral, R. Lundy, M. A Morris, M. G Lyons, Y. K. Gun'ko, *Nanomaterials (Basel, Switzerland)* **2020**, *10*.
- [246] S. Yongprapat, A. Therdthianwong, S. Therdthianwong, *Journal of Applied Electrochemistry* **2012**, *42*, 483.

- [247] H. Xu, J. Wang, B. Yan, S. Li, C. Wang, Y. Shiraishi, P. Yang, Y. Du, *Nanoscale* **2017**, *9*, 17004.
- [248] S. Hermans, A. Deffernez, M. Devillers, *Applied Catalysis A: General* **2011**, *395*, 19.
- [249] a) C. D. Feldt, R. Moreira, E. Meyer, P. Clawin, W. Riedel, T. Risse, L. Moskaleva, W. Dononelli, T. Klüner, *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**; b) M. Eyrich, T. Diemant, H. Hartmann, J. Bansmann, R. J. Behm, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 11154.
- [250] D. Britz, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1978**, *88*, 309.
- [251] T. G. M. Breiter, *Elektrochemie* **1956**, 594.
- [252] K. Kordesch, A. Marko, *Journal of the Electrochemical Society* **1960**, *107*, 480.
- [253] Maarten Van Brussel, *Nova User Manual*, **2014**.
- [254] J. F. Moulder, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, Minn., **1992**.
- [255] C. Rockenhäuser, *Electron Microscopical Investigation of Interdiffusion and Phase Formation at Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>- and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>-Interfaces*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2015**.
- [256] M. S. H. Akash, K. Rehman, *Essentials of Pharmaceutical Analysis*, Springer Singapore, Singapore, **2020**.
- [257] W. Gottwald, K. H. Heinrich, *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [258] R. Winter, F. Noll, C. Czeslik, *Methoden der biophysikalischen Chemie*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden, **2011**.
- [259] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [260] H. G. Becker, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum ; mit 212 Tabellen*, Barth, Leipzig u.a., **1993**.
- [261] X. Feng, M. Yao, X. Hu, G. Hu, A. Jia, G. Xie, J. Lu, M. Luo, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 13673.
- [262] T. Iwasita, F.C. Nart, *Progress in Surface Science* **1997**, *55*, 271.
- [263] J. Souza-Garcia, E. Herrero, J. M. Feliu, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2010**, *11*, 1391.
- [264] S. Pons, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, *150*, 495.

- [265] R. Schäfer, P. C. Schmidt, *Methods in Physical Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2012**.
- [266] R. Holze, A. W. Castleman, J. P. Toennies, K. Yamanouchi, W. Zinth, *Surface and Interface Analysis. An Electrochemists Toolbox*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [267] F. Goos, H. Hänchen, *Annalen der Physik* **1947**, 436, 333.
- [268] a) N. J. Harrick, A. I. Carlson, *Applied optics* **1971**, 10, 19; b) N. J. Harrick, F. K. Du Pré, *Applied optics* **1966**, 5, 1739.
- [269] R. Kellner, H. Neugebauer, G. Nauer, A. Neckel, *Fourier and Computerized Infrared Spectroscopy* **1985**, 12.
- [270] A. Bewick, K. Kunimatsu, B. S. Pons, J. W. Russell, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, 160, 47.
- [271] S. Ye, *Electrochemical Infrared Spectroscopy // Compendium of surface and interface analysis. Electrochemical Infrared Specty*, Springer, Singapore, **2018**.
- [272] A. Berna, J. M. Delgado, J. M. Orts, A. Rodes, J. M. Feliu, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2006**, 22, 7192.
- [273] T. Iwasita, F. C. Nart, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, 295, 215.
- [274] D. Hiltrop, J. Masa, A. J. R. Botz, A. Lindner, W. Schuhmann, M. Muhler, *Analytical chemistry*, 89, 4367.
- [275] S.-G. Sun, Y. Lin, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 375, 401.
- [276] R. Holze, W. Vielstich, *Electrochimica Acta* **1988**, 33, 1629.
- [277] D. Malevich, V. Zamlynyy, S.-G. Sun, J. Lipkowski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2003**, 217, 513.
- [278] G. García, P. Rodríguez, V. Rosca, M. T. M. Koper, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, 25, 13661.
- [279] a) Dr. Andreas Kerth, *Reflektivität von s- und p-polarisierten Licht. Amplitude s > p, da s-polarisiertes Licht den höheren Reflektivitätskoeffizienten hat.* mündlich, **2019**, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg; b) T. Hasegawa, *Infrared External-Reflection Spectroscopy*, Springer, Singapore, **2018**.
- [280] R. G. Greenler, *The Journal of Chemical Physics* **1966**, 44, 310.
- [281] K. Ashley, S. Pons, *Chemical reviews* **1988**, 88, 673.
- [282] M. Nakamura, K. Shibutani, N. Hoshi, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2007**, 8, 1846.

- [283] C. Nowak, C. Luening, W. Knoll, R. L. C. Naumann, *Applied spectroscopy* **2009**, *63*, 1068.
- [284] J.C.M. Silva, L. S. Parreira, R.F.B. de Souza, M. L. Calegari, E. V. Spinacé, A. O. Neto, M. C. Santos, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *110*, 141.
- [285] A. Cuña, C. Reyes Plascencia, E. L. da Silva, J. Marcuzzo, S. Khan, N. Tancredi, M. R. Baldan, C. de Fraga Malfatti, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *202*, 95.
- [286] E. A. Monyoncho, V. Zamlynny, T. K. Woo, E. A. Baranova, *The Analyst* **2018**.
- [287] P. S. Fernández, M. E. Martins, C. A. Martins, G. A. Camara, *Electrochemistry Communications* **2012**, *15*, 14.
- [288] N. Hoshi, A. Nakahara, M. Nakamura, K. Sumitani, O. Sakata, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6070.
- [289] J. L. Rodríguez, E. Pastor, X. H. Xia, T. Iwasita, *Langmuir* **2000**, *16*, 5479.
- [290] K. Mikita, M. Nakamura, N. Hoshi, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2007**, *23*, 9092.
- [291] H.-X. Liu, N. Tian, J.-Y. Ye, B.-A. Lu, J. Ren, Z.-C. Huangfu, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, *Faraday discussions* **2014**, *176*, 409.
- [292] Y. Yang, Z. G. Lin, *Journal of Applied Electrochemistry* **1995**, *25*.
- [293] E. A. Monyoncho, S. N. Steinmann, C. Michel, E. A. Baranova, T. K. Woo, P. Sautet, *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 4894.
- [294] J.-L. Lin, J. Ren, N. Tian, Z.-Y. Zhou, S.-G. Sun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2013**, *688*, 165.
- [295] L. Wang, M. Bevilacqua, Y.-X. Chen, J. Filippi, M. Innocenti, A. Lavacchi, A. Marchionni, H. Miller, F. Vizza, *Journal of Power Sources* **2013**, *242*, 872.
- [296] T. Wandlowski, K. Ataka, D. Mayer, *Langmuir* **2002**, *18*, 4331.
- [297] I.-S. Park, D.-J. Chen, D. O. Atienza, Y. J. Tong, *Catalysis Today* **2013**, *202*, 175.
- [298] K. Kunimatsu, T. Sato, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6104.
- [299] M. Futamata, *Surface Science* **1999**, *427-428*, 179.
- [300] J.-M. Andanson, A. Baiker, *Chemical Society reviews* **2010**, *39*, 4571.
- [301] J. González-Cobos, S. Baranton, C. Coutanceau, *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 1694.
- [302] A. N. Geraldes, D. F. da Silva, E. S. Pino, J. C. M. da Silva, R. F. B. de Souza, P. Hammer, E. V. Spinacé, A. O. Neto, M. Linardi, M. C. dos Santos, *Electrochimica Acta* **2013**, *111*, 455.
- [303] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, *0*, 801.

- [304] J. Radicke, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2019**.
- [305] E. R. Dieterich, *Masterarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2018**.
- [306] K. Ashley, M. G. Samant, H. Seki, M. R. Philpott, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, 270, 349.
- [307] K. Ashley, F. Weinert, D. L. Feldheim, *Electrochimica Acta* **1991**, 36, 1863.
- [308] M. Bron, R. Holze, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1998**, 361, 694.
- [309] T. Loučková, P. Janoš, *Electrochimica Acta* **1996**, 41, 405.
- [310] A. Tadjeddine, P. Guyot-Sionnest, *Electrochimica Acta* **1991**, 36, 1849.
- [311] D. S. Corrigan, J. K. Foley, P. Gao, S. Pons, M. J. Weaver, *Langmuir* **1985**, 1, 616.
- [312] D. K. Lambert, *Solid State Communications* **1984**, 51, 297.
- [313] M. Bron, *IR-Auflösung seiner Dissertation bzw. Paper (DOI: 10.1007/s002160050996)*. Mündlich, **2018**, Halle/Saale.
- [314] A. Hartmann, *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2018**.
- [315] M. Gebhard, *Bachelorarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2013**.
- [316] M. Keller, *Bachelorarbeit*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle/Saale, **2012**.
- [317] R. Chetty, W. Xia, S. Kundu, M. Bron, T. Reinecke, W. Schuhmann, M. Muhler, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2009**, 25, 3853.
- [318] J. H. Kim, S. M. Choi, S. H. Nam, M. H. Seo, S. H. Choi, W. B. Kim, *Applied Catalysis B: Environmental* **2008**, 82, 89.
- [319] Z. Y. Li, Y. J. Liang, S. P. Jiang, X. D. Shan, M. L. Lin, C. W. Xu, *Fuel Cells* **2012**, 12, 677.
- [320] G. Girishkumar, K. Vinodgopal, P. V. Kamat, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 19960.
- [321] L. Zhang, D. Xia, *Applied Surface Science* **2006**, 252, 2191.
- [322] Z. Liu, X. Y. Ling, X. Su, J. Y. Lee, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, 108, 8234.
- [323] Y. Lin, X. Cui, C. H. Yen, C. M. Wai, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2005**, 21, 11474.

- [324] C. Lentz, S. P. Jand, J. Melke, C. Roth, P. Kaghazchi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2017**, *426*, 1.
- [325] H. Hanawa, K. Kunimatsu, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 6276.
- [326] E. Pastor, S. Wasmus, T. Iwasita, M. C. Arévalo, S. González, A. J. Arvia, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *353*, 81.
- [327] L. Wang, H. Meng, P. K. Shen, C. Bianchini, F. Vizza, Z. Wei, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2011**, *13*, 2667.
- [328] T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi, M. Nakamura, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2017**, *800*, 162.
- [329] J. R. McManus, E. Martono, J. M. Vohs, *ACS Catalysis* **2013**, *3*, 1739.
- [330] P. Greenzaid, Z. Luz, D. Samuel, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 749.
- [331] G. Horányi, E. M. Rizmayer, *Electrochimica Acta* **1988**, *33*, 1161.
- [332] S.E. Cabaniss, J.A. Leenheer, I.F. McVey, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1998**, *54*, 449.
- [333] S. K. Cheah, V. P. Bernardet, A. A. Franco, O. Lemaire, P. Gelin, *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 22756.
- [334] H. Angerstein-Kozłowska, B. E. Conway, A. Hamelin, L. Stoicoviciu, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *228*, 429.
- [335] C. Lamy, J. M. Leger, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *135*, 321.
- [336] J.-J. Max, C. Chapados, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 3324.
- [337] N. M. Marković, R. R. Adić, V. B. Vešović.
- [338] V. Bambagioni, M. Bevilacqua, C. Bianchini, J. Filippi, A. Lavacchi, A. Marchionni, F. Vizza, P. K. Shen, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 851.
- [339] R. D. Cortright, R. R. Davda, J. A. Dumesic, *Nature* **2002**, *418*, 964.
- [340] P. Rodriguez, Y. Kwon, M. T. M. Koper, *Nature chemistry* **2011**, *4*, 177.

## 10 Anhang

### 10.1 IR-Literaturdaten

Tabelle 10-1: Übersicht über die in der Literatur verwendete Fenstermaterialien, Elektrolytlösung und Katalysatorsysteme, Anzahl der Interferogramme pro Spektrum sowie Auflösung für IR-Messungen.

IR-Fenster	Elektrolytlösung	Katalysatorsystem	Interferogramme / Spektrum	Auflösung / cm <sup>-1</sup>	Ref.
CaF <sub>2</sub>	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.255 M Glycerol	polykristalline Pt-Elektrode	50	4	[287]
Hemisphärisch CaF <sub>2</sub>	1 M KOH + 1 M Ethanol	Pd/C auf GC- Elektrode	128	–	[293]
CaF <sub>2</sub> - Prisma	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.05 M Methanol	Pt-Einkristalle	128	4	[282]
Hemisphärisch ZnSe	0.1 M KOH + 0.2 M EG	Pt, Pt/Ir, Pt/Hf-Ir	128	8	[201]
ZnSe (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) CaF <sub>2</sub> (NaOH)	1 M NaOH oder 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 M EG	Pt-Elektrode	69	8	[32]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.1 M EG	polykristalline Pt-Elektrode	32	4	[50]
Pt beschichteter Si-Kristall	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.1 M EG	Pt Schicht	5 bzw. 25	4	[46]
Hemisphärisch CaF <sub>2</sub>	0.5 M EG + 0.1 M HClO <sub>4</sub>	Pt-Elektrode	256	4	[167]
ZnSe	0.1 M EG oder Glycerol + 0.1 M KOH	Pt-basierte NP/C auf GC Elektrode	128	8	[37]
CaF <sub>2</sub>	0.5 M EG + 0.5 M KOH	PdPt Nanodrähte	100	8	[193]
CaF <sub>2</sub>	0.05 M EG + 0.1 M HClO <sub>4</sub>	Pt(111)-Elektrode	50	4	[169]

Tabelle 10-2: Fortsetzung Tabelle 10-1.

IR-Fenster	Elektrolytlösung	Katalysator-system	Interfero-gramme / Spektrum	Auflösung / $\text{cm}^{-1}$	Ref.
Si-Kristall	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Gold-Film auf Kristall	200	4	[296]
$\text{CaF}_2$	0.01 M Oxalsäure + 0.1 M $\text{HClO}_4$	Au(111), Au(100) und Au(110)	1000	8	[272]
Dia-mant/ZnSe	1.0 M KOH + 1.0 M Ethanol	Au/C	–	8	[302]
$\text{CaF}_2$ -Prisma	0.1 M $\text{HClO}_4$ + CO gesättigt	Pt-Einzelkristalle	128	4	[288]
ZnSe oder $\text{CaF}_2$	0.1 M $\text{HClO}_4$ + 50 mM Methanol	polykristallines Pt	10	4	[170]
$\text{CaF}_2$ Prisma	0.1 M $\text{HClO}_4$ + 0.1 M Acetaldehyd	Pt(111) und Pt(100)	128	8	[289]
Si Prisma	0.5 $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.1 M Alkohol	Pt Schicht auf Prisma	5 bzw. 25	4	[48]
$\text{CaF}_2$	0.1 M $\text{HClO}_4$ + 0.01 M Oxalsäure	Pt(100) und Pt(111)	100	8	[186]
ZnSe	0.1 M $\text{HClO}_4$ + 50 mM Glycolaldehyd	polykristalline Pt-Elektrode	25	8	[43]
$\text{CaF}_2$ -Prisma	0.1 M NaOH + unterschiedliche EG-Konzentrationen	polykristalline Pd-Elektrode	200	8	[294]
Diamant / ZnSe	0.1 M $\text{HClO}_4$ + 1 M Ethanol	PtSn/C	128	4	[284]
$\text{CaF}_2$	2 M KOH + 5 % EG	polykristalline Pd-Elektrode	128	4	[295]

Tabelle 10-3: Fortsetzung Tabelle 10-1.

IR-Fenster	Elektrolytlösung	Katalysator-system	Interfero-gramme / Spektrum	Auflösung / cm <sup>-1</sup>	Ref.
Si Prisma	0.1 M HClO <sub>4</sub> + CO gesättigt	Goldschicht mit Pt/C auf Si-Prisma	100	4	[297]
Si	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.5 M Methanol	Au Schicht auf Si, dann Au@Pt/C	50	4	[15]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M HClO <sub>4</sub> mit CO gesättigt	Pt-Einkristall	128	4	[290]
CaF <sub>2</sub>	0.5 M KOH + 0.5 M Ethanol	Pt/C auf GC-Elektrode	512	4	[23]
Si	0.1 M HClO <sub>4</sub> + CO gespült	Pt Film auf Si	9	8	[298]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M HClO <sub>4</sub> + CO gespült	Pt-Einkristall	400	2	[291]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M NaOH gespült mit CO	Pt(111)	20	6	[278]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 75 mM Ethanol oder 50 mM Glycerol	Au Elektrode mit Pt-NP beschichtet	50	8	[24]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.1 M Glycerol	Pt/C, PtRh/C, PtRu/C auf GC-Elektrode	400	8	[55]
CaF <sub>2</sub>	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0.2 M Glycerol	Pt(100)	128	4	[57]
–	1.0 M NaOH + 0.1 M Glycerol	Pt/C, PtBi/C, PtPdBi/C	512	4	[301]
CaF <sub>2</sub>	0.5 M HClO <sub>4</sub> + 0.1 M Glycerol	Pt(111) und Pt(100) mit Bi	100	8	[60]

Tabelle 10-4: Fortsetzung Tabelle 10-1.

IR-Fenster	Elektrolytlösung	Katalysator-system	Interferogramme / Spektrum	Auflösung / cm <sup>-1</sup>	Ref.
ZnSe	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder 0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.1 M Glycerol	Pt(100), Pt(110) Pt(111)	128	8	[64]
ZnSe	0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oder 0.1 M NaOH + 0.1 M Glycerol	polykristalline Pt- oder Au- Elektrode	128	8	[38]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.255 M Glycerol	Polykristalline Au-Elektrode mit Pt/C	50	4	[235]
Hemisphärisch Si	1 mM KBr oder LiCl	Au Film auf Si	150	2	[299]
CaF <sub>2</sub>	0.5 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	GC-Elektrode	–	8	[292]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M Ethanol + 0.1 M HClO <sub>4</sub>	polykristalline Pt-Elektrode	90	8	[26]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.1 M Ethanol	Pt/C, PtSn/C auf GC-Elektrode Pt/C basierte	128	4	[27]
Diamant / ZnSe	1.0 M KOH + 1.0 M Ethanol	Proben als Schicht auf Kristall	128	8	[28]
ZnSe / Si	0.1 M HClO <sub>4</sub> + 0.5 M Methanol	Pt Film auf Si	256	4	[17]
Ge-Kristall	0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1.0 M Ethanol	PtSn/C auf Ge- Kristall	32	4	[29]
Ge-Kristall	1.0 M NaOH + 1.0 M Ethanol	Ni/C auf Ge- Kristall	96	4	[285]
Hemisphärisch Ge	0.1 M KOH oder NaOH + 1.0 M Ethanol	Pd/NCNT auf GC-Elektrode	200	–	[274]

Tabelle 10-5: Fortsetzung Tabelle 10-1.

IR-Fenster	Elektrolytlösung	Katalysator-system	Interfero-gramme / Spektrum	Auflösung / cm <sup>-1</sup>	Ref.
Hemisphä-risch CaF <sub>2</sub>	1 M KOH + 1 M Ethanol	Pd/CeO <sub>2</sub> auf GC-Elektrode	128	8	[286]
CaF <sub>2</sub>	0.1 M Glycerol + 0.1 M KOH	PdRh auf Au-Elektrode	32	8	[66]
CaF <sub>2</sub>	0.5 M KOH + 0.5 M Methanol	Pt/C auf GC-Elektrode	512	4	[20]
CaF <sub>2</sub>	0.15 M NaOH mit CO gespült	Au(111)	–	6	[340]

## 10.2 Entwicklung Messzelle

Zelle für IR:

Unterteil: Innendurchmesser: 18.9 mm  
 Außendurchmesser: 24.6 mm

Oberteil: Innendurchmesser: 39.5 mm  
 Außendurchmesser: 49.2 mm

Technische Details zu den Umbauten an Reflexionseinheit: Die Technische Zeichnung des Linearversteller wurde vom Hersteller erhalten, ebenso die genauen Maße für die Reflexionseinheit.

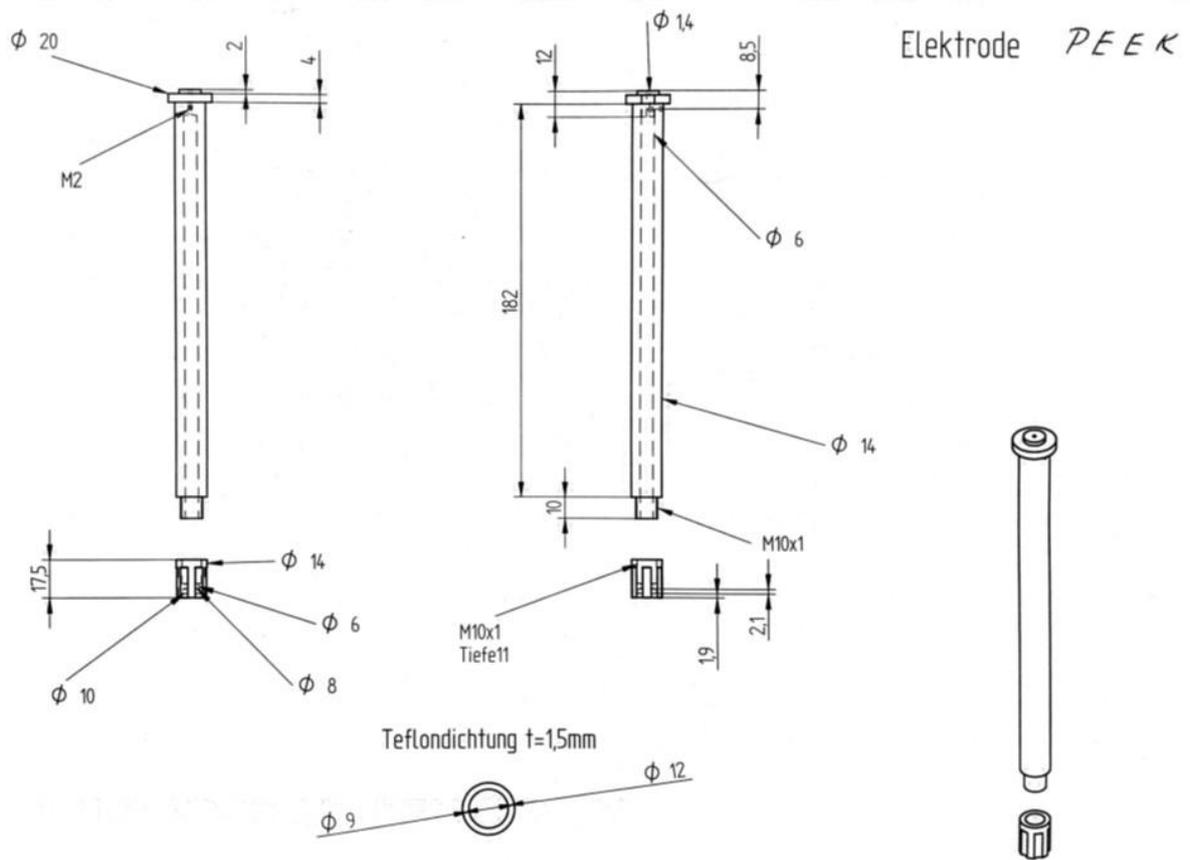


Abbildung 10-1: Technische Zeichnungen der verwendeten Elektroden erstellt von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

Kappe Elektrode PEEK

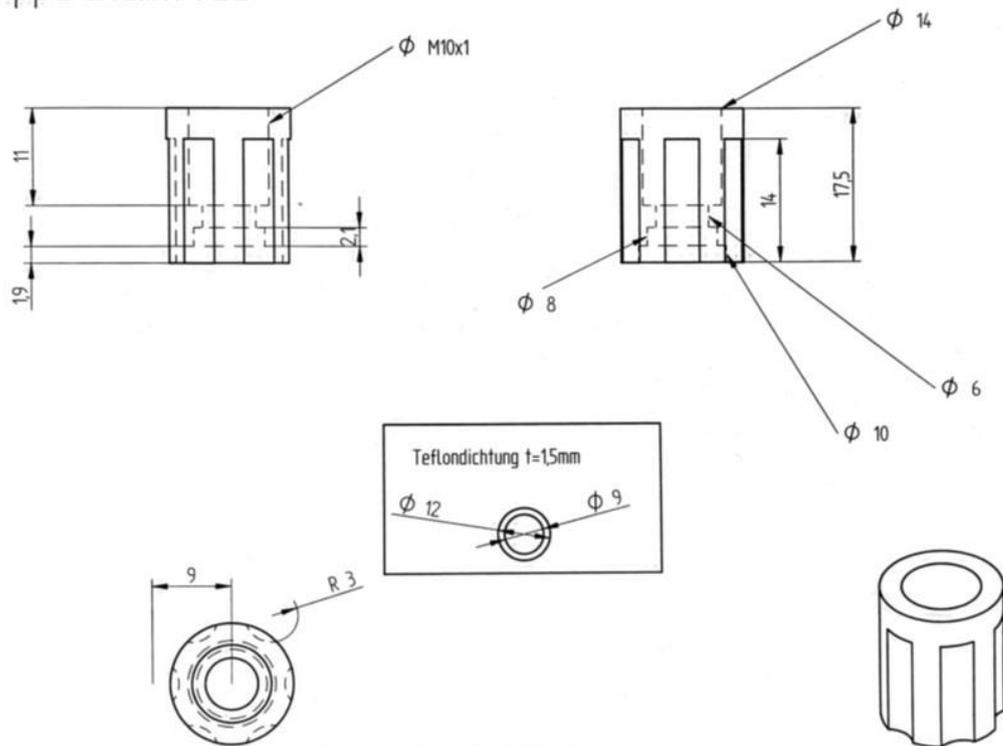
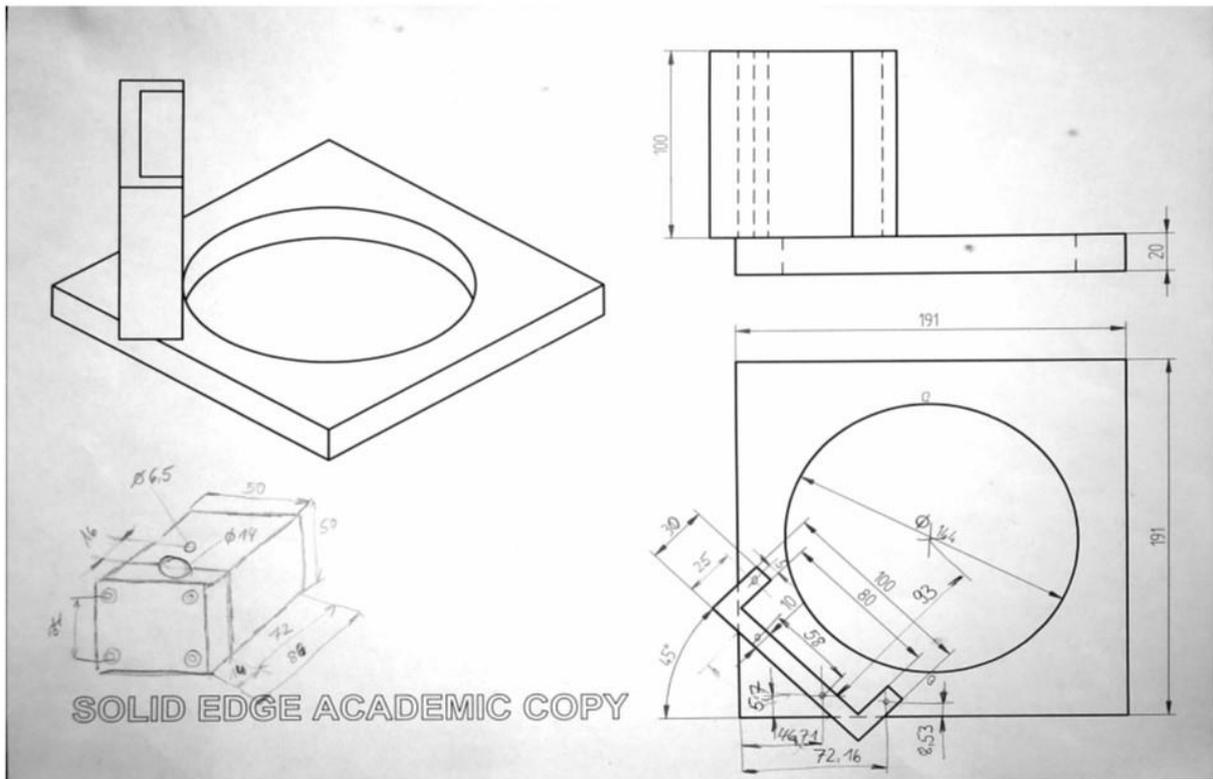


Abbildung 10-2: Technische Zeichnungen des Unterteils der verwendeten Elektroden erstellt von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.



**Abbildung 10-3:** Technische Zeichnungen von oben links: Schrägansicht der Grundplatte mit Halterung für Linearversteller, oben rechts: Seitenansicht der Grundplatte mit Halterung für Linearversteller, unten links: zweiteilige Adapter für die Elektrode mit Bohrung für die RE und unten rechts: Draufsicht der Grundplatte, teilweise handschriftlich ergänzte reale Maße von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

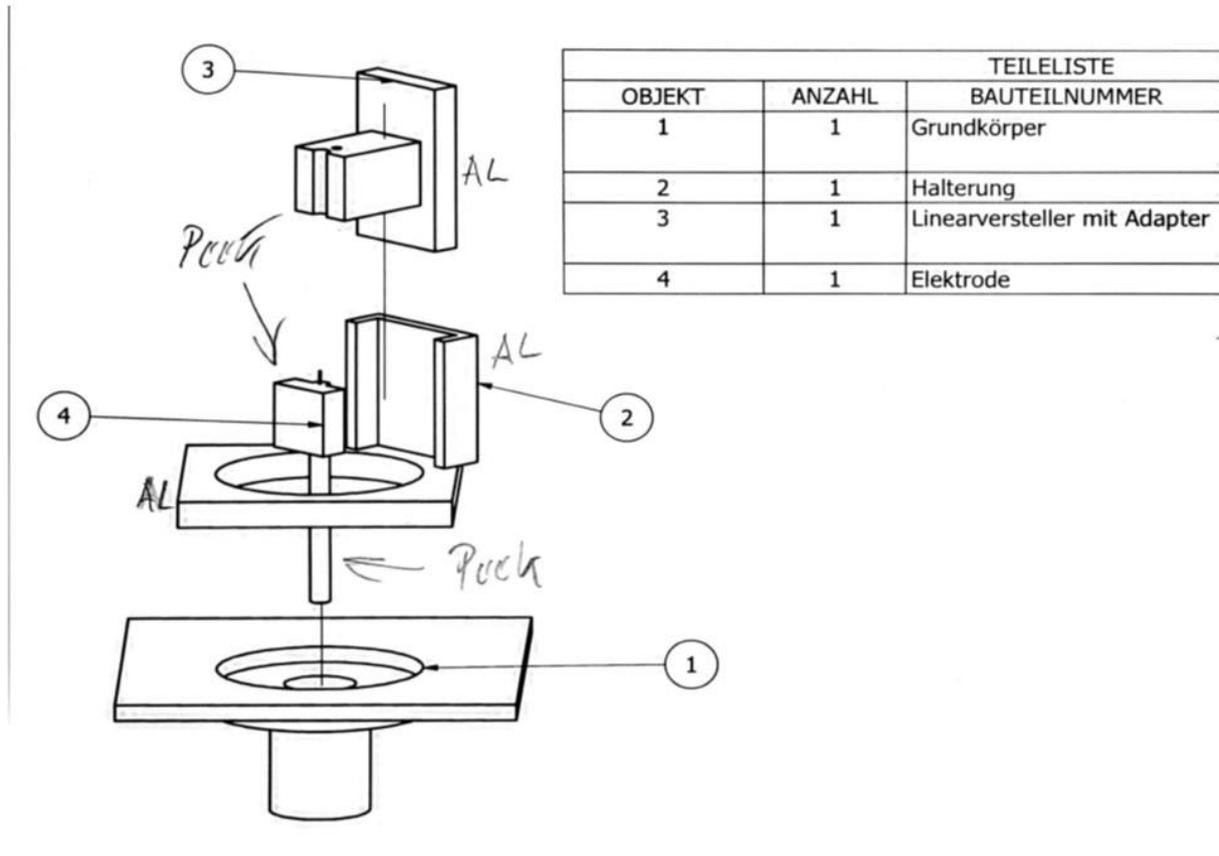


Abbildung 10-4: Technische Zeichnung der Zusammensetzung der Einzelbauteile (Grundkörper der Reflexionseinheit (1), Grundplatte mit Halterung für Linearversteller (2), Linearversteller mit ersten Adapterteil (3) und Elektrode mit einem Adapterteil (4)), teilweise handschriftlich ergänzte von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, welche Materialien gewählt wurden.

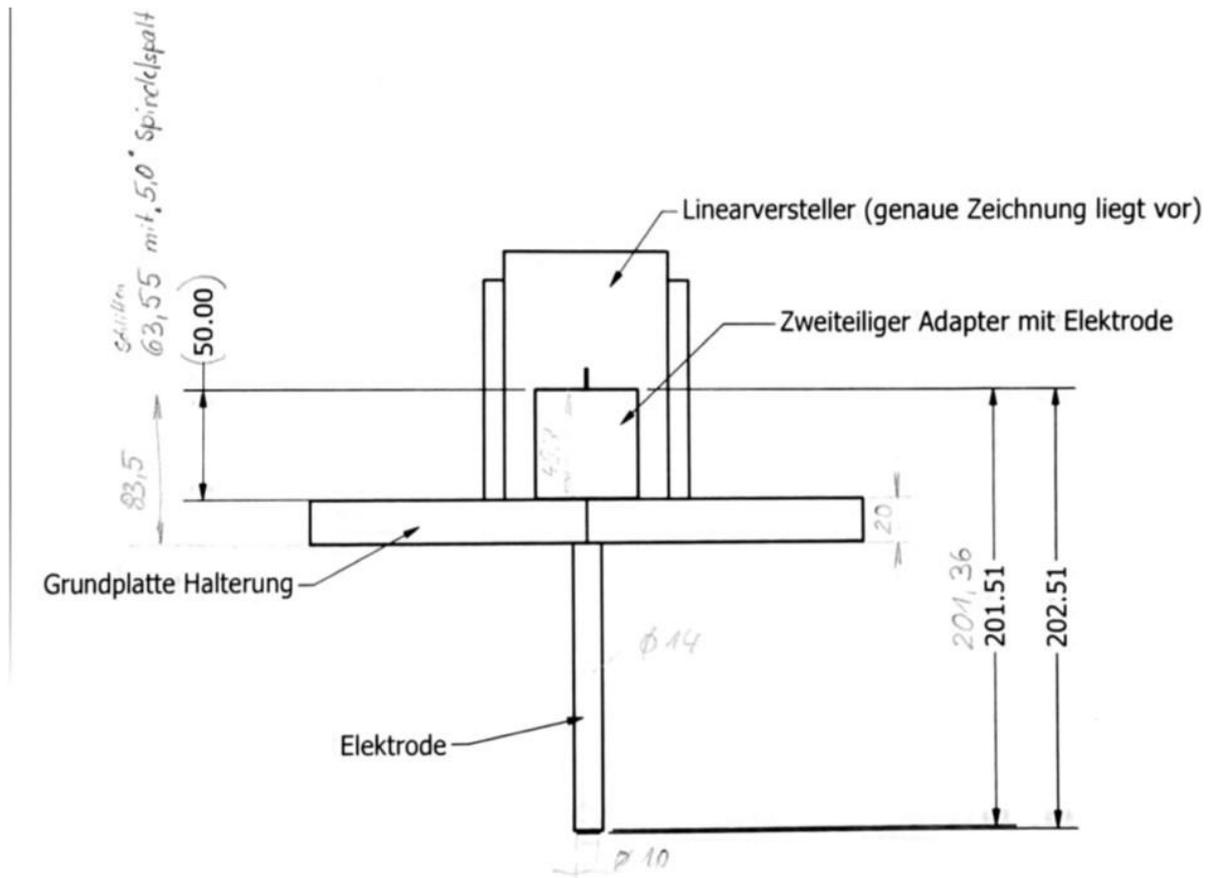


Abbildung 10-5: Technische Zeichnung der zusammengesetzten Einzelbauteile (Grundplatte, Linearversteller, zweiteiliger Adapter und Elektrode), teilweise handschriftlich ergänzte reale Maße von der Physik-Werkstatt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.

### 10.3 Methodenvalidierung mit einer Pt-Bulk-Elektrode

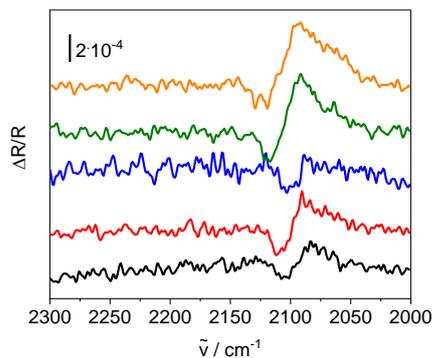


Abbildung 10-6: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $2 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende 6 mm, 50 Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem  $E_{\text{Ref}}$  (-0.70 V) und den  $E_{\text{M}}$ : -0.50 V (schwarz), -0.30 V (rot), -0.10 V (blau), 0.10 V (grün) und 0.30 V (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100 \text{ M KClO}_4$  mit  $0.001 \text{ M NaSCN}$ .

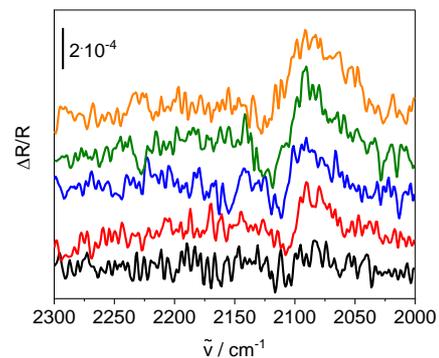
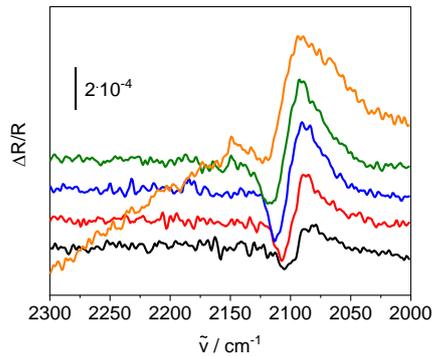
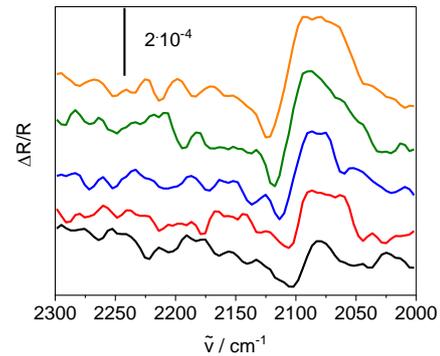


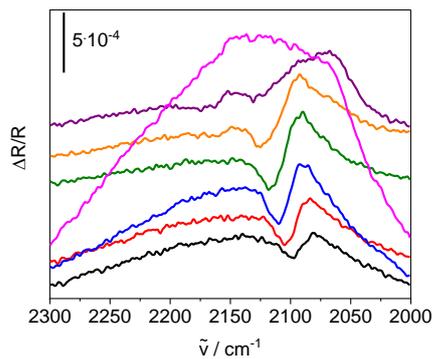
Abbildung 10-7: Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $2 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende 6 mm, 50 Interferogramme / Spektrum und 16 Potentialwechsel zwischen dem  $E_{\text{Ref}}$  (-0.70 V) und den  $E_{\text{M}}$ : -0.50 V (schwarz), -0.30 V (rot), -0.10 V (blau), 0.10 V (grün) und 0.30 V (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100 \text{ M KClO}_4$  mit  $0.001 \text{ M NaSCN}$ .



**Abbildung 10-8:** Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $2 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende  $6 \text{ mm}$ , 100 Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem  $E_{\text{Ref}} (-0.70 \text{ V})$  und den  $E_{\text{M}}$ :  $-0.50 \text{ V}$  (schwarz),  $-0.30 \text{ V}$  (rot),  $-0.10 \text{ V}$  (blau),  $0.10 \text{ V}$  (grün) und  $0.30 \text{ V}$  (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100 \text{ M KClO}_4$  mit  $0.001 \text{ M NaSCN}$ .



**Abbildung 10-10:** Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $8 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende  $6 \text{ mm}$ , 100 Interferogramme / Spektrum und 8 Potentialwechsel zwischen dem  $E_{\text{Ref}} (-0.70 \text{ V})$  und den  $E_{\text{M}}$ :  $-0.50 \text{ V}$  (schwarz),  $-0.30 \text{ V}$  (rot),  $-0.10 \text{ V}$  (blau),  $0.10 \text{ V}$  (grün) und  $0.30 \text{ V}$  (orange), Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100 \text{ M KClO}_4$  mit  $0.001 \text{ M NaSCN}$ .



**Abbildung 10-9:** Gemittelte SNIFTIR-Spektren von Thiocyanat adsorbiert an eine Pt-Bulk-Elektrode, Auflösung  $2 \text{ cm}^{-1}$ , Aperturblende  $6 \text{ mm}$ , 100 Interferogramme / Spektrum und 16 Potentialwechsel zwischen dem  $E_{\text{Ref}} (-0.70 \text{ V})$  und den  $E_{\text{M}}$ :  $-0.50 \text{ V}$  (schwarz),  $-0.30 \text{ V}$  (rot),  $-0.10 \text{ V}$  (blau),  $0.10 \text{ V}$  (grün),  $0.30 \text{ V}$  (orange),  $0.50 \text{ V}$  (lila) und  $0.70 \text{ V}$  (pink), Elektrolytlösung Ar-gespültes  $0.100 \text{ M KClO}_4$  mit  $0.001 \text{ M NaSCN}$ .

Zusammenfassung der Daten aus Abbildung 10-6 bis Abbildung 10-10 in den nachfolgenden Tabellen (Tabelle 10-6 bis Tabelle 10-10)

## Anhang

**Tabelle 10-6: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup>, 50 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 6 mm und 8 Potentialwechseln.**

<b>Angelegtes Potential / V</b>	<b>Bande 1 / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Bande 2 / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Differenz / cm<sup>-1</sup></b>
-0.50	2102 ± 7	2084 ± 2	18
-0.30	2108 ± 7	2088 ± 4	20
-0.10	2111 ± 0	2091 ± 2	19
0.10	2117 ± 2	2092 ± 4	25
0.30	2120 ± 2	2096 ± 2	24

**Tabelle 10-7: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup>, 50 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 6 mm und 16 Potentialwechseln.**

<b>Angelegtes Potential / V</b>	<b>Bande 1 / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Bande 2 / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Differenz / cm<sup>-1</sup></b>
-0.50	2106 ± 0	2090 ± 0	16
-0.30	2107 ± 4	2094 ± 5	13
-0.10	2110 ± 1	2102 ± 1	8
0.10	2113 ± 8	2092 ± 2	21
0.30	2124 ± 6	2095 ± 4	29

**Tabelle 10-8: Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup>, 100 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 6 mm und 8 Potentialwechseln.**

<b>Angelegtes Potential / V</b>	<b>Bande 1 / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Bande 2 / cm<sup>-1</sup></b>	<b>Differenz / cm<sup>-1</sup></b>
-0.50	2099 ± 5	2089 ± 2	10
-0.30	2107 ± 2	2089 ± 3	18
-0.10	2111 ± 3	2092 ± 3	19
0.10	2114 ± 2	2091 ± 2	23
0.30	2120 ± 4	2094 ± 1	26

**Tabelle 10-9:** Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$ , 100 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 6 mm und 16 Potentialwechseln.

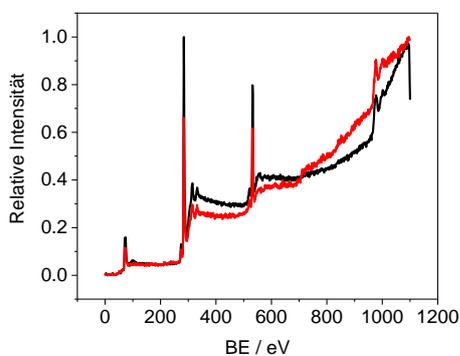
Angelegtes Potential / V	Bande 1 / $\text{cm}^{-1}$	Bande 2 / $\text{cm}^{-1}$	Differenz / $\text{cm}^{-1}$
-0.50	$2100 \pm 3$	$2081 \pm 3$	19
-0.30	$2104 \pm 2$	$2087 \pm 1$	17
-0.10	$2110 \pm 1$	$2092 \pm 3$	18
0.10	$2117 \pm 1$	$2092 \pm 4$	25
0.30	$2125 \pm 2$	$2094 \pm 1$	31
0.50	$2130 \pm 1$	$2081 \pm 17$	49
0.70	$2089 \pm 30$	*	*

\*Oxidation von  $\text{SCN}^-$

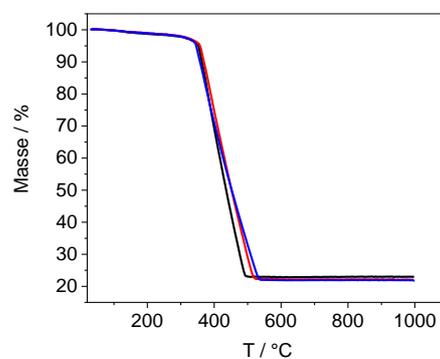
**Tabelle 10-10:** Zusammenfassung der SNIFTIRS-Messdaten der Thiocyanat adsorption an eine Pt-Bulk-Elektrode bei einer Auflösung von  $8\text{ cm}^{-1}$ , 100 Interferogramme / Spektrum, Aperturblende 8 mm und 8 Potentialwechseln.

Angelegtes Potential / V	Bande 1 / $\text{cm}^{-1}$	Bande 2 / $\text{cm}^{-1}$	Differenz / $\text{cm}^{-1}$
-0.50	$2105 \pm 8$	$2078 \pm 13$	27
-0.30	$2107 \pm 5$	$2089 \pm 6$	18
-0.10	$2115 \pm 6$	$2085 \pm 8$	30
0.10	$2118 \pm 3$	$2088 \pm 8$	30
0.30	$2122 \pm 2$	$2087 \pm 10$	35

## 10.4 Morphologische Charakterisierung



**Abbildung 10-11:** XPS-Übersichtsscan von Pt/C der Firma E-Tek, Rohdaten aus<sup>[314]</sup> (schwarz) und der Firma Quin-Tech (rot).



**Abbildung 10-12:** TGA von Pt/C der Firma Quin-Tech, Messung 1 (schwarz), Messung 2 (rot) und Messung 3 (blau).

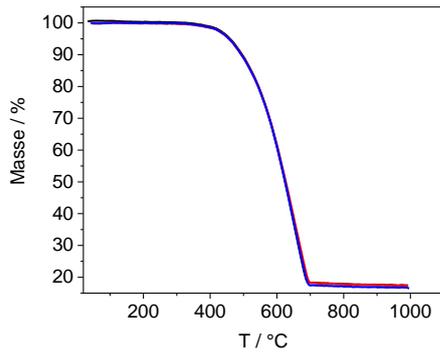


Abbildung 10-13: TGA von Au/C Messung 1 (schwarz), Messung 2 (rot) und Messung 3 (blau), Rohdaten aus<sup>[304]</sup>.

## 10.5 Ethylenglycol-Oxidation in perchlorsaurer Elektrolytlösung

### Referenzspektren

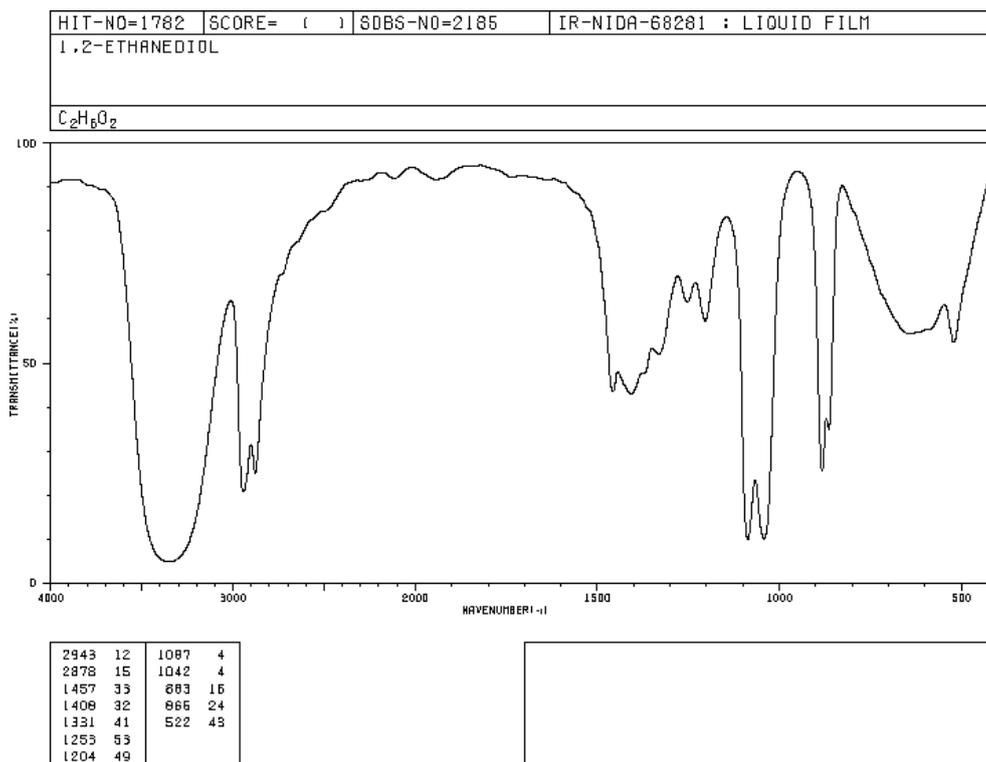
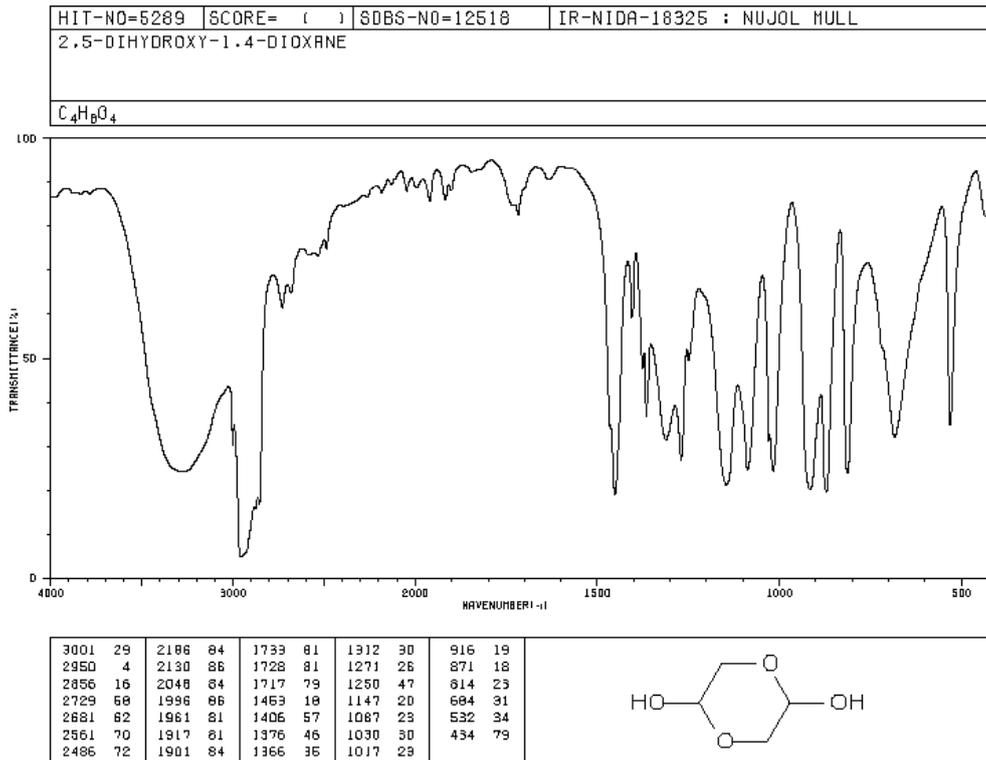
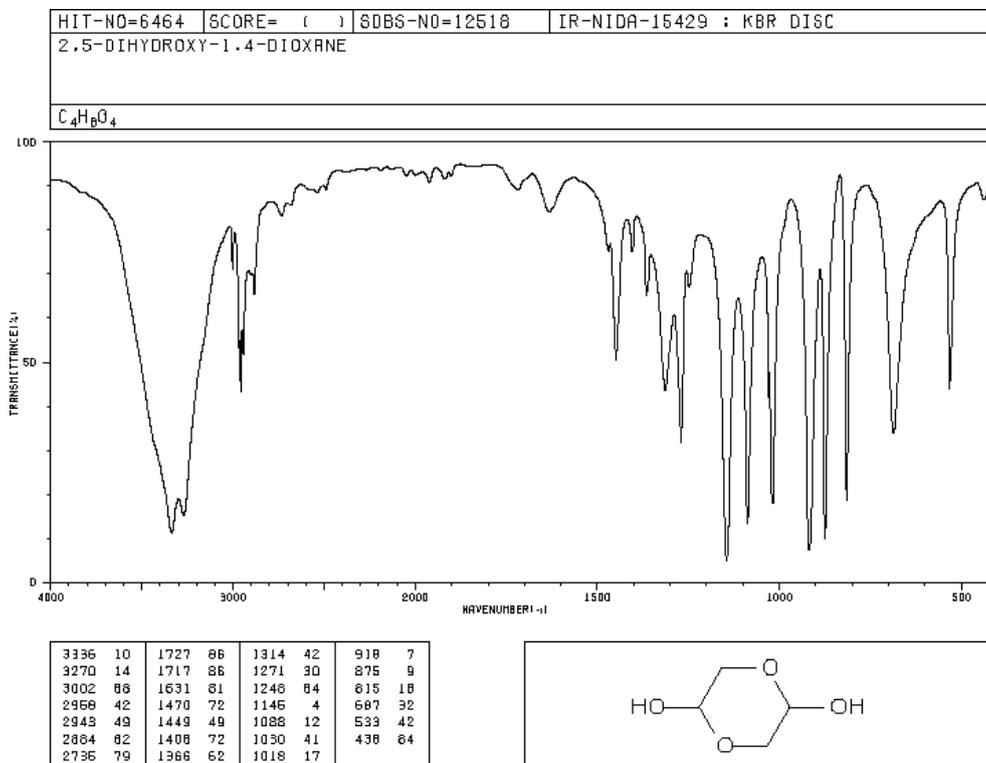


Abbildung 10-14: Vergleichsspektrum EG als Flüssigfilm, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 2185.

# Anhang



**Abbildung 10-15: Vergleichsspektrum Glycolaldehyd-Dimer in Paraffinöl, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12518.**



**Abbildung 10-16: Vergleichsspektrum Glycolaldehyd-Dimer als KBr-Pressling, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12518.**

# Anhang

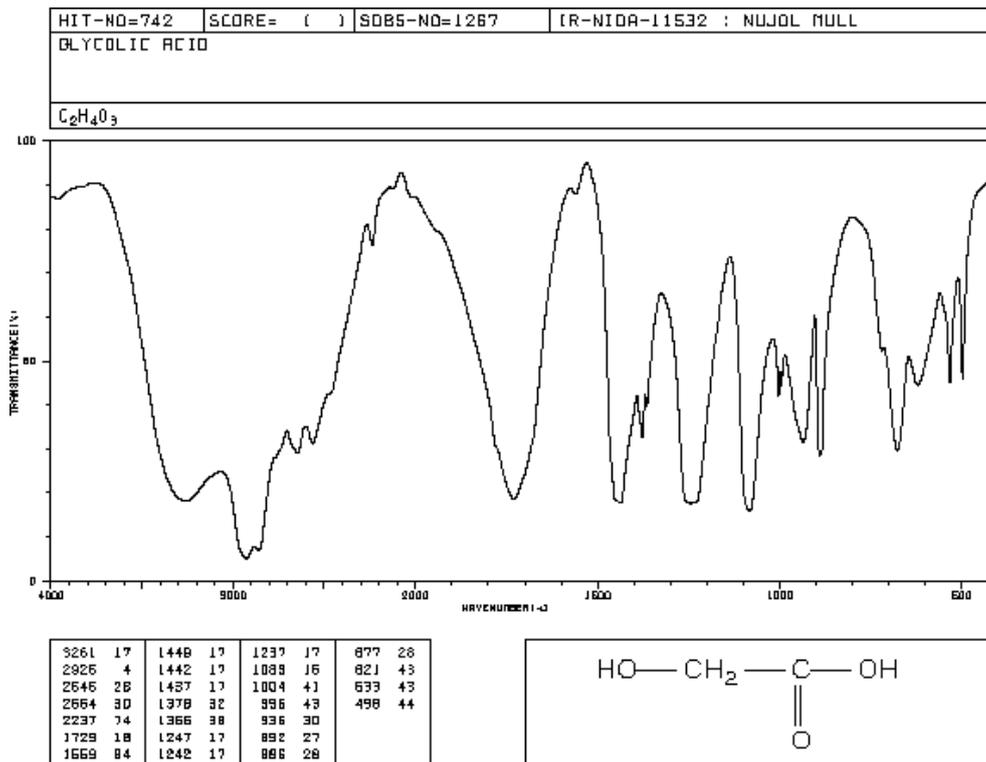


Abbildung 10-17: Vergleichsspektrum Glycolsäure in Paraffinöl, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 1287.

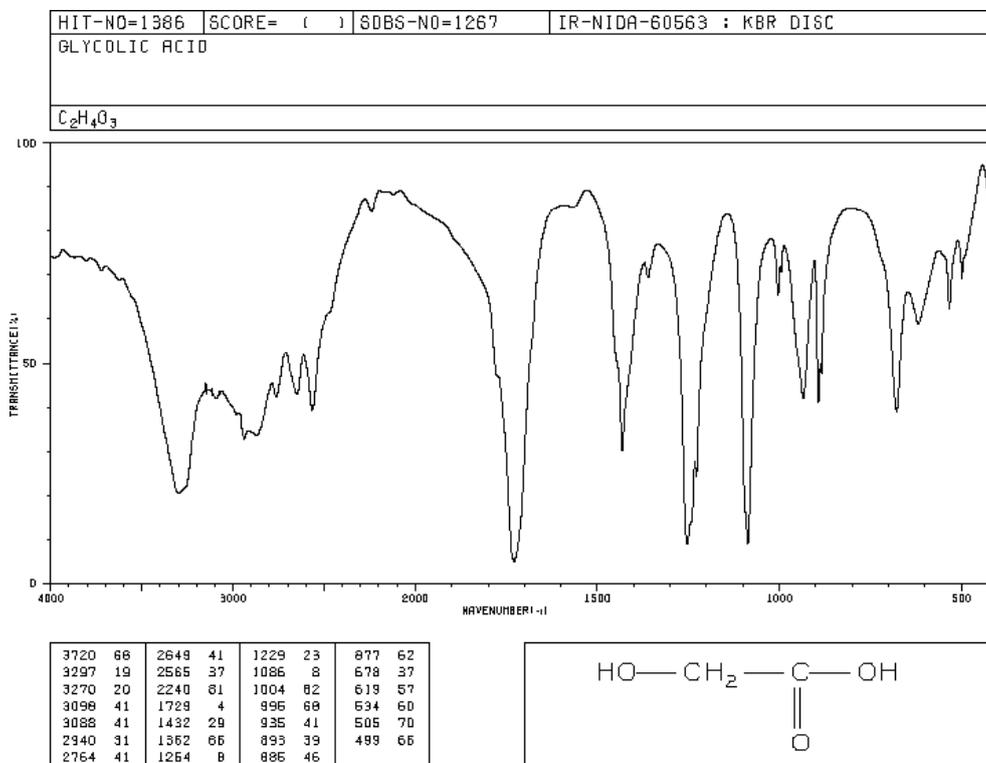


Abbildung 10-18: Vergleichsspektrum Glycolsäure als KBr-Pressling, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 1287.

## Anhang

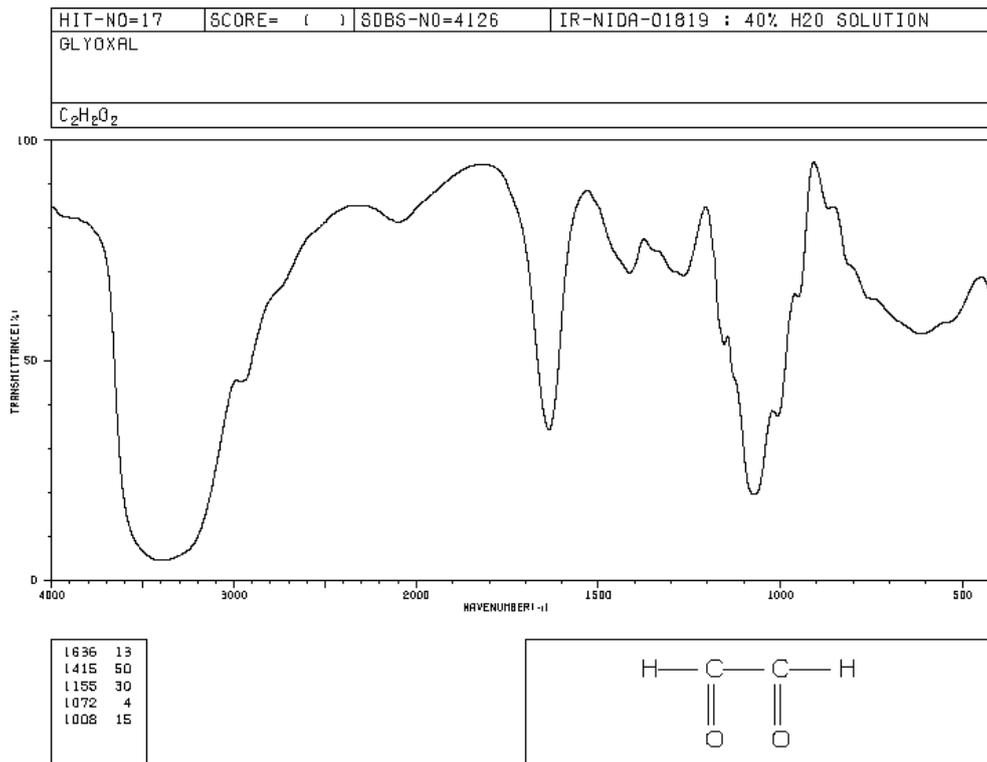


Abbildung 10-19: Vergleichsspektrum 40% Glyoxal in Wasser, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 4126.

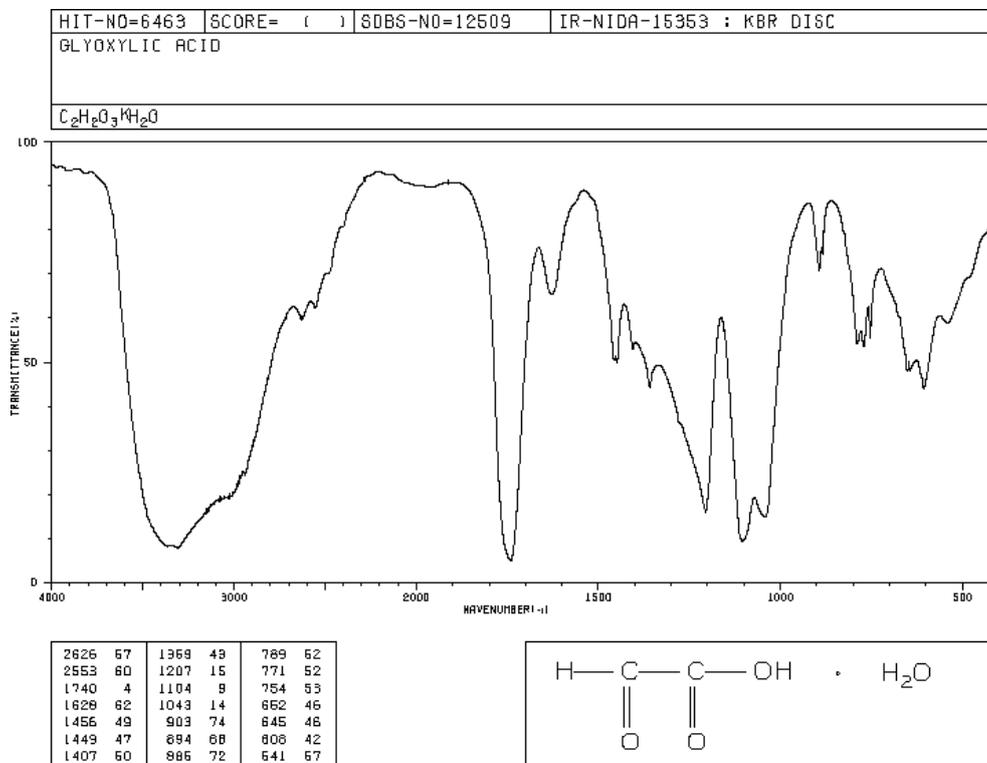
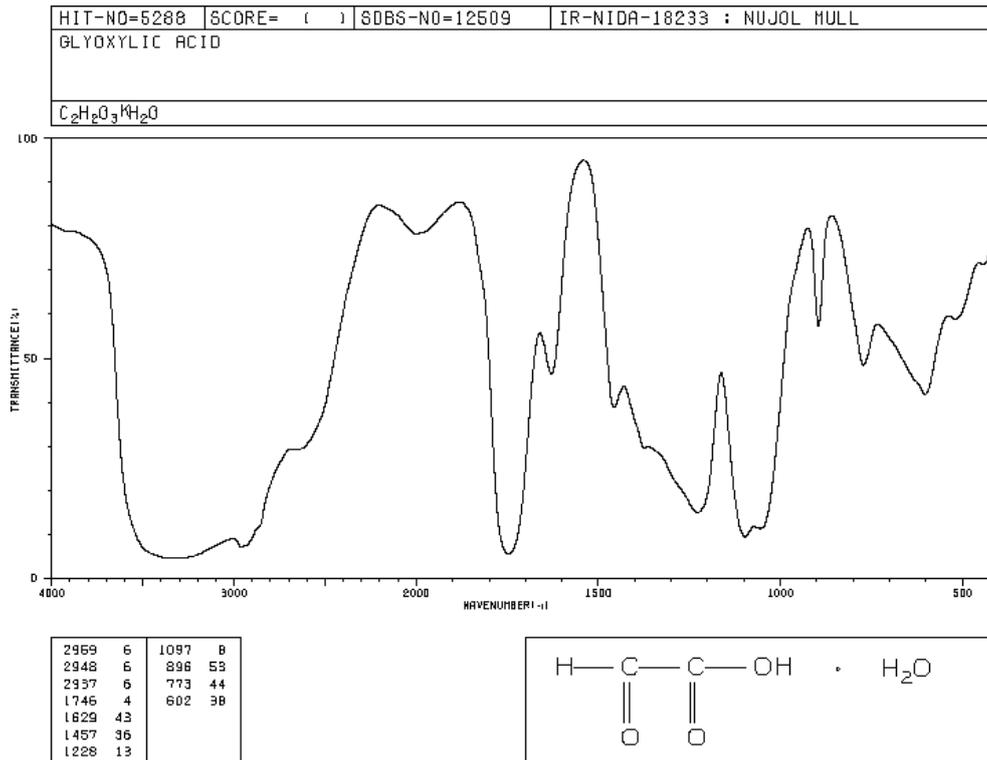
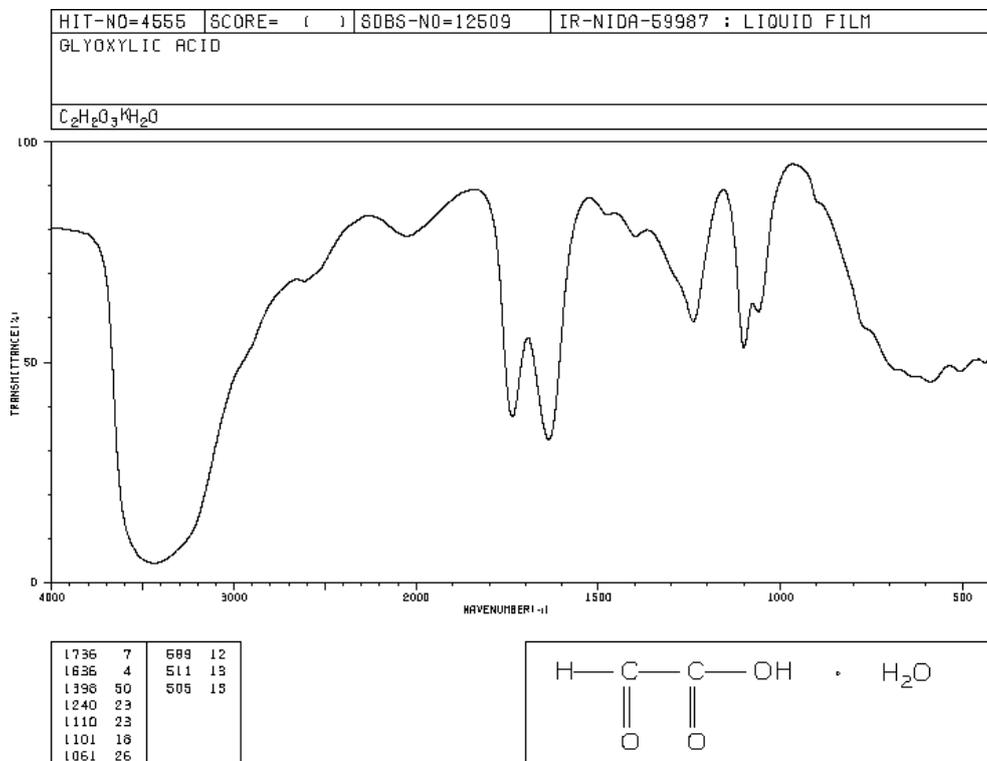


Abbildung 10-20: Vergleichsspektrum Glyoxylsäure als KBr-Pressling, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12509.

# Anhang



**Abbildung 10-21: Vergleichsspektrum Glyoxylsäure in Paraffinöl, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12509.**



**Abbildung 10-22: Vergleichsspektrum Glyoxylsäure als Flüssigfilm, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 12509.**

# Anhang

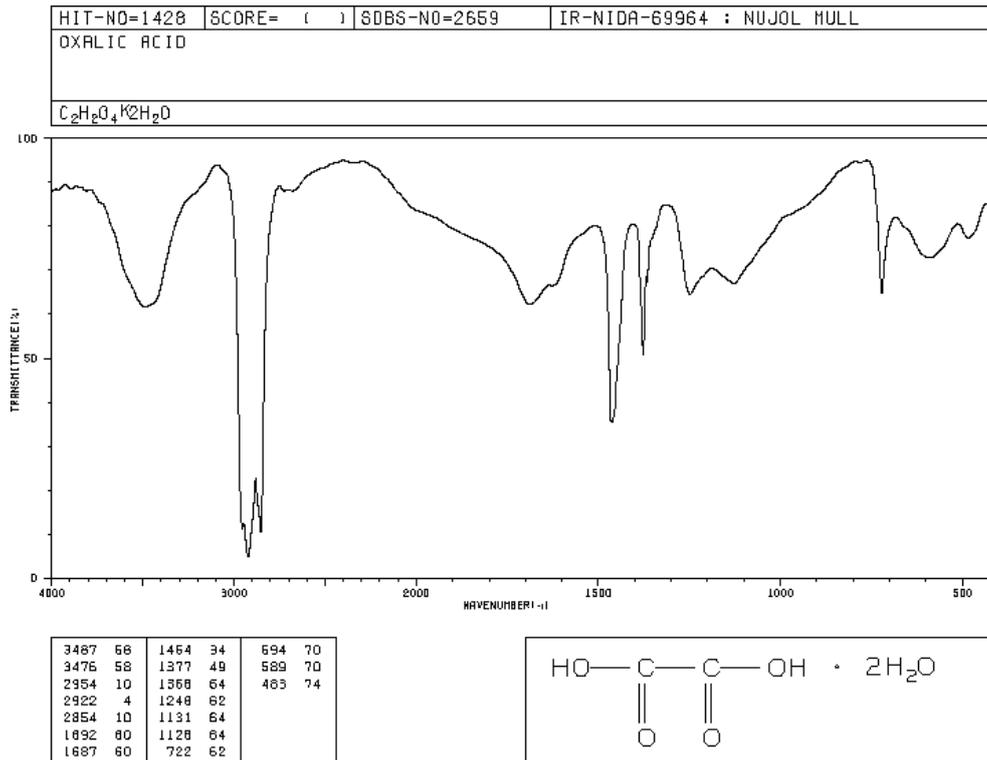


Abbildung 10-23: Vergleichsspektrum Oxalsäure in Paraffinöl, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 2659.

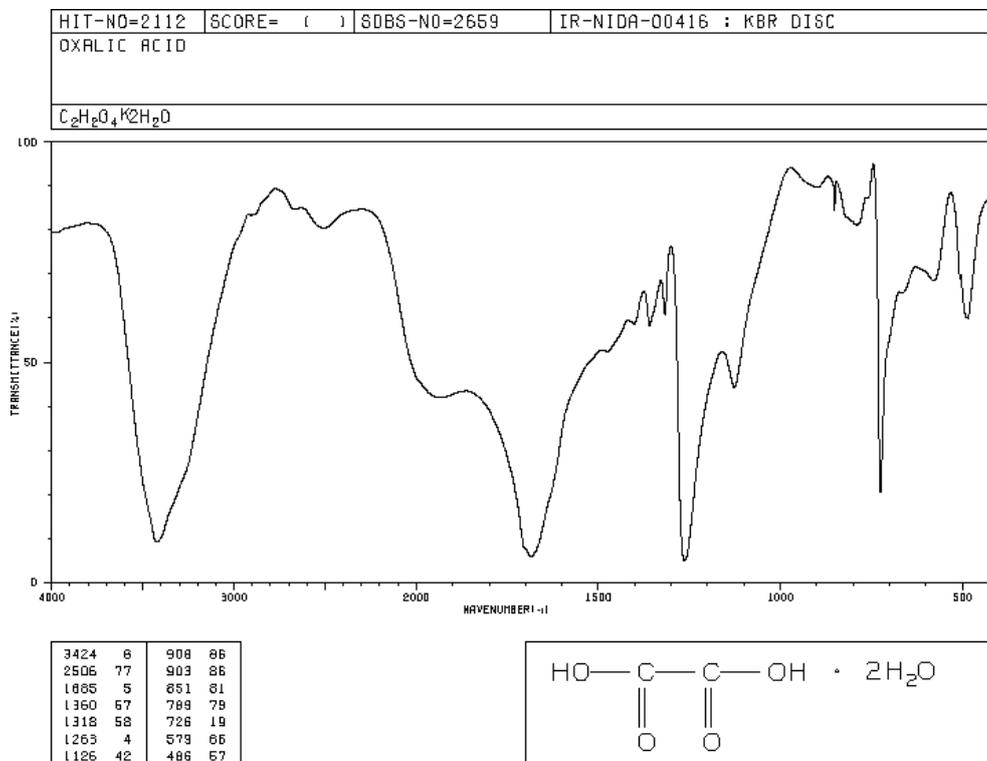
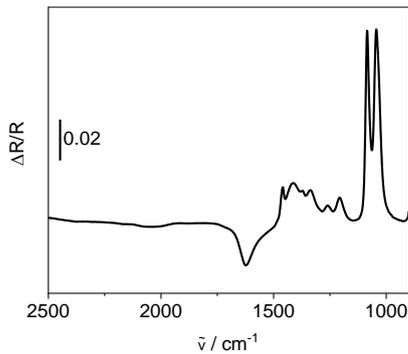
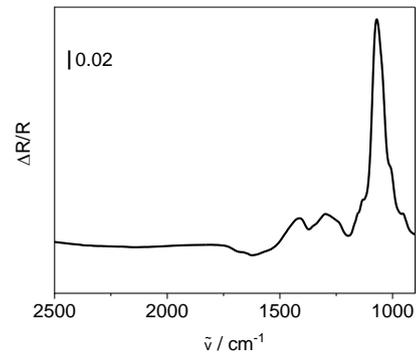


Abbildung 10-24: Vergleichsspektrum Oxalsäure als KBr-Pressling, entnommen aus der Datenbank: SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan, SBDS-Nr: 2659.

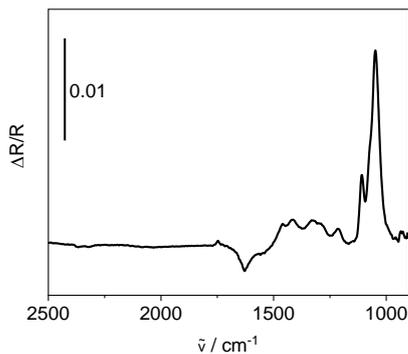
Die nachfolgenden Referenzspektren wurden mit Hilfe von Dr. A. Kerth in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Hinderberger erstellt.



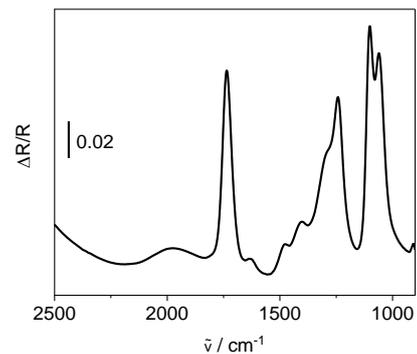
**Abbildung 10-25:** ATR-Spektrum von 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO<sub>4</sub>, ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>, ATR-korrigiert.



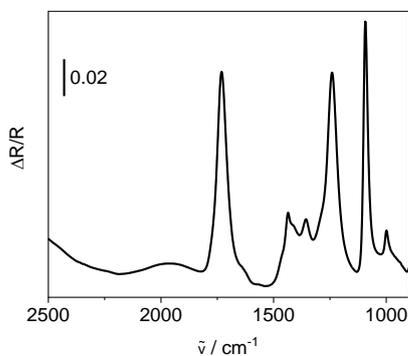
**Abbildung 10-28:** ATR-Spektrum von 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO<sub>4</sub>, ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>, ATR-korrigiert.



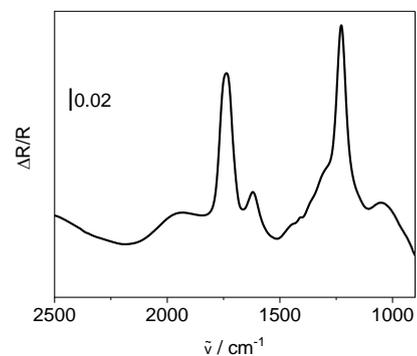
**Abbildung 10-26:** ATR-Spektrum von 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd-Dimer, Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO<sub>4</sub>, ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>, ATR-korrigiert.



**Abbildung 10-29:** ATR-Spektrum von 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO<sub>4</sub>, ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>, ATR-korrigiert.



**Abbildung 10-27:** ATR-Spektrum von 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure, Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO<sub>4</sub>, ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>, ATR-korrigiert.



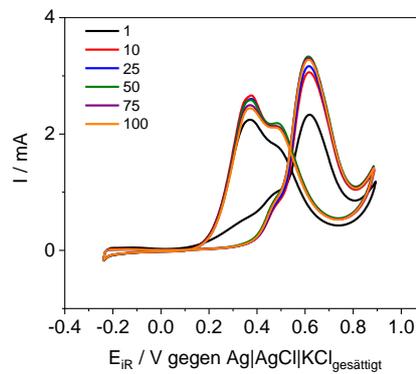
**Abbildung 10-30:** ATR-Spektrum von 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure Hintergrundspektrum: 0.10 M HClO<sub>4</sub>, ZnSe-Kristall mit Si-Schicht, 100 Interferogramme / Spektrum, Auflösung 4 cm<sup>-1</sup>, ATR-korrigiert.

**Tabelle 10-11: Zusammenfassung der Wellenzahlen für EG, Glycolaldehyd-Dimer, Glycolsäure, Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure, entnommen aus Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30.**

EG	Glycolaldehyd-Dimer	Glycolsäure	Glyoxal	Glyoxylsäure	Oxalsäure
1460 cm <sup>-1</sup>	1748 cm <sup>-1</sup>	1730 cm <sup>-1</sup>	1412 cm <sup>-1</sup>	1734 cm <sup>-1</sup>	1734 cm <sup>-1</sup>
1413 cm <sup>-1</sup>	1460 cm <sup>-1</sup>	1435 cm <sup>-1</sup>	1297 cm <sup>-1</sup>	1628 cm <sup>-1</sup>	1620 cm <sup>-1</sup>
1370 cm <sup>-1</sup>	1415 cm <sup>-1</sup>	1412 cm <sup>-1</sup>	1153 cm <sup>-1</sup>	1477 cm <sup>-1</sup>	1442 cm <sup>-1</sup>
1335 cm <sup>-1</sup>	1330 cm <sup>-1</sup>	1356 cm <sup>-1</sup>	1130 cm <sup>-1</sup>	1402 cm <sup>-1</sup>	1407 cm <sup>-1</sup>
1285 cm <sup>-1</sup>	1289 cm <sup>-1</sup>	1240 cm <sup>-1</sup>	1070 cm <sup>-1</sup>	1291 cm <sup>-1</sup>	1227 cm <sup>-1</sup>
1206 cm <sup>-1</sup>	1213 cm <sup>-1</sup>	1092 cm <sup>-1</sup>	1011 cm <sup>-1</sup>	1242 cm <sup>-1</sup>	–
1084 cm <sup>-1</sup>	1108 cm <sup>-1</sup>	1000 cm <sup>-1</sup>	–	1100 cm <sup>-1</sup>	–
1044 cm <sup>-1</sup>	1048 cm <sup>-1</sup>	–	–	1060 cm <sup>-1</sup>	–

### 10.5.1 Platin-basierte Katalysatoren

ZV-Daten



**Abbildung 10-31: Gemittelte ZV von Pt/C E-Tek 14  $\mu$ L Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V  $\cdot$  s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).**

## Anhang

**Tabelle 10-12: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I<sub>V</sub>) und im Rücklauf (I<sub>R</sub>), das Verhältnis der beiden (I<sub>V</sub>/I<sub>R</sub>), sowie die Potentiale von I<sub>V</sub> und I<sub>R</sub>.**

ZV	I <sub>V</sub> / mA	I <sub>R</sub> / mA	I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub>	V <sub>V</sub> / V	V <sub>R</sub> / V
<b>1</b>	2.59 ± 0.41	1.98 ± 0,25	1.31 ± 0.06	0.59 ± 0.01	0.55 ± 0.01
<b>10</b>	3.12 ± 0.40	2.17 ± 0.12	1.45 ± 0.12	0.59 ± 0.01	0.55 ± 0.01
<b>25</b>	3.09 ± 0.44	2.15 ± 0.33	1.44 ± 0.07	0.59 ± 0.00	0.55 ± 0.01
<b>50</b>	3.12 ± 0.47	2.15 ± 0.34	1.46 ± 0.07	0.59 ± 0.00	0.55 ± 0.01
<b>75</b>	3.06 ± 0.52	2.05 ± 0.42	1.50 ± 0.11	0.59 ± 0.00	0.55 ± 0.02
<b>100</b>	2.96 ± 0.57	2.01 ± 0.41	1.48 ± 0.07	0.59 ± 0.00	0.53 ± 0.06

**Tabelle 10-13: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I<sub>V</sub>) und im Rücklauf (I<sub>R</sub>), das Verhältnis der beiden (I<sub>V</sub>/I<sub>R</sub>), sowie die Potentiale von I<sub>V</sub> und I<sub>R</sub>.**

ZV	I <sub>V</sub> / mA	I <sub>R</sub> / mA	I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub>	V <sub>V</sub> / V	V <sub>R</sub> / V
<b>1</b>	1.15 ± 0.30	0.67 ± 0.17	1.74 ± 0.11	0.57 ± 0.01	0.52 ± 0.03
<b>10</b>	1.38 ± 0.13	0.81 ± 0.09	1.69 ± 0.03	0.57 ± 0.00	0.53 ± 0.00
<b>25</b>	1.37 ± 0.13	0.80 ± 0.10	1.73 ± 0.05	0.57 ± 0.00	0.53 ± 0.00
<b>50</b>	1.36 ± 0.14	0.79 ± 0.09	1.73 ± 0.03	0.57 ± 0.00	0.52 ± 0.04
<b>75</b>	1.35 ± 0.12	0.77 ± 0.08	1.76 ± 0.06	0.57 ± 0.00	0.52 ± 0.04
<b>100</b>	1.32 ± 0.08	0.72 ± 0.04	1.83 ± 0.05	0.57 ± 0.00	0.53 ± 0.00

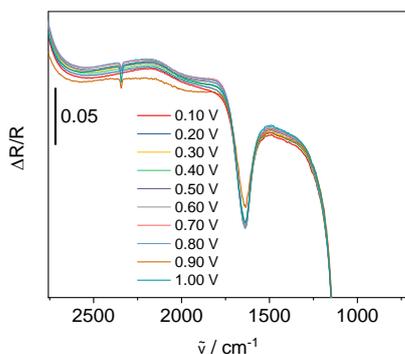
**Tabelle 10-14: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I<sub>V</sub>) und im Rücklauf (I<sub>R</sub>), das Verhältnis der beiden (I<sub>V</sub>/I<sub>R</sub>), sowie die Potentiale von I<sub>V</sub> und I<sub>R</sub>.**

ZV	I <sub>V</sub> / mA	I <sub>R</sub> / mA	I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub>	V <sub>V</sub> / V	V <sub>R</sub> / V
<b>1</b>	0.38 ± 0.05	0.21 ± 0.02	1.83 ± 0.13	0.54 ± 0.01	0.37 ± 0.01
<b>10</b>	0.38 ± 0.03	0.21 ± 0.02	1.82 ± 0.05	0.55 ± 0.01	0.38 ± 0.01
<b>25</b>	0.37 ± 0.03	0.20 ± 0.02	1.84 ± 0.04	0.55 ± 0.00	0.38 ± 0.01
<b>50</b>	0.38 ± 0.03	0.20 ± 0.02	1.92 ± 0.06	0.55 ± 0.00	0.38 ± 0.01
<b>75</b>	0.38 ± 0.03	0.19 ± 0.01	1.95 ± 0.05	0.55 ± 0.00	0.38 ± 0.01
<b>100</b>	0.37 ± 0.04	0.19 ± 0.02	1.92 ± 0.04	0.55 ± 0.00	0.38 ± 0.01

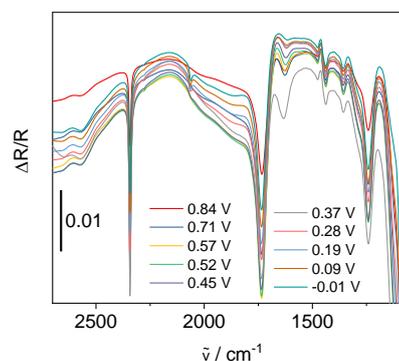
**Tabelle 10-15: Zusammenfassung der ZV-Daten von Pt/C von Quin-Tech in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, maximaler Strom im Vorlauf (I<sub>V</sub>) und im Rücklauf (I<sub>R</sub>), das Verhältnis der beiden (I<sub>V</sub>/I<sub>R</sub>), sowie die Potentiale von I<sub>V</sub> und I<sub>R</sub>.**

ZV	I <sub>V</sub> / mA	I <sub>R</sub> / mA	I <sub>V</sub> /I <sub>R</sub>	V <sub>V</sub> / V	V <sub>R</sub> / V
1	2.91 ± 0.23	3.12 ± 0.56	0.95 ± 0.09	0.61 ± 0.00	0.36 ± 0.00
10	3.86 ± 0.39	3.43 ± 0.41	1.13 ± 0.11	0.61 ± 0.00	0.36 ± 0.00
25	3.92 ± 0.28	3.44 ± 0.24	1.14 ± 0.03	0.61 ± 0.00	0.36 ± 0.00
50	3.64 ± 0.64	3.09 ± 0.48	1.17 ± 0.04	0.61 ± 0.00	0.36 ± 0.01
75	3.25 ± 0.61	2.72 ± 0.40	1.19 ± 0.06	0.61 ± 0.00	0.37 ± 0.01
100	2.95 ± 0.62	2.49 ± 0.39	1.18 ± 0.07	0.61 ± 0.00	0.37 ± 0.01

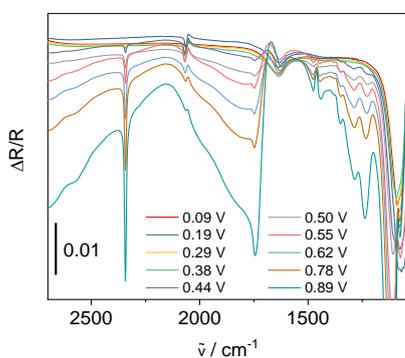
*SPAIRS- und LIPSIRS-Daten*



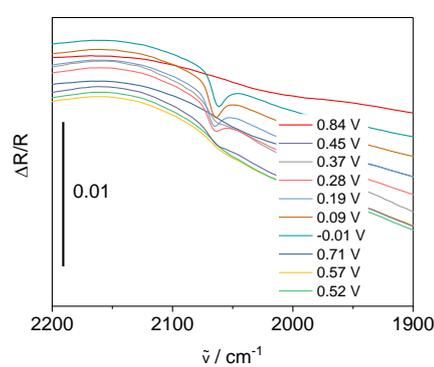
**Abbildung 10-32: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub>, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.**



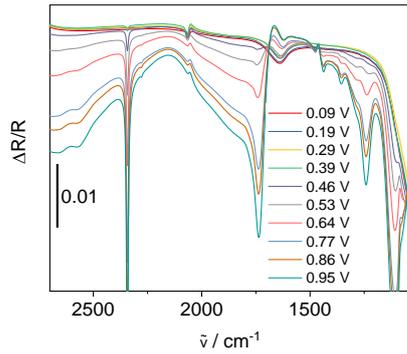
**Abbildung 10-34: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.**



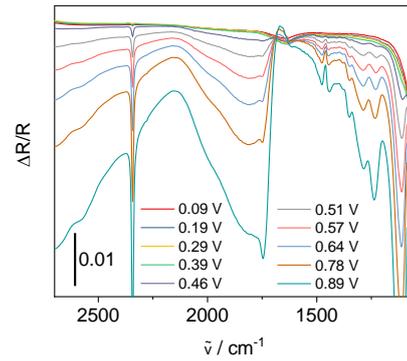
**Abbildung 10-33: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.**



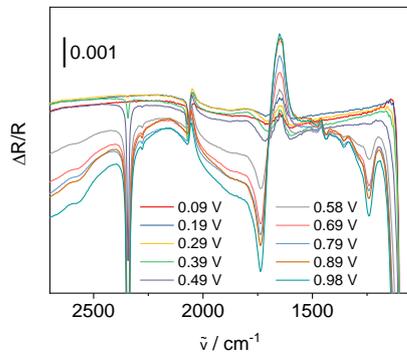
**Abbildung 10-35: Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.**



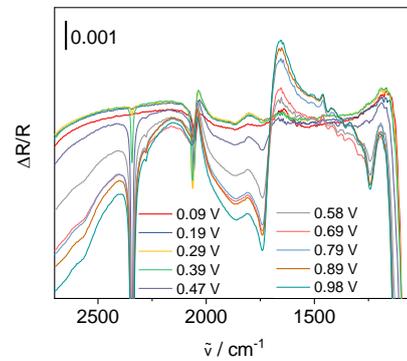
**Abbildung 10-36:** Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



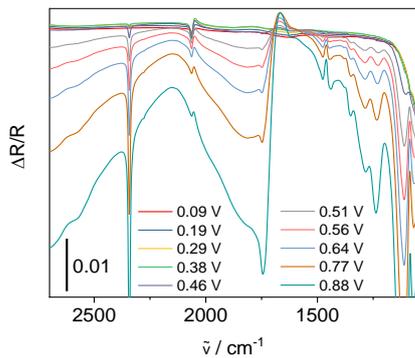
**Abbildung 10-39:** Gemittelte SPAIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



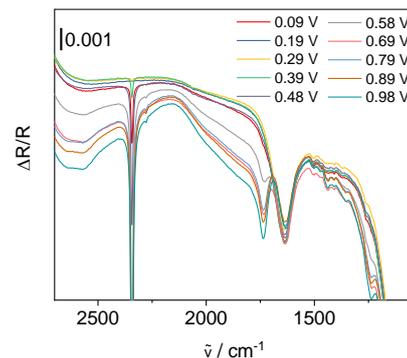
**Abbildung 10-37:** Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



**Abbildung 10-40:** Gemittelte SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



**Abbildung 10-38:** Gemittelte SPAIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



**Abbildung 10-41:** Gemittelte SPAIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

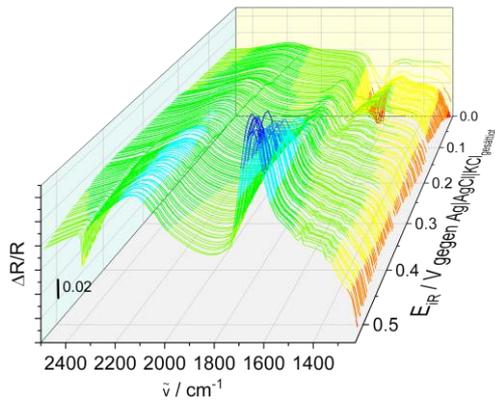


Abbildung 10-42: Ausschnitt aus der 1. Messung LIP-SIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref.</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

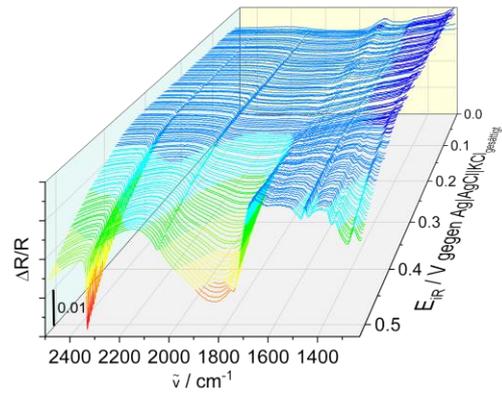


Abbildung 10-45: Ausschnitt aus der 4. Messung LIP-SIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref.</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

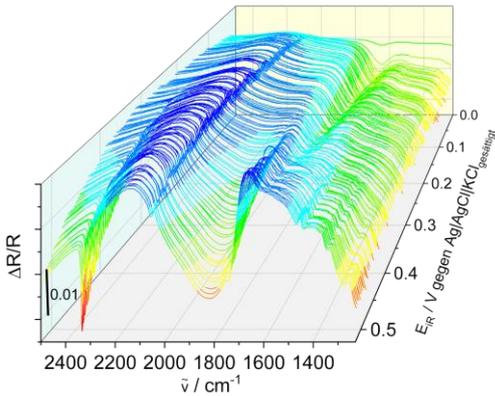


Abbildung 10-43: Ausschnitt aus der 2. Messung LIP-SIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref.</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

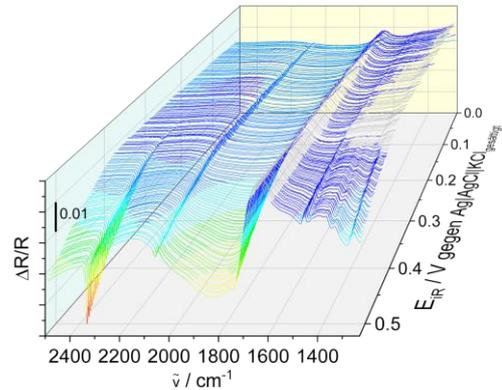


Abbildung 10-46: Ausschnitt aus der 6. Messung LIP-SIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref.</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

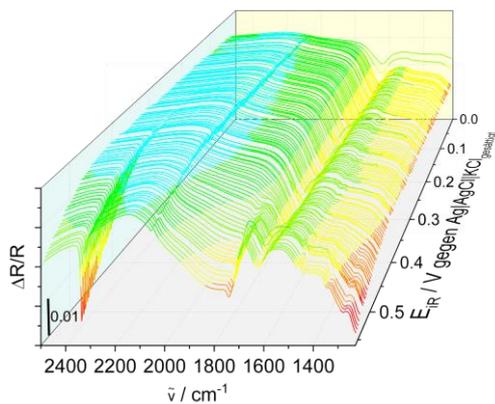


Abbildung 10-44: Ausschnitt aus der 3. Messung LIP-SIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref.</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

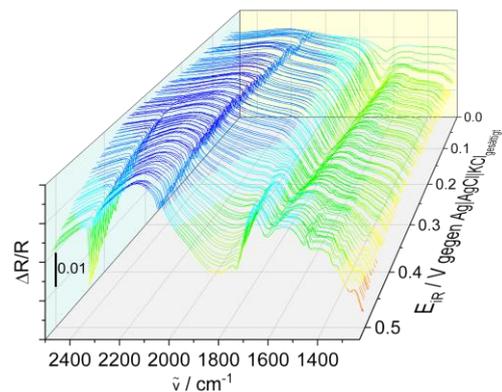


Abbildung 10-47: Ausschnitt aus der 7. Messung LIP-SIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref.</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

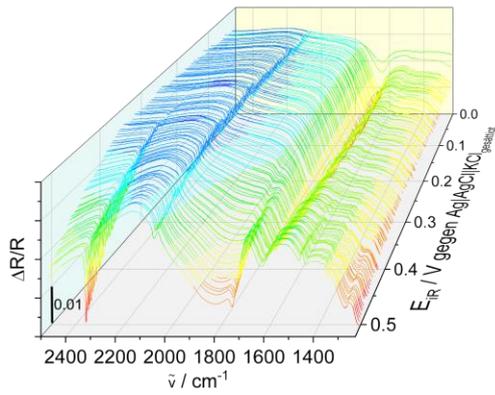


Abbildung 10-48: Ausschnitt aus der 8. Messung LIP-SIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

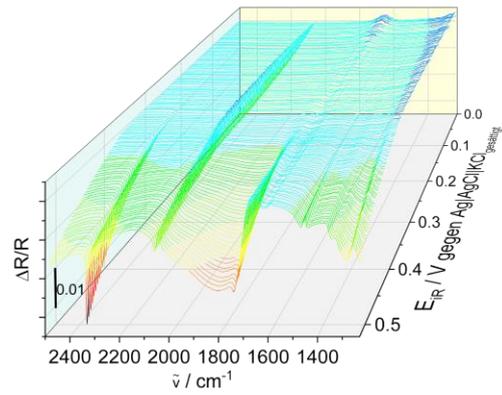


Abbildung 10-51: Ausschnitt aus der 2. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

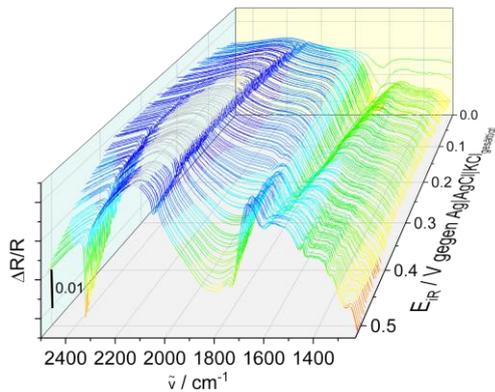


Abbildung 10-49: Ausschnitt aus der 8. Messung LIP-SIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

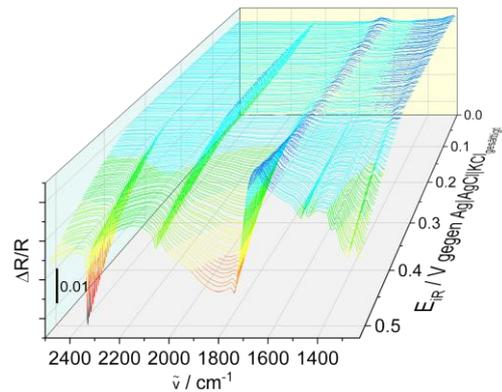


Abbildung 10-52: Ausschnitt aus der 3. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

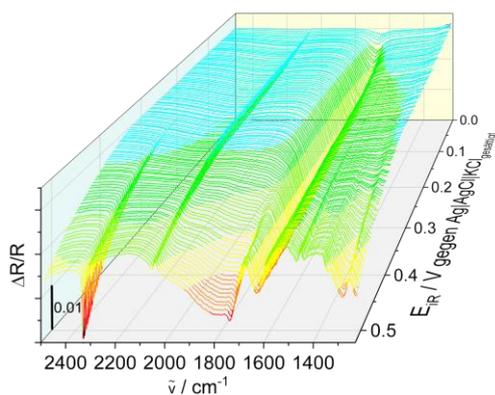


Abbildung 10-50: Ausschnitt aus der 1. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

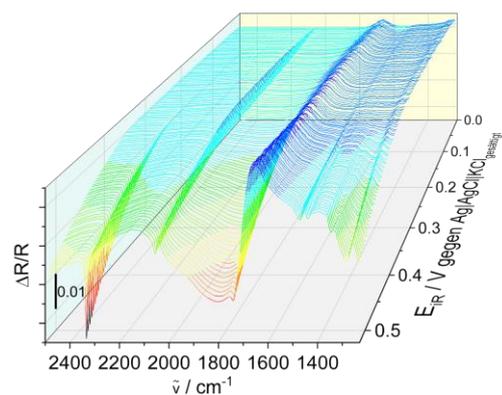


Abbildung 10-53: Ausschnitt aus der 4. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

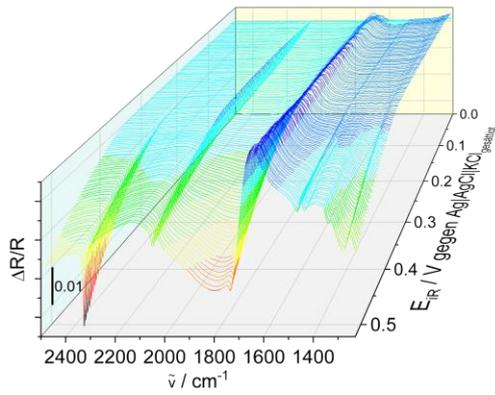


Abbildung 10-54: Ausschnitt aus der 5. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

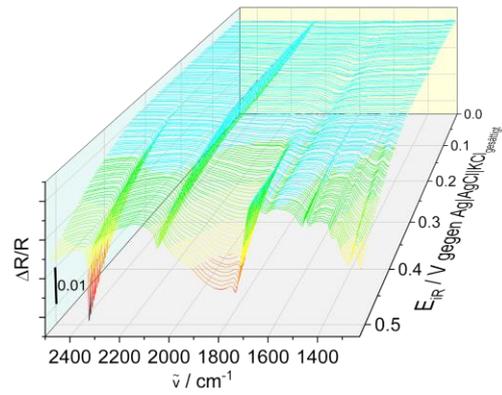


Abbildung 10-57: Ausschnitt aus der 8. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

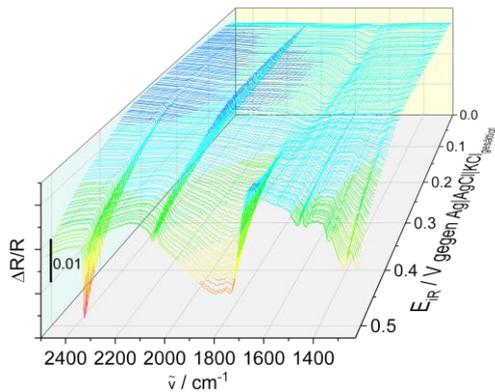


Abbildung 10-55: Ausschnitt aus der 6. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

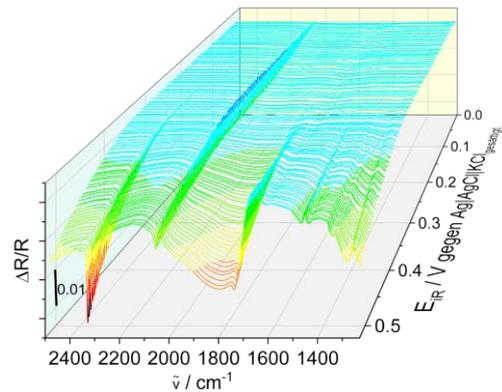


Abbildung 10-58: Ausschnitt aus der 9. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

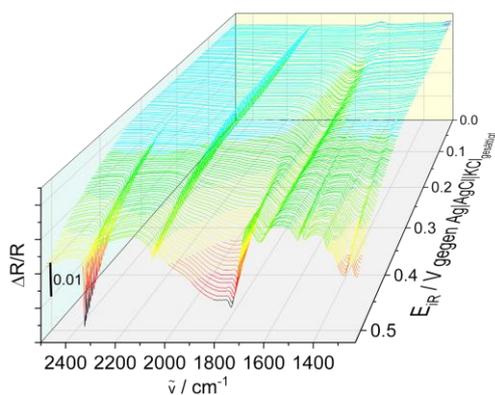


Abbildung 10-56: Ausschnitt aus der 7. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

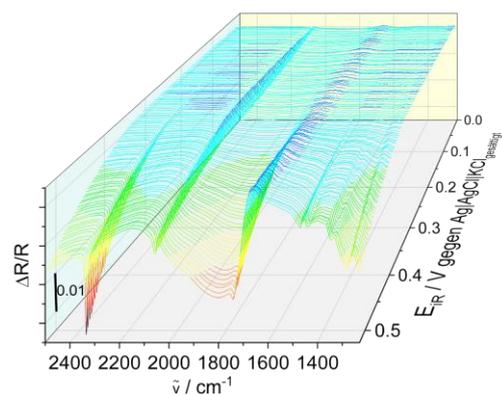


Abbildung 10-59: Ausschnitt aus der 10. Messung LIP-SIR-Spektren mit p-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

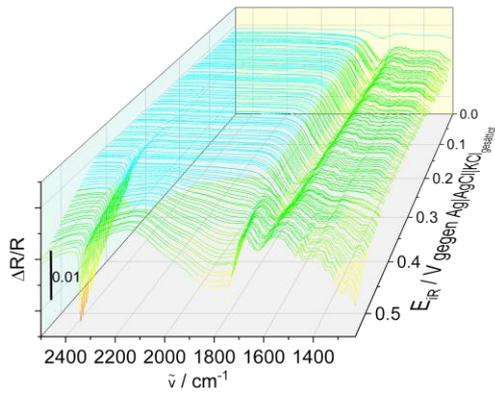


Abbildung 10-60: Ausschnitt aus der 1. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

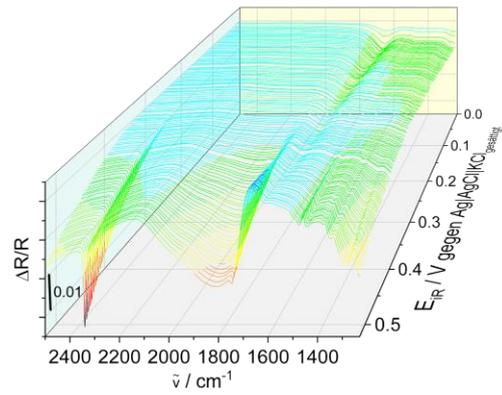


Abbildung 10-63: Ausschnitt aus der 4. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

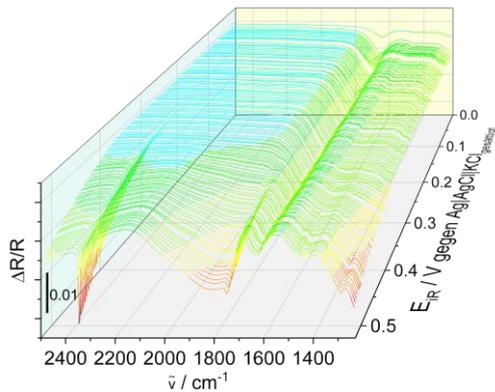


Abbildung 10-61: Ausschnitt aus der 2. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

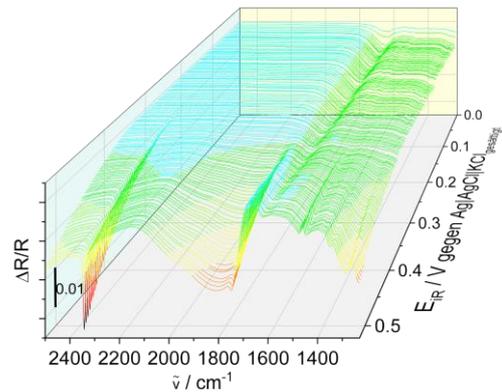


Abbildung 10-64: Ausschnitt aus der 5. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

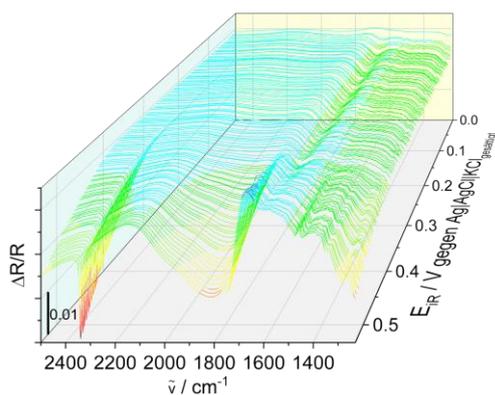


Abbildung 10-62: Ausschnitt aus der 3. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

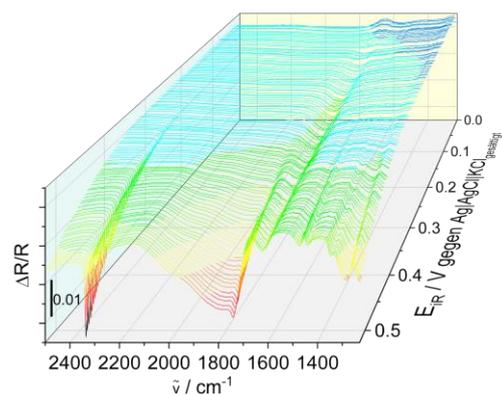


Abbildung 10-65: Ausschnitt aus der 6. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

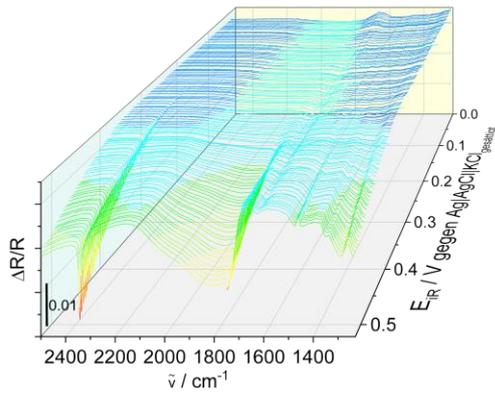


Abbildung 10-66: Ausschnitt aus der 7. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

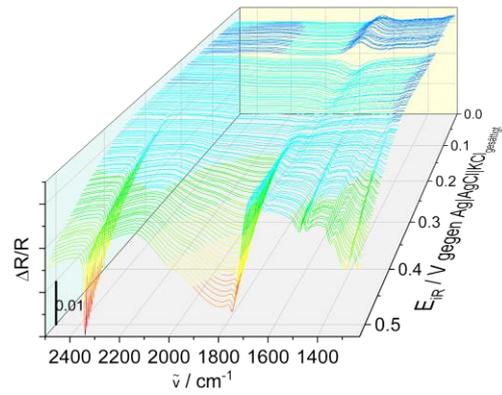


Abbildung 10-69: Ausschnitt aus der 10. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

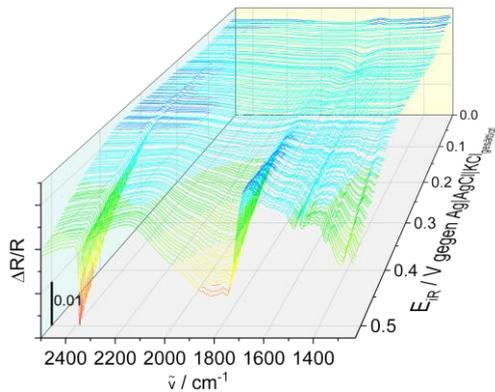


Abbildung 10-67: Ausschnitt aus der 8. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

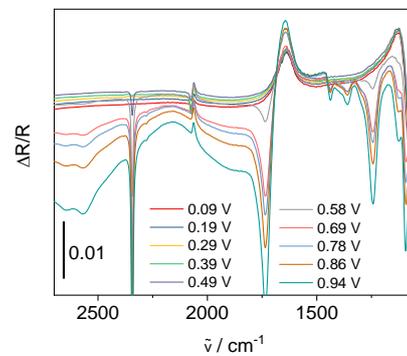


Abbildung 10-70: Ausgewählte gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

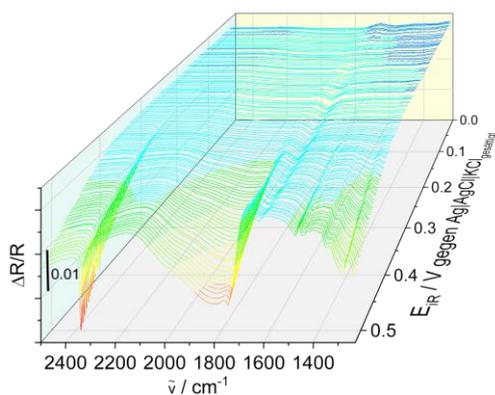


Abbildung 10-68: Ausschnitt aus der 9. Messung LIP-SIR-Spektren mit s-polarisiertem Licht (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.00 V, SR: 0.001 V · s<sup>-1</sup>.

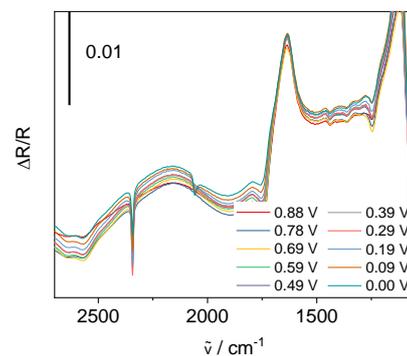
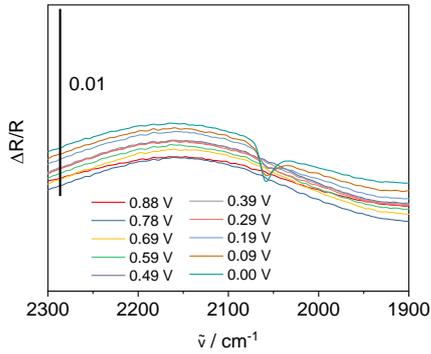
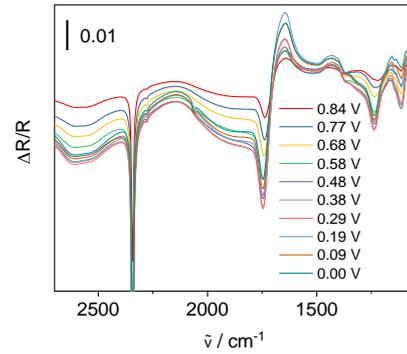


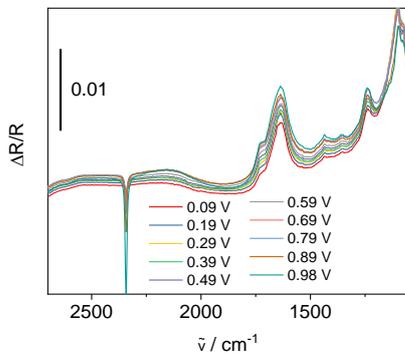
Abbildung 10-71: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, E<sub>Ref</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V



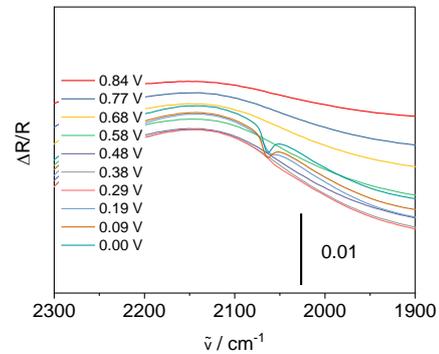
**Abbildung 10-72:** Gemittelte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M Glycolaldehyd, E<sub>Ref</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



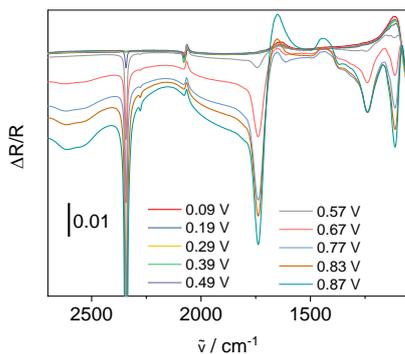
**Abbildung 10-75:** Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, E<sub>Ref</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



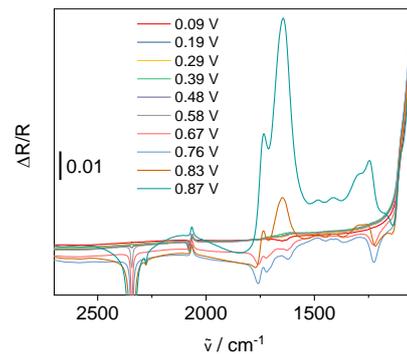
**Abbildung 10-73:** Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



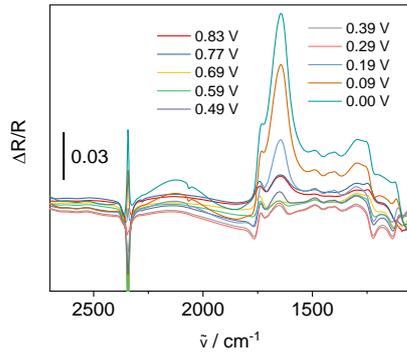
**Abbildung 10-76:** Gemittelte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, E<sub>Ref</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



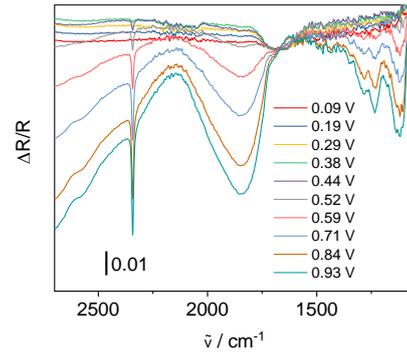
**Abbildung 10-74:** Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxal, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



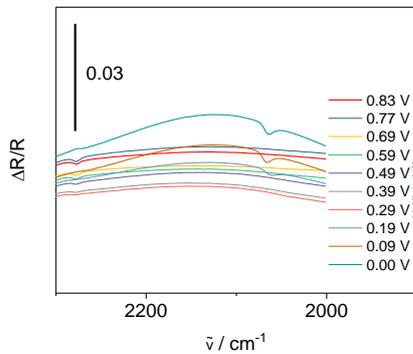
**Abbildung 10-77:** Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



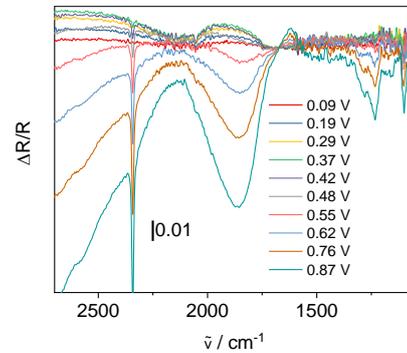
**Abbildung 10-78:** Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, E<sub>Ref</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



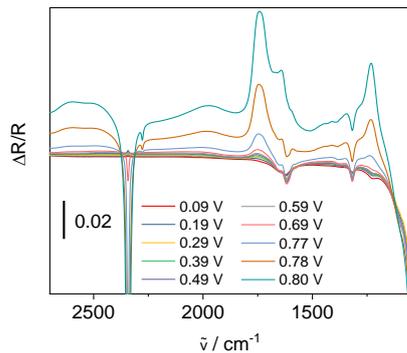
**Abbildung 10-81:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 7 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



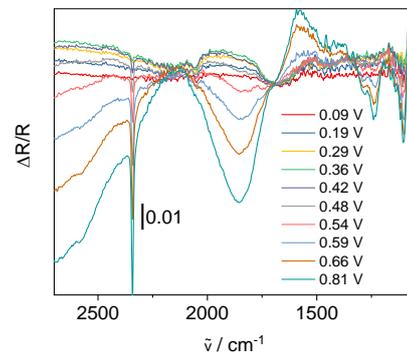
**Abbildung 10-79:** Gemittelte Teil-SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure, E<sub>Ref</sub>: 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



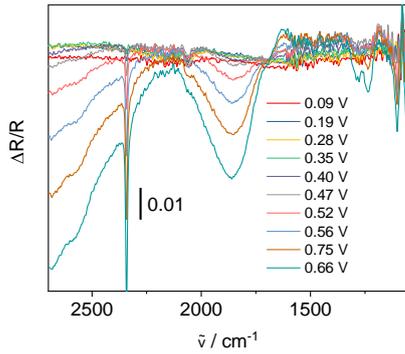
**Abbildung 10-82:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



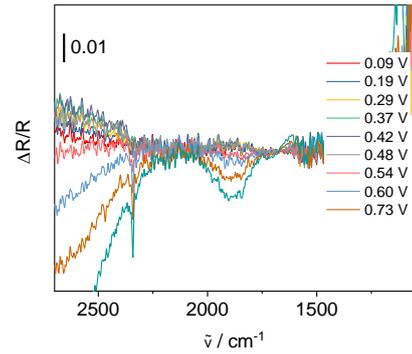
**Abbildung 10-80:** Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



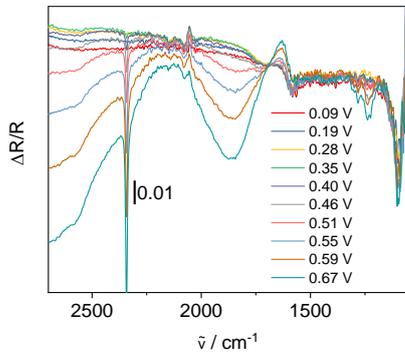
**Abbildung 10-83:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 21 µL Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.



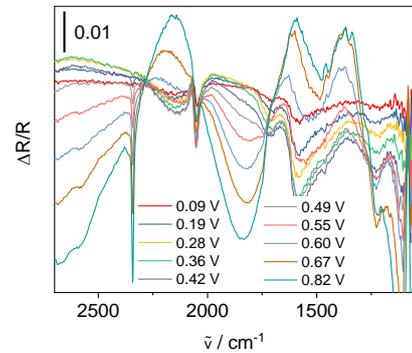
**Abbildung 10-84:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 28  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.10 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



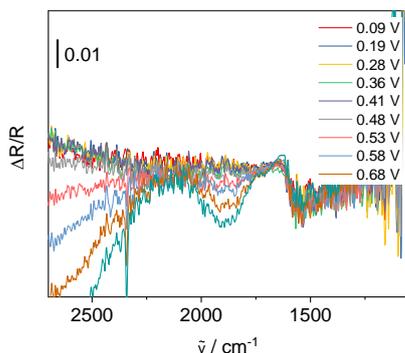
**Abbildung 10-87:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (200 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.10 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



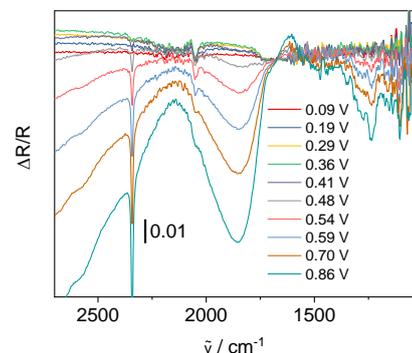
**Abbildung 10-85:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 35  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.10 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



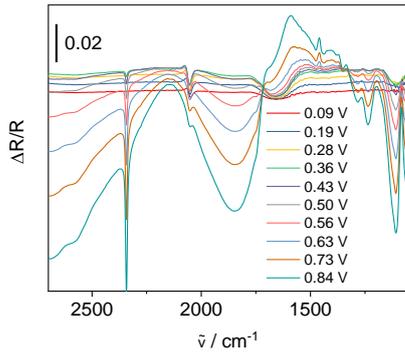
**Abbildung 10-88:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (300 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.10 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



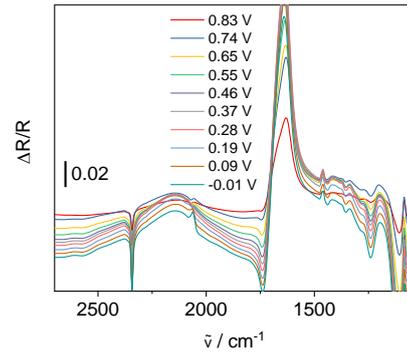
**Abbildung 10-86:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.10 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



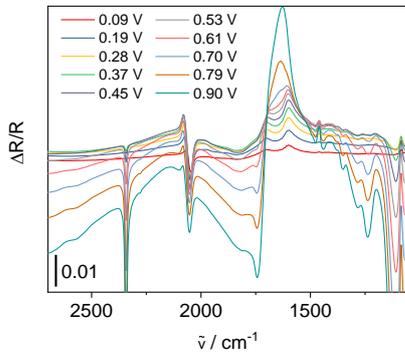
**Abbildung 10-89:** Beispielhafte SPAIR-Spektren (400 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.10 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



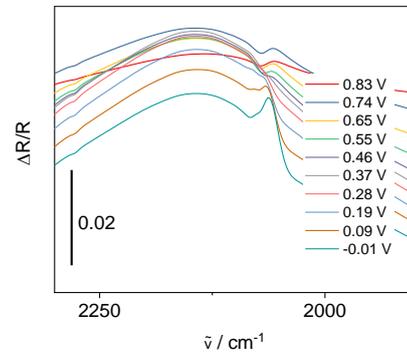
**Abbildung 10-90:** Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von E-Tek 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



**Abbildung 10-92:** Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



**Abbildung 10-91:** Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.10 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



**Abbildung 10-93:** Gemittelte Teil-SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : 0.91 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

**Tabelle 10-16:** Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$2342 \pm 1$	$0.36 \pm 0.04$	$\text{CO}_2$ <sup>[259]</sup>	—
$2277 \pm 1$	$0.73 \pm 0.08$	$^{13}\text{CO}_2$ <sup>[263]</sup>	—
$2061 \pm 2$	$0.00 \pm 0.00$	$\text{CO}$ <sup>[32,324]</sup>	—

## Anhang

**Tabelle 10-17: Fortsetzung 10-16.**

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>	<b>Zuordnung</b>
1746 ± 1	0.46 ± 0.05	$\nu(\text{C}=\text{O})^{[257,259,260]}$	Glyoxylsäure* Glycolaldehyd <sup>+</sup> Oxalsäure <sup>[43,165,170]</sup> Glycolsäure <sup>[32,50,165,170]</sup>
1671 ± 2	0.55 ± 0.02	$\nu(\text{C}=\text{O})^{[258,260]}$	Glycolsäure*
1634 ± 3	0.02 ± 0.04	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258]}$	Glyoxal* Glyoxylsäure* Wasser <sup>+[165,186,258]</sup> Bioalat <sup>[184,186]</sup> 2-Hydroxyacetyl <sup>[46,48]</sup>
1460 ± 1	0.45 ± 0.02	$\delta(\text{C}-\text{H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$	EG* <sup>+</sup> Glycolaldehyd* <sup>+</sup> Glyoxylsäure*
1381 ± 1	0.53 ± 0.02	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[257]}$ $\gamma(\text{O}-\text{H})^{[257]}$	Glycolaldehyd* Oxalsäure*
1351 ± 2	0.44 ± 0.08	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$	Glycolsäure <sup>+[50]</sup> Ameisensäure <sup>[327]</sup> Oxalat <sup>[184]</sup>
1286 ± 1	0.45 ± 0.02	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[257,259,260]}$ $\delta(\text{O}-\text{H})^{[257,259,260]}$	EG <sup>+</sup> Glycolaldehyd <sup>+</sup> Glyoxylsäure <sup>+</sup> Glycolsäure <sup>[167]</sup> Oxalsäure <sup>[167]</sup> Glyoxylsäure*
1231 ± 4	0.46 ± 0.03	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$	Glycolsäure* <sup>[32,50,150,165,170]</sup> Oxalsäure <sup>+[43,50,51,150,165,170]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-18: Fortsetzung Tabelle 10-16.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
1102 ± 18	0.51 ± 0.03	Cl-O <sup>[50]</sup> $\delta(\text{Pt-OH})$ <sup>[328]</sup>	Glycolaldehyd <sup>+ [170]</sup>
			Glyoxylsäure* <sup>+ [170]</sup>
			Glyoxal <sup>+</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

+Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-19: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
2343 ± 1	0.35 ± 0.05	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>	–
2277 ± 1	0.60 ± 0.06	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>[263]</sup>	–
2058 ± 3	0.00 ± 0.00	CO <sup>[32,324]</sup>	–
1739 ± 3	0.49 ± 0.04	$\nu(\text{C=O})$ <sup>[257,259,260]</sup>	Glycolaldehyd*
			Glyoxylsäure* <sup>+</sup>
			Oxalsäure <sup>+ [43,165,170]</sup>
			Glycolsäure <sup>[32,50,165,170]</sup>
1642 ± 4	0.01 ± 0.03	$\gamma(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[258]</sup>	Wasser <sup>+ [165,186,258]</sup>
			Bioxalat <sup>[184,186]</sup>
			2-Hydroxyacetyl <sup>[46,48]</sup>
1460 ± 1	0.48 ± 0.04	$\delta(\text{C-H})$ <sup>[259,260]</sup> $\delta(\text{C-O})$ <sup>[259,260]</sup>	EG* <sup>+</sup>
			Glycolaldehyd* <sup>+</sup> Glyoxylsäure*

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

+Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-20: Fortsetzung Tabelle 10-19.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
1355 ± 1	0.56 ± 0.05	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Glycolsäure <sup>+[50]</sup>
			Ameisensäure <sup>[327]</sup>
			Oxalsäure*
			Oxalat <sup>[184]</sup>
			EG <sup>+</sup>
1286 ± 3	0.54 ± 0.01	$\nu(\text{C-O})^{[257,259,260]}$	Glycolaldehyd <sup>+</sup>
			Glyoxylsäure <sup>+</sup>
		$\delta(\text{O-H})^{[257,259,260]}$	Glycolsäure <sup>[167]</sup>
			Oxalsäure <sup>[167]</sup>
1239 ± 2	0.54 ± 0.05	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Glycolsäure* <sup>+[32,50,150,165,170]</sup>
			Glyoxylsäure* <sup>+</sup>
		$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Oxalsäure <sup>+[43,50,51,150,165,170]</sup>
			Glycolaldehyd <sup>+[170]</sup>
1106 ± 5	0.52 ± 0.09	Cl-O <sup>[50]</sup>	Glyoxylsäure* <sup>+[170]</sup>
			Glyoxal <sup>+</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-21: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
2342 ± 1	0.37 ± 0.05	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>	–
2277 ± 1	0.62 ± 0.07	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>[263]</sup>	–
2061 ± 5	0.00 ± 0.00	CO <sup>[32,324]</sup>	–

Tabelle 10-22: Fortsetzung Tabelle 10-21.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
1735 ± 5	0.62 ± 0.06	$\nu(\text{C}=\text{O})^{[257,259,260]}$	Glycolaldehyd*
			Glyoxylsäure* <sup>+</sup>
			Oxalsäure <sup>+</sup>
			Oxalsäure <sup>[43,165,170]</sup>
			Glycolsäure <sup>[32,50,165,170]</sup>
			Wasser <sup>+[165,186,258]</sup>
1643 ± 5	0.03 ± 0.03	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258]}$	Bioxalat <sup>[184,186]</sup>
			2-Hydroxyacetyl <sup>[46,48]</sup>
1461 ± 2	0.64 ± 0.09	$\delta(\text{C}-\text{H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$	EG* <sup>+</sup>
			Glycolaldehyd* <sup>+</sup>
			Glyoxylsäure*
1355 ± 2	0.70 ± 0.11	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$	Glycolsäure <sup>+[50]</sup>
			Ameisensäure <sup>[327]</sup>
			Oxalsäure*
			Oxalat <sup>[184]</sup>
1241 ± 3	0.63 ± 0.07	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$	Glycolsäure* <sup>+[32,50,150,165,170]</sup>
			Glyoxylsäure* <sup>+</sup>
			Oxalsäure <sup>+[43,50,51,150,165,170]</sup>
			Glycolaldehyd <sup>+[170]</sup>
1104 ± 6	0.58 ± 0.10	Cl-O <sup>[50]</sup>	Glyoxylsäure* <sup>+[170]</sup>
			Glyoxal <sup>+</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

## Anhang

**Tabelle 10-23: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / cm <sup>-1</sup>	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
2343 ± 1	0.38 ± 0.03	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>
2063 ± 1	0.00 ± 0.00	CO <sup>[32,324]</sup>
1747 ± 1	0.50 ± 0.04	ν(C=O) <sup>[257,259,260]</sup>
1668 ± 6	0.50 ± 0.09	ν(C=O) <sup>[258,260]</sup>
1460 ± 1	0.50 ± 0.04	δ(C-H) <sup>[259,260]</sup> δ(C-O) <sup>[259,260]</sup>
1381 ± 1	0.67 ± 0.17	ν(C-O) <sup>[257]</sup> γ(O-H) <sup>[257]</sup>
1351 ± 1	0.51 ± 0.04	δ(O-H) <sup>[259,260]</sup>
1285 ± 3	0.50 ± 0.05	ν(C-O) <sup>[257,259,260]</sup> δ(O-H) <sup>[257,259,260]</sup>
1232 ± 3	0.51 ± 0.05	ν(C-O) <sup>[259,260]</sup> δ(O-H) <sup>[259,260]</sup>
1109 ± 5	0.48 ± 0.08	Cl-O <sup>[50]</sup>

**Tabelle 10-24: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / cm <sup>-1</sup>	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
2343 ± 1	0.37 ± 0.03	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>
1748 ± 2	0.50 ± 0.03	ν(C=O) <sup>[257,259,260]</sup>
1664 ± 6	0.64 ± 0.12	ν(C=O) <sup>[258,260]</sup>
1460 ± 1	0.48 ± 0.03	δ(C-H) <sup>[259,260]</sup> δ(C-O) <sup>[259,260]</sup>
1381 ± 2	0.72 ± 0.13	ν(C-O) <sup>[257]</sup> γ(O-H) <sup>[257]</sup>
1351 ± 2	0.51 ± 0.03	δ(O-H) <sup>[259,260]</sup>

Tabelle 10-25: Fortsetzung Tabelle 10-24.

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
1286 ± 2	0.44 ± 0.11	$\nu(\text{C-O})^{[257,259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[257,259,260]}$
1233 ± 4	0.49 ± 0.05	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
1112 ± 3	0.44 ± 0.06	$\text{Cl-O}^{[50]}$

Tabelle 10-26: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
2342 ± 1	0.31 ± 0.04	$\text{CO}_2^{[259]}$
2055 ± 5	0.01 ± 0.03	$\text{CO}^{[32,324]}$
1737 ± 4	0.54 ± 0.08	$\nu(\text{C=O})^{[257,259,260]}$
1643 ± 10	0.12 ± 0.17	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258]}$
1459 ± 2	0.65 ± 0.09	$\delta(\text{C-H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C-O})^{[259,260]}$
1353 ± 3	0.74 ± 0.10	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
1240 ± 4	0.61 ± 0.10	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
1103 ± 7	0.58 ± 0.11	$\text{Cl-O}^{[50]}$

Tabelle 10-27: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
2343 ± 1	0.33 ± 0.05	$\text{CO}_2^{[259]}$
1735 ± 4	0.59 ± 0.08	$\nu(\text{C=O})^{[257,259,260]}$
1637 ± 2	0.00 ± 0.00	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258]}$
1461 ± 2	0.79 ± 0.08	$\delta(\text{C-H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C-O})^{[259,260]}$

Tabelle 10-28: Fortsetzung Tabelle 10-27.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung
1354 ± 2	0.73 ± 0.10	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
1236 ± 2	0.65 ± 0.08	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
1094 ± 1	0.65 ± 0.06	$\text{Cl-O}^{[50]}$

Tabelle 10-29: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung
2343 ± 1	0.26 ± 0.01	$\text{CO}_2^{[259]}$
2059 ± 1	0.01 ± 0.00	$\text{CO}^{[32,324]}$
1747 ± 2	0.35 ± 0.02	$\nu(\text{C=O})^{[257,259,260]}$
1644 ± 3	0.03 ± 0.05	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258,260]}$
1459 ± 2	0.31 ± 0.07	$\delta(\text{C-H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C-O})^{[259,260]}$
1381 ± 1	0.46 ± 0.04	$\nu(\text{C-O})^{[257]}$ $\gamma(\text{O-H})^{[257]}$
1349 ± 2	0.36 ± 0.01	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
1288 ± 4	0.35 ± 0.01	$\nu(\text{C-O})^{[257,259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[257,259,260]}$
1234 ± 3	0.34 ± 0.03	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$

Tabelle 10-30: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung
2342 ± 1	0.27 ± 0.02	$\text{CO}_2^{[259]}$
1746 ± 2	0.38 ± 0.04	$\nu(\text{C=O})^{[257,259,260]}$
1634 ± 5	0.02 ± 0.02	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258,260]}$

Tabelle 10-31: Fortsetzung Tabelle 10-30.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung
$1506 \pm 1$	$0.03 \pm 0.02$	–
$1458 \pm 2$	$0.38 \pm 0.04$	$\delta(\text{C-H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C-O})^{[259,260]}$
$1381 \pm 1$	$0.43 \pm 0.06$	$\nu(\text{C-O})^{[257]}$ $\gamma(\text{O-H})^{[257]}$
$1350 \pm 2$	$0.40 \pm 0.05$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
$1284 \pm 4$	$0.39 \pm 0.03$	$\nu(\text{C-O})^{[257,259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[257,259,260]}$
$1258 \pm 3$	$0.10 \pm 0.13$	$\nu(\text{C-O})^{[260]}$
$1228 \pm 2$	$0.40 \pm 0.05$	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$

Tabelle 10-32: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 0.10 M Glycolaldehyd mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$2342 \pm 1$	$0.44 \pm 0.05$	$\text{CO}_2^{[259]}$	–
$2277 \pm 1$	$0.86 \pm 0.06$	$^{13}\text{CO}_2^{[263]}$	–
$2063 \pm 5$	$0.00 \pm 0.00$	$\text{CO}^{[260,324]}$	–
			Glycolaldehyd* <sup>+</sup>
$1739 \pm 7$	$0.53 \pm 0.04$	$\nu(\text{C=O})^{[257,259,260]}$	Glycolsäure* <sup>+</sup> Glyoxylsäure* <sup>+</sup>
			Glycolaldehyd*
			Glyoxal*
$1636 \pm 5$	$0.00 \pm 0.00$	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258,260]}$ $\nu(\text{C=O})^{[258,260]}$	Glyoxylsäure* Wasser <sup>+[165,186,258]</sup> 2-Hydroxyacetyl <sup>[46,48]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-33: Fortsetzung Tabelle 10-32.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
1438 ± 1	0.67 ± 0.04	$\delta(\text{C-H})^{[257,259,260]}$	Glycolsäure* <sup>+</sup> Oxalsäure <sup>+</sup>
		$\delta(\text{C-O})^{[257,259,260]}$	
		$\nu(\text{C-C})^{[257,259,260]}$	
1359 ± 3	0.67 ± 0.04	$\delta(\text{O-H})^{[257,259,260]}$	Glycolaldehyd*
			Glycolsäure* <sup>+</sup> Oxalsäure*
1243 ± 3	0.59 ± 0.04	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Glycolaldehyd*
		$\delta(\text{O-H})^{[258,260]}$	Glycolsäure* <sup>+</sup> Glyoxylsäure* <sup>+</sup>
			Oxalsäure*
1128 ± 3	0.79 ± 0.13	$\nu(\text{C-O})^{[259]}$	Oxalsäure*
			Glyoxal <sup>+</sup>
1094 ± 4	0.78 ± 0.13	Cl-O <sup>[50]</sup>	Glycolaldehyd*
			Glycolsäure* <sup>+</sup>
			Glyoxylsäure* <sup>+</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

**Tabelle 10-34: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glycolsäure mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
2344 ± 1	0.09 ± 0.00	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>	–
1725 ± 5	0.19 ± 0.07	R-COOH <sup>[259,260]</sup>	Glycolsäure* <sup>+</sup> [170]
		$\nu(\text{C=O})^{[259,260]}$	

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-35: Fortsetzung Tabelle 10-34.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$1638 \pm 6$	$0.09 \pm 0.00$	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258,260]}$ $\nu(\text{C}=\text{O})^{[258,260]}$	Glyoxal* Glyoxylsäure* Wasser <sup>+</sup> [165,186,258]
$1435 \pm 3$	$0.17 \pm 0.18$	$\delta(\text{C}-\text{H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$	Glycolsäure* <sup>+</sup>
$1355 \pm 4$	$0.39 \pm 0.37$	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$	Glycolsäure* <sup>+</sup> Oxalsäure*
$1235 \pm 5$	$0.09 \pm 0.00$	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$	Glycolsäure* <sup>+</sup> [50,170] Glyoxylsäure* Oxalsäure* <sup>+</sup>
$1108 \pm 5$	$0.09 \pm 0.00$	$\text{Cl}-\text{O}^{[50]}$	Glycolsäure* Glyoxylsäure* <sup>+</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-36: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M Glyoxal mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$2343 \pm 1$	$0.42 \pm 0.05$	$\text{CO}_2^{[259]}$	–
$2277 \pm 1$	$0.64 \pm 0.06$	$^{13}\text{CO}_2^{[263]}$	–
$2067 \pm 4$	$0.00 \pm 0.00$	$\text{CO}^{[324]}$	–
$1739 \pm 2$	$0.57 \pm 0.01$	$\nu(\text{C}=\text{O})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* <sup>+</sup> Oxalsäure <sup>+</sup>
$1651 \pm 7$	$0.23 \pm 0.36$	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258,260]}$ $\nu(\text{C}=\text{O})^{[258,260]}$	Wasser <sup>+</sup> [165,186,258]

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-37: Fortsetzung Tabelle 10-36.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$1436 \pm 6$	$0.72 \pm 0.05$	$\delta(\text{C-H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C-O})^{[259,260]}$	Oxalsäure <sup>+</sup>
$1371 \pm 3$	$0.75 \pm 0.06$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* Oxalsäure*
$1238 \pm 3$	$0.64 \pm 0.06$	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* <sup>+</sup>
$1162 \pm 6$	$0.64 \pm 0.07$	$\nu(\text{C-O})^{[259]}$	Glyoxal* <sup>+</sup>
$1113 \pm 2$	$0.60 \pm 0.10$	$\text{C}-\text{O}^{[50]}$	

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-38: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Glyoxylsäure mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$2342 \pm 1$	$0.50 \pm 0.05$	$\text{CO}_2^{[259]}$	–
$2277 \pm 1$	$0.78 \pm 0.10$	$^{13}\text{CO}_2^{[263]}$	–
$2067 \pm 3$	$0.00 \pm 0.00$	$\text{CO}^{[324]}$	–
$1760 \pm 3$	$0.70 \pm 0.07$	$\nu(\text{C=O})^{[260]}$	–
$1732 \pm 3$	$0.78 \pm 0.07$	$\nu(\text{C=O})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* <sup>+[170]</sup> Oxalsäure <sup>+</sup>
$1644 \pm 4$	$0.64 \pm 0.36$	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258,260]}$ $\nu(\text{C=O})^{[258,260]}$	Glyoxylsäure* Wasser <sup>+[165,186,258]</sup>
$1484 \pm 5$	$0.76 \pm 0.08$	$\delta(\text{CH}_2)^{[260]}$	Glyoxylsäure <sup>+</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-39: Fortsetzung Tabelle 10-38.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$1404 \pm 7$	$0.80 \pm 0.09$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* <sup>+[46]</sup> Oxalsäure <sup>+</sup>
$1293 \pm 8$	$0.87 \pm 0.02$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ $\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure <sup>+</sup>
$1243 \pm 10$	$0.77 \pm 0.11$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ $\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* <sup>+[170]</sup> Oxalsäure*
$1131 \pm 3$	$0.46 \pm 0.40$	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Oxalsäure*
$1104 \pm 8$	$0.20 \pm 0.33$	Cl-O <sup>[50]</sup>	Glyoxylsäure* <sup>+[170]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

+Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-40: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M Oxalsäure mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$2343 \pm 1$	$0.62 \pm 0.05$	$\text{CO}_2^{[259]}$	–
$2278 \pm 1$	$0.77 \pm 0.00$	$^{13}\text{CO}_2^{[263]}$	–
$1743 \pm 7$	$0.45 \pm 0.21$	$\nu(\text{C=O})^{[260]}$	Oxalsäure <sup>[43,165,170]</sup>
$1638 \pm 3$	$0.53 \pm 0.16$	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258,260]}$ $\nu(\text{C=O})^{[258,260]}$	Wasser <sup>+[165,186,258]</sup> Biooxalat <sup>[184,186]</sup>
$1615 \pm 7$	$0.21 \pm 0.07$	$\nu(\text{R-COO}^-)^{[259]}$	Biooxalat <sup>[184,186]</sup>
$1445 \pm 4$	$0.78 \pm 0.01$	$\delta(\text{C-H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C-O})^{[259,260]}$	Oxalsäure <sup>+</sup>
$1411 \pm 1$	$0.78 \pm 0.01$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Oxalsäure <sup>+</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

+Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-41: Fortsetzung Tabelle 10-40.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
1316 ± 2	0.19 ± 0.07	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$	Oxalsäure*
		$\nu(\text{R-COO}^-)^{[259]}$	Oxalat <sup>[184]</sup>
1232 ± 3	0.67 ± 0.22	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Oxalsäure*+[43,50,51,150,165,170]
		$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

+Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-42: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an Pt/C (Quin-Tech) in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
2342 ± 1	0.25 ± 0.05	$\text{CO}_2^{[259]}$	–
2277 ± 1	0.70 ± 0.06	$^{13}\text{CO}_2^{[263]}$	–
2045 ± 2	0.00 ± 0.00	$\text{CO}_{\text{linear}}^{[32,324]}$	–
1833 ± 12	0.12 ± 0.10	$\text{CO}_{\text{verbrückend}}^{[48,147,158,165]}$	–
1744 ± 4	0.53 ± 0.08	$\nu(\text{C=O})^{[257,259,260]}$	Glyoxylsäure*
			Glycolaldehyd <sup>+</sup>
			Oxalsäure <sup>[43,165,170]</sup>
			Glycolsäure <sup>[32,50,165,170]</sup>
1636 ± 17	0.15 ± 0.21	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258]}$	Glyoxal*
			Glyoxylsäure*
			Wasser <sup>+[165,186,258]</sup>
			Bioxalat <sup>[184,186]</sup>
			2-Hydroxyacetyl <sup>[46,48]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

+Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-43: Fortsetzung Tabelle 10-42.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
1459 ± 1	0.24 ± 0.11	$\delta(\text{C-H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C-O})^{[259,260]}$	EG* <sup>+</sup> Glycolaldehyd* <sup>+</sup> Glyoxylsäure* Glycolsäure <sup>+[50]</sup>
1352 ± 2	0.46 ± 0.04	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Ameisensäure <sup>[327]</sup> Oxalat <sup>[184]</sup>
1285 ± 2	0.45 ± 0.07	$\nu(\text{C-O})^{[257,259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[257,259,260]}$	EG <sup>+</sup> Glycolaldehyd <sup>+</sup> Glyoxylsäure <sup>+</sup> Glycolsäure <sup>[167]</sup> Oxalsäure <sup>[167]</sup>
1237 ± 3	0.50 ± 0.10	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* Glycolsäure* <sup>[32,50,150,165,170]</sup> Oxalsäure <sup>+[43,50,51,150,165,170]</sup>
1109 ± 2	0.29 ± 0.06	Cl-O <sup>[50]</sup>	Glycolaldehyd <sup>+[170]</sup> Glyoxylsäure* <sup>+[170]</sup> Glyoxal <sup>+</sup>
1066 ± 3	0.30 ± 0.11	$\nu(\text{C-O})^{[260]}$	Glyoxal* <sup>+</sup> Glyoxylsäure* <sup>+</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

<sup>+</sup>Zuordnung anhand eigener Referenzspektren (vgl. Abbildung 10-25 bis Abbildung 10-30 und Tabelle 10-11 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-44: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an Pt/C (E-Tek) in 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung
2342 ± 1	0.32 ± 0.05	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>
2045 ± 2	0.00 ± 0.00	CO <sup>[32,324]</sup>
1737 ± 18	0.53 ± 0.12	$\nu(\text{C=O})^{[257,259,260]}$
1580 ± 28	0.42 ± 0.20	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258]}$

Tabelle 10-45: Fortsetzung Tabelle 10-44.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung
$2342 \pm 1$	$0.32 \pm 0.05$	$\text{CO}_2^{[259]}$
$2045 \pm 2$	$0.00 \pm 0.00$	$\text{CO}^{[32,324]}$
$1737 \pm 18$	$0.53 \pm 0.12$	$\nu(\text{C}=\text{O})^{[257,259,260]}$
$1580 \pm 28$	$0.42 \pm 0.20$	$\gamma(\text{H}_2\text{O})^{[258]}$
$1459 \pm 2$	$0.56 \pm 0.13$	$\delta(\text{C}-\text{H})^{[259,260]}$ $\delta(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$
$1352 \pm 2$	$0.54 \pm 0.14$	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$
$1283 \pm 2$	$0.53 \pm 0.06$	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[257,259,260]}$ $\delta(\text{O}-\text{H})^{[257,259,260]}$
$1236 \pm 2$	$0.53 \pm 0.07$	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[259,260]}$ $\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$
$1110 \pm 6$	$0.42 \pm 0.06$	$\text{Cl}-\text{O}^{[50]}$
$1063 \pm 3$	$0.52 \pm 0.13$	$\nu(\text{C}-\text{O})^{[260]}$

### 10.5.2 Gold-basierte Katalysatoren

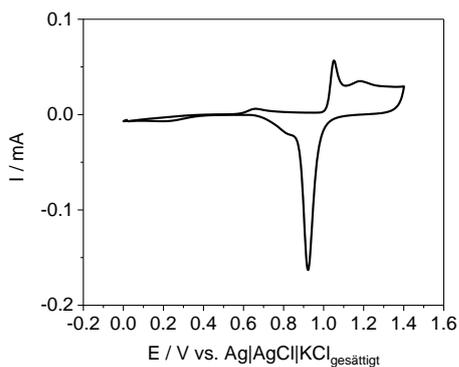


Abbildung 10-94: ZV einer Au-Bulk-Elektrode in Argespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$ , SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

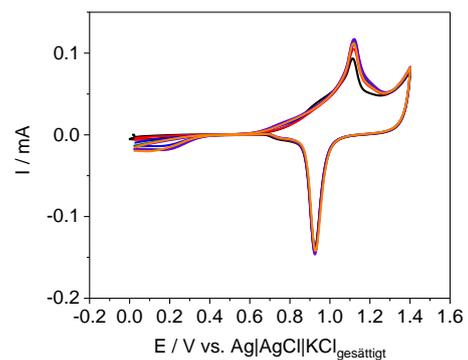


Abbildung 10-95: ZV einer Au-Bulk-Elektrode in Argespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 1.00 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

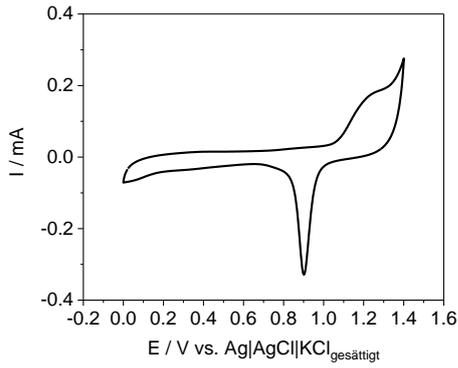


Abbildung 10-96: ZV von Au/C auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub>, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

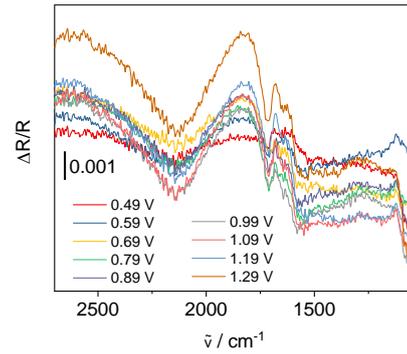


Abbildung 10-98: SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: 0.40 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

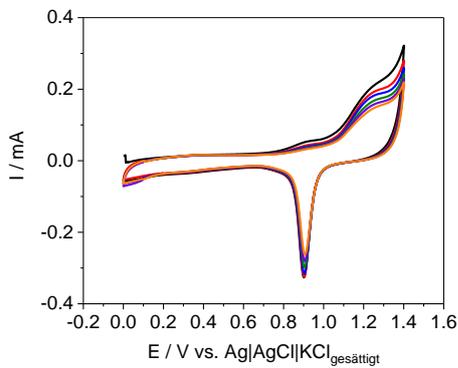


Abbildung 10-97: ZV von Au/C auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

### 10.5.3 GC- und Trägermaterial-Untersuchungen

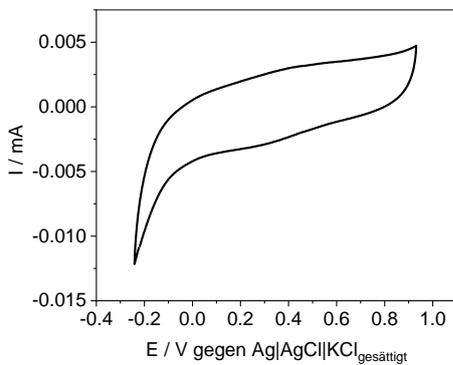


Abbildung 10-99: Gemittelte ZV der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub>, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

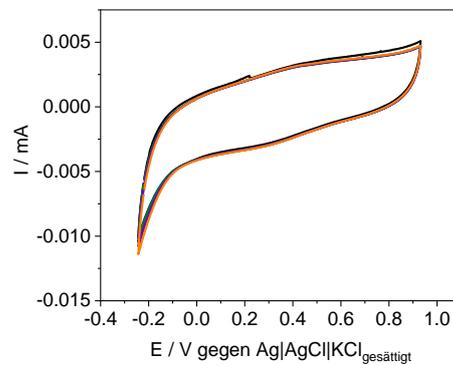


Abbildung 10-100: Gemittelte ZV der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

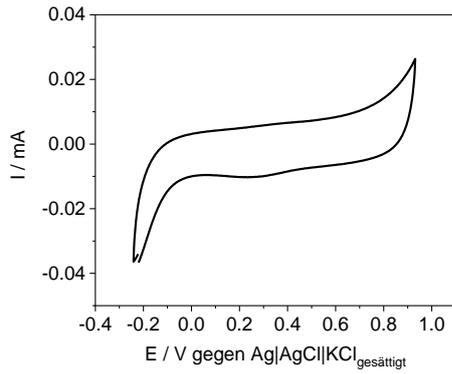


Abbildung 10-101: Gemittelte ZV von Vulcan XC 72 auf der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub>, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>.

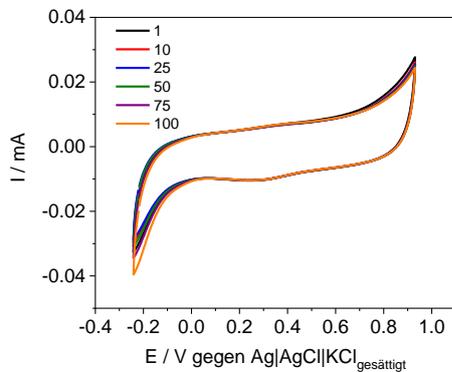


Abbildung 10-102: Gemittelte ZV von Vulcan XC 72 auf der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

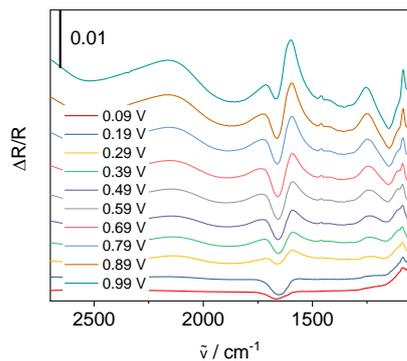


Abbildung 10-103: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbige dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

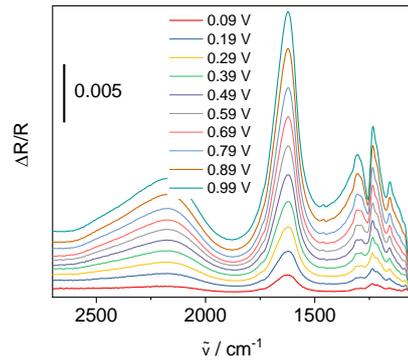


Abbildung 10-104: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Vulcan XC 72 auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 1.00 M EG, E<sub>Ref</sub>: -0.10 V, farbige dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

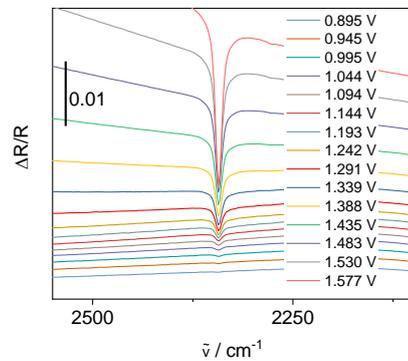


Abbildung 10-105: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Vulcan XC 72 auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub>, E<sub>Ref</sub>: 0.49 V, farbige dargestellt sind die iR-korrigierten E<sub>M</sub> in V.

## 10.6 Ethylenglycol-Oxidation in alkalischer Elektrolytlösung

### 10.6.1 Platin-basierte Katalysatoren

#### ZV-Daten

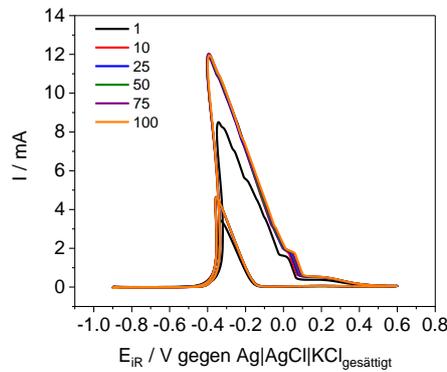


Abbildung 10-106: Gemittelte ZV einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M HClO<sub>4</sub> mit 0.10 M EG, SR: 0.02 V · s<sup>-1</sup>, 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

Tabelle 10-46: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von  $I_V$  und  $I_R$ .

ZV	$I_V$ / mA	$I_R$ / mA	$I_V/I_R$	$V_V$ / V	$V_R$ / V
1	$9.33 \pm 1.90$	$3.52 \pm 0.52$	$2.63 \pm 0.21$	$-0.02 \pm 0.04$	$-0.21 \pm 0.01$
10	$12.12 \pm 0.45$	$4.52 \pm 0.18$	$2.68 \pm 0.07$	$0.03 \pm 0.02$	$-0.19 \pm 0.01$
25	$12.18 \pm 0.48$	$4.60 \pm 0.18$	$2.65 \pm 0.07$	$0.03 \pm 0.02$	$-0.19 \pm 0.00$
50	$12.29 \pm 0.51$	$4.66 \pm 0.19$	$2.64 \pm 0.08$	$0.03 \pm 0.02$	$-0.19 \pm 0.00$
75	$12.34 \pm 0.51$	$4.68 \pm 0.18$	$2.64 \pm 0.08$	$0.04 \pm 0.02$	$-0.19 \pm 0.00$
100	$12.30 \pm 0.48$	$4.66 \pm 0.18$	$2.64 \pm 0.09$	$0.04 \pm 0.02$	$-0.19 \pm 0.01$

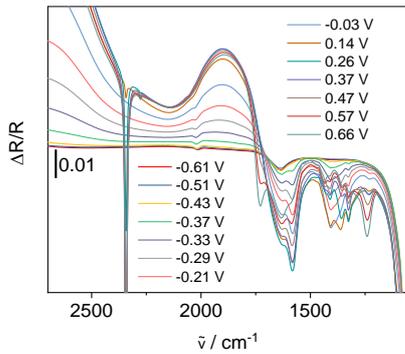
Tabelle 10-47: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von  $I_V$  und  $I_R$ .

ZV	$I_V$ / mA	$I_R$ / mA	$I_V/I_R$	$V_V$ / V	$V_R$ / V
1	$2.15 \pm 0.22$	$0.99 \pm 0.09$	$2.18 \pm 0.07$	$-0.20 \pm 0.00$	$-0.26 \pm 0.00$
10	$2.36 \pm 0.06$	$1.23 \pm 0.06$	$1.93 \pm 0.05$	$-0.20 \pm 0.00$	$-0.26 \pm 0.00$
25	$2.40 \pm 0.07$	$1.32 \pm 0.11$	$1.82 \pm 0.10$	$-0.20 \pm 0.00$	$-0.25 \pm 0.00$
50	$2.42 \pm 0.07$	$1.35 \pm 0.06$	$1.79 \pm 0.04$	$-0.20 \pm 0.00$	$-0.25 \pm 0.00$
75	$2.43 \pm 0.07$	$1.38 \pm 0.08$	$1.77 \pm 0.05$	$-0.20 \pm 0.00$	$-0.25 \pm 0.00$
100	$2.43 \pm 0.09$	$1.38 \pm 0.10$	$1.76 \pm 0.07$	$-0.21 \pm 0.00$	$-0.25 \pm 0.00$

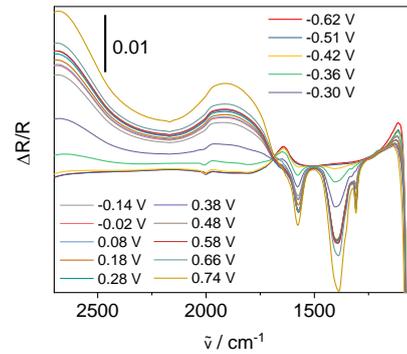
**Tabelle 10-48: Zusammenfassung der ZV-Daten von Pt/C von Quin-Tech in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von  $I_V$  und  $I_R$ .**

ZV	$I_V$ / mA	$I_R$ / mA	$I_V/I_R$	$V_V$ / V	$V_R$ / V
1	$10.50 \pm 0.60$	$2.70 \pm 0.38$	$3.94 \pm 0.45$	$0.24 \pm 0.03$	$-0.20 \pm 0.01$
10	$9.84 \pm 0.47$	$2.83 \pm 0.39$	$3.52 \pm 0.37$	$0.21 \pm 0.02$	$-0.20 \pm 0.01$
25	$9.65 \pm 0.53$	$2.72 \pm 0.36$	$3.58 \pm 0.34$	$0.20 \pm 0.02$	$-0.20 \pm 0.01$
50	$9.07 \pm 0.60$	$2.51 \pm 0.33$	$3.65 \pm 0.31$	$0.18 \pm 0.02$	$-0.21 \pm 0.01$
75	$8.38 \pm 0.67$	$2.28 \pm 0.30$	$3.71 \pm 0.28$	$0.15 \pm 0.02$	$-0.21 \pm 0.01$
100	$7.54 \pm 0.74$	$2.05 \pm 0.28$	$3.71 \pm 0.23$	$0.13 \pm 0.02$	$-0.22 \pm 0.01$

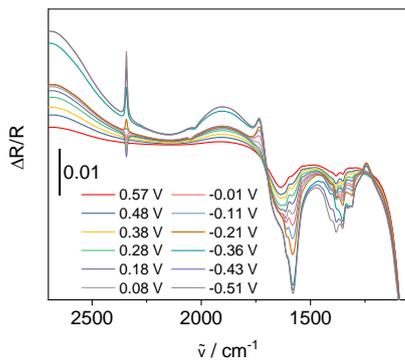
*SPAIRS- und LIPSIRS-Daten*



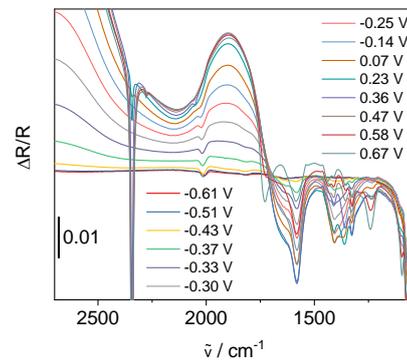
**Abbildung 10-107: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{Ref}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die  $iR$ -korrigierten  $E_M$  in V.**



**Abbildung 10-109: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG,  $E_{Ref}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die  $iR$ -korrigierten  $E_M$  in V.**



**Abbildung 10-108: SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{Ref}$ : 0.65 V, farbig dargestellt sind die  $iR$ -korrigierten  $E_M$  in V.**



**Abbildung 10-110: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{Ref}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die  $iR$ -korrigierten  $E_M$  in V.**

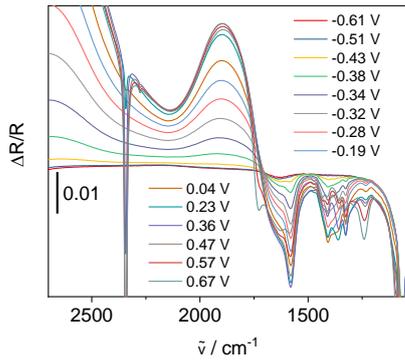


Abbildung 10-111: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

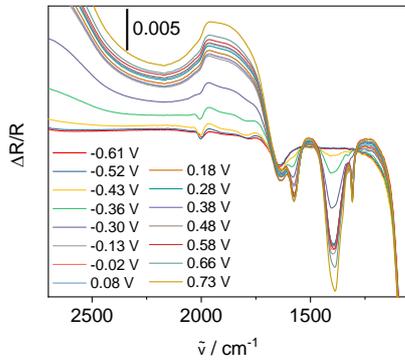


Abbildung 10-112: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

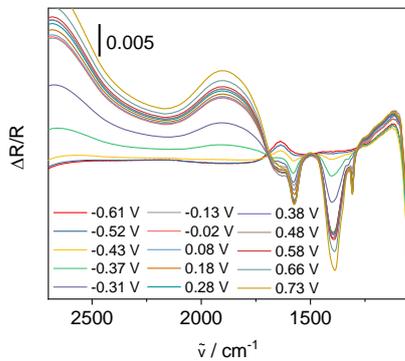


Abbildung 10-113: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

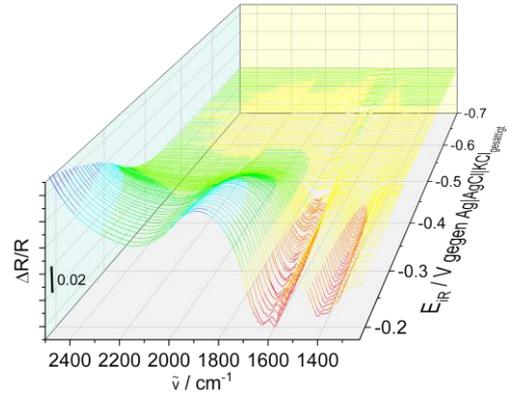


Abbildung 10-114: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

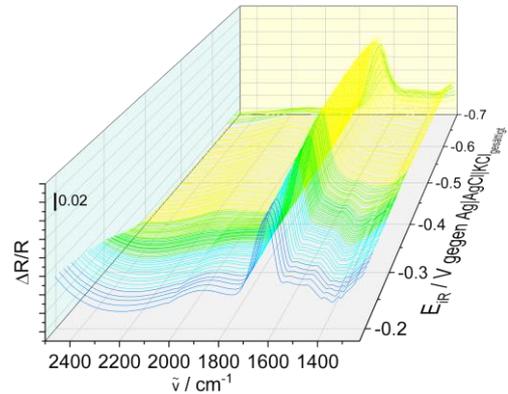


Abbildung 10-115: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

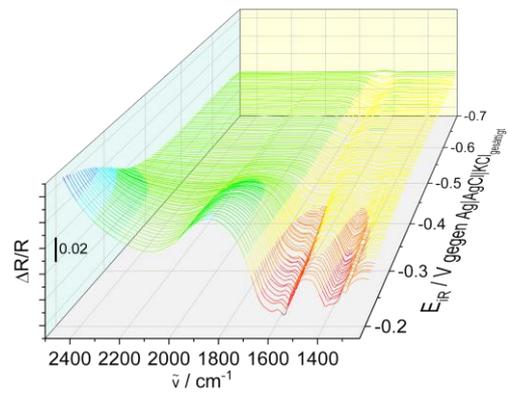


Abbildung 10-116: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

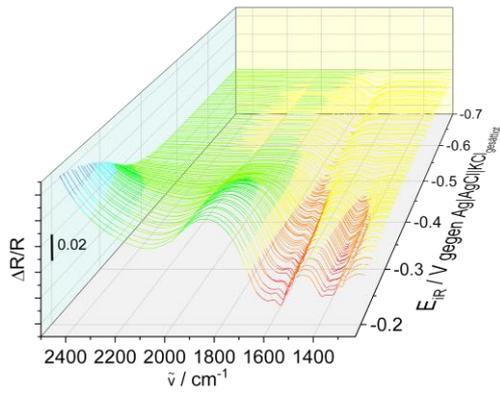


Abbildung 10-117: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

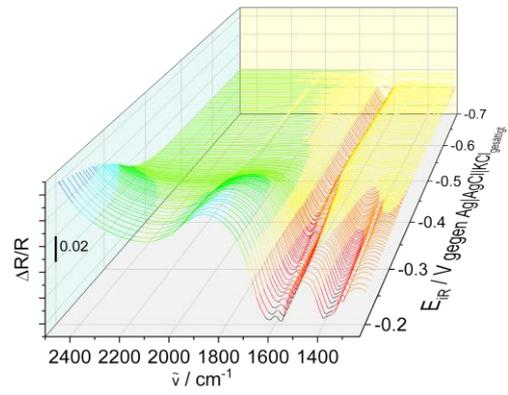


Abbildung 10-120: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

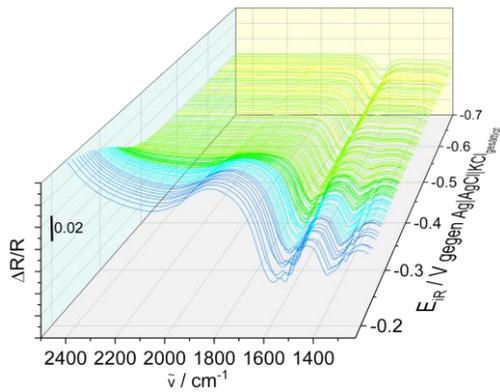


Abbildung 10-118: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

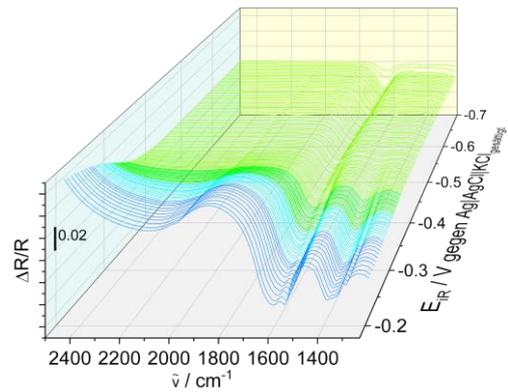


Abbildung 10-121: Ausschnitt aus der 9. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

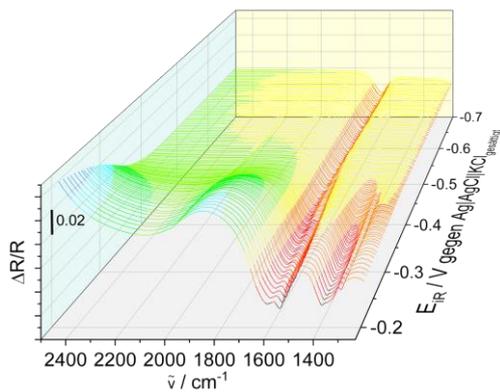


Abbildung 10-119: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

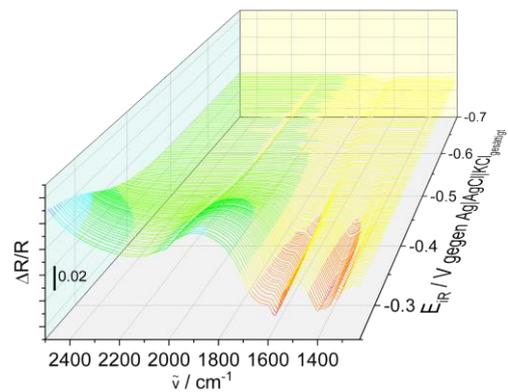


Abbildung 10-122: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

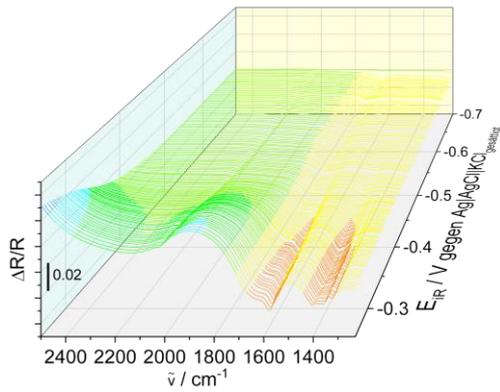


Abbildung 10-123: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

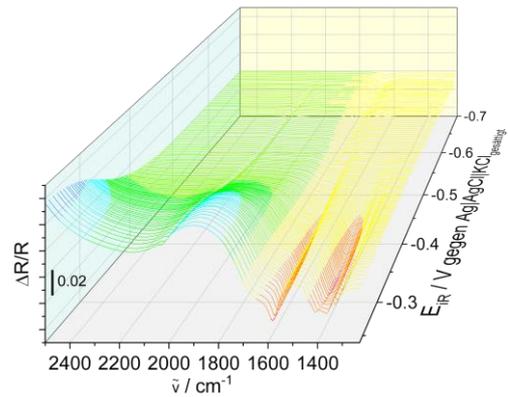


Abbildung 10-126: Ausschnitt aus der 5. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

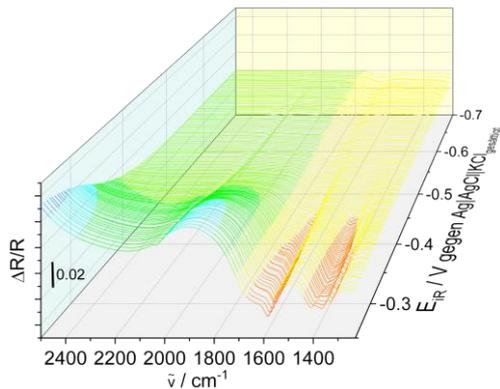


Abbildung 10-124: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

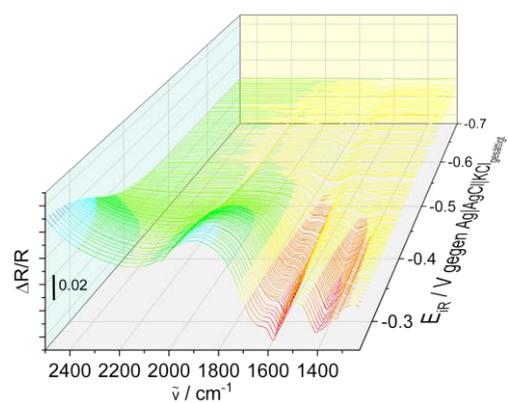


Abbildung 10-127: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

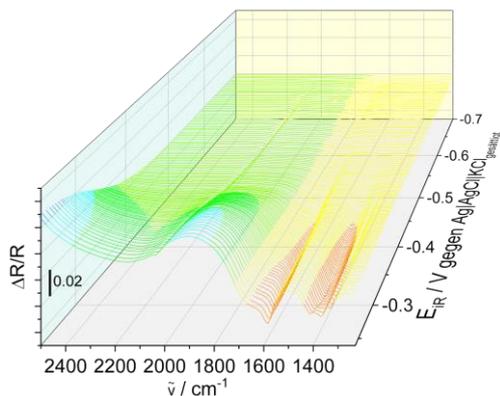


Abbildung 10-125: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

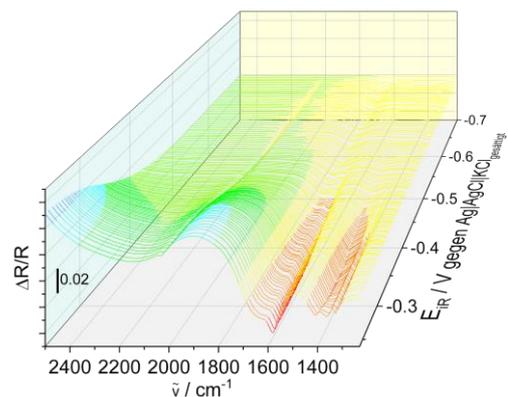


Abbildung 10-128: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

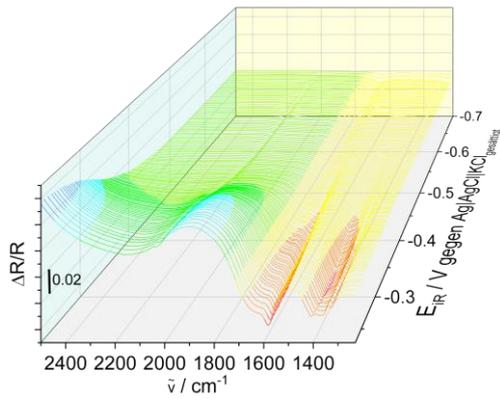


Abbildung 10-129: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

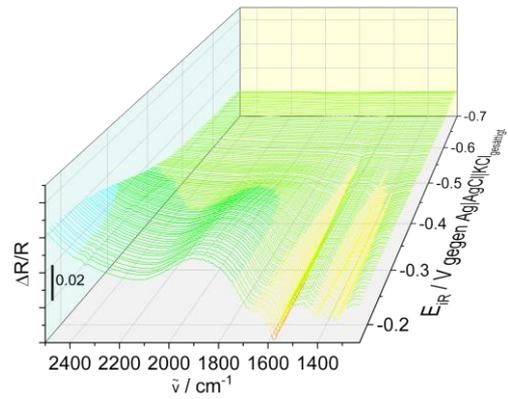


Abbildung 10-132: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

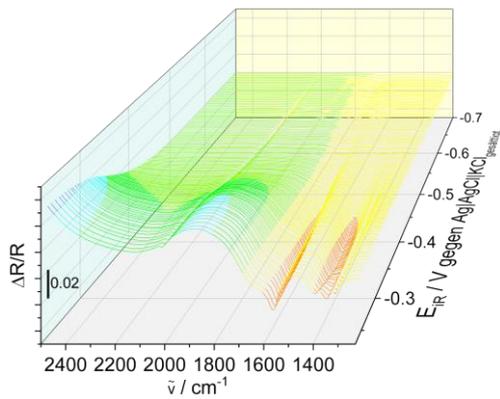


Abbildung 10-130: Ausschnitt aus der 9. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

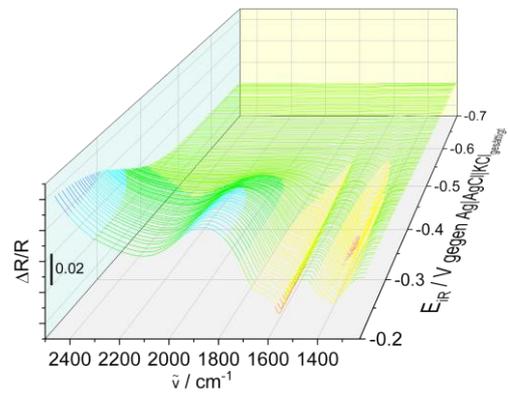


Abbildung 10-133: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

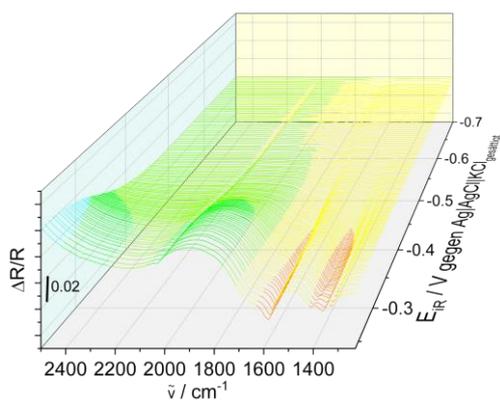


Abbildung 10-131: Ausschnitt aus der 10. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

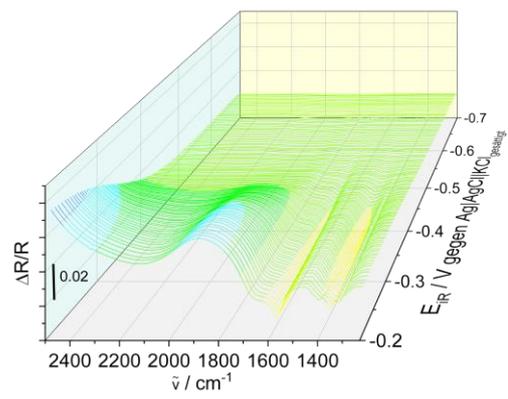


Abbildung 10-134: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

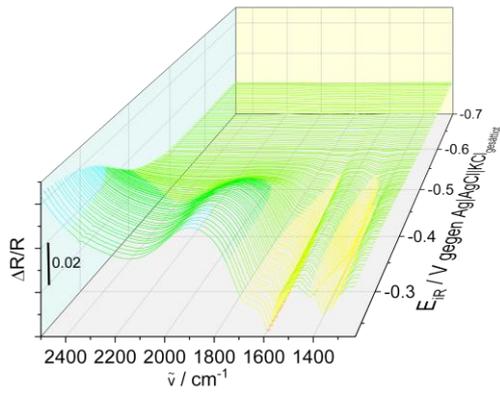


Abbildung 10-135: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

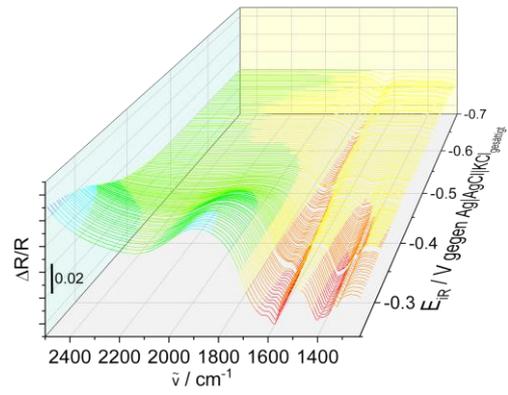


Abbildung 10-138: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

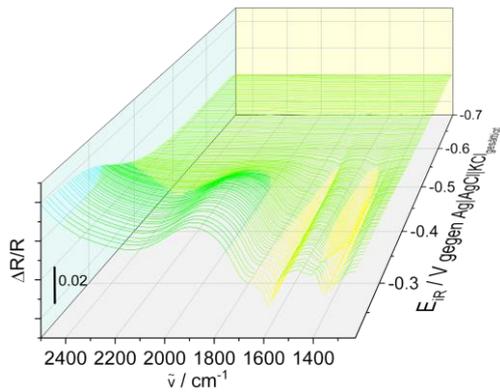


Abbildung 10-136: Ausschnitt aus der 5. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

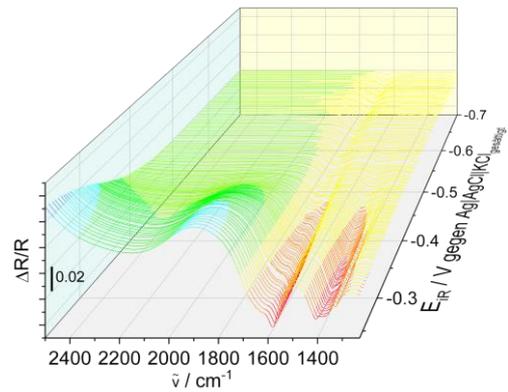


Abbildung 10-139: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

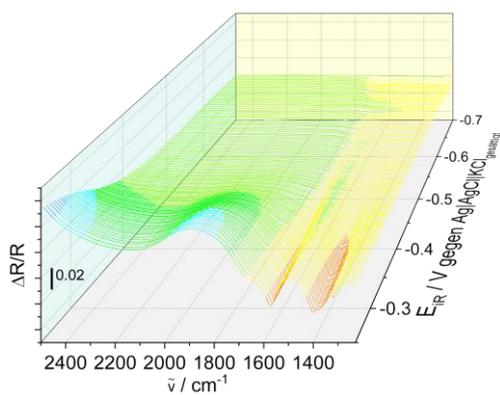


Abbildung 10-137: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

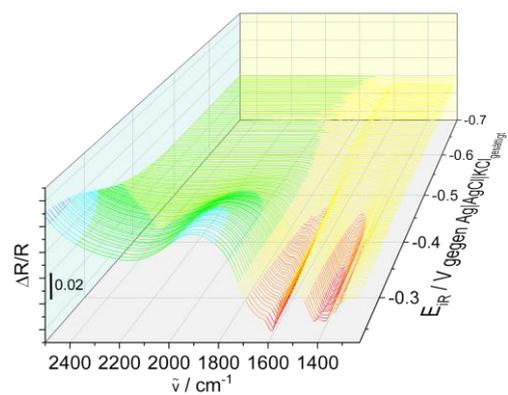


Abbildung 10-140: Ausschnitt aus der 9. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR}: 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

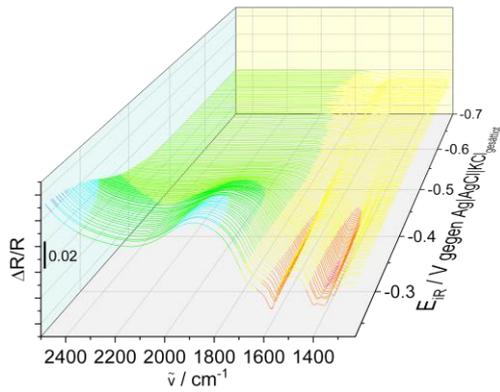


Abbildung 10-141: Ausschnitt aus der 10. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

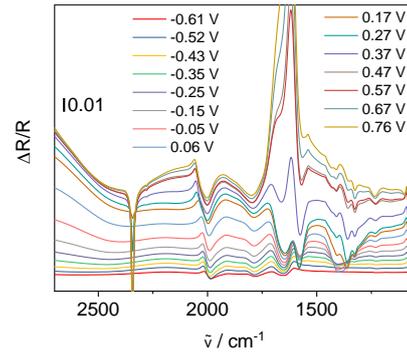


Abbildung 10-143: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Pt/C von Quin-Tech 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

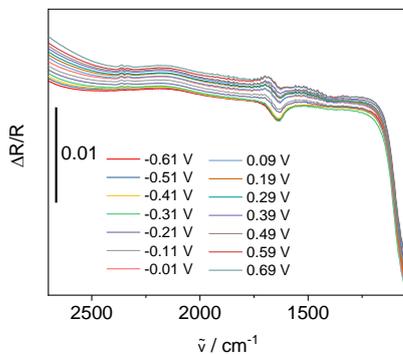


Abbildung 10-142: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH,  $E_{\text{Ref}}$ : -0.71 V, farbig dargestellt sind die  $E_M$  in V.

Tabelle 10-49: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$2342 \pm 1$	$0.13 \pm 0.02$	$\text{CO}_2$ <sup>[259]</sup>	—
$2277 \pm 1$	$0.27 \pm 0.03$	$^{13}\text{CO}_2$ <sup>[263]</sup>	—
$2022 \pm 4$	$-0.61 \pm 0.00$	$\text{CO}$ <sup>[37,158,190]</sup>	—

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-50: Fortsetzung Tabelle 10-49.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
1728 ± 2	0.57 ± 0.01	$\nu(\text{C}=\text{O})^{[259,260]}$	Glycolaldehyd* Glycolsäure* Glyoxylsäure* Oxalsäure <sup>[327]</sup>
1633 ± 4	-0.49 ± 0.27	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{[259,260]}$ Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>	Glycolaldehyd* Glyoxal* Glyoxylsäure*
1581 ± 1	-0.36 ± 0.01	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>	Format <sup>[31,327]</sup> Glyoxal <sup>[31,327]</sup> Glycolat <sup>[31,32,327,336]</sup> Glyoxylat <sup>[31,327]</sup> Oxalat <sup>[32,327,336]</sup> COO <sup>-[190]</sup>
1473 ± 2	0.26 ± 0.05	$\delta(\text{CH}_2)^{[259,260]}$	Glycolaldehyd*
1436 ± 2	0.22 ± 0.12	$\delta(\text{C}-\text{H})^{[259]}$	Glycolsäure*
1409 ± 1	-0.37 ± 0.01	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>	Glycolaldehyd* Glyoxal* Glyoxylsäure* Acetat <sup>[31]</sup> Glycolat <sup>[31,32,327,336]</sup> Oxalat <sup>[32,336]</sup> Carbonat <sup>[32,336]</sup>
1359 ± 2	0.16 ± 0.09	$\delta(\text{O}-\text{H})^{[259]}$	Glycolaldehyd* Glycolsäure* Oxalsäure* Glyoxylat <sup>[31,327]</sup> Glycolat <sup>[32]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-51: Fortsetzung Tabelle 10-49.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$1326 \pm 1$	$-0.37 \pm 0.01$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$	EG* Oxalsäure* Glycolat <sup>[31,32,190,327]</sup> Oxalat <sup>[32,336]</sup> Glycolsäure* <sup>[51]</sup>
$1240 \pm 2$	$-0.26 \pm 0.04$	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* Oxalsäure* Glycolat <sup>[32,336]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-52: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$2005 \pm 4$	$-0.61 \pm 0.00$	$\text{CO}^{[37,158,190]}$	–
$1638 \pm 5$	$-0.07 \pm 0.37$	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{[259,260]}$ Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>	Glycolaldehyd* Glyoxal* Glyoxylsäure*
$1575 \pm 4$	$-0.39 \pm 0.03$	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>	Format <sup>[31,327]</sup> Glyoxal <sup>[31,327]</sup> Glycolat <sup>[31,32,327,336]</sup> Glyoxylat <sup>[31,327]</sup> Oxalat <sup>[32,327,336]</sup> COO <sup>-[190]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-53: Fortsetzung Tabelle 10-52.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$1406 \pm 1$	$-0.39 \pm 0.04$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>	Glycolaldehyd*
			Glyoxal*
			Glyoxylsäure*
			Acetat <sup>[31]</sup>
			Glycolat <sup>[31,32,327,336]</sup>
			Oxalat <sup>[32,336]</sup>
			Carbonat <sup>[32,336]</sup>
$1386 \pm 6$	$-0.35 \pm 0.08$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$	Oxalsäure*
			Format <sup>[31,327]</sup>
			Ameisensäure <sup>[51]</sup>
			$\text{CO}_3^{2-}$ <sup>[193]</sup>
$1354 \pm 2$	$0.65 \pm 0.03$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$	Glycolaldehyd*
			Glycolsäure*
			Oxalsäure*
			Glyoxylat <sup>[31,327]</sup>
			Glycolat <sup>[32]</sup>
$1326 \pm 1$	$-0.36 \pm 0.01$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$	EG*
			Oxalsäure*
			Glycolat <sup>[31,32,190,327]</sup>
$1308 \pm 1$	$-0.18 \pm 0.08$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$	Oxalat <sup>[32,336]</sup>
			Glycolaldehyd*
			Oxalat <sup>[31,32,190,327]</sup>
$1308 \pm 1$	$-0.18 \pm 0.08$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$	Oxalat <sup>[31,32,190,327]</sup>
			Oxalsäure <sup>[51]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

**Tabelle 10-54: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
2342 ± 1	0.07 ± 0.05	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>
2277 ± 0	0.38 ± 0.04	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>[263]</sup>
2008 ± 2	-0.61 ± 0.00	CO <sup>[37,158,190]</sup>
1728 ± 3	0.58 ± 0.01	$\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[259,260]</sup>
1634 ± 5	0.16 ± 0.31	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>
1580 ± 1	-0.37 ± 0.01	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
1476 ± 3	0.49 ± 0.08	$\delta(\text{CH}_2)$ <sup>[259,260]</sup>
1435 ± 1	0.25 ± 0.05	$\delta(\text{C}-\text{H})$ <sup>[259]</sup>
1408 ± 2	-0.39 ± 0.02	$\delta(\text{O}-\text{H})$ <sup>[259,260]</sup> Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>
1361 ± 2	-0.05 ± 0.09	$\delta(\text{O}-\text{H})$ <sup>[259]</sup>
1326 ± 1	-0.37 ± 0.03	$\delta(\text{O}-\text{H})$ <sup>[259]</sup>
1287 ± 3	0.47 ± 0.03	$\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259,260]</sup>
1239 ± 2	0.03 ± 0.22	$\nu(\text{C}-\text{O})$ <sup>[259,260]</sup>
1096 ± 2	0.33 ± 0.12	$\delta(\text{Pt}-\text{OH}_{\text{ads}})$ <sup>[136]</sup>

**Tabelle 10-55: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
2342 ± 1	0.07 ± 0.05	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>
2277 ± 1	0.38 ± 0.04	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub> <sup>[263]</sup>
1727 ± 2	0.57 ± 0.00	$\nu(\text{C}=\text{O})$ <sup>[259,260]</sup>
1632 ± 6	0.23 ± 0.02	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>
1579 ± 1	-0.41 ± 0.03	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>

Tabelle 10-56: Fortsetzung Tabelle 10-55.

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
1477 $\pm$ 2	0.47 $\pm$ 0.00	$\delta(\text{CH}_2)^{[259,260]}$
1436 $\pm$ 3	0.30 $\pm$ 0.10	$\delta(\text{C-H})^{[259]}$
1409 $\pm$ 1	-0.40 $\pm$ 0.04	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>
1358 $\pm$ 3	0.01 $\pm$ 0.08	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1326 $\pm$ 1	-0.39 $\pm$ 0.02	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1240 $\pm$ 2	0.19 $\pm$ 0.21	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$
1098 $\pm$ 2	0.55 $\pm$ 0.09	$\delta(\text{Pt-OH}_{\text{ads}})^{[136]}$

Tabelle 10-57: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
2002 $\pm$ 4	-0.61 $\pm$ 0.00	$\text{CO}^{[37,158,190]}$
1641 $\pm$ 2	-0.61 $\pm$ 0.00	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{[259,260]}$ Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>
1575 $\pm$ 2	-0.36 $\pm$ 0.05	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
1407 $\pm$ 3	-0.42 $\pm$ 0.02	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>
1385 $\pm$ 2	-0.37 $\pm$ 0.03	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
1352 $\pm$ 2	0.68 $\pm$ 0.03	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1326 $\pm$ 1	-0.34 $\pm$ 0.04	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1308 $\pm$ 1	-0.10 $\pm$ 0.05	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$

**Tabelle 10-58: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
$1638 \pm 6$	$-0.33 \pm 0.11$	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{[259,260]}$ Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>
$1576 \pm 2$	$-0.42 \pm 0.02$	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
$1406 \pm 2$	$-0.42 \pm 0.02$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>
$1385 \pm 3$	$-0.37 \pm 0.02$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$
$1351 \pm 2$	$0.73 \pm 0.01$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
$1326 \pm 2$	$-0.37 \pm 0.01$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
$1308 \pm 1$	$-0.13 \pm 0.00$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$

**Tabelle 10-59: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung mit p-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
$2342 \pm 1$	$-0.18 \pm 0.03$	$\text{CO}_2^{[259]}$
$2007 \pm 2$	$-0.69 \pm 0.01$	$\text{CO}^{[37,158,190]}$
$1815 \pm 4$	$-0.64 \pm 0.03$	$\text{CO}^{[37,190]}$
$1724 \pm 3$	$0.30 \pm 0.04$	$\nu(\text{C=O})^{[259,260]}$
$1638 \pm 4$	$-0.69 \pm 0.00$	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{[259,260]}$ Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>
$1581 \pm 4$	$-0.40 \pm 0.22$	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
$1571 \pm 5$	$0.21 \pm 0.32$	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
$1472 \pm 2$	$-0.11 \pm 0.05$	$\delta(\text{CH}_2)^{[259,260]}$
$1432 \pm 2$	$-0.10 \pm 0.10$	$\delta(\text{C-H})^{[259]}$
$1408 \pm 1$	$-0.39 \pm 0.31$	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>

Tabelle 10-60: Fortsetzung Tabelle 10-59.

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
1381 $\pm$ 2	-0.46 $\pm$ 0.02	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1357 $\pm$ 2	-0.26 $\pm$ 0.02	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1326 $\pm$ 1	-0.46 $\pm$ 0.02	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1232 $\pm$ 2	-0.35 $\pm$ 0.03	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$

Tabelle 10-61: Zusammenfassung der LIPSIRS-Untersuchung mit s-polarisiertem Licht an einer polykristallinen Pt-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>
2342 $\pm$ 1	-0.20 $\pm$ 0.03	$\text{CO}_2^{[259]}$
1728 $\pm$ 7	0.27 $\pm$ 0.06	$\nu(\text{C=O})^{[259,260]}$
1651 $\pm$ 19	-0.64 $\pm$ 0.07	$\delta(\text{H}_2\text{O})^{[259,260]}$ Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>
1583 $\pm$ 3	-0.49 $\pm$ 0.04	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
1568 $\pm$ 4	0.25 $\pm$ 0.06	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>
1470 $\pm$ 1	-0.12 $\pm$ 0.05	$\delta(\text{CH}_2)^{[259,260]}$
1432 $\pm$ 3	-0.17 $\pm$ 0.06	$\delta(\text{C-H})^{[259]}$
1409 $\pm$ 2	-0.52 $\pm$ 0.02	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>
1379 $\pm$ 4	-0.48 $\pm$ 0.04	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1359 $\pm$ 3	-0.26 $\pm$ 0.05	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1325 $\pm$ 2	-0.47 $\pm$ 0.03	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$
1232 $\pm$ 3	-0.37 $\pm$ 0.04	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$

## Anhang

**Tabelle 10-62: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an Pt/C (Quin-Tech) in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>	<b>Zuordnung</b>
2342 ± 1	0.21 ± 0.16	CO <sub>2</sub> <sup>[259]</sup>	–
1991 ± 3	-0.61 ± 0.00	CO <sup>[37,158,190]</sup>	–
1787 ± 4	-0.57 ± 0.05	CO verbrückend	–
1656 ± 11	-0.59 ± 0.04	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ <sup>[259,260]</sup> Carboxyl-Ionen <sup>[259,260]</sup>	Glycolaldehyd*
			Glyoxal*
1580 ± 3	-0.23 ± 0.13	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>	Glyoxylsäure*
			Format <sup>[31,327]</sup>
			Glyoxal <sup>[31,327]</sup>
			Glycolat <sup>[31,32,327,336]</sup>
			Glyoxylat <sup>[31,327]</sup>
1405 ± 1	-0.32 ± 0.05	$\delta(\text{O-H})$ <sup>[259,260]</sup> Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>	Oxalat <sup>[32,327,336]</sup>
			COO <sup>-</sup> <sup>[190]</sup>
			Glycolaldehyd*
			Glyoxal*
			Glyoxylsäure*
			Acetat <sup>[31]</sup>
1382 ± 2	-0.11 ± 0.07	$\delta(\text{O-H})$ <sup>[259,260]</sup>	Glycolat <sup>[31,32,327,336]</sup>
			Oxalat <sup>[32,336]</sup>
			Carbonat <sup>[32,336]</sup>
			Oxalsäure*
1359 ± 1	0.23 ± 0.15	$\delta(\text{O-H})$ <sup>[259]</sup>	Format <sup>[31,327]</sup>
			Ameisensäure <sup>[51]</sup>
			CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> <sup>[193]</sup>
			Glycolaldehyd*
			Glycolsäure*
1359 ± 1	0.23 ± 0.15	$\delta(\text{O-H})$ <sup>[259]</sup>	Oxalsäure*
			Glyoxylat <sup>[31,327]</sup>
			Glycolat <sup>[32]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-63: Fortsetzung Tabelle 10-62.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$1326 \pm 1$	$-0.26 \pm 0.11$	$\delta(\text{O-H})^{[259]}$	EG* Oxalsäure* Glycolat <sup>[31,32,190,327]</sup> Oxalat <sup>[32,336]</sup> Glycolsäure* <sup>[51]</sup>
$1230 \pm 1$	$-0.34 \pm 0.11$	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Glyoxylsäure* Oxalsäure* Glycolat <sup>[32,336]</sup>
$1074 \pm 1$	$-0.38 \pm 0.11$	$\nu(\text{C-O})^{[260]}$	—

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

## 10.6.2 Gold-basierte Katalysatoren

### ZV-Daten

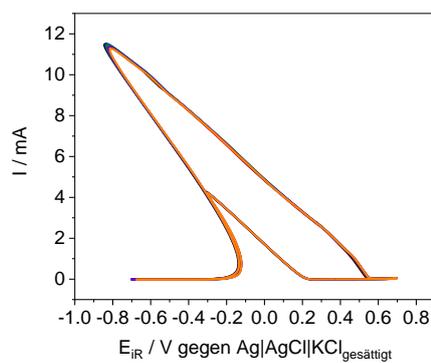


Abbildung 10-144: Gemittelte ZV einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M  $\text{HClO}_4$  mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

## Anhang

**Tabelle 10-64: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von  $I_V$  und  $I_R$ .**

<b>ZV</b>	<b><math>I_V</math> / mA</b>	<b><math>I_R</math> / mA</b>	<b><math>I_V/I_R</math></b>	<b><math>V_V</math> / V</b>	<b><math>V_R</math> / V</b>
<b>1</b>	11.80 ± 0.82	4.28 ± 0.37	2.76 ± 0.11	0.46 ± 0.02	0.17 ± 0.00
<b>10</b>	11.58 ± 0.46	4.30 ± 0.30	2.70 ± 0.12	0.47 ± 0.02	0.17 ± 0.00
<b>25</b>	11.55 ± 0.58	4.30 ± 0.29	2.69 ± 0.08	0.47 ± 0.02	0.17 ± 0.00
<b>50</b>	11.62 ± 0.54	4.28 ± 0.29	2.72 ± 0.10	0.47 ± 0.02	0.17 ± 0.00
<b>75</b>	11.53 ± 0.63	4.25 ± 0.30	2.72 ± 0.10	0.47 ± 0.02	0.17 ± 0.00
<b>100</b>	11.44 ± 0.72	4.24 ± 0.31	2.70 ± 0.10	0.46 ± 0.02	0.17 ± 0.00

**Tabelle 10-65: Zusammenfassung der ZV-Daten einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von  $I_V$  und  $I_R$ .**

<b>ZV</b>	<b><math>I_V</math> / mA</b>	<b><math>I_R</math> / mA</b>	<b><math>I_V/I_R</math></b>	<b><math>V_V</math> / V</b>	<b><math>V_R</math> / V</b>
<b>1</b>	1.48 ± 0.19	0.40 ± 0.04	3.66 ± 0.24	0.26 ± 0.00	0.11 ± 0.01
<b>10</b>	1.55 ± 0.11	0.42 ± 0.03	3.67 ± 0.10	0.25 ± 0.03	0.10 ± 0.03
<b>25</b>	1.58 ± 0.10	0.44 ± 0.04	3.59 ± 0.10	0.24 ± 0.04	0.10 ± 0.04
<b>50</b>	1.62 ± 0.11	0.46 ± 0.04	3.51 ± 0.08	0.25 ± 0.04	0.11 ± 0.04
<b>75</b>	1.62 ± 0.11	0.47 ± 0.04	3.48 ± 0.09	0.25 ± 0.03	0.11 ± 0.03
<b>100</b>	1.62 ± 0.13	0.47 ± 0.05	3.47 ± 0.13	0.25 ± 0.02	0.11 ± 0.03

**Tabelle 10-66: Zusammenfassung der ZV-Daten von Au/C in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, maximaler Strom im Vorlauf ( $I_V$ ) und im Rücklauf ( $I_R$ ), das Verhältnis der beiden ( $I_V/I_R$ ), sowie die Potentiale von  $I_V$  und  $I_R$ .**

<b>ZV</b>	<b><math>I_V</math> / mA</b>	<b><math>I_R</math> / mA</b>	<b><math>I_V/I_R</math></b>	<b><math>V_V</math> / V</b>	<b><math>V_R</math> / V</b>
<b>1</b>	4.78 ± 0.99	1.00 ± 0.24	4.81 ± 0.28	0.32 ± 0.01	0.11 ± 0.01
<b>10</b>	4.60 ± 0.69	1.00 ± 0.17	4.63 ± 0.28	0.32 ± 0.01	0.11 ± 0.01
<b>25</b>	4.22 ± 0.44	0.94 ± 0.12	4.54 ± 0.32	0.31 ± 0.01	0.12 ± 0.01
<b>50</b>	4.35 ± 0.40	0.83 ± 0.07	4.27 ± 0.40	0.30 ± 0.01	0.12 ± 0.01
<b>75</b>	3.01 ± 0.54	0.75 ± 0.08	3.99 ± 0.47	0.29 ± 0.01	0.13 ± 0.01
<b>100</b>	2.60 ± 0.65	0.68 ± 0.10	3.76 ± 0.52	0.29 ± 0.01	0.13 ± 0.01

SPAIRS- und LIPSIRS-Daten

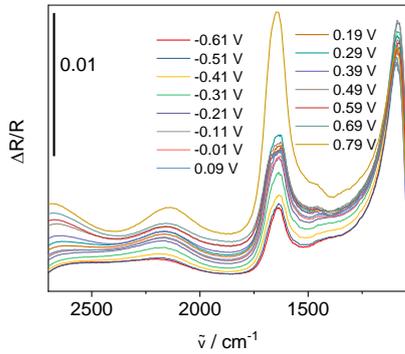


Abbildung 10-145: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die  $E_M$  in V.

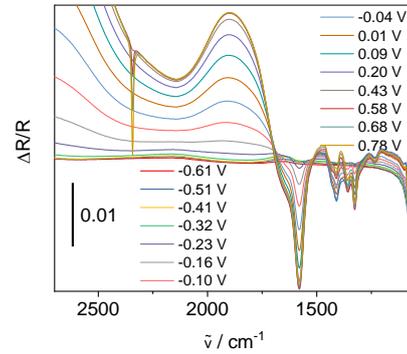


Abbildung 10-148: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit p-polarisiertem Licht einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

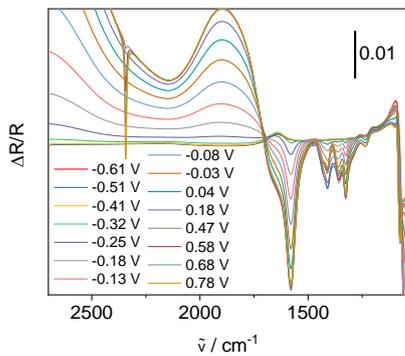


Abbildung 10-146: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

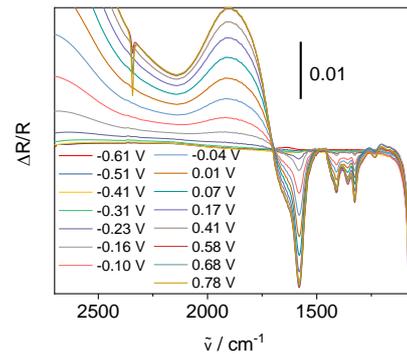


Abbildung 10-149: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) mit s-polarisiertem Licht einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

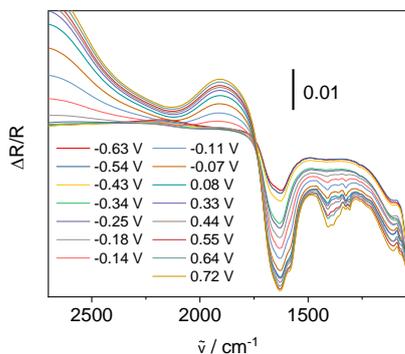


Abbildung 10-147: Gemittelte SPAIR-Spektren (100 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.01 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

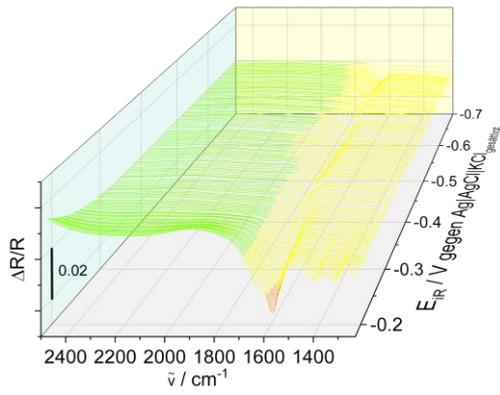


Abbildung 10-150: Ausschnitt aus der 1. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

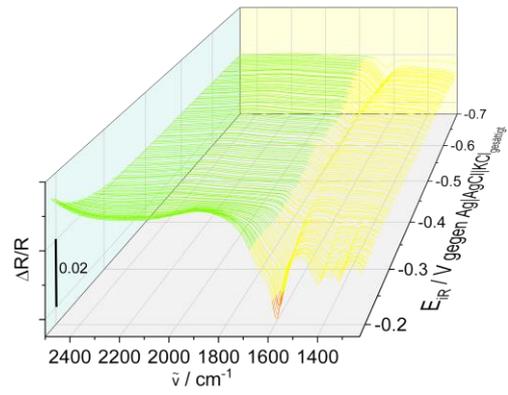


Abbildung 10-153: Ausschnitt aus der 4. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

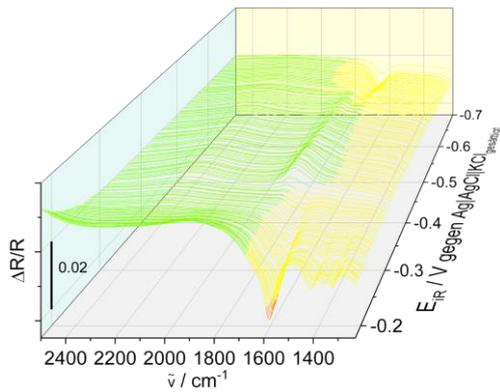


Abbildung 10-151: Ausschnitt aus der 2. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

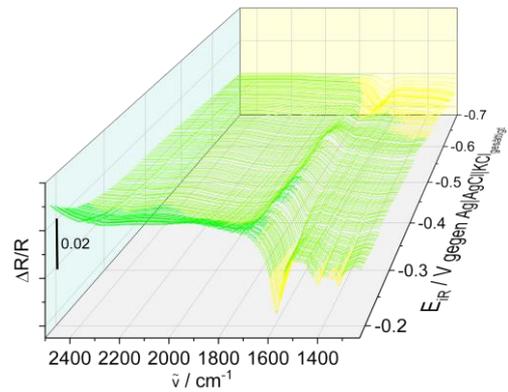


Abbildung 10-154: Ausschnitt aus der 5. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

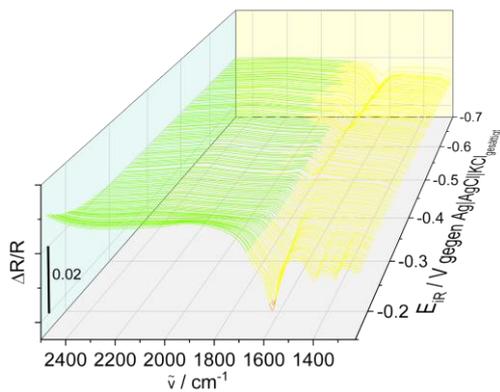


Abbildung 10-152: Ausschnitt aus der 3. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

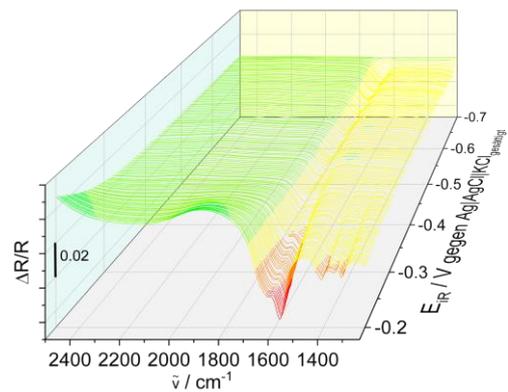


Abbildung 10-155: Ausschnitt aus der 6. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref:}} -0.71 \text{ V}$ ,  $\text{SR: } 0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

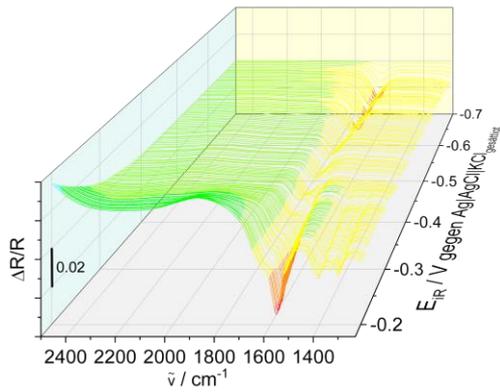


Abbildung 10-156: Ausschnitt aus der 7. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

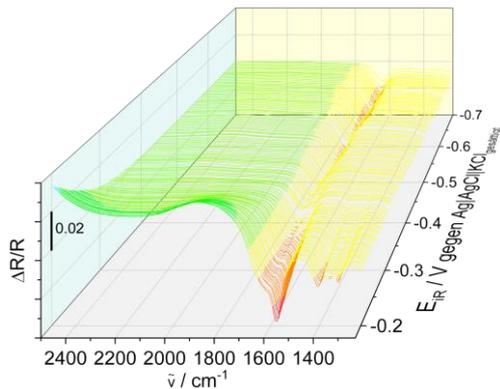


Abbildung 10-157: Ausschnitt aus der 8. Messung LIPSIR-Spektren (86 Interferogramme / Spektrum) einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , SR:  $0.001 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

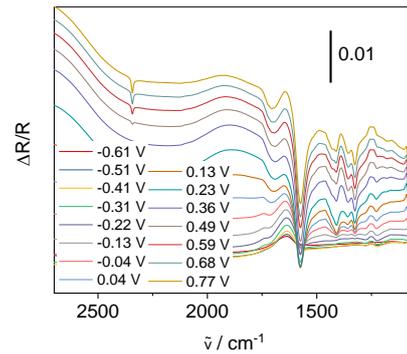


Abbildung 10-158: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Au/C hergestellt durch J. Radicke<sup>[304]</sup>, 14  $\mu\text{L}$  Probensuspension auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.71 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

Tabelle 10-67: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
$2342 \pm 1$	$0.44 \pm 0.08$	$\text{CO}_2$ <sup>[259]</sup>	–
$1652 \pm 5$	$-0.11 \pm 0.11$	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>	–
$1580 \pm 2$	$-0.29 \pm 0.04$	Carboxyl-Ion <sup>[259]</sup>	Format <sup>[31]</sup>
			Glycolat <sup>[31]</sup>
			Glyoxylat <sup>[31]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-68: Fortsetzung Tabelle 10-67.

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>	<b>Zuordnung</b>
1474 ± 1	-0.07 ± 0.12	$\delta(\text{CH}_2)^{[259,260]}$	–
1431 ± 2	0.12 ± 0.22	$\delta(\text{CH}_2)^{[259]}$	Glycolsäure*
1410 ± 1	-0.26 ± 0.03	$\delta(\text{O-H})^{[259,260]}$ Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>	EG*
			Glycolaldehyd*
			Glyoxylsäure*
			Carbonat <sup>[31,51]</sup>
			Acetat <sup>[31]</sup>
1359 ± 2	-0.22 ± 0.06	$\nu(\text{C-O})^{[259]}$	Oxalsäure*
			Format <sup>[31,51]</sup>
1323 ± 1	-0.27 ± 0.04	$\nu(\text{C-O})^{[259]}$	Oxalsäure*
			Glycolat <sup>[31]</sup>
1234 ± 1	-0.12 ± 0.04	$\nu(\text{C-O})^{[259,260]}$	Glycolsäure*
			Glyoxylsäure*
			Glycolat <sup>[51]</sup>
1075 ± 1	-0.20 ± 0.01	$\nu(\text{C-O})^{[260]}$	Glyoxal <sup>[51]</sup>
			Glyoxal*
1075 ± 1	-0.20 ± 0.01	$\nu(\text{C-O})^{[260]}$	Glyoxal <sup>[31,51]</sup>
			Glycolat <sup>[31,51]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

## Anhang

**Tabelle 10-69: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an einer polykristallinen Au-Bulk-Elektrode in 0.10 M KOH mit 0.01 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>	<b>Zuordnung</b>
1636 ± 8	-0.47 ± 0.22	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>	– Format <sup>[31]</sup>
1579 ± 3	-0.15 ± 0.09	Carboxyl-Ion <sup>[259]</sup>	Glycolat <sup>[31]</sup> Glyoxylat <sup>[31]</sup>
1409 ± 1	-0.17 ± 0.04	$\delta(\text{O-H})$ <sup>[259,260]</sup> Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>	EG* Glycolaldehyd* Glyoxylsäure* Carbonat <sup>[31,51]</sup> Acetat <sup>[31]</sup> Glycolat <sup>[31]</sup>
1383 ± 1	0.33 ± 0.39	$\delta(\text{O-H})$ <sup>[259,260]</sup>	Oxalsäure*
1357 ± 2	-0.08 ± 0.16	$\nu(\text{C-O})$ <sup>[259]</sup>	Oxalsäure* Format <sup>[31,51]</sup>
1326 ± 1	-0.16 ± 0.07	$\nu(\text{C-O})$ <sup>[259]</sup>	Oxalsäure* Glycolat <sup>[31]</sup>
1307 ± 1	0.30 ± 0.10	$\delta(\text{O-H})$ <sup>[259]</sup>	Glycolaldehyd*

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

**Tabelle 10-70: Zusammenfassung der SPAIRS-Untersuchung an Au/C (hergestellt durch <sup>[304]</sup>) in 0.10 M KOH mit 0.10 M EG mit beobachteter Bande, dem entsprechenden Potential, der Zuordnung der Schwingung und der Referenzen.**

<b>Bande</b> / $\text{cm}^{-1}$	<b>Potential</b> / V	<b>Schwingung</b>	<b>Zuordnung</b>
2342 ± 1	0.49 ± 0.01	$\text{CO}_2$ <sup>[259]</sup>	–
1655 ± 18	-0.47 ± 0.19	Carboxylat-Ion <sup>[259]</sup>	–

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

Tabelle 10-71: Fortsetzung Tabelle 10-70.

Bande / $\text{cm}^{-1}$	Potential / V	Schwingung	Zuordnung
1574 ± 1	-0.23 ± 0.12	Carboxyl-Ion <sup>[259]</sup>	Format <sup>[31]</sup>
			Glycolat <sup>[31]</sup>
			Glyoxylat <sup>[31]</sup>
1429 ± 2	0.36 ± 0.01	$\delta(\text{CH}_2)$ <sup>[259]</sup>	Glycolsäure*
1410 ± 1	-0.12 ± 0.02	$\delta(\text{O-H})$ <sup>[259,260]</sup> Carboxylat-Ion <sup>[259,260]</sup>	EG*
			Glycolaldehyd*
			Glyoxylsäure*
			Carbonat <sup>[31,51]</sup>
			Acetat <sup>[31]</sup>
			Glycolat <sup>[31]</sup>
1357 ± 1	-0.09 ± 0.10	$\nu(\text{C-O})$ <sup>[259]</sup>	Oxalsäure*
			Format <sup>[31,51]</sup>
1325 ± 1	-0.17 ± 0.05	$\nu(\text{C-O})$ <sup>[259]</sup>	Oxalsäure*
			Glycolat <sup>[31]</sup>
1250 ± 3	-0.45 ± 0.07	$\nu(\text{C-O})$ <sup>[260]</sup>	EG*
			Glycolaldehyd*
			Glycolsäure*
1225 ± 1	-0.33 ± 0.12	$\nu(\text{C-O})$ <sup>[259,260]</sup>	Oxalsäure*
			Glycolsäure*
			Glyoxylsäure*
			Glycolat <sup>[51]</sup>
1110 ± 10	-0.06 ± 0.33	$\nu(\text{C-O})$ <sup>[260]</sup>	Glyoxal <sup>[51]</sup>
			Glycolaldehyd*
1072 ± 1	-0.08 ± 0.07	$\nu(\text{C-O})$ <sup>[260]</sup>	Glyoxylsäure*
			Glycolaldehyd*
			Glycolat <sup>[31,51]</sup>

\*Zuordnung anhand von SBDS (Spectral Database for Organic Compounds), organized by National Institut of Advanced Industrial Science and Technology, Japan) (vgl. Abbildung 10-14 bis Abbildung 10-24 in Anhang 10.5)

10.6.3 GC- und Trägermaterial-Untersuchungen

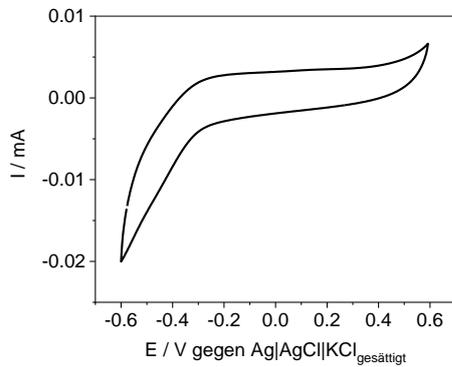


Abbildung 10-159: Gemittelte ZV der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

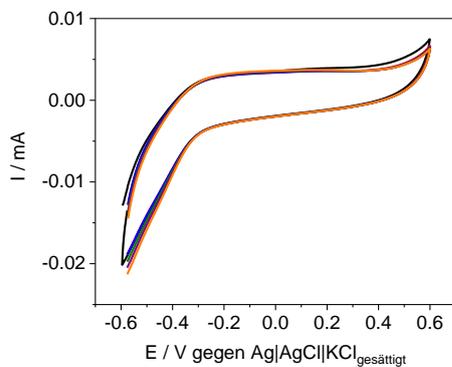


Abbildung 10-160: Gemittelte ZV der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

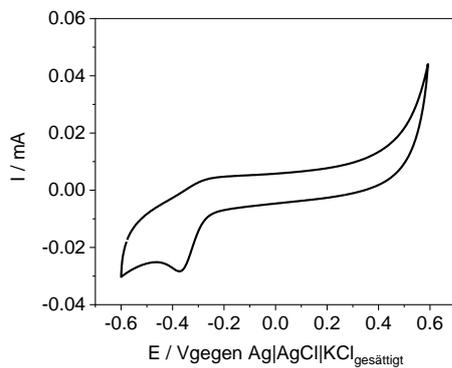


Abbildung 10-161: Gemittelte ZV von Vulcan XC 72 auf der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ .

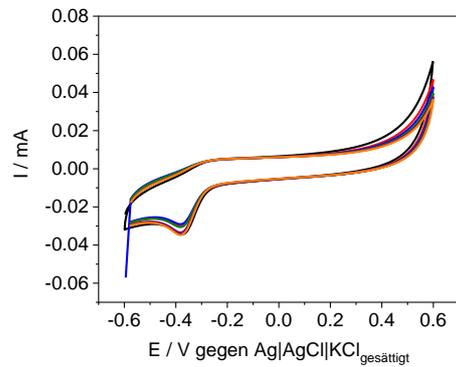


Abbildung 10-162: Gemittelte ZV von Vulcan XC 72 auf der GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG, SR:  $0.02 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 1. ZV (schwarz), 10. ZV (rot), 25. ZV (blau), 50. ZV (grün), 75. ZV (violett) und 100. ZV (orange).

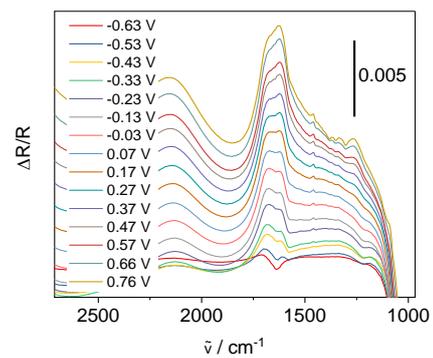


Abbildung 10-163: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.70 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.

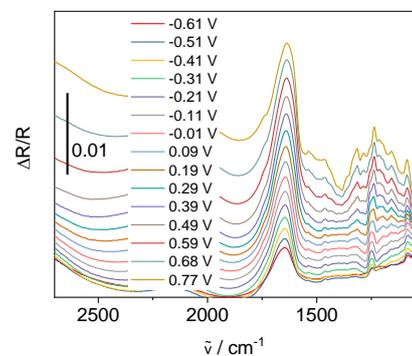
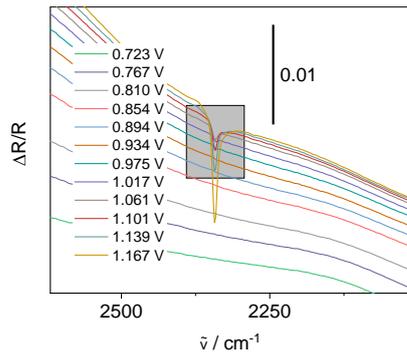


Abbildung 10-164: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Vulcan XC 72 auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH mit 0.10 M EG,  $E_{\text{Ref}}: -0.70 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.



**Abbildung 10-165: Gemittelte SPAIR-Spektren (500 Interferogramme / Spektrum) von Vulcan XC 72 auf einer GC-Elektrode in Ar-gespülter 0.10 M KOH,  $E_{\text{Ref}}: -0.21 \text{ V}$ , farbig dargestellt sind die iR-korrigierten  $E_M$  in V.**

## 11 Publikationsliste

### Publikationen:

- „Ethylene glycol oxidation over Pt revisited: A comprehensive infrared spectroscopic and electrochemical study”, A. Schätz, M. Bron, *Electrochimica Acta*, in Vorbereitung.
- “Ethylene glycol oxidation over Pt: a comparison between Pt bulk electrodes and Pt nanoparticles”, A. Schätz, M. Bron, *ChemElectroChem*, in Vorbereitung.

### Tagungsbeiträge:

- Poster:  
A. Schätz, M. Bron,  
Ethylene glycol oxidation on different platinum-based electrocatalysts  
Electrochemistry  
24. bis 26. September 2018, Ulm
- Poster:  
A. Schätz, M. Bron,  
Ethylene glycol oxidation on platinum characterized with cyclic voltammetry and in situ infrared spectroscopy  
69<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry  
2. bis 7. September 2018, Bologna, Italy
- Poster:  
A. Schätz, A. Hartmann, M. Bron  
Bifunctional electrocatalysts for reversible fuel cells characterized by DRIFTS  
Electrochemistry  
26. bis 28. September 2016, Goslar

## 12 Lebenslauf

Name: Alice Schätz, geb.: Börner  
Anschrift: Nickel-Hoffmann-Straße 22, 06110 Halle Saale  
Geburtsdatum: 13.09.1992 in Chemnitz  
Staatsangehörigkeit: Deutsch

### BISHERIGE ARBEITSSTELLEN

Seit 01/2017 Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Fachbereich Technische Chemie I – Erneuerbare Energien

10/2015 – 03/2016  
und  
10/2014 – 07/2015 Wissenschaftliche Hilfskraft an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Fachbereich Technische Chemie I – Erneuerbare Energien

### AUSBILDUNG

01/2017 – 12/2020 Promotionsstudium Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Technische Chemie – Erneuerbare Energien  
Thema: „Spektro-elektrochemische Charakterisierung der Ethylenglycol-Oxidation an Platin- und Gold-basierten Katalysatoren“

10/2014 – 11/2016 **Master of Science:** Masterstudium Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Abschlussarbeit: „Bifunktionelle Cobalt- und Manganoxidelektrokatalysatoren für die Sauerstoffreduktion und -entwicklung“

10/2011 – 10/2014 **Bachelor of Science:** Bachelorstudium Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Abschlussarbeit: „Untersuchung verschiedener Manganoxide als bifunktionelle Elektrokatalysatoren“

08/2003 – 06/2011: Allgemeine Hochschulreife, Johann-Wolfgang-von-Goethe-Gymnasium Chemnitz

### KENNTNISSE UND FÄHIGKEITEN

Sprachen Englisch: fließend in Schrift und Wort

EDV MS Word, MS Powerpoint, MS Excel, Nova, Opus, OriginPro

## **Selbstständigkeitserklärung (Eidesstattliche Erklärung)**

Diese Arbeit wurde im Zeitraum Januar 2017 bis November 2020 an der Naturwissenschaftlichen Fakultät II, Institut für Chemie, Technische Chemie – Erneuerbare Energien, der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. M. Bron angefertigt.

Hiermit erkläre ich Alice Schätz, geboren Börner, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter der Verwendung der angegebenen Quellen sowie Hilfsmittel angefertigt habe und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe und diese Arbeit bisher an keiner anderen Universität bzw. Hochschule oder Fakultät vorgelegt wurde.

Alice Schätz

---

Ort, Datum

---

Unterschrift