

**Kinetische Untersuchungen der
Chlorgasentwicklung über eine
einkristalline RuO₂(110)-Modellelektrode**

Iman Sohrabnejad Eskan

**Kinetische Untersuchungen der
Chlorgasentwicklung über eine
einkristalline RuO₂(110)-Modellelektrode**

dem Fachbereich Biologie und Chemie
der Justus-Liebig-Universität Gießen
vorgelegte Dissertation
zur Erlangung
des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

Doktor rerum naturalium

von

Iman Sohrabnejad Eskan

aus Teheran, Iran

Gießen, 2017

eingereicht: 28.02.2017

Betreuer und 1. Gutachter: Prof. Dr. Herbert Over

2. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Smarsly

Tag der Disputation: 21.04.2017

Prüfer: Prof. Dr. Derck Schlettwein

Prüfer: Prof. Dr. Hermann A. Wegner

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01.10.2013 bis zum 28.02.2017 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität in Gießen angefertigt und von Herrn Prof. Dr. Herbert Over betreut.

Ich erkläre, dass ich die vorgelegte Dissertation selbstständig, ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen, die in der Dissertation angegeben sind, angefertigt habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir in der Dissertation durchgeführten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, die in der Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen niedergelegt sind, eingehalten.

Danksagung

Mein Dank gilt allen, die mir während meiner Dissertation sowohl fachlich als auch menschlich mit Rat und Tat zur Seite standen. Einen großen Dank möchte ich an dieser Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Herbert Over aussprechen, der mir diese Arbeit ermöglicht hat, ein offenes Ohr für mich hatte und mir auch bei den kompliziertesten Fragen und Herausforderungen immer geduldig und mit neuen Ideen zur Seite stand. Herrn Prof. Dr. Bernd Smarsly möchte ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens herzlich danken.

Des Weiteren bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe Over und der feinmechanischen Werkstatt der Justus-Liebig-Universität Gießen. Herrn Harry Heidt und Herrn Ralf Sack von der feinmechanischen Werkstatt sowie Herrn Harald Weigand aus der Elektronikwerkstatt des Physikalisch-Chemischen Instituts möchte ich herzlich für ihre Unterstützung und Einsatzbereitschaft während meiner Promotion danken.

Ein weiterer Dank geht an Herrn Tim Weber, der mit seiner Neugierde und Einsatzbereitschaft im Rahmen der elektrochemischen Messungen während seiner Bachelor-Arbeit auch zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Bei Herrn Dr. Jan-Philipp Hofmann und Herrn Andrey Goryachev von der technischen Universität in Eindhoven möchte ich mich für die Messzeiten in Eindhoven und die Verwendung des OLEMS-Setups bedanken.

Ganz herzlich danke ich Herrn Dr. Ludwig A. Kibler vom Institut für Elektrochemie der Universität Ulm, der sich während meines Aufenthalts in Ulm sehr viel Zeit genommen hat, mich in die Geheimnisse elektrochemischer Messungen auf einkristallinen Oberflächen einzuweihen. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Helmut Baltruschat von der Abteilung Elektrochemie der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, dass ich seine Arbeitsgruppe für einen Tag besuchen konnte, um Einblicke in das dort aufgebaute Elektrochemielabor und die Reinigungsprozedur vor und nach elektrochemischen Messungen zu erhalten.

Ein großer Dank gebührt meinem langjährigen Kommilitonen, Arbeitskollegen, Freund und Zeitgenossen Kai, der seit unserer Freundschaft mich in allen Lebenslagen unterstützt hat.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei den Menschen in meinem privaten Umfeld bedanken, meiner Familie, die für mich immer da ist und mir diesen Lebensweg ermöglicht hat sowie meiner Freundin, die mir liebevoll auch in stressigen Situationen in meinem Leben zur Seite stand. Familie Exner danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit und ihre großen Bemühungen während meines Studiums und meiner Promotion.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wird die Chlorgasentwicklung (CER) an einkristallinen Oberflächen von RuO₂(110)-Modellelektroden mit elektrochemischen und massenspektrometrischen Methoden untersucht. Die experimentellen Resultate werden mit theoretischen DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Rechnungen verknüpft und verglichen.

Zur Präparation der Modellelektrode wird auf einem Ru(0001)-Einkristall ein flächendeckendes Oxid mit (110)-Orientierung in einem Sauerstoffstrom unter UHV (Ultrahochvakuum)-Bedingungen aufgewachsen. Die Oberflächenorientierung und die Reinheit des Oxids werden mit Beugungsmethoden (langsame Elektronenbeugung, LEED) bzw. elektrochemischen Methoden (cyclovoltammetrische Messungen) validiert.

Die auf diese Weise präparierte RuO₂(110)-Modellelektrode wird ohne Unterbrechung der ultrareinen Bedingungen zur Durchführung kinetischer Experimente in eine elektrochemische Zelle überführt. Diese Experimente zielen darauf ab, sowohl den Reaktionsmechanismus der CER über RuO₂(110) auf atomarer Ebene zu untersuchen, als auch die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ sowie die freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$, ein Maß für die Aktivität des Elektrodenmaterials, zu bestimmen.

Die Verknüpfung cyclovoltammetrischer Messungen mit DFT-Rechnungen schafft die Voraussetzung, die Peaks im experimentell gemessenen Cyclovoltammogramm (CV) zu validieren und die chemische Natur der ablaufenden Redoxprozesse zu erläutern. Aus der Kombination von Experiment und Theorie lässt sich schlussfolgern, dass unter CER-Bedingungen ($U > U_{\text{CER}} = 1,26$ V vs. SHE (Standardwasserstoffelektrode), pH = 1, 5 M NaCl) die RuO₂(110)-Oberfläche sauerstoffterminiert ist, d. h. alle unterkoordinierten Oberflächen-Rutheniumatome sind mit Sauerstoff abgesättigt.

Die Aufnahme von Tafel-Geraden ermöglicht eine Untersuchung des Reaktionsmechanismus der CER über RuO₂(110). Die ermittelten Tafel-Steigungen von 36 mV/dec. und 86 mV/dec. in Abhängigkeit der angelegten Überspannung bestätigen, dass die CER nach einem Adsorptions-Desorptions-Mechanismus (in der Literatur als Volmer-Heyrovsky-Mechanismus bezeichnet) abläuft, der auf Basis

von DFT-Rechnungen als bevorzugter Reaktionsmechanismus für das RuO₂(110)-Elektrodenmaterial identifiziert wurde. Der Tafel-Steigung von 36 mV/dec. bzw. 86 mV/dec. kann hierbei der Desorptions- bzw. der Adsorptionsschritt als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt (rds) zugeordnet werden.

Aus den experimentellen Tafel-Geraden werden die freien Enthalpien der Übergangszustände des Adsorptionsschritts (Volmer-Schritt) und des Desorptionsschritts (Heyrovsky-Schritt) bestimmt und mit DFT-Rechnungen verglichen. Die dabei auftretende Differenz von ca. 0,1 eV zwischen Experiment und Theorie ist als hinreichend gut zu beurteilen.

Im Zentrum dieser Arbeit steht die Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ sowie der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ der CER über RuO₂(110). Hierzu werden jeweils zwei unterschiedliche Methoden vorgestellt und diskutiert.

Temperaturabhängige chronoamperometrische Messungen der CER über RuO₂(110) zeigen eine scheinbare freie Aktivierungsenthalpie von 0,91 eV, während aus der Auswertung von OLEMS (online elektrochemische Massenspektrometrie)-Messungen $G_{\text{app,CER}}^{\#} = 0,89$ eV resultiert. Sowohl über die experimentell gemessenen Tafel-Geraden als auch über die Ermittlung des Polarisationswiderstands wird die freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ in beiden Ansätzen zu 0,89 eV bestimmt.

Aus den kinetischen Messungen lässt sich schlussfolgern, dass die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie und die freie Aktivierungsenthalpie der CER über RuO₂(110) jeweils ca. 0,90 eV (etwa 87 kJ/mol) betragen. Diese experimentell bestimmten Werte stimmen gut mit DFT-Rechnungen zur CER über RuO₂(110) überein, in denen $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ und $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ zu jeweils 0,79 eV ermittelt wurden.

Die vorliegende Arbeit zeigt auf, wie kinetische Messungen mit DFT-Rechnungen verknüpft werden können und durch Konstruktion des Energieprofils entlang der Reaktionskoordinate tiefgehende Einblicke in eine elektrokatalytische Reaktion an einer einkristallinen Modellelektrode erhalten werden. Diese Methodik ist nicht auf die CER bzw. die RuO₂(110)-Modellelektrode beschränkt, sondern ist ein universeller Ansatz, der richtungsweisend für zukünftige molekulare Studien elektrokatalytischer Reaktionen an einkristallinen Oberflächen sein könnte.

Abstract

In this dissertation, the chlorine evolution reaction (CER) over a single-crystalline RuO₂(110) model electrode is studied by electrochemical and mass-spectrometric methods. The experimental results are coupled and compared to theoretical DFT (density functional theory) calculations.

A closed RuO₂(110) film is grown on a Ru(0001) single crystal under UHV (ultra-high vacuum) conditions by exposing the single crystal to an oxygen gas atmosphere. The surface orientation as well as the purity of the as-prepared RuO₂(110) model electrode is validated by LEED (low energy electron diffraction) and electrochemical cyclovoltammetric measurements.

Subsequently, the RuO₂(110) model electrode is transferred to an electrochemical cell without breaking the ultrapure conditions in order to perform kinetic experiments of CER, which aim at studying the reaction mechanism on an atomic scale as well as determining the apparent free activation energy $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ and the free activation energy $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$, a measure of the electrode material's activity.

Combining the cyclovoltammetric measurements with DFT calculations enable to validate the experimentally observed peaks in the cyclovoltammogram (CV) and to explain the chemical nature of the underlying redox processes. Based on this experiment-theory approach one can infer that the RuO₂(110) surface is oxygen-terminated under CER conditions ($U > U_{\text{CER}} = 1,26$ V vs. SHE (standard hydrogen electrode), pH = 1, 5 M NaCl), *i.e.* all undercoordinated surface ruthenium atoms are capped by oxygen atoms.

Tafel plots of the CER over RuO₂(110) are recorded by chronoamperometric pulse experiments, which enable to study the reaction mechanism of the underlying CER. The Tafel slopes amount to 36 mV/dec. or 86 mV/dec. in dependence of the applied overpotential. This finding confirms that CER over RuO₂(110) proceeds via an adsorption-desorption mechanism (denoted as Volmer-Heyrovksy mechanism in literature) as previously proposed by DFT calculations. The Tafel slopes of 36 mV/dec. and 86 mV/dec. are reconciled with the desorption and the adsorption step being rate determining, respectively.

Based on the experimental Tafel lines the free energies of the transition states of

the adsorption step (Volmer step) and of the desorption step (Heyrovsky step) are calculated and compared to theoretical framework. It turns out that the difference in free energy between experimental and theoretical investigations amounts to about 0.1 eV, a reasonably well agreement.

The heart of this work constitutes the determination of the apparent free activation energy $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ and of the free activation energy $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ for the CER over RuO₂(110). In this regard, two different methods are presented and discussed in each case.

Temperature-dependent chronoamperometric measurements of the CER over RuO₂(110) reveal $G_{\text{app,CER}}^{\#} = 0.91$ eV, while temperature-dependent online electrochemical mass spectrometry (OLEMS) measurements yield an apparent free activation energy of 0.89 eV. Measuring the polarisation resistance as well as an evaluation scheme of experimental Tafel plots results in $G_{\text{rds,CER}}^{\#} = 0.89$ eV.

From the kinetic experiments one can infer that the apparent free activation energy and the free activation energy of CER over RuO₂(110) amount to about 0.90 eV (ca. 87 kJ/mol). These experimentally obtained values compare well with DFT calculations of the CER over RuO₂(110), in which both $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ and $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ were determined to 0.79 eV.

The present work indicates how kinetic experiments and theoretical DFT calculations are coupled in order to gain in-depth insights into an electrocatalytic reaction over a single-crystalline model electrode. This approach is not restricted to the CER over RuO₂(110) model system, but rather is of universal nature and may point the way for future molecular studies of electrocatalytic reactions.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	RuO₂(110) als Modellkatalysator	4
3	Theoretische Grundlagen	6
3.1	Butler-Volmer-Gleichung	6
3.1.1	Polarisationsbereich	9
3.1.2	Tafel-Bereich	10
3.2	Kinetik elektrokatalytischer Reaktionen	11
3.3	Scheinbare freie Aktivierungsenthalpie	16
3.4	Nernst-Gleichung	18
4	Literaturüberblick	21
4.1	Reaktionsmechanismen der Chlorentwicklung	21
4.2	CER über RuO ₂ (110): Literaturüberblick	22
4.2.1	Experimentelle Untersuchungen	22
4.2.2	Theoretische Untersuchungen	25
5	Experimentelle Methoden	31
5.1	Elektrochemische Methoden	31
5.1.1	Cyclovoltammetrie	31
5.1.2	Chronoamperometrie	34
5.2	OLEMS	36
5.3	Beugungsmethode: LEED	38
6	Experimenteller Aufbau	40
6.1	Elektroden	40
6.1.1	Referenzelektrode	40
6.1.2	Standardwasserstoffelektrode	42
6.1.3	Gegenelektrode	43
6.1.4	Arbeitselektrode	44
6.2	Arbeitselektrodenhalterung	45
6.3	Elektrochemische Messzelle	47
6.4	Rotierende Scheibenelektrode	51
6.5	Reinstwasseranlage	52

6.6	Reinheit der elektrochemischen Zelle	53
6.6.1	CV eines Pt-Polykristalls	55
6.6.2	CV eines Ru(0001)-Einkristalls	56
6.7	Präparation der Arbeitselektrode	58
7	Ergebnisse und Diskussion	59
7.1	Cyclovoltammetrische Messungen an einkristallinen RuO ₂ (110)- Oberflächen	59
7.2	Bestimmung des reversiblen Halbzellenpotentials der CER	63
7.3	Tafel-Messungen zur CER über RuO ₂ (110)	64
7.4	Diskussion des Reaktionsmechanismus	69
7.5	OLEMS-Messungen zur CER über RuO ₂ (110): Selektivität	73
7.6	Scheinbare freie und freie Aktivierungsenthalpie der CER über RuO ₂ (110)	77
7.6.1	Temperaturabhängige chronoamperometrische Messungen	77
7.6.2	Temperaturabhängige massenspektrometrische Messungen	78
7.6.3	Bestimmung des Polarisationswiderstands	81
7.6.4	Temperaturabhängige Tafel-Geraden	82
7.6.5	Zusammenfassung und Übersicht der Resultate	83
7.7	Energieprofil der CER über RuO ₂ (110)	86
8	Zusammenfassung und Ausblick	90
8.1	Zusammenfassung	90
8.2	Ausblick	94
9	Anhang	98
9.1	Reaktionsordnungen für den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus	98
9.1.1	Heyrovsky-Schritt als rds	98
9.1.2	Volmer-Schritt als rds	99
9.1.3	Bestimmung der freien Enthalpie des OCl _{ot} -Intermediats	100
9.2	Abkürzungsverzeichnis	102
9.3	Publikationsliste	103
	Literaturverzeichnis	104

1 Einleitung und Motivation

Die Chloralkali-Elektrolyse stellt nach der Schmelzflusselektrolyse in der Aluminiumproduktion das zweitgrößte elektrochemische Verfahren in der chemischen Industrie dar mit einer jährlichen Produktion von über 70 Millionen Tonnen Chlorgas (Cl_2) und einem Energieverbrauch von über 200 TWh/a [1–3]. Die weltweite Chlorgasproduktion ist innerhalb der letzten 20 Jahre um über 50 % gestiegen [4]. Im Zuge der Globalisierung und der wachsenden Bevölkerung ist mit einer weiteren Steigerung in den kommenden Jahren zu rechnen. Allein für die Herstellung des Kunststoffes PVC, in dessen Synthese etwa ein Drittel des in der Chloralkali-Elektrolyse produzierten Chlorgases eingeht, beträgt das jährliche Wachstum etwa 3 % bei einem derzeitigen Produktionsvolumen von knapp 40 Millionen Tonnen pro Jahr [5].

Seit Ende des 19. Jahrhunderts setzt die chemische Industrie in der Chloralkali-Elektrolyse unterschiedliche Verfahren ein, welche im 20. Jahrhundert im Hinblick auf ein umweltschonenderes Verfahren weiterentwickelt wurden [4]. Während für das Amalgam- bzw. Diaphragma-Verfahren die umweltschädigenden Substanzen Quecksilber bzw. Asbest benötigt werden, kommt das heutzutage überwiegend eingesetzte Membran-Verfahren (inzwischen über 60 % Produktionsvolumen weltweit [4]) ohne umweltschädigende Chemikalien aus. Anfang des 21. Jahrhunderts wurde dieses Verfahren von Bayer und ThyssenKrupp Uhde/Uhdenora durch den Einsatz sogenannter Sauerstoffverzehrkathoden (SVK) weiter optimiert, da diese neue Technologie eine Einsparung von 30 % an elektrischer Energie ermöglicht [6, 7]. Obwohl die Chloralkali-Elektrolyse schon seit über einem Jahrhundert angewendet wird und auf verschiedene Arten optimiert wurde, sind sowohl der Reaktionsmechanismus für die Bildung von elementarem Chlorgas als auch das an der Anode auftretende Selektivitätsproblem noch nicht eindeutig identifiziert bzw. gelöst.

In der Chloralkali-Elektrolyse werden zwei Chlorid-Ionen (Cl^-) einer hochkonzentrierten Natriumchlorid-Lösung (engl. *brine*) an der Anode entladen und unter Abgabe von zwei Elektronen zu gasförmigem Chlor oxidiert [8]:



Dieser Prozess wird als Chlorentwicklungsreaktion (CER) bezeichnet, welche ein reversibles Standardpotential von 1,36 V gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) bei Standardbedingungen ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Cl}_2} = 1,01325 \text{ bar}$, $a_{\text{Cl}^-} = 1$)

aufweist. Im gleichen Potentialbereich wie der CER findet zudem die Oxidation von Wasser zu gasförmigem Sauerstoff statt, die auch als Sauerstoffentwicklungsreaktion (OER) bezeichnet wird:



Folglich liegt ein Selektivitätsproblem vor, da die Entwicklung von gasförmigem Chlor mit der Bildung von gasförmigem Sauerstoff als unerwünschtem Nebenprodukt einhergeht [9]. Thermodynamisch ist die OER gegenüber der CER aufgrund des niedrigeren reversiblen Standardpotentials sogar bevorzugt. Da die CER einen Zwei-Elektronen-Prozess darstellt, wohingegen für die OER vier Elektronen übertragen werden müssen, läuft die Bildung von gasförmigem Chlor erheblich schneller ab als die Entwicklung von gasförmigem Sauerstoff [10].

Um eine hohe Selektivität zu Gunsten der CER zu erzielen, wird in der Chloralkali-Elektrolyse eine hochkonzentrierte NaCl-Lösung (ca. 5 molar) in einem salzsauren Milieu (pH-Wert von ca. 2) als Elektrolyt bei Temperaturen von etwa 80 - 90 °C eingesetzt [11]. Die hohe Chlorid-Ionenkonzentration und der niedrige pH-Wert erhöhen dabei maßgeblich die Chlorgas-Selektivität. Die Prozesstemperatur von 80 - 90 °C dient hauptsächlich dazu, die Aktivität (Anzahl der gebildeten Produktmoleküle pro Zeiteinheit) zu steigern. Die resultierende Chlorgas-Selektivität im Membranverfahren beträgt ca. 97 %, sodass ca. 3 % Sauerstoffgas als unerwünschtes Nebenprodukt anfällt. Dies erfordert eine kostenintensive Aufreinigung (etwa 5 % der Gesamtkosten) des gebildeten Gasgemischs [6].

Für eine Untersuchung der CER auf molekularer Ebene ist eine weitere Erhöhung der Chlorgas-Selektivität erforderlich, um den Einfluss der konkurrierenden OER möglichst vollständig zu unterdrücken. Da die im Membranverfahren eingesetzte Nafionmembran bei hohen Protonenaktivitäten instabil ist, kann der pH-Wert in diesem Verfahren nicht unterhalb 2 abgesenkt werden [12]. Weil eine Erniedrigung des pH-Werts die Chlorgas-Selektivität erhöht, wurde bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Messungen der pH-Wert auf ca. 1 eingestellt [13].

In der Chloralkali-Elektrolyse werden dimensionsstabile Anoden (DSA) als Katalysatormaterial eingesetzt [8, 14–17]. Diese Anoden, die aus einer Mischung von Rutheniumdioxid (RuO_2) und Titandioxid (TiO_2) auf einem Titanträger bestehen, weisen neben einer hohen katalytischen CER-Aktivität eine hohe Langzeitstabilität

und elektrische Leitfähigkeit auf [11, 18]. Während 70 % TiO_2 benötigt werden, um eine hohe Stabilität des Anodenmaterials zu gewährleisten [19–21], sind mindestens 25 % RuO_2 erforderlich, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit sicherzustellen [22–25]. Zinndioxid (SnO_2) wird als weiteres Additiv verwendet, um die Selektivität in Richtung der CER zu verschieben [8, 17, 26]. Die Summenformel des DSA-Anodenmaterials wird vereinfacht mit $\text{Ru}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_2$ angegeben [27].

Obwohl RuO_2 die Unterschusskomponente in der DSA-Zusammensetzung darstellt, sind sowohl die katalytischen als auch die Oberflächeneigenschaften der DSA mit denen des RuO_2 vergleichbar [28, 29]. Folglich stellt eine einkristalline $\text{RuO}_2(110)$ -Elektrode ein geeignetes Modellsystem zur Untersuchung der CER dar [11, 30]. Die (110)-Orientierung ist die thermodynamisch stabilste Oberflächenfacette des RuO_2 [18, 31], welche unter UHV (Ultrahochvakuum)-Bedingungen als flächendeckendes Oxid auf einem $\text{Ru}(0001)$ -Einkristall epitaktisch aufgewachsen werden kann [32–34].

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wird für die gewählten Prozessbedingungen ($T = 25 - 40$ °C, $\text{pH} = 1$, $c_{\text{Cl}^-} = 5$ mol/L) auf Basis von temperaturabhängigen OLEMS (online elektrochemische Massenspektrometrie)-gestützten elektrochemischen Messungen quantifiziert, sodass für das $\text{RuO}_2(110)$ -Elektrodenmaterial unter CER-Bedingungen ($U > 1,26$ V vs. SHE) die konkurrierende OER nahezu vollständig unterdrückt ist [13]. Dies ermöglicht sowohl eine Studie der elementaren Reaktionsschritte der CER über eine $\text{RuO}_2(110)$ -Modellanode auf atomarer Ebene über die Aufnahme von Tafel-Geraden als auch eine Ermittlung der CER-Aktivität des $\text{RuO}_2(110)$ -Elektrodenmaterials durch Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^\#$. Zudem wird die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^\#$ über temperaturabhängige Messungen bestimmt. Im Rahmen der Diskussion werden die experimentellen Resultate mit theoretischen DFT (Dichtefunktionaltheorie)-Rechnungen zur CER über $\text{RuO}_2(110)$ von Exner *et al.* [10, 30, 35–39] verknüpft und verglichen. Dieser kombinierte Experiment-Theorie-Ansatz ermöglicht tiefgehende Einblicke in die Energetik und den Reaktionsmechanismus der CER über eine $\text{RuO}_2(110)$ -Modellanode [13, 40, 41].

2 RuO₂(110) als Modellkatalysator

RuO₂ kristallisiert in der Rutil-Struktur, in der jedes Rutheniumatom oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen umgeben und jedes Sauerstoffatom von drei Rutheniumatomen koordiniert ist. Die (110)-Orientierung des RuO₂ weist dabei die geringste Oberflächenenergie auf, welche mit DFT-Rechnungen zu 71 meV/Å² bestimmt wurde [18]. Folglich stellt eine einkristalline RuO₂(110)-Oberfläche ein geeignetes Modellsystem zur Untersuchung (elektro-)katalytischer Reaktionen wie der CER oder der OER an RuO₂-Oberflächen sowohl in der theoretischen [10, 30, 35–39, 42–46] als auch in der experimentellen Elektrochemie [8, 9, 40, 47–50] dar. Neben dieser Anwendung findet RuO₂(110) Verwendung als Modellkatalysator in der heterogenen Katalyse [18]. In diesem Zusammenhang sind der Reaktionsmechanismus der CO-Oxidation [51–59] als auch der HCl-Oxidation in der Gasphase (Deacon-Prozess) [60–68] über RuO₂(110) weitestgehend verstanden und aufgeklärt.

Die in Abbildung 1 dargestellte stöchiometrische (110)-Oberfläche des RuO₂ ist volumenterminiert und nicht rekonstruiert [61]. In dieser liegen sowohl einfach unterkoordinierte Metall- als auch Sauerstoffatome vor. Da die Oberflächen-Sauerstoffatome jeweils zwei Rutheniumatome überbrücken, werden diese als Sauerstoffbrücke O_{br} bezeichnet. Die Oberflächen-Rutheniumatome koordinieren an fünf Volumen-Sauerstoffatomen, sodass eine Valenz ungesättigt ist. Daher werden diese mit 1f-cus-Ru bzw. Ru_{cus} abgekürzt. Adsorbate auf den Ru_{cus}-Plätzen sind mit dem Index *ot* gekennzeichnet.

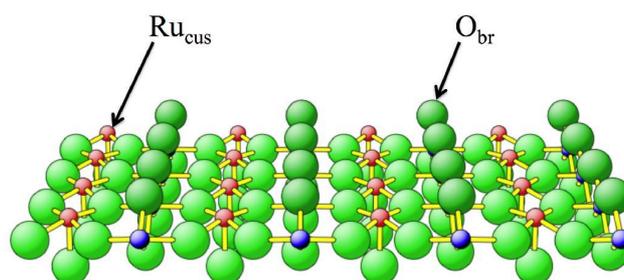


Abbildung 1: Schematische Darstellung der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche. Diese besteht aus eindimensionalen Reihen, welche wechselweise einfach ungesättigte Ruthenium- und Sauerstoffatome enthalten. Die einfach ungesättigten Oberflächen-Rutheniumatome Ru_{cus} sind in rot gekennzeichnet, wohingegen die einfach ungesättigten Oberflächen-Sauerstoffatome O_{br} in dunkelgrün dargestellt sind. Hellgrüne Kugeln repräsentieren Volumen-Sauerstoffatome, während Ruthenium-4f-Atome Ru_{4f} in blau gekennzeichnet sind. Die Ru_{4f}-Atome bilden in der stöchiometrischen RuO₂(110)-Oberfläche RuO₆-Oktaeder analog zu den Rutheniumatomen in der Volumenphase und stellen somit keine ungesättigten Valenzen dar. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [36].

Der Vorteil in der Verwendung von einkristallinen Modellkatalysatoren liegt darin, dass – im Gegensatz zu polykristallinen Katalysatoren – aufgrund der regelmäßigen Oberflächenstruktur des Einkristalls die Anzahl der aktiven Plätze an der Katalysatoroberfläche bekannt sind und nur eine Sorte an aktiven Plätzen vorliegt. Diese Tatsache ermöglicht einen direkten Vergleich mit der Theorie.

Für die HCl-Oxidation der Gasphase konnte gezeigt werden, dass diese heterogen katalysierte Reaktion über die Ru_{cus}-Atome an der Oberfläche abläuft [18]. Da die Gittervektoren einer RuO₂(110)-(1x1)-Einheitszelle 3,1 Å bzw. 6,4 Å betragen, errechnet sich die Oberflächendichte der aktiven Ru_{cus}-Plätze N_{cat} hieraus zu [30]:

$$N_{\text{cat}} = \frac{1}{3,1 \cdot 10^{-10} \text{ m} \cdot 6,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}} \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \quad (1)$$

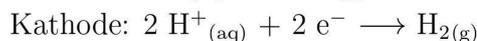
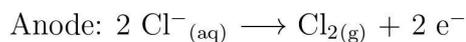
3 Theoretische Grundlagen

3.1 Butler-Volmer-Gleichung

Die Bildung von elementarem Chlorgas aus einer salzsauren Lösung stellt eine endergone Reaktion ($\Delta G > 0$) dar:



Diese Redoxreaktion kann in Oxidation und Reduktion zerlegt werden, wobei die Oxidation an der Anode und die Reduktion an der Kathode abläuft:



Die an der Anode ablaufende Reaktion entspricht der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Chlorgasentwicklung (CER), wohingegen der kathodische Prozess auch als elektrochemische Wasserstoffentwicklung (HER, vom Englischen *Hydrogen Evolution Reaction*) bezeichnet wird.

Da die freie Enthalpie der Edukte H^{+} und Cl^{-} unterhalb der freien Enthalpie der Produkte H_2 und Cl_2 liegt, findet unter Standardbedingungen ($T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) keine Produktbildung statt. Das Anlegen einer externen Spannung U zwischen Anode und Kathode bei konstanter Temperatur verschiebt die freie Enthalpie der Edukte relativ zu den Produkten gemäß:

$$\Delta G(U) = \Delta G^0 - z \cdot e \cdot U \quad (2)$$

In Gleichung (2) bezeichnen $\Delta G(U)$ die freie Enthalpie der Redoxreaktion in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials U , ΔG^0 die freie Enthalpie ohne angelegtes Elektrodenpotential unter Standardbedingungen, z die Anzahl der übertragenen Elektronen (CER: $z = 2$) und e die Elementarladung. Das Elektrodenpotential, für das sich die Redoxreaktion im Gleichgewicht ($\Delta G(U) = 0$) befindet, wird als reversibles Standardpotential U^0 bezeichnet. Für die obige Reaktion ergibt sich: $U^0 = 1,36 \text{ V}$. Das reversible Standardpotential U^0 hängt somit sowohl vom anodischen als auch vom kathodischen Prozess ab. Um Standardpotentiale miteinander vergleichen zu können, verwendet man in der Elektrochemie häufig die Standardwasserstoffelektrode (SHE) (siehe Kapitel 6.1.2) als Referenzelektrode (in Abhängigkeit der betrachteten Reaktion auf der Anoden- oder Kathodenseite), bei der sich gasförmiger Wasserstoff H_2 und Protonen H^{+} im Gleichgewicht unter Standardbedingungen befinden: $2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$. Da diese Reaktion dem kathodischen Prozess der obigen Redoxreaktion entspricht, beträgt das reversible Standardpotential

der anodischen CER bezogen auf die SHE: $U^0_{\text{CER}} = 1,36 \text{ V vs. SHE}$.

Durch Anlegen einer externen Spannung in Höhe des reversiblen Standardpotentials U^0_{CER} befindet sich die CER im elektrochemischen Gleichgewicht (vgl. Abbildung 2). Da für diesen Zustand Hin- und Rückreaktion mit gleicher Geschwindigkeit ablaufen, beträgt die Nettoreaktionsgeschwindigkeit null. Durch Anlegen einer Überspannung $\eta > 0$, welche der Differenz aus dem angelegten Elektrodenpotential U und dem reversiblen Standardpotential U^0 entspricht, wird die freie Enthalpie des Produkts Cl_2 unterhalb der freien Enthalpie des Edukts Cl^- geschoben:

$$\eta = U - U^0 \quad (3)$$

Abbildung 2 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

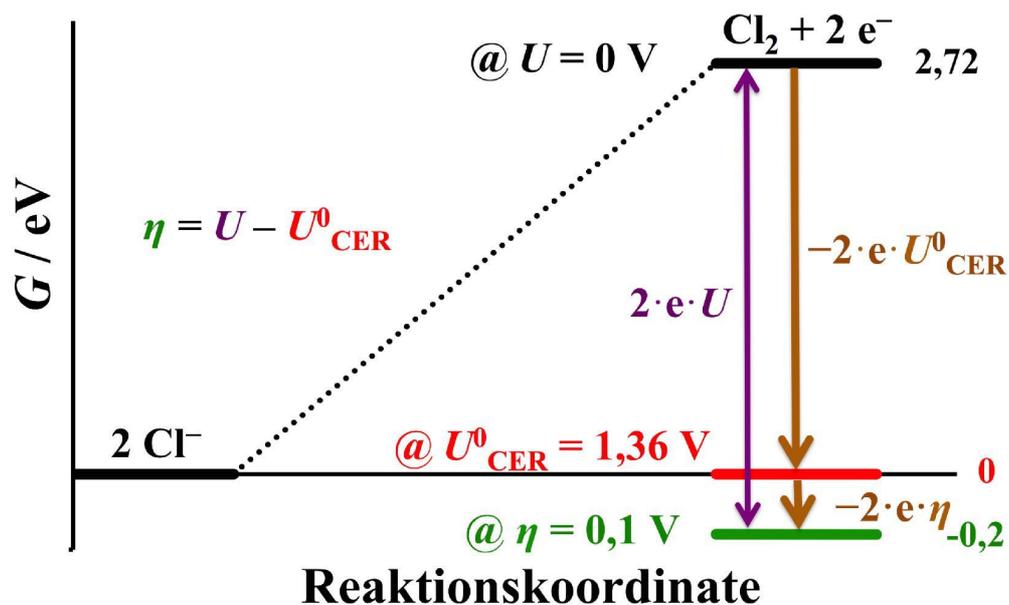


Abbildung 2: Energiediagramm zur CER: $2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$. Unter Standardbedingungen ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) ist diese Reaktion endergon mit $\Delta G^0 = 2,72 \text{ eV}$, sodass keine Produktbildung stattfindet. Die freie Enthalpie des Produkts Cl_2 wird durch Anlegen eines Elektrodenpotentials U bei konstanter Temperatur gemäß Gleichung (2) relativ zum Edukt Cl^- abgesenkt. Für $U = U^0_{\text{CER}} = 1,36 \text{ V}$ befindet sich die Reaktion im elektrochemischen Gleichgewicht. Das Anlegen einer Überspannung $\eta > 0$ verursacht, dass die CER exergon wird, sodass sich gasförmiges Chlor an der Anode unter der Abgabe von zwei Elektronen, die einen Stromfluss zur Kathode erzeugen, bildet. Die angegebenen Elektrodenpotentiale beziehen sich auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE), an der als Gegenelektrode die Reduktion von H^+ zu elementarem Wasserstoff durch Aufnahme der von der Anode abgegebenen Elektronen stattfindet: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$.

Die Überspannung η stellt die Triebkraft für die ablaufende elektrokatalytische Reaktion dar. Für eine angelegte Überspannung $\eta > 0$ ist die an der Anode entwickelte

Stoffmenge an Chlorgas über den Strom I von Anode zur Kathode quantifizierbar. Der auf die Fläche A der Elektrode bezogene Strom wird dabei als Stromdichte j bezeichnet:

$$j = \frac{I}{A} \quad (4)$$

Die Stromdichte, die sich proportional zur Anzahl der gebildeten Chlormoleküle pro Zeiteinheit verhält (Faraday), hängt dabei exponentiell von der Überspannung η ab. Diesen Zusammenhang beschreibt die generalisierte Butler-Volmer-Gleichung [69, 70]:

$$j(\eta) = j_0 \cdot \left[\exp\left(\frac{\beta_{\text{an}} \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-\beta_{\text{kat}} \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \right] \quad (5)$$

In Gleichung (5) bezeichnen j die Stromdichte, j_0 die Austauschstromdichte, β_{an} bzw. β_{kat} den anodischen bzw. kathodischen Symmetriefaktor, e die Elementarladung, η die Überspannung, k_{B} die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur in Kelvin.

Der erste Term in Gleichung (5) kennzeichnet die anodische Stromdichte j_{an} , die aus der anodischen Oxidation der Chlorid-Ionen unter Bildung von Chlorgas ($2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$) resultiert:

$$j_{\text{an}}(\eta) = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{\text{an}} \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \quad (6)$$

Der zweite Term in Gleichung (5) beschreibt die kathodische Stromdichte j_{kat} , die durch die Rückreaktion, d. h. die Reduktion von Chlorgas unter Bildung von Chlorid-Ionen ($\text{Cl}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$) hervorgerufen wird:

$$j_{\text{kat}}(\eta) = -j_0 \cdot \exp\left(\frac{-\beta_{\text{kat}} \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \quad (7)$$

Per definitionem werden anodische Stromdichten mit positivem und kathodische Stromdichten mit negativem Vorzeichen gekennzeichnet. Im elektrochemischen Gleichgewicht ($\Delta G = 0 \iff U = U^0_{\text{CER}} \iff \eta = 0$) sind anodische und kathodische Stromdichte vom Betrag her gleich groß, sodass die resultierende Nettostromdichte gemäß Gleichung (5) null beträgt. Der Absolutwert der anodischen bzw. kathodischen Stromdichte für $\eta = 0$ entspricht der Austauschstromdichte j_0 :

$$j_0 = j_{\text{an}}(\eta = 0) = |j_{\text{kat}}(\eta = 0)| \quad (8)$$

Der Wert der Austauschstromdichte ist vom verwendeten Elektrodenmaterial abhängig. Je höher die Austauschstromdichte, desto größer ist die resultierende Stromdichte gemäß Gleichung (5) und somit umso aktiver ist das Elektrodenmaterial für die spezifische elektrokatalytische Reaktion. Eine detaillierte Betrachtung der Austauschstromdichte j_0 sowie der anodischen und kathodischen Symmetriefaktoren β_{an} bzw. β_{kat} erfolgt in Abschnitt 3.2.

Für Überspannungen $\eta > 0$ dominiert die anodische Stromdichte $j_{\text{an}}(\eta)$, wohingegen für $\eta < 0$ die kathodische Stromdichte $j_{\text{kat}}(\eta)$ in Gleichung (5) überwiegt. In Abhängigkeit der angelegten Überspannung η lassen sich Näherungsgleichungen aus der generalisierten Butler-Volmer-Gleichung (5) ableiten, die in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 diskutiert werden [71].

3.1.1 Polarisationsbereich

Für kleine Überspannungen $|\eta| \leq 30$ mV, auch als Polarisationsbereich bezeichnet, können die Exponentialterme der anodischen bzw. kathodischen Stromdichte in einer Taylor-Reihe entwickelt und nach dem linearen Glied abgebrochen werden [71]:

$$\exp\left(\frac{\beta_{\text{an}} \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \approx 1 + \left(\frac{\beta_{\text{an}} \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \quad (9)$$

$$\exp\left(\frac{-\beta_{\text{kat}} \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \approx 1 - \left(\frac{\beta_{\text{kat}} \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \quad (10)$$

Die Summe aus anodischem und kathodischem Symmetriefaktor entspricht der Anzahl der übertragenen Elektronen z :

$$\beta_{\text{an}} + \beta_{\text{kat}} = z \quad (11)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (9), (10) und (11) ergibt sich aus Gleichung (5):

$$j(\eta) = j_0 \cdot \frac{z \cdot e \cdot \eta}{k_{\text{B}} \cdot T} \quad (12)$$

Folglich liegt für kleine Überspannungen $|\eta| \leq 30$ mV eine lineare Beziehung zwischen Stromdichte und Überspannung vor. Diese lässt sich in Anlehnung an das Ohm'sche Gesetz auch gemäß Gleichung (13) formulieren:

$$\eta = R_{\text{p}} \cdot j(\eta) \quad (13)$$

Dabei bezeichnet R_p den Polarisationswiderstand, der durch Messung der Stromdichte j in Abhängigkeit der Überspannung η im Polarisationsbereich bestimmt werden kann und gegeben ist durch:

$$R_p = \frac{k_B \cdot T}{z \cdot e \cdot j_0} \quad (14)$$

Die Kenntnis des Polarisationswiderstands ermöglicht die Berechnung der Austauschstromdichte j_0 , die ein Maß für die Aktivität des Elektrodenmaterials darstellt.

3.1.2 Tafel-Bereich

Der Überspannungsbereich $|\eta| > 30$ mV wird auch als Tafel-Bereich bezeichnet [71]. In Abhängigkeit des Vorzeichens der Überspannung dominiert entweder die anodische Stromdichte $j_{\text{an}}(\eta)$ oder die kathodische Stromdichte $j_{\text{kat}}(\eta)$ die Gesamtstromdichte nach Gleichung (5). Da die CER eine anodische Reaktion ist, wird nur der anodische Fall ($\eta > +30$ mV) betrachtet.

Für $\eta > +30$ mV gilt:

$$j_{\text{an}}(\eta) \gg |j_{\text{kat}}(\eta)| \quad (15)$$

Folglich ist der Term der kathodischen Stromdichte in Gleichung (5) vernachlässigbar. Somit erhält man:

$$j(\eta) = j_0 \cdot \exp\left(\frac{\beta_{\text{an}} \cdot e \cdot \eta}{k_B \cdot T}\right) \quad (16)$$

Für den kathodischen Prozess ($\eta < -30$ mV) ergibt sich ein analoger Zusammenhang zu Gleichung (16), in der der anodische Symmetriefaktor β_{an} durch den negativen kathodischen Symmetriefaktor $-\beta_{\text{kat}}$ ausgetauscht ist und die Stromdichte per definitionem ein negatives Vorzeichen aufweist.

Die Anwendung des natürlichen Logarithmus auf Gleichung (16) verdeutlicht, dass der Logarithmus der Stromdichte j und die Überspannung η im Tafel-Bereich linear voneinander abhängen:

$$\ln j(\eta) = \ln j_0 + \frac{\beta_{\text{an}} \cdot e \cdot \eta}{k_B \cdot T} \quad (17)$$

In der experimentellen Elektrochemie wird für eine Tafel-Auftragung, benannt nach dem deutschen Chemiker Julius Tafel [71], der dekadische Logarithmus anstelle des natürlichen Logarithmus verwendet. Damit folgt aus Gleichung (17):

$$\log j(\eta) = \log j_0 + \frac{\beta_{\text{an}} \cdot e \cdot \eta}{\ln 10 \cdot k_{\text{B}} \cdot T} \quad (18)$$

Die Tafel-Auftragung, in der die Überspannung η als Funktion des dekadischen Logarithmus der Stromdichte j dargestellt wird, ermöglicht eine Bestimmung der Tafel-Steigung b . Diese stellt eine fundamentale makrokinetische Größe auf dem Gebiet der Elektrodenkinetik dar [72, 73] und gibt an, um wie viel mV die Überspannung η erhöht werden muss, damit die Stromdichte j um eine Größenordnung, d.h. um einen Faktor von 10, ansteigt. Folglich ergibt sich für die Tafel-Steigung b unter Anwendung von Gleichung (18):

$$b = \left(\frac{d\eta}{d \log j(\eta)} \right) = \frac{\ln 10 \cdot k_{\text{B}} \cdot T}{\beta_{\text{an}} \cdot e} = \frac{59 \text{ mV/dec.}}{\beta_{\text{an}}}, \quad T = 298,15 \text{ K} \quad (19)$$

Gleichung (19) zeigt, dass die Tafel-Steigung b nur vom anodischen Symmetriefaktor β_{an} abhängt. Die Messung der Tafel-Steigung für $\eta > 30$ mV ermöglicht somit die Bestimmung des anodischen (bzw. bei Betrachtung des kathodischen Prozesses für $\eta < -30$ mV die Ermittlung des kathodischen) Symmetriefaktors. Anodischer und kathodischer Symmetriefaktor sind mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt der betrachteten elektrokatalytischen Reaktion verknüpft. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 3.2 erläutert.

Die Tafel-Auftragung ermöglicht zudem die Bestimmung der Austauschstromdichte j_0 , auf die auch über den Polarisationsbereich (vgl. Abschnitt 3.1.1) zugegriffen werden kann. Dazu muss gemäß Gleichung (18) die Auftragung von $\eta = f(\log j(\eta))$ extrapoliert werden. Der Schnittpunkt der extrapolierten Gerade mit der $\log j(\eta)$ -Achse entspricht dabei $\log j_0$.

3.2 Kinetik elektrokatalytischer Reaktionen

Die meisten heterogen katalysierten Reaktionen sind komplex, da diese aus einer Vielzahl von elementaren Reaktionsschritten bestehen, wobei in jedem Reaktionsschritt ein spezifisches Reaktionsintermediat (RI) auf der Katalysatoroberfläche ausgebildet wird [39]. Diese Tatsache impliziert, dass die Beschreibung der Kinetik einer solchen Reaktion häufig nicht trivial ist, da nicht notwendigerweise ein

geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt (rds, vom Englischen *rate determining reaction step*) vorliegen muss [74–76]. Für elektrokatalytische Reaktionen zeigte Roger Parsons in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts [70], dass der rds dem Übergangszustand mit höchster freier Enthalpie zuzuordnen ist, sofern sich die Reaktionsintermediate vor dem rds im Gleichgewicht mit den Edukten befinden. Falls diese Voraussetzung nicht erfüllt sein sollte, kann die Gleichgewichtslage durch Temperaturerhöhung eingestellt werden.

Abbildung 3 zeigt das Energieprofil einer elektrokatalytischen Reaktion im elektrochemischen Gleichgewicht ($\eta = 0$) mit fünf Reaktionsschritten, in der anodisch vier Elektronen übertragen werden (z. B. OER). Es soll angenommen werden, dass die Bildung der Reaktionsintermediate RI(1), RI(3), RI(4) und des Produkts Pr. elektrochemische Schritte (unter Abgabe eines Elektrons) sind, wohingegen sich das Reaktionsintermediat RI(2) über einen chemischen Schritt (ohne Elektronentransfer) bildet. Folglich stellt der Übergangszustand $\#_3$ für $\eta = 0$ den rds der Reaktion dar, da dieser die höchste freie Enthalpie entlang der Reaktionskoordinate aufweist.

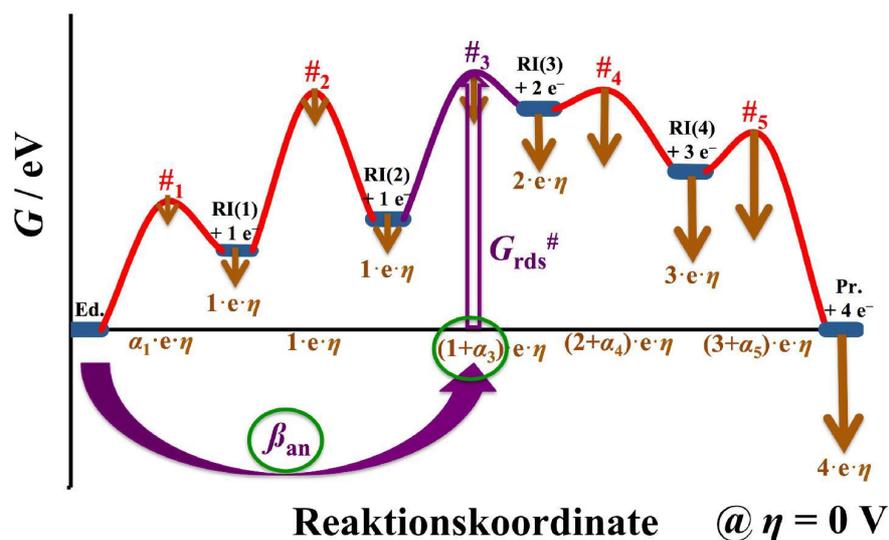


Abbildung 3: Energiediagramm einer elektrokatalytischen Reaktion bestehend aus fünf Reaktionsschritten, in der vom Edukt Ed. zum Produkt Pr. anodisch vier Elektronen übertragen werden, im elektrochemischen Gleichgewicht ($\eta = 0$). Der Übergangszustand $\#_3$ weist die höchste freie Enthalpie entlang der Reaktionskoordinate auf und wird daher als rds für $\eta = 0$ identifiziert. Die freie Enthalpie des Übergangszustands $\#_3$, $G_{\text{rds}}^{\#}$, ist ein Maß für die Aktivität des Elektrodenmaterials und kann experimentell über die Austauschstromdichte j_0 nach Gleichung (22) bestimmt werden. Der anodische Symmetriefaktor β_{an} gibt die Anzahl der Elektronen an, die für die anodische Reaktion bis zum rds übertragen werden. Da ein Elektron vor dem Übergangszustand $\#_3$ transferiert wird und α_3 die Lage des Übergangszustands $\#_3$ bezogen auf die Reaktionsintermediate RI(2) und RI(3) angibt, beträgt der anodische Symmetriefaktor $\beta_{\text{an}} = (1 + \alpha_3)$. Dieser kann experimentell über die Tafel-Steigung im Tafel-Bereich ($\eta > 30$ mV) nach Gleichung (19) gemessen werden.

Der rds $\#_3$ beeinflusst die Kinetik der Reaktion in zweierlei Hinsicht:

i) Die freie Enthalpie des dem rds zugeordneten Übergangszustands, auch bezeichnet als freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds}}^\#$, stellt ein direktes Maß für die Aktivität des eingesetzten Elektrodenmaterials dar. Somit hängt die Reaktionsgeschwindigkeit r der elektrokatalytischen Reaktion von $G_{\text{rds}}^\#$ ab. Diese kann für $\eta = 0$ folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$r(\eta = 0) = \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{G_{\text{rds}}^\#}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \quad (20)$$

Dabei bezeichnet h das Planck'sche Wirkungsquantum. Gemäß des Faraday'schen Gesetzes sind Reaktionsgeschwindigkeit r und Stromdichte j linear miteinander verknüpft. Die Reaktionsgeschwindigkeit $r(\eta = 0)$ korreliert mit der Austauschstromdichte j_0 , da sich beide Größen auf den Zustand $\eta = 0$ beziehen:

$$j_0 = z \cdot e \cdot N_{\text{cat}} \cdot r(\eta = 0) \quad (21)$$

Durch Verknüpfung der Gleichungen (20) und (21) folgt:

$$j_0 = \frac{k_{\text{B}} \cdot T \cdot z \cdot e \cdot N_{\text{cat}}}{h} \cdot \exp\left(-\frac{G_{\text{rds}}^\#}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \quad (22)$$

Gleichung (22) verdeutlicht, dass die Austauschstromdichte j_0 eine Funktion der freien Aktivierungsenthalpie ist. Die Kenntnis von j_0 (vgl. Abschnitte 3.1.1 und 3.1.2) ermöglicht daher die Bestimmung von $G_{\text{rds}}^\#$, sofern die Oberflächendichte der aktiven Plätze, N_{cat} (vgl. Kapitel 2), bekannt ist.

ii) Der rds determiniert den Wert des anodischen Symmetriefaktors β_{an} bzw. des kathodischen Symmetriefaktors β_{kat} . Der anodische Symmetriefaktor gibt die Position des rds bezogen auf die bis dahin übertragenen Elektronen für die anodische Reaktion (Ed. zu Pr.) an, wohingegen der kathodische Symmetriefaktor die Position des rds bezogen auf die bis dahin übertragenen Elektronen für den kathodischen Prozess (Pr. zu Ed.) anzeigt. Der Übergangszustand $\#_3$ befindet sich zwischen dem Reaktionsintermediat RI(2) und dem Reaktionsintermediat RI(3). Der Symmetriefaktor α_3 gibt die Lage des Übergangszustands $\#_3$ bezogen auf die Reaktionsintermediate RI(2) und RI(3) an und kann daher Werte zwischen 0 und 1 annehmen [77]. Da für die anodische Reaktion ein Elektron vor dem rds $\#_3$ übertragen wird und die Position des rds zwischen RI(2) und RI(3) über α_3 beschrieben wird, ergibt sich der

anodische Symmetriefaktor zu $\beta_{\text{an}} = (1 + \alpha_3)$. Nach Gleichung (11) folgt für den kathodischen Symmetriefaktor $\beta_{\text{kat}} = z - \beta_{\text{an}} = (3 - \alpha_3)$.

Verallgemeinert lässt sich für den anodischen Symmetriefaktor formulieren:

$$\beta_{\text{an}} = \gamma_{\text{an}} + \alpha_{\text{rds}} \cdot \phi_{\text{rds}} \quad (23)$$

Entsprechend ergibt sich für den kathodischen Symmetriefaktor:

$$\beta_{\text{kat}} = z - \gamma_{\text{an}} - \alpha_{\text{rds}} \cdot \phi_{\text{rds}} \quad (24)$$

Dabei bezeichnen γ_{an} die Anzahl der Elektronen, die für den anodischen Prozess vor dem rds übertragen werden und α_{rds} den Symmetriefaktor des rds, ebenfalls bezogen auf den anodischen Prozess. ϕ_{rds} differenziert, ob der rds ein chemischer Reaktionsschritt ($\phi_{\text{rds}} = 0$) oder ein elektrochemischer Reaktionsschritt ($\phi_{\text{rds}} = 1$) ist. Um die Symmetriefaktoren α und β eindeutig voneinander unterscheiden zu können, werden der anodische Symmetriefaktor β_{an} bzw. der kathodische Symmetriefaktor β_{kat} auch als scheinbare Symmetriefaktoren bezeichnet, da diese Größen experimentell direkt über die Tafel-Steigung b (vgl. Gleichung (19)) ermittelt werden können. Gleichung (19) lässt sich unter Verwendung der Beziehung (23) für einen anodischen Prozess umschreiben:

$$b = \left(\frac{d\eta}{d\log j(\eta)} \right) = \frac{59 \text{ mV/dec.}}{\gamma_{\text{an}} + \alpha_{\text{rds}} \cdot \phi_{\text{rds}}}, \quad T = 298,15 \text{ K} \quad (25)$$

Über die gemessene Tafel-Steigung kann daher nachvollzogen werden, wie viele elementare elektrochemische Reaktionsschritte vor dem rds vorliegen, wohingegen chemische Reaktionsschritte vor dem rds nicht erfasst werden (vgl. Beispiel aus Abbildung 3: Der scheinbare anodische Symmetriefaktor β_{an} zeigt nicht an, dass sich ein chemischer Reaktionsschritt vor dem rds befindet.). Zudem lässt sich über den Wert der Tafel-Steigung bestimmen, ob der rds ein elektrochemischer oder ein chemischer Reaktionsschritt ist, da für einen chemischen Reaktionsschritt als rds der Term $\alpha_{\text{rds}} \cdot \phi_{\text{rds}}$ wegfällt, sodass β_{an} ganzzahlig wird.

Eine Besonderheit in der freien Energielandschaft entlang der Reaktionskoordinate elektrochemischer Reaktionen liegt darin, dass mit Variation der Überspannung η die freien Enthalpien der Reaktionsintermediate und der Übergangszustände verschoben werden: Die freie Enthalpie eines Reaktionsintermediats RI(j) wird für $\eta > 0$ um $z_j \cdot e \cdot \eta$ abgesenkt, wohingegen die freie Enthalpie eines Übergangszustands $\#_j$ um

$(z_j + (-1 + \alpha_j) \cdot \phi_j) \cdot e \cdot \eta$ herabgesetzt wird (vgl. Abbildung 3). Dabei bezeichnet z_j die Anzahl der Elektronen, die zur Ausbildung des Reaktionsintermediats RI(j) übertragen werden müssen, während α_j den Symmetriefaktor des Übergangszustands $\#_j$, der zur Bildung des Reaktionsintermediats RI(j) durchlaufen werden muss, angibt und ϕ_j zwischen chemischen und elektrochemischen Reaktionsschritten differenziert. Das Energieprofil aus Abbildung 3 für $\eta = 0$ und $\eta > 0$ ist in Abbildung 4 dargestellt.

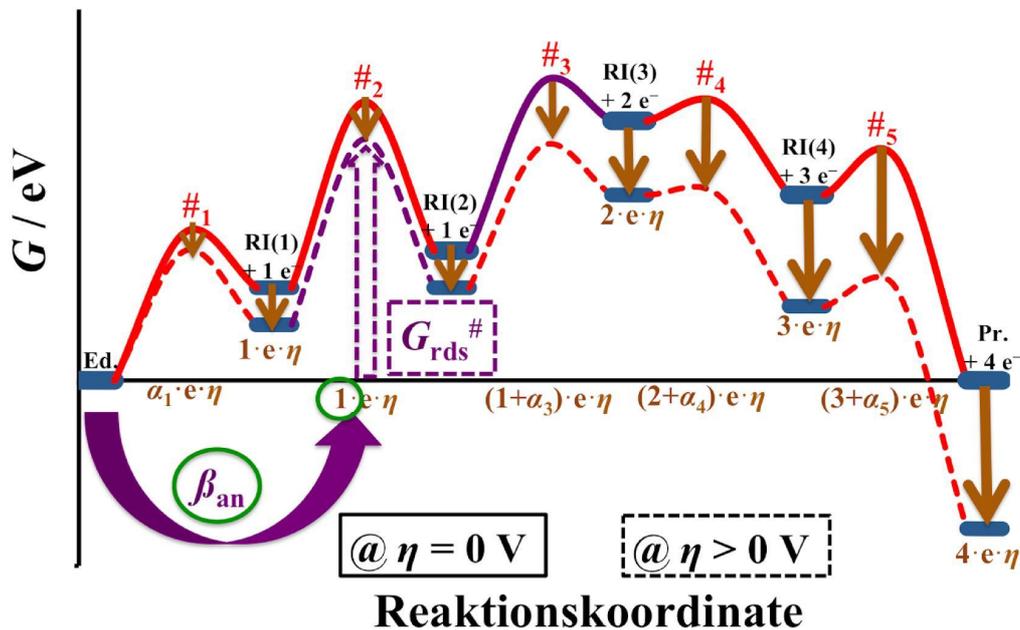


Abbildung 4: Energiediagramm einer elektrokatalytischen Reaktion bestehend aus fünf Reaktionsschritten, in der vom Edukt Ed. zum Produkt Pr. anodisch vier Elektronen übertragen werden, entlang der Reaktionskoordinate für $\eta = 0$ und $\eta > 0$. Für $\eta = 0$ weist der Übergangszustand $\#_3$ die höchste freie Enthalpie entlang der Reaktionskoordinate auf, wohingegen für $\eta > 0$ die freie Enthalpie des Übergangszustands $\#_2$ am höchsten ist. Folglich wechselt der rds von $\#_3$ zu $\#_2$ für $\eta > 0$. Da sich sowohl der scheinbare anodische Symmetriefaktor β_{an} als auch die freie Aktivierungsenthalpie $G_{rds}^\#$ ändern, beeinflusst die Variation des rds sowohl die Tafel-Steigung gemäß Gleichung (19) als auch die Austauschstromdichte nach Gleichung (22).

Abbildung 4 zeigt, dass für $\eta > 0$ die freie Enthalpie des Übergangszustands $\#_3$ unterhalb der des Übergangszustands $\#_2$ schiebt. Folglich stellt $\#_2$ den rds für $\eta > 0$ dar. Dieser Wechsel des rds übt sowohl Einfluss auf die Tafel-Steigung nach Gleichung (19) bzw. (25) als auch auf die Austauschstromdichte j_0 nach Gleichung (22) aus, da sich einerseits der Wert des scheinbaren anodischen Symmetriefaktors β_{an} von $(1 + \alpha_3)$ auf (1) und andererseits der Wert der freien Enthalpie des rds, $G_{rds}^\#$, ändert. Da sich der Übergangszustand $\#_2$ auf einen chemischen Reaktionsschritt

bezieht, beträgt die Tafel-Steigung wegen $\beta_{\text{an}} = 1$ exakt 59 mV/dec. Weitere Tafel-Steigungen, die auf einen chemischen Reaktionsschritt als rds hindeuten, sind $b = \infty$ ($\beta_{\text{an}} = 0$) und $b = 30$ mV/dec. ($\beta_{\text{an}} = 2$).

Ändert sich die Tafel-Steigung einer elektrokatalytischen Reaktion, kann daraus gefolgert werden, dass eine Variation des rds entlang der Reaktionskoordinate vorliegt. Dabei ist charakteristisch, dass der rds für anodische Prozesse ($\eta > 0$) in Richtung des Edukts Ed. geschoben wird, wohingegen für kathodische Prozesse ($\eta < 0$) der rds in Richtung des Produkts Pr. läuft [40].

3.3 Scheinbare freie Aktivierungsenthalpie

In der heterogenen Katalyse stellt die Arrhenius-Auftragung $\ln k(T) = f(\frac{1}{T})$ eine übliche Methode zur Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie dar, wobei $k(T)$ die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante der Reaktion bezeichnet. In der Elektrokatalyse ist eine Anwendung der Arrhenius-Beziehung unter Durchführung temperaturabhängiger Experimente nicht sehr geläufig [78, 79]. Dennoch können temperaturabhängige Messungen einen wichtigen Beitrag zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus einer elektrokatalytischen Reaktion leisten.

Da in der Elektrochemie eine Änderung des angelegten Elektrodenpotentials mit einer Variation der freien Enthalpie der Reaktionsintermediate bzw. der Übergangszustände entlang der Reaktionskoordinate einhergeht (vgl. Abbildung 4), geben temperaturabhängige Messungen Zugriff auf die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app}}^{\#}$ [13].

Die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app}}^{\#}$ ist mit der freien Enthalpie des dem rds zugeordneten Übergangszustands $G_{\text{rds}}^{\#}$ (vgl. Abschnitt 3.2) verknüpft. Hierzu lassen sich zwei verschiedene Szenarien unterscheiden:

- i) Die Adsorption aller Reaktionsintermediate im katalytischen Zyklus erfolgt endergon bezüglich des Energieniveaus des Edukts. Folglich beginnt der katalytische Zyklus beim Edukt und endet beim Produkt.
- ii) Die Adsorption von mindestens einem Reaktionsintermediat im katalytischen Zyklus erfolgt exergon bezüglich des Energieniveaus des Edukts. Dies induziert eine Änderung der Anfangskonfiguration, da der katalytische Zyklus nicht beim Edukt, sondern beim Reaktionsintermediat mit der geringsten freien Enthalpie beginnt.

Abbildung 5 veranschaulicht die beiden Fälle.

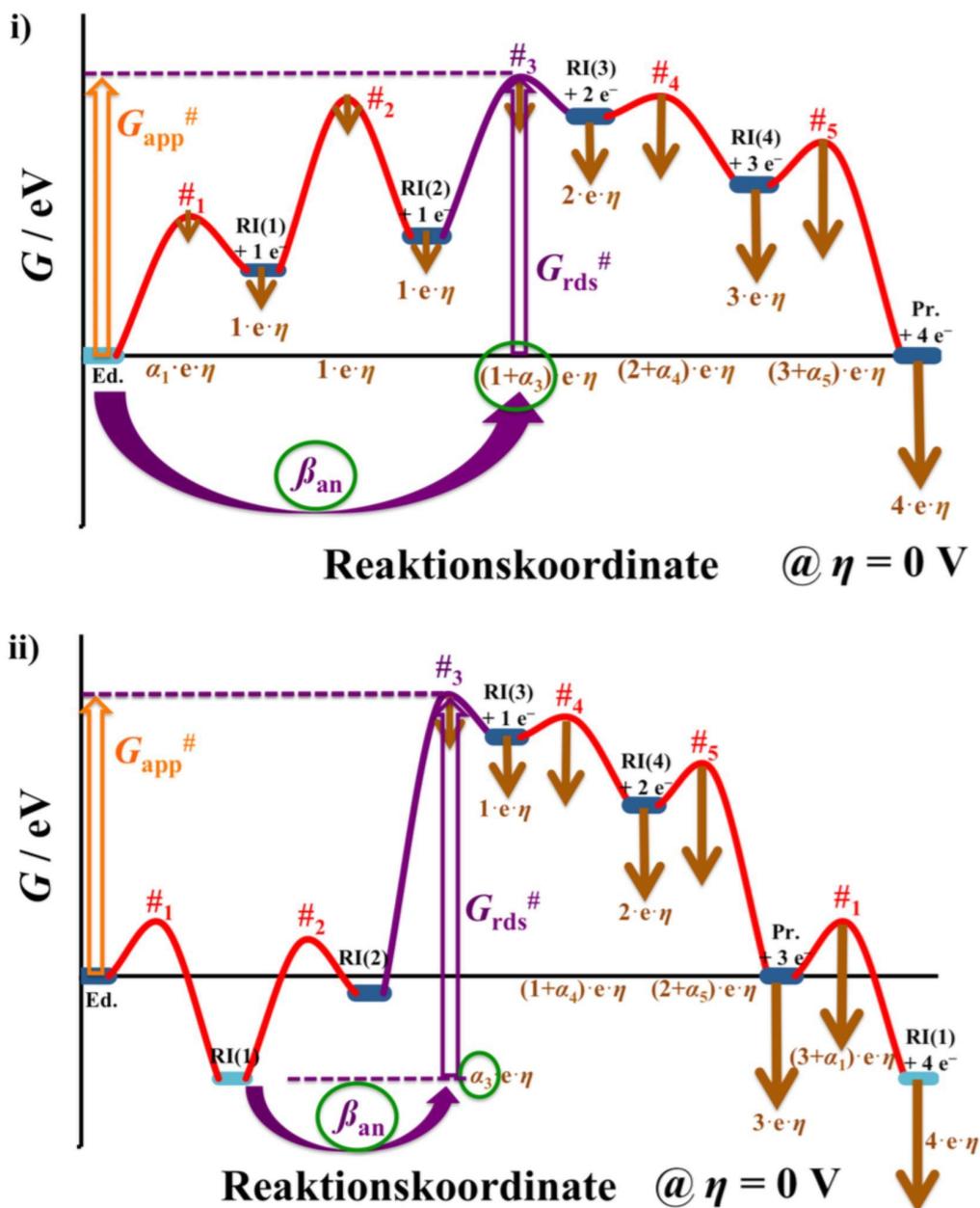


Abbildung 5: Energiediagramm einer elektrokatalytischen Reaktion bestehend aus fünf Reaktionsschritten, in der vom Edukt Ed. zum Produkt Pr. anodisch vier Elektronen übertragen werden, im elektrochemischen Gleichgewicht ($\eta = 0$). i) Das Energieniveau des Edukts Ed. (markiert in türkis) definiert die aktive Oberfläche unter Reaktionsbedingungen. Folglich gilt $G_{app}^{\#} = G_{rds}^{\#}$. ii) Das Reaktionsintermediat RI(1) weist die niedrigste freie Enthalpie entlang der Reaktionskoordinate auf, sodass der katalytische Zyklus bei RI(1) beginnt und endet (markiert in türkis). Daher unterscheiden sich $G_{app}^{\#}$ und $G_{rds}^{\#}$, da $G_{app}^{\#}$ die freie Enthalpie des dem rds zugeordneten Übergangszustands (markiert in violett) bezogen auf die freie Enthalpie des Edukts bzw. $G_{rds}^{\#}$ die freie Enthalpie des dem rds zugeordneten Übergangszustands bezogen auf die freie Enthalpie der aktiven Oberfläche unter Reaktionsbedingungen angibt.

Abbildung 5 verdeutlicht, dass sich die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app}}^{\#}$ aus der Differenz des Übergangszustands mit höchster freier Enthalpie und der freien Enthalpie des Edukts Ed. ergibt. Dagegen bezieht sich $G_{\text{rds}}^{\#}$ auf die Differenz des Übergangszustands mit höchster freier Enthalpie und der freien Enthalpie der aktiven Oberfläche unter Reaktionsbedingungen. Im Fall i) stellt das Eduktniveau die aktive Oberfläche dar, sodass daraus $G_{\text{app}}^{\#} = G_{\text{rds}}^{\#}$ resultiert. Jedoch ist im Fall ii) die freie Enthalpie des Reaktionsintermediats RI(1) geringer als die des Edukts Ed., sodass $G_{\text{rds}}^{\#}$ größer als die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app}}^{\#}$ ist. Die Differenz der beiden Werte, $G_{\text{app}}^{\#} - G_{\text{rds}}^{\#} < 0$, gibt die freie Enthalpie für die Bildung des Reaktionsintermediats RI(1) an. Abbildung 5 veranschaulicht, dass im Fall ii) eine Umnummerierung der Reaktionsschritte erforderlich ist, sodass dies zu einer Änderung des scheinbaren anodischen Symmetriefaktors β_{an} führt, sofern die Position des rds nicht verändert wird.

Nach Gleichung (22) ist die Austauschstromdichte j_0 eine Funktion von $G_{\text{rds}}^{\#}$. Bei Betrachtung der Temperaturabhängigkeit von j_0 muss $G_{\text{rds}}^{\#}$ durch die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app}}^{\#}$ ersetzt werden [80]:

$$j_0(T) = \frac{k_{\text{B}} \cdot T \cdot z \cdot e \cdot N_{\text{cat}}(T)}{h} \cdot \exp\left(-\frac{G_{\text{app}}^{\#}}{k_{\text{B}} \cdot T}\right) \quad (26)$$

Hierbei gilt zu beachten, dass die Oberflächendichte der aktiven Plätze $N_{\text{cat}}(T)$ ebenfalls von der Temperatur abhängt. Durch Umstellen und Anwenden des natürlichen Logarithmus folgt aus Gleichung (26):

$$\ln \frac{j_0(T)}{T \cdot N_{\text{cat}}(T)} = \ln \frac{k_{\text{B}} \cdot z \cdot e}{h} - \frac{G_{\text{app}}^{\#}}{k_{\text{B}} \cdot T} \quad (27)$$

Über die Darstellung von $\ln \frac{j_0(T)}{T \cdot N_{\text{cat}}(T)}$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ lässt sich die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app}}^{\#}$ aus der Steigung der Arrhenius-ähnlichen Auftragung gemäß Gleichung (27) ermitteln.

3.4 Nernst-Gleichung

In Abschnitt 3.1 wird die Energetik der CER für elektrochemische Standardbedingungen diskutiert. Das reversible Standardpotential der CER von $U_{\text{CER}}^0 = 1,36 \text{ V}$ vs. SHE setzt voraus, dass die $\text{RuO}_2(110)$ -Anode bei $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ in eine wässrige

Elektrolytlösung mit einer Chloridionen-Aktivität von 1 ($a_{\text{Cl}^-} = 1$) eintaucht, die von Chlorgas mit einem Druck von $p_{\text{Cl}_2} = 1,01325$ bar umspült wird. Solche Bedingungen liegen aber weder in der Chloralkali-Elektrolyse noch in experimentellen Laborversuchen vor. Zur Bestimmung des reversiblen Halbzellenpotentials U_{CER} in Abhängigkeit der gewählten Prozessparameter kann die Nernst-Gleichung angewendet werden, da diese einen Zusammenhang zwischen reversiblen Halbzellenpotential, Temperatur, Chloridionen-Aktivität a_{Cl^-} und Chlorgasdruck p_{Cl_2} herstellt:

$$U_{\text{CER}} = U_{\text{CER}}^0 + \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{2 \cdot e} \cdot \ln(a_{\text{Cl}_2}) - \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{e} \cdot \ln(a_{\text{Cl}^-}) \quad (28)$$

Dabei bezeichnet a_{Cl_2} die Chlorgasaktivität, die unter Annahme eines idealen Gases über $a_{\text{Cl}_2} = \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^0}$ mit $p^0 = 1,01325$ bar ausgedrückt werden kann. Gleichung (28) verdeutlicht, dass das reversible Halbzellenpotential der CER durch Erhöhen der Chloridionen-Aktivität und Erniedrigen der Chlorgasaktivität abgesenkt wird. Daher wird in der Chloralkali-Elektrolyse eine hochkonzentrierte NaCl-Lösung (ca. 5 molar) als Elektrolytlösung eingesetzt. Ein Teil des an der Anode gebildeten Chlorgases löst sich in der wässrigen Elektrolytlösung. Diese Menge kann über die Henry-Konstante bestimmt werden und beträgt nach Guerrini *et al.* ca. 1 % des Atmosphärendrucks unter der Voraussetzung, dass die Elektrolytlösung kontinuierlich mit Stickstoff gespült wird [49]. Für eine ideale Beschreibung der Elektrolytlösung ergibt sich mit $a_{\text{Cl}_2} = 0,01$ und $a_{\text{Cl}^-} = 5$ für das reversible Halbzellenpotential der CER bei 25 °C: $U_{\text{CER}} = 1,26$ V. Folglich wird durch diese optimierten Prozessbedingungen das reversible Halbzellenpotential der CER im Vergleich zum reversiblen Standardpotential U_{CER}^0 um 100 mV abgesenkt, was sowohl zu einer Einsparung von elektrischer Energie als auch zu einer Erhöhung der CER-Selektivität in Bezug auf die konkurrierende OER führt. Die Erhöhung der Temperatur von $T = 25$ °C auf $T = 80 - 90$ °C in der Chloralkali-Elektrolyse induziert eine weitere Absenkung des reversiblen Halbzellenpotentials U_{CER} , da neben den Aktivitätstermen in Gleichung (28) auch das reversible Standardpotential U_{CER}^0 temperaturabhängig ist.

Gleichung (28) verdeutlicht, dass das reversible Halbzellenpotential der CER unabhängig vom pH-Wert ist. Dies gilt jedoch nicht für die konkurrierende OER, dessen reversibles Halbzellenpotential U_{OER} über die folgende Nernst-Gleichung beschrieben wird:

$$U_{\text{OER}} = U_{\text{OER}}^0 + \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{4 \cdot e} \cdot \ln(a_{\text{O}_2}) + \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{e} \cdot \ln(a_{\text{H}^+}) \quad (29)$$

Dabei bezeichnen a_{O_2} und a_{H^+} die Aktivität des Sauerstoffgases bzw. der Protonen in der Lösung. Unter Verwendung der Definition des pH-Werts,

$$\text{pH} = -\log (a_{\text{H}^+}) \quad (30)$$

folgt aus Gleichung (29):

$$U_{\text{OER}} = U_{\text{OER}}^0 + \frac{k_{\text{B}} \cdot T}{4 \cdot e} \cdot \ln (a_{\text{O}_2}) - \frac{\ln (10) \cdot k_{\text{B}} \cdot T}{e} \cdot \text{pH} \quad (31)$$

Gleichung (31) zeigt an, dass das reversible Halbzellenpotential der OER sinkt, wenn der pH-Wert der Lösung erhöht wird. Folglich wird in der Chloralkali-Elektrolyse die *brine*-Elektrolytlösung mit HCl angesäuert, um die CER-Selektivität weiter zu erhöhen.

Die Kenntnis der reversiblen Halbzellenpotentiale der CER bzw. OER ermöglicht die Berechnung der Überspannung η_{CER} bzw. η_{OER} unter experimentellen CER-Bedingungen ($U > 1,26 \text{ V}$). In Anlehnung an Gleichung (3) folgt:

$$\eta_{\text{CER}} = U - U_{\text{CER}} \quad (32)$$

$$\eta_{\text{OER}} = U - U_{\text{OER}} \quad (33)$$

Dabei bezeichnen U das angelegte Elektrodenpotential und U_{CER} bzw. U_{OER} die reversiblen Halbzellenpotentiale von CER bzw. OER gemäß den Nernst-Gleichungen (28) und (29).

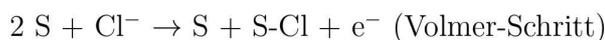
4 Literaturüberblick

Erste kinetische Untersuchungen der elektrochemischen CER und OER über ruthenium-, titan- und graphitbasierte Anoden reichen bis in die 60er Jahre des 20. Jahrhunderts zurück [81–84]. In den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts entbrannte eine hitzige Diskussion über den Reaktionsmechanismus der CER, die teilweise kontrovers ausgetragen wurde [85–93]. In Kapitel 4.1 werden die in der Literatur für die CER diskutierten Reaktionsmechanismen vorgestellt und anschließend im Abschnitt 4.2 die CER über $\text{RuO}_2(110)$, basierend auf experimentellen Messungen von Consonni *et al.* [48] und Guerrini *et al.* [49] sowie theoretischen DFT-Rechnungen von Hansen *et al.* [42] und Exner *et al.* [10, 30, 35–37], erörtert.

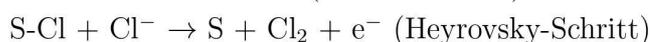
4.1 Reaktionsmechanismen der Chlorentwicklung

In der Literatur werden drei Reaktionsmechanismen, nämlich der Volmer-Tafel-, der Volmer-Heyrovsky- und der Krishtalik-Mechanismus, überwiegend für die CER diskutiert [11]. Im Folgenden bezeichnet S den aktiven Platz des Elektrokatalysators, auf dem Chlor adsorbiert.

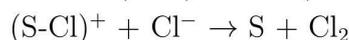
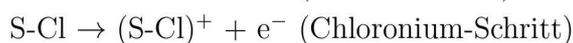
Der Volmer-Tafel-Mechanismus [94] besteht aus der Adsorption und Entladung von zwei Chlorid-Ionen auf der Katalysatoroberfläche unter Ausbildung von zwei S-Cl Adsorbaten. Beide Reaktionsschritte werden als Volmer-Schritte bezeichnet. Der abschließende Tafel-Schritt beinhaltet die Rekombination der beiden S-Cl Adsorbate auf der Elektrokatalysator-Oberfläche unter der Ausbildung von gasförmigem Chlor:



Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus [26, 92] besteht aus dem ersten Volmer-Schritt unter der Ausbildung eines S-Cl Adsorbats auf der Elektrokatalysator-Oberfläche, welches im sich anschließenden Heyrovsky-Schritt mit einem Chlorid-Anion aus der Elektrolytlösung rekombiniert und dabei gasförmiges Chlor bildet:



Der Krishtalik-Mechanismus [95] ähnelt dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus. Jedoch findet nach dem Volmer-Schritt ein weiterer Elektronentransfer unter der Ausbildung eines Chloronium-Ions auf der Elektrokatalysator-Oberfläche statt (Chloronium-Schritt), welches im abschließenden Schritt mit einem Chlorid-Anion zu gasförmigem Chlor abreagiert:



4.2 CER über RuO₂(110): Literaturüberblick

4.2.1 Experimentelle Untersuchungen

Consonni *et al.* führten im Jahr 1987 kinetische Messungen zur CER über eine RuO₂(110)-Modellanode durch, in denen sowohl die Tafel-Steigung als auch die Reaktionsordnung der Reaktanden ermittelt wurden [48]. Die experimentellen Messungen wurden in einer 5 molaren NaCl-Lösung, die zusätzlich 0,01 mol/L HCl enthielt, durchgeführt. Die Tafel-Auftragung von Consonni *et al.* ist in Abbildung 6 dargestellt, wobei zur Definition der Überspannung η_{CER} das Potential der in den Experimenten verwendeten gesättigten Kalomel-Elektrode als Referenzelektrode abgeschätzt wurde. Im Tafel-Bereich ($\eta > 30$ mV) ermittelten Consonni *et al.* eine Tafel-Steigung von 40 mV/dec. für Überspannungen $\eta < 100$ mV. Abbildung 6 verdeutlicht, dass die gemessenen Stromdichten für Überspannungen $\eta > 100$ mV von der Tafel-Geraden mit Steigung 40 mV/dec. abknicken und in diesem Überspannungsbereich eine deutlich höhere Tafel-Steigung vorliegt. Dieser Effekt führte jedoch damals nicht zu detaillierten Diskussionen.

Neben einem einkristallinen RuO₂(110)-Elektrokatalysator untersuchten Consonni *et al.* auch polykristallines RuO₂ als Anodenmaterial für die CER, für das sie, wie auch für andere RuO₂-Oberflächenfacetten [96, 97], eine Tafel-Steigung von 40 mV/dec. ermittelten. Während die Stromdichte im Fall von polykristallinem RuO₂ vom pH-Wert abhängt, weist RuO₂(110) keinen pH-Effekt auf ($\nu(\text{H}^+) = 0$). Die Reaktionsordnung von Chlorid wurde für polykristallines RuO₂ als auch für RuO₂(110) mit $\nu(\text{Cl}^-) = 1$ bestimmt. Aus den Messungen von Consonni *et al.* konnte der Reaktionsmechanismus der CER über RuO₂(110) nicht eindeutig aufgeklärt werden [48].

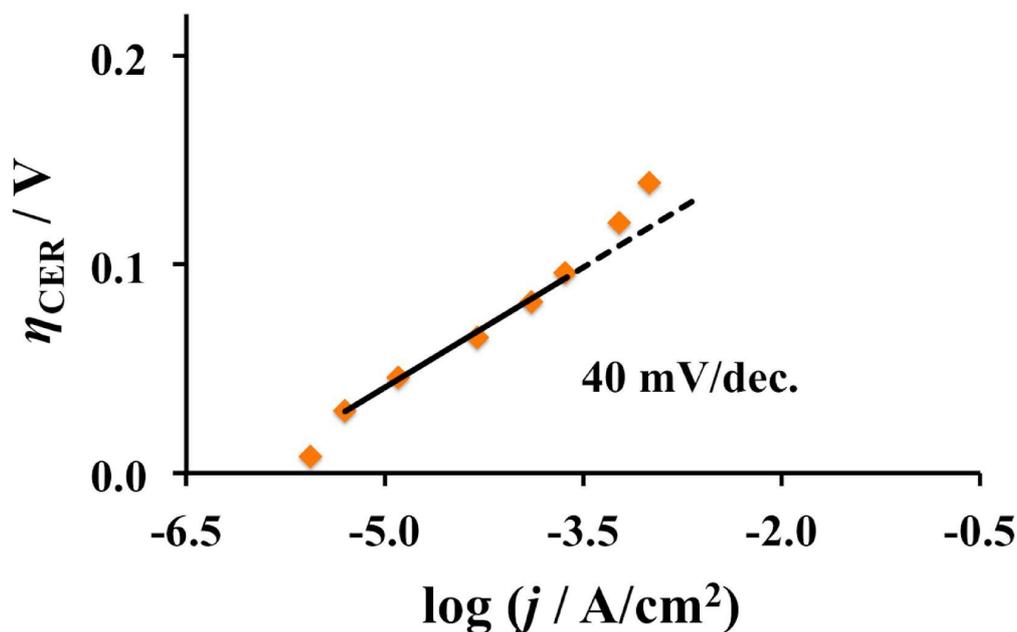


Abbildung 6: Tafel-Auftragung für die CER über RuO₂(110) nach Messungen von Consonni *et al.* aus dem Jahr 1987. Es stellt sich heraus, dass die Tafel-Steigung 40 mV/dec. für 30 mV < η < 100 mV beträgt, wohingegen die Messwerte für η > 100 mV deutlich von der eingezeichneten Tafel-Geraden abweichen. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [48].

Die Messungen von Consonni *et al.* wiederholten Guerrini *et al.* im Jahr 2005 für die (110)- und die (230)-Oberfläche von RuO₂ [49]. Als Elektrolytlösungen wurden eine 5 molare bzw. eine 0,5 molare NaCl-Lösung, die zusätzlich 0,01 mol/L HCl enthielten, verwendet. Die Tafel-Auftragung von Guerrini *et al.* für die 5 molare NaCl mit 0,01 mol/L HCl ist in Abbildung 7 dargestellt, wobei zur Definition der Überspannung η das reversible Halbzellenpotential U_{CER} unter Verwendung der Nernst-Gleichung (28) (vgl. Kapitel 3.4) berechnet wurde. Es stellt sich dabei heraus, dass die Tafel-Steigung für Überspannungen η < 80 mV ebenfalls 40 mV/dec. beträgt, wohingegen die Messwerte für η > 80 mV von der Tafel-Geraden mit Steigung 40 mV/dec. abknicken. Für Überspannungen η > 120 mV ergibt sich eine zweite Tafel-Region mit einer Tafel-Steigung von 88 mV/dec [30]. Die Änderung der Tafel-Steigung für die CER über RuO₂(110) wurde von Guerrini *et al.* nicht für die Diskussion des Reaktionsmechanismus in Betracht gezogen, sondern dieser wurde auf Basis der Tafel-Steigung von 40 mV/dec. in der ersten Tafel-Region sowie der Reaktionsordnungen $\nu(\text{Cl}^-) = 1$ und $\nu(\text{H}^+) = 0$ diskutiert. Guerrini *et al.* folgerten, dass die CER über RuO₂(110) nach dem Kristallik-Mechanismus

[95] abläuft, bei dem der Chloronium-Schritt aufgrund der Tafel-Steigung von 40 mV/dec. als rds identifiziert wird. Der aktive Platz S des Elektrokatalysators RuO₂(110) konnte von Guerrini *et al.* nicht ermittelt werden. Guerrini *et al.* hielten es für plausibel, dass Chlor auf einem Oberflächen-Ruthenium-Atom adsorbiert, welches folglich den aktiven Platz darstellt [49].

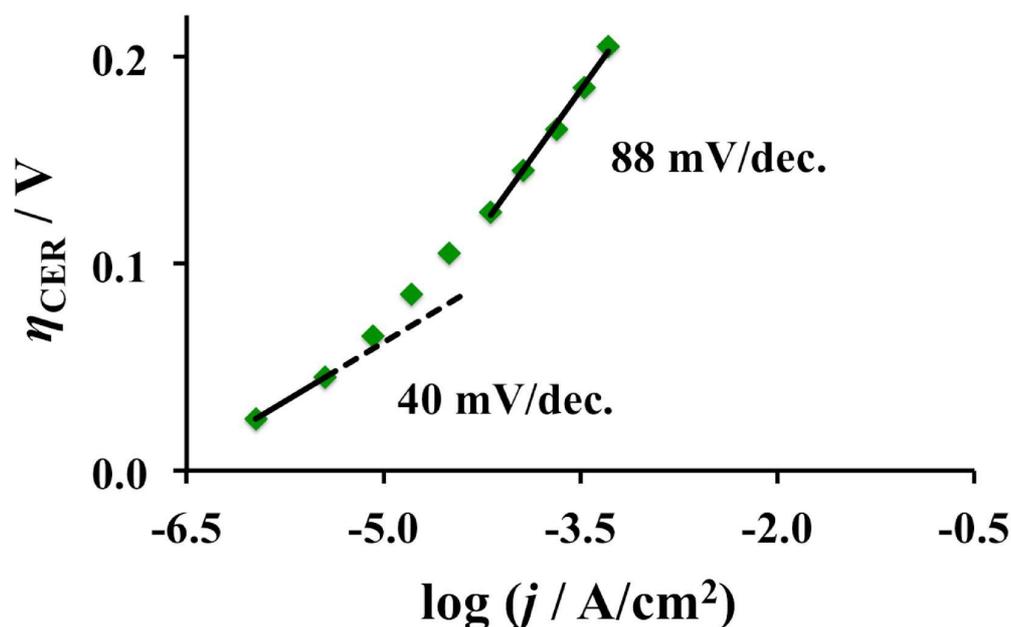


Abbildung 7: Tafel-Auftragung für die CER über RuO₂(110) nach Messungen von Guerrini *et al.* aus dem Jahr 2005. Es stellt sich heraus, dass die Tafel-Steigung 40 mV/dec. für kleine Überspannungen in der ersten Tafel-Region ($30 \text{ mV} < \eta < 80 \text{ mV}$) beträgt, wohingegen für $\eta > 120 \text{ mV}$ eine zweite Tafel-Region mit einer deutlich höheren Tafel-Steigung von 88 mV/dec. beobachtet wird. Abbildung entnommen und modifiziert aus den Referenzen [30, 49].

Beim Vergleich der Messungen von Consonni *et al.* und Guerrini *et al.* fällt auf, dass die gemessenen Stromdichten für die (110)-Facette des RuO₂ ca. um einen Faktor 10 voneinander abweichen. Diese Tatsache diene als Motivation, eine erneute experimentelle Betrachtung der CER über eine RuO₂(110)-Modellanode im Rahmen dieser Arbeit vorzunehmen.

4.2.2 Theoretische Untersuchungen

Anfang des 21. Jahrhunderts erfuhr die computergestützte theoretische Elektrochemie einen großen Aufschwung durch die Einführung der *Computational Standard Hydrogen Electrode* von Nørskov *et al.* [98]. Dieser in der modernen theoretischen Elektrokatalyse-Forschung praktizierte Ansatz ermöglicht es, die freie Enthalpie von Reaktionsintermediaten einer elektrokatalytischen Reaktion relativ zur SHE unter Verwendung von DFT-Rechnungen zu ermitteln. Nachdem in den Anfangsjahren zunächst die prototypischen elektrokatalytischen Reaktionen HER [99, 100] und OER [43] mit dieser Methode von Nørskov *et al.* untersucht wurden, folgte im Jahr 2010 eine Studie der CER über RuO₂(110) von Hansen *et al.* [42]. In dieser Publikation wurde mittels eines Pourbaix-Diagramms die Oberflächenstruktur der RuO₂(110)-Modellanode unter CER-Bedingungen ($U > U^0_{\text{CER}} = 1,36 \text{ V vs. SHE}$, pH = 0 – 1) aufgelöst. Das von Hansen *et al.* berechnete Pourbaix-Diagramm ist in Abbildung 8 dargestellt. Pourbaix-Diagramme setzen eine eingeschränkte Thermodynamik voraus, da in diesem Ansatz die eigentliche Oberflächenreaktion, hier die CER, unterdrückt ist, wohingegen die Adsorption von Adsorbaten auf die Elektrokatalysator-Oberfläche erlaubt ist. Folglich gibt das Pourbaix-Diagramm in Abbildung 8 die energetisch günstigste Oberflächenstruktur der RuO₂(110)-Modellelektrode in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials U und des pH-Werts unter eingeschränkten Reaktionsbedingungen wieder [35]. Das Pourbaix-Diagramm von Hansen *et al.* verdeutlicht, dass für $U > U^0_{\text{CER}}$ die RuO₂(110)-Oberfläche komplett sauerstoffterminiert ist. Dabei bindet ein liegendes Sauerstoff-Molekül (O_{ot})₂ an zwei benachbarte Ru_{cus}-Plätze, sodass keine freien ungesättigten Ru_{cus}-Valenzen unter CER-Bedingungen vorliegen. Die Adsorption und Entladung der Chlorid-Anionen auf der Katalysatoroberfläche findet auf der liegenden O₂-Spezies unter Ausbildung eines Cl(O_{ot})₂-Adsorbats statt, das für Potentiale $U \geq 1.55 \text{ V vs. SHE}$ thermodynamisch bevorzugt ist und als Precursor für die CER über RuO₂(110) identifiziert wird. Unter Betrachtung der Austrittsarbeit für das Cl(O_{ot})₂-Adsorbat, das chemisch einer Chlorit-Spezies (ClO₂)⁻ ähnelt, schlussfolgerten die Autoren, dass die CER über dieses Adsorbat vermutlich nach einem Kristallik-Mechanismus abläuft, ohne die Kinetik der Reaktion dabei im Detail zu untersuchen [42].

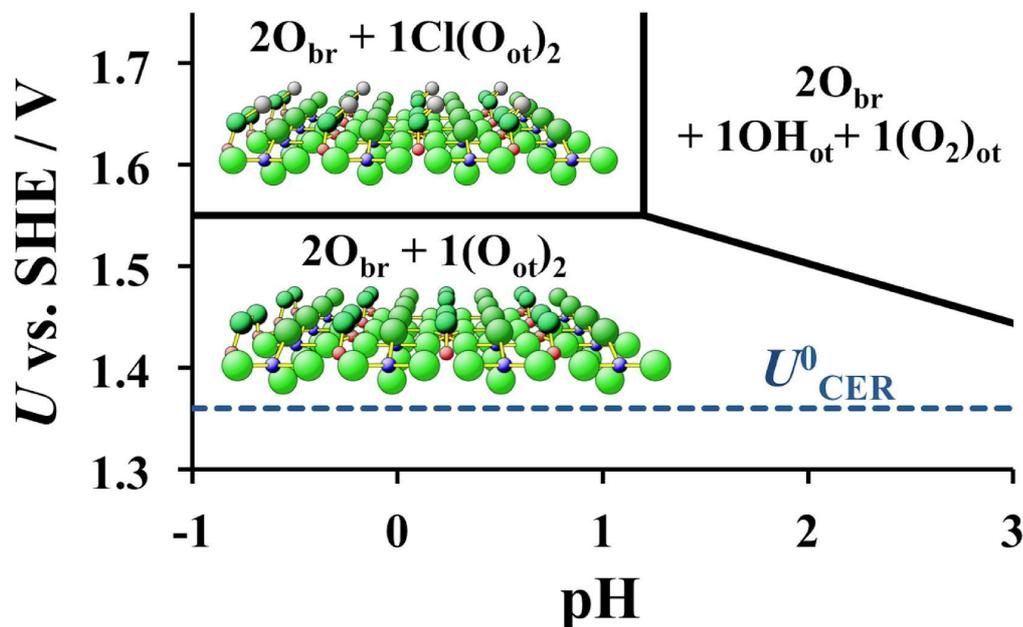


Abbildung 8: Pourbaix-Diagramm für die CER über RuO₂(110) nach DFT-Rechnungen von Hansen *et al.* aus dem Jahr 2010. Das Pourbaix-Diagramm zeigt die thermodynamisch stabilste Oberflächenstruktur der RuO₂(110)-Modellelektrode in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials U und des pH-Werts an. Es stellt sich heraus, dass unter CER-Bedingungen ($U > U^0_{\text{CER}} = 1,36$ V vs. SHE, pH = 0 – 1) alle Ru_{cus}-Plätze mit Sauerstoff belegt sind. Dabei überbrückt ein liegendes Sauerstoff-Molekül (O_{ot})₂ zwei benachbarte Ru_{cus}-Atome. Die Adsorption und Entladung der Chlorid-Anionen auf der Elektrokatalysator-Oberfläche findet daher auf dem liegenden O₂-Molekül unter Ausbildung eines chlorit-ähnlichen Cl(O_{ot})₂-Adsorbats statt, das als Precursor für die CER über RuO₂(110) identifiziert wird. Die in der Abbildung angegebenen Oberflächenstrukturen beziehen sich auf eine (2x1)-Einheitszelle des RuO₂(110), in der pro Einheitszelle zwei Sauerstoffbrücken-Atome O_{br} und zwei Oberflächen-Rutheniumatome Ru_{cus} vorliegen. Die farbliche Kennzeichnung der jeweiligen Atome orientiert sich an Abbildung 1: Oberflächen-Rutheniumatome Ru_{cus} sind in rot, Ruthenium-4f-Atome Ru_{4f} in blau, Volumen-Sauerstoffatome in hellgrün und Oberflächen-Sauerstoffatome O_{br} bzw. Oberflächen-Sauerstoffatome O_{ot} in dunkleren Grüntönen dargestellt, während Chloratome in grau gekennzeichnet sind. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [42].

Die theoretische Studie von Hansen *et al.* verdeutlicht, dass im Gegensatz zu der Annahme von Guerrini *et al.* [49] der aktive Platz des RuO₂(110)-Elektrokatalysators nicht ein Oberflächen-Ruthenium-Atom darstellt, sondern dass im Zuge der konkurrierenden OER die RuO₂(110)-Oberfläche vollständig mit Sauerstoff-Molekülen bedeckt ist. Folglich stellt die liegende (O_{ot})₂-Spezies den aktiven Platz S des RuO₂(110)-Elektrokatalysators dar. Diese Erkenntnis kann als konzeptioneller Schritt nach vorn in der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der CER über RuO₂(110) betrachtet werden [11]. Dennoch weist die Arbeit von Hansen *et al.* einige Schwachpunkte auf, die von Exner *et al.* in einer Folgestudie aufgegriffen wurden [35].

In Analogie zu den experimentellen Arbeiten von Consonni *et al.* und Guerrini *et al.* rechneten Exner *et al.* im Jahr 2013 das Pourbaix-Diagramm von Hansen *et al.* für die CER über RuO₂(110) nach [35]. Diese erneute Untersuchung der CER wurde in einem Review-Artikel von Over motiviert, da ein Schwachpunkt in der Arbeit von Hansen *et al.* darin lag, dass dessen DFT-Rechnungen auf einer Betrachtung der Festkörper-Gasphasen-Grenzfläche basierten ohne Berücksichtigung der wässrigen Elektrolytlösung [11]. Diese kann jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Energetik elektrokatalytischer Reaktionen ausüben [102, 103]. Des Weiteren ist die thermodynamische Stabilität des liegenden Sauerstoff-Moleküls (O_{ot})₂ fraglich, da Wang *et al.* zeigten, dass die Dissoziation dieser liegenden Sauerstoff-Spezies in zwei benachbarte O_{ot}-Atome auf der RuO₂(110)-Oberfläche energetisch bevorzugt ist und ohne Aktivierung erfolgt [104].

Für die Beschreibung der wässrigen Elektrolytlösung in den DFT-Rechnungen gibt es verschiedene Ansätze. In den Arbeiten von Exner *et al.* wurde die wässrige Elektrolytlösung sowohl mit impliziten [35] als auch mit expliziten Methoden beschrieben [30]. Dabei stellte sich heraus, dass der implizite Ansatz für das RuO₂(110)-Modellsystem weniger geeignet ist, da mit dieser Methode die Solvatisierungsenergien überschätzt wurden. Das Pourbaix-Diagramm unter Beschreibung der Solvatisierung mit expliziten Methoden ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, dass das Pourbaix-Diagramm erhebliche Unterschiede zu der Studie von Hansen *et al.* (vgl. Abbildung 8) aufweist. Unter CER-Bedingungen ($U > U^0_{\text{CER}} = 1,36 \text{ V vs. SHE}$, pH = 0 – 1) sind alle Ru_{cus}-Atome mit O_{ot}-Atomen bedeckt, wobei die O_{br}-Atome teilweise mit Wasserstoff belegt sind. Aus den DFT-Rechnungen von Exner *et al.* geht hervor, dass die O_{ot}-Spezies energetisch deutlich gegenüber des von Hansen *et al.* vorgeschlagenen liegenden (O_{ot})₂-Adsorbats bevorzugt ist [35]. Auch ist der von Hansen *et al.* identifizierte Precursor Cl(O_{ot})₂ thermodynamisch nicht begünstigt, da sich nach Exner *et al.* für Potentiale $U \geq 1.70 \text{ V vs. SHE}$ ein OCl_{ot}-Adsorbat auf der RuO₂(110)-Oberfläche ausbildet. Die Unterschiede zur Studie von Hansen *et al.* sind hauptsächlich darin begründet, dass die wässrige Elektrolytlösung zur energetischen Stabilisierung des O_{ot}- bzw. des OCl_{ot}-Adsorbats gegenüber der (O_{ot})₂- und der Cl(O_{ot})₂-Spezies beiträgt [35]. Folglich werden Ru_{cus}O_{ot}-Oberflächenkomplexe als aktive Zentren für die CER über RuO₂(110) identifiziert, auf denen Chlorid aus der Elektrolytlösung unter Ausbildung eines hypochlorit-ähnlichen Precursors OCl_{ot} adsorbiert.

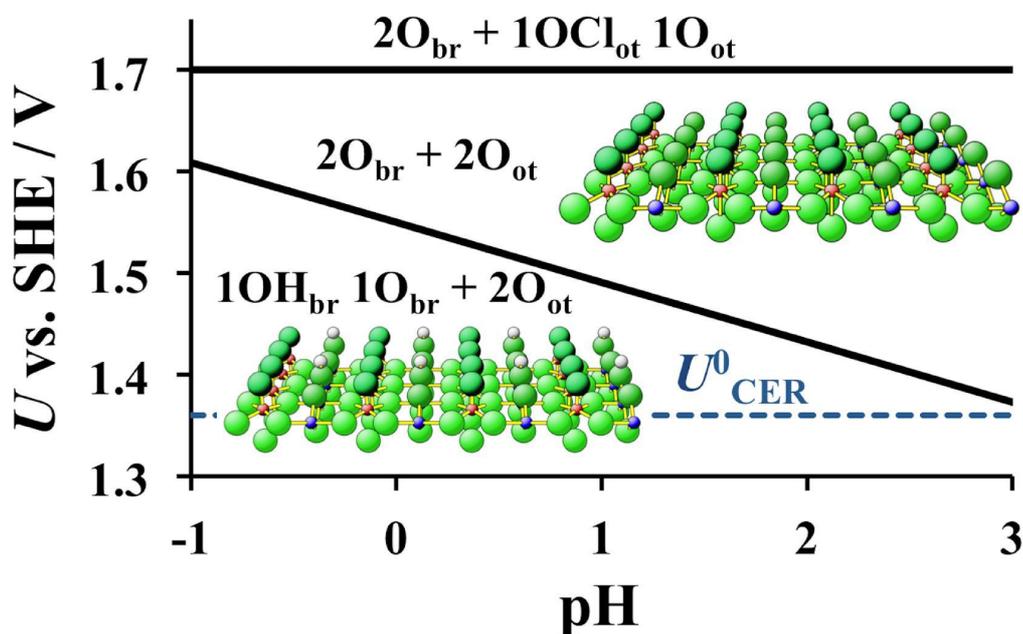


Abbildung 9: Pourbaix-Diagramm für die CER über RuO₂(110) nach DFT-Rechnungen von Exner *et al.* Es stellt sich heraus, dass unter CER-Bedingungen ($U > U^0_{\text{CER}} = 1,36$ V vs. SHE, pH = 0 – 1) die Oberflächen-Rutheniumatome Ru_{cus} auf der RuO₂(110)-Oberfläche vollständig mit Sauerstoff-Atomen O_{ot} abgesättigt sind, wohingegen die Sauerstoffbrücken-Atome O_{br} in Abhängigkeit des pH-Werts partiell mit Wasserstoff-Atomen bedeckt sind [30]. Die Adsorption und Entladung der Chlorid-Anionen auf der Elektrokatalysator-Oberfläche findet ausschließlich auf den O_{ot}-Atomen unter Ausbildung eines OCl_{ot}-Adsorbats statt, das als Precursor für die CER über RuO₂(110) identifiziert wird [35]. Die in der Abbildung angegebenen Oberflächenstrukturen beziehen sich auf eine (2x1)-Einheitszelle des RuO₂(110), wobei die farbliche Kennzeichnung der Atome analog zu Abbildung 8 erfolgt. Abbildung entnommen und modifiziert aus den Referenzen [30, 39].

Da im Pourbaix-Diagramm von Exner *et al.* die Adsorbatstruktur (1OH_{br} 1O_{br} + 2O_{ot}) die energetisch stabilste Oberflächenstruktur unter CER-Bedingungen darstellt, kann die CER über zwei unterschiedliche O_{ot}-Spezies mit verschiedener chemischer Umgebung ablaufen: Zum einen O_{ot} neben O_{br} und zum anderen O_{ot} neben OH_{br}. Wenn das angelegte Elektrodenpotential U bzw. der pH-Wert erhöht wird, nimmt die Anzahl der aktiven O_{ot} neben O_{br}-Plätze zu, während die Anzahl der aktiven O_{ot} neben OH_{br}-Plätze sinkt, sodass der aktive O_{ot} neben O_{br}-Platz überwiegt.

Basierend auf der Kenntnis der aktiven Oberfläche sowie des Precursors untersuchten Exner *et al.* die Kinetik der CER über RuO₂(110). Dabei wurden für den

Volmer-Tafel-, Volmer-Heyrovsky- und den Krishtalik-Mechanismus (vgl. Abschnitt 4.1) jeweils die freien Enthalpien aller Übergangszustände dieser Mechanismen über den aktiven O_{ot} neben O_{br}-Platz unter Berücksichtigung der Solvatisierung mit expliziten Methoden berechnet [105]. In Abbildung 10 ist das resultierende Energiediagramm für diese drei Mechanismen dargestellt.

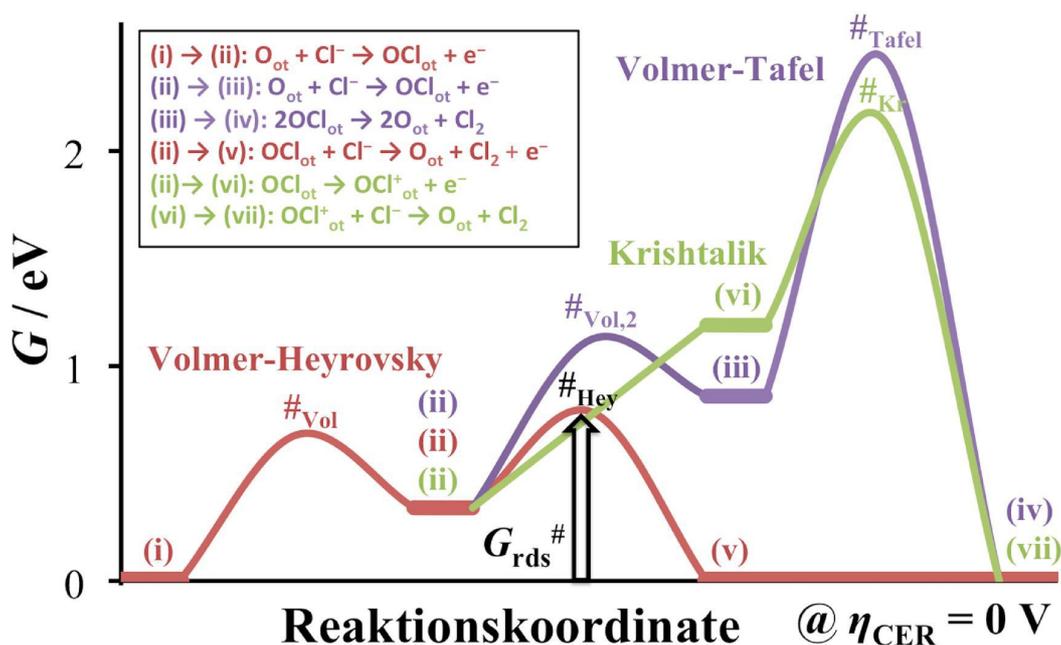


Abbildung 10: Energiediagramm für die CER über RuO₂(110) nach DFT-Rechnungen von Exner *et al.* im elektrochemischen Gleichgewicht ($\eta_{\text{CER}} = 0$), in dem die freien Enthalpien der Reaktionsintermediate und der Übergangszustände (gekennzeichnet mit #) über den aktiven O_{ot} neben O_{br}-Platz dargestellt sind. Es wird deutlich, dass der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus (in rot) den energetisch günstigsten Reaktionsmechanismus im Vergleich zu dem konkurrierenden Volmer-Tafel- (in violett) und dem Krishtalik-Mechanismus (in grün) darstellt. Für den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus wird der Heyrovsky-Schritt (ii) \rightarrow (v) als rds identifiziert. Abbildung entnommen und modifiziert aus den Referenzen [30, 105].

Abbildung 10 verdeutlicht, dass der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus gegenüber dem Volmer-Tafel- und dem Krishtalik-Mechanismus bevorzugt ist, da die Übergangszustände des Volmer-Heyrovsky-Mechanismus $\#_{\text{Vol}}$ und $\#_{\text{Hey}}$ deutlich geringere freie Enthalpien im Vergleich zu den Übergangszuständen der anderen beiden Mechanismen ($\#_{\text{Vol,2}}$, $\#_{\text{Kr}}$, $\#_{\text{Tafel}}$) aufweisen. Im elektrochemischen Gleichgewicht ($\eta = 0$) liegt die freie Enthalpie des Übergangszustandes $G_{\text{Hey}}^{\#} = 0.79 \text{ eV}$ für den Heyrovsky-Schritt (ii) \rightarrow (v) oberhalb $G_{\text{Vol}}^{\#} = 0.68 \text{ eV}$ des Volmer-Schritts (i) \rightarrow (ii), sodass der Heyrovsky-Schritt als rds identifiziert wird.

Exner *et al.* stellten für den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ein mikrokinetisches Modell zur Berechnung der Stromdichte j in Abhängigkeit der Überspannung η auf, welches in eine Tafel-Auftragung $\eta = f(\log j)$ mündete [30]. Die Symmetriefaktoren für den Volmer- bzw. den Heyrovsky-Schritt wurden in der mikrokinetischen Modellierung zu jeweils 0,5 angenommen. Die resultierende Tafel-Auftragung ist in Abbildung 11 dargestellt.

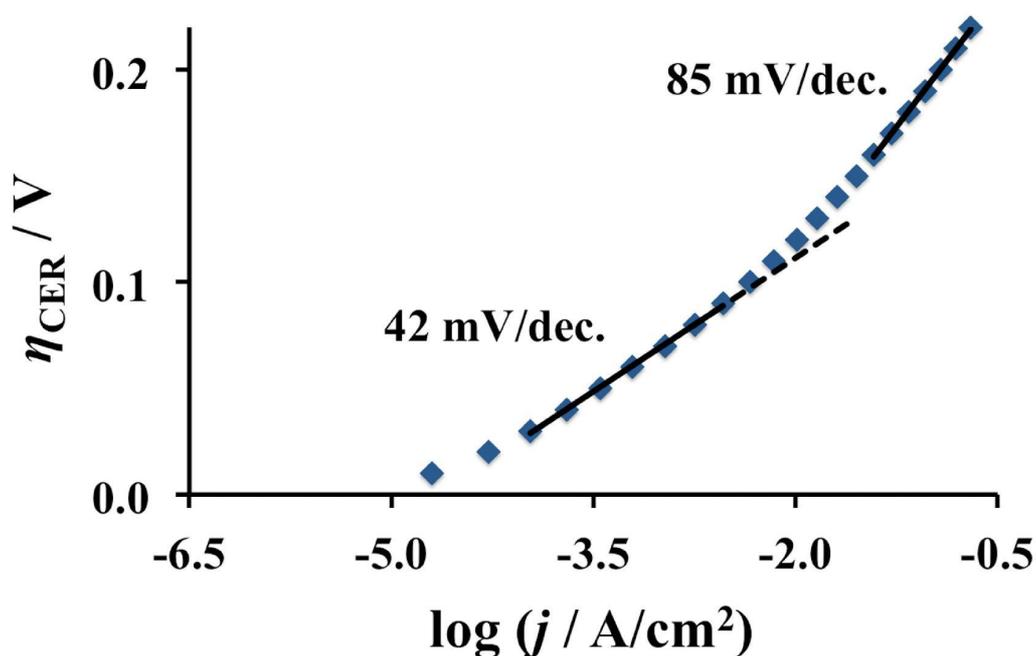


Abbildung 11: Tafel-Auftragung für die CER über RuO₂(110) nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus von Exner *et al.* basierend auf DFT-Rechnungen und mikrokinetischer Modellierung. Die Tafel-Auftragung zeigt, dass die Tafel-Steigung 42 mV/dec. für kleine Überspannungen in der ersten Tafel-Region (30 mV < η < 100 mV) beträgt, wohingegen für $\eta > 150$ mV eine zweite Tafel-Region mit einer deutlich höheren Tafel-Steigung von 85 mV/dec. beobachtet wird. Abbildung entnommen und modifiziert aus den Referenzen [30, 105].

Die Tafel-Auftragung in Abbildung 11 zeigt lineare Tafel-Regionen mit Tafel-Steigungen von 42 mV/dec. (30 mV < η < 100 mV) bzw. 85 mV/dec. ($\eta > 150$ mV), die in guter Übereinstimmung mit den Tafel-Steigungen von Guerrini *et al.* (vgl. Abbildung 7) stehen. Dieses Resultat legt nahe, dass die CER über Ru_{cus}O_{ot}-Oberflächenkomplexe einer sauerstoff-terminierten RuO₂(110)-Oberfläche nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft [30].

5 Experimentelle Methoden

5.1 Elektrochemische Methoden

5.1.1 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie basiert auf einer Dreielektrodenanordnung in einer elektrochemischen Messzelle. Neben der Arbeitselektrode (WE, vom Englischen *Working Electrode*), welche aus dem zu untersuchenden Elektrodenmaterial besteht, sind zudem eine Gegenelektrode (CE, vom Englischen *Counter Electrode*) und eine Referenzelektrode (RE, vom Englischen *Reference Electrode*) im Messaufbau enthalten [106]. Abbildung 12 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

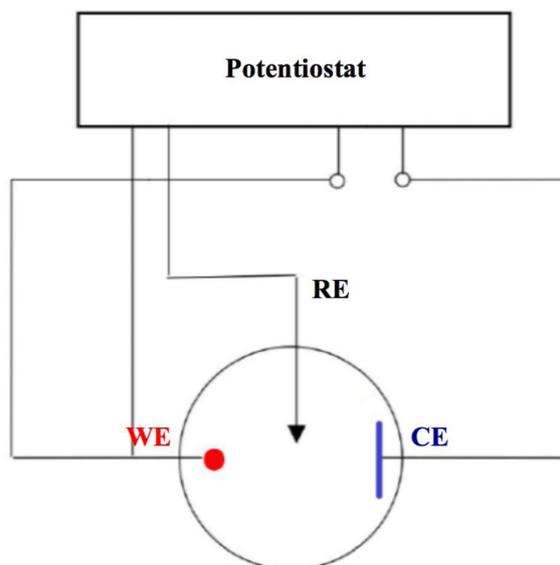


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Dreielektrodenanordnung in cyclovoltammetrischen Messungen. Während das Potential zwischen WE und RE kontrolliert wird, ermöglicht die CE einen elektrischen Stromfluss durch das System durch Anpassung ihres Potentials über den Potentiostaten. Diese Anordnung entkoppelt die Messung von Strom und Spannung. Abbildung modifiziert und entnommen aus Referenz [108].

In der Dreielektrodenanordnung übernimmt der Potentiostat eine zentrale Rolle, da dieser gleichzeitig als Spannungsquelle, als Spannungsmessgerät und als Strommessgerät fungiert. Der Potentiostat ist ein elektronisches Regelgerät, der die vorgegebene Spannung zwischen WE und RE einstellt. Damit es zwischen WE und RE zu keinem Stromfluss kommt, muss der Widerstand zwischen WE und RE hochohmig sein. Gleichzeitig ermöglicht der Potentiostat den Stromfluss zwischen CE und WE,

wobei das unbekannte Potential der CE angepasst wird. Die RE ist nicht an den in der Zelle ablaufenden Redoxprozessen beteiligt. Diese soll ein konstantes Potential aufweisen, sodass häufig Elektroden zweiter Art, z. B. Silber/Silberchlorid- oder Kalomel-Elektroden zum Einsatz kommen. Die vorliegende Anordnung ermöglicht eine Trennung der Messungen von Strom- und Spannungspfad. Bei denen im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Potentiostaten handelt es sich um die Geräte mit der Modellbezeichnung SP-150 der Firma BioLogic Science Instruments sowie dem PGSTAT 302 N der Firma Metrohm.

Während den cyclovoltammetrischen Messungen wird an die WE ein sich stetig linear änderndes Potential angelegt und der resultierende Strom gemessen. Da das Potential zwischen zwei definierten Umkehrpotentialen hin und wieder zurück gefahren wird, ähnelt die Änderung des Elektrodenpotentials in Abhängigkeit der Zeit einem Dreieck (vergleiche dazu Abbildung 13), sodass die Cyclovoltammetrie auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet wird. In einem wässrigen Elektrolyten orientieren sich die Umkehrpotentiale häufig an der HER bzw. der OER. Die Zyklisierung zwischen den Umkehrpotentialen kann in unterschiedlichen Zeitspannen durchgeführt werden. In diesem Zusammenhang stellt die Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν ein Maß dafür dar, wie schnell der zu untersuchende Potentialbereich zwischen negativem und positivem Umkehrpotential durchfahren wird.

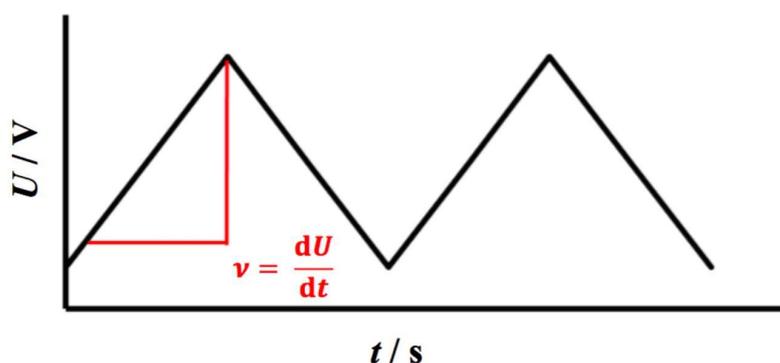


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Elektrodenpotentials U in Abhängigkeit der Zeit t bei cyclovoltammetrischen Messungen. Die Änderung des Elektrodenpotentials mit der Zeit wird als Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν bezeichnet und ist ein Maß dafür, wie schnell der zu untersuchende Potentialbereich zwischen negativem und positivem Umkehrpotential durchfahren wird. Abbildung modifiziert und entnommen aus Referenz [109].

Aus cyclovoltametrischen Messungen erhält man Strom-Spannungs-Kurven, die als Cyclovoltammogramm (abgekürzt: CV) bezeichnet werden. Einem Cyclovoltammogramm lässt sich entnehmen, bei welchen Elektrodenpotentialen Elektronentransferprozesse stattfinden, da jeder Elektronentransfer einen charakteristischen Peak im CV aufweist. Dies wird in Abbildung 14 am Beispiel des CVs einer polykristallinen Pt-Elektrode in einer KOH-Lösung erläutert.

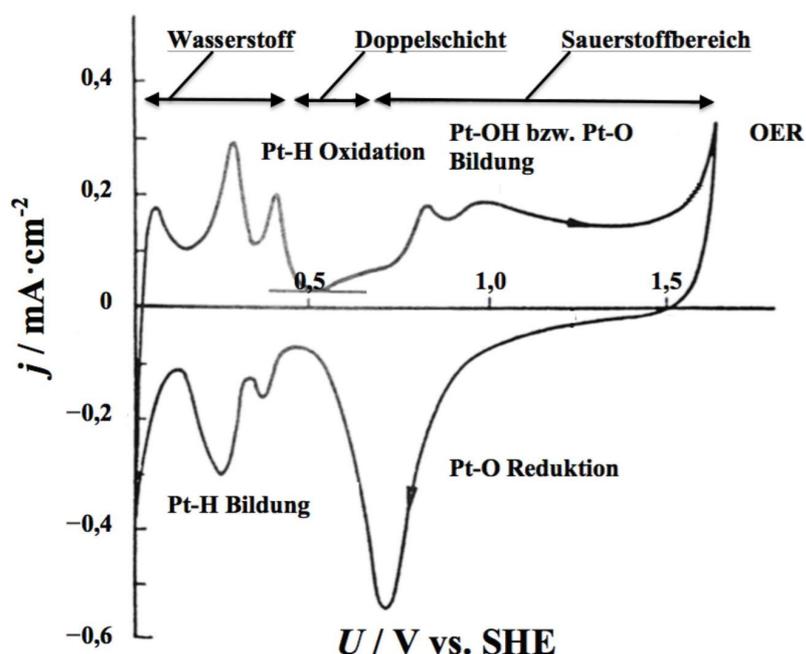


Abbildung 14: CV einer polykristallinen Pt-Elektrode in einer 1 molaren KOH-Lösung bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV/s}$. Die Peaks im CV resultieren aus oxidativen oder reduktiven Adsorptions- bzw. Desorptionsprozessen in Abhängigkeit des angelegten Elektrodenpotentials. Die Umkehrpotentiale orientieren sich an der kathodischen HER bzw. der anodischen OER. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [106].

Im Potentialvorlauf erfolgt im Bereich zwischen 0 bis 0,5 V vs. SHE zunächst die Oxidation der Pt-H-Bindung, indem auf der Pt-Oberfläche adsorbierter Wasserstoff als H^+ in Lösung übergeht, bevor sich ab 0,5 V vs. SHE eine elektrochemische Doppelschicht ausbildet, die mit kapazitiven Strömen verknüpft ist. Durch Adsorption und Entladung von OH^- auf die Pt-Oberfläche erfolgt zunächst die Ausbildung von Pt-OH-Adsorbaten, die durch die Abgabe eines weiteren H^+ an die Elektrolytlösung zu Pt-O oxidiert werden. Für Potentiale oberhalb von 1,5 V vs. SHE steigt die Stromdichte aufgrund der einsetzenden OER stark an.

Im Potentialrücklauf ist zunächst die Reduktion der Pt-O-Bindung zu erkennen, die in einem Peak bei ca. 0,7 V vs. SHE mündet. Bei Potentialen unterhalb von 0,5 V vs. SHE erfolgt durch reduktive Adsorption von H^+ -Ionen aus der Elektrolytlösung auf die Pt-Oberfläche die erneute Ausbildung der Pt-H-Bindung. Bei einem weiteren Absenken des Potentials setzt bei Potentialen nahe 0 V vs. SHE die kathodische HER ein, die analog zur anodischen OER zu einem starken Anstieg der Stromdichte führt.

Die Peaks (Stromspitzen) resultieren daraus, dass bei entsprechend hoher Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν die Elektrodenoberfläche schlagartig an reaktiver Spezies (im Falle eines anodischen bzw. kathodischen Prozesses handelt es sich um die reduzierte bzw. die oxidierte Spezies) verarmt. Bei einem weiteren Anstieg des Potentials sinkt die Oberflächenkonzentration auf null ab, sodass die reaktive Spezies ausschließlich durch Diffusion nachgeliefert wird. Die Dicke dieser Diffusionsschicht nimmt mit der Zeit zu, sodass die Stromdichte ein Maximum, die sogenannte Peakstromdichte j_p , durchläuft [106, 107]. Das beim Erreichen der Peakstromdichte j_p angelegte Potential U_p wird auch als Peakpotential bezeichnet. Über dieses lässt sich abschätzen, ob ein Ladungsdurchtritt gehemmt oder ungehemmt stattfindet: Während im ungehemmten Ladungsdurchtritt das Peakpotential unabhängig von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit ν ist, gilt dies nicht für den gehemmtten Fall.

In der vorliegenden Dissertation wurden cyclovoltammetrische Messungen an einer $\text{RuO}_2(110)$ -Modellelektrode durchgeführt. Diese geben in Kombination mit theoretischen DFT-Rechnungen Einblicke in die Redoxoberflächenchemie des $\text{RuO}_2(110)$ im Potentialbereich zwischen 0,5 V und 1,2 V vs. SHE (siehe Kapitel 7.1).

5.1.2 Chronoamperometrie

Die Chronoamperometrie basiert wie die Cyclovoltammetrie auf einer Dreielektrodenanordnung in einer elektrochemischen Messzelle. Dabei wird an einem elektrochemischen System eine sprunghafte Potentialänderung von einem Ruhepotential U_1 auf ein Potential $U_2 > U_1$ durchgeführt und das System daraufhin auf dem Potential U_2 gehalten. Während dieses Prozesses wird der Strom in Abhängigkeit der Zeit aufgezeichnet. Abbildung 15 veranschaulicht das Prinzip der Chronoamperometrie [110].

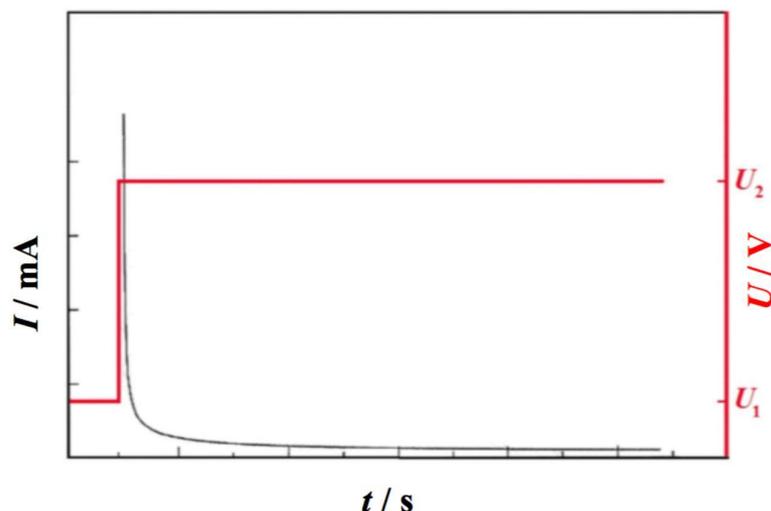


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Chronoamperometrie. Das Potential wird sprunghaft von U_1 auf U_2 verändert und dann konstant auf U_2 gehalten. Diese Potentialänderung induziert einen Stromfluss, der in Abhängigkeit der Zeit gemessen wird. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [110].

Zu Beginn des chronoamperometrischen Experiments werden hohe Ströme detektiert, die aus der Umladung der elektrochemischen Doppelschicht resultieren und daher als kapazitive Ströme bezeichnet werden. Anschließend fällt der Strom stark ab, da einerseits die Kapazität der Doppelschicht den Stromfluss behindert und andererseits die Elektrodenoberfläche (analog zur Cyclovoltammetrie, vgl. Abschnitt 5.1.1) an reaktiver Spezies verarmt. Der Strom-Zeit-Verlauf der Chronoamperometrie kann daher über einen RC-Schaltkreis beschrieben werden, bei dem die Kapazität durch die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht hervorgerufen wird und der Widerstand sich aus Elektrolytwiderstand, Diffusionswiderstand und Polarisationswiderstand zusammensetzt [107].

In der vorliegenden Arbeit wurden chronoamperometrische Messungen zur Aufnahme von Tafel-Geraden bei unterschiedlichen Temperaturen für die CER über $\text{RuO}_2(110)$ durchgeführt (siehe Kapitel 7.3). Diese Vorgehensweise ermöglicht die Identifizierung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritts in der jeweiligen Tafel-Region sowie die Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^\#$ und der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^\#$ für die CER über $\text{RuO}_2(110)$ in Abschnitt 7.6.

5.2 OLEMS

OLEMS (On-line electrochemical mass spectrometry) ist eine Methode zur *in situ* Analyse gelöster gasförmiger Produkte, die während elektrochemischer Reaktionen gebildet werden [111]. OLEMS kann sowohl zur qualitativen als auch quantitativen Auswertung eingesetzt werden und stellt eine Variante der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie (DEMS) [112–114] dar, die im Vergleich zur DEMS eine höhere Empfindlichkeit und kürzere Retentionszeiten aufweist. Dazu wird eine OLEMS-Kapillare aus PEEK, die an der Spitze aus porösem Teflon besteht, in einem Quarzrohr fixiert und bis auf einen Abstand von $20\ \mu\text{m}$ an die Oberfläche der WE unter Verwendung eines Videomikroskops angenähert. Abbildung 16 zeigt eine schematische Darstellung des OLEMS-Setups, der an der technischen Universität Eindhoven in den Niederlanden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Emiel Hensen aufgebaut ist und im Rahmen meiner Doktorarbeit verwendet wurde.

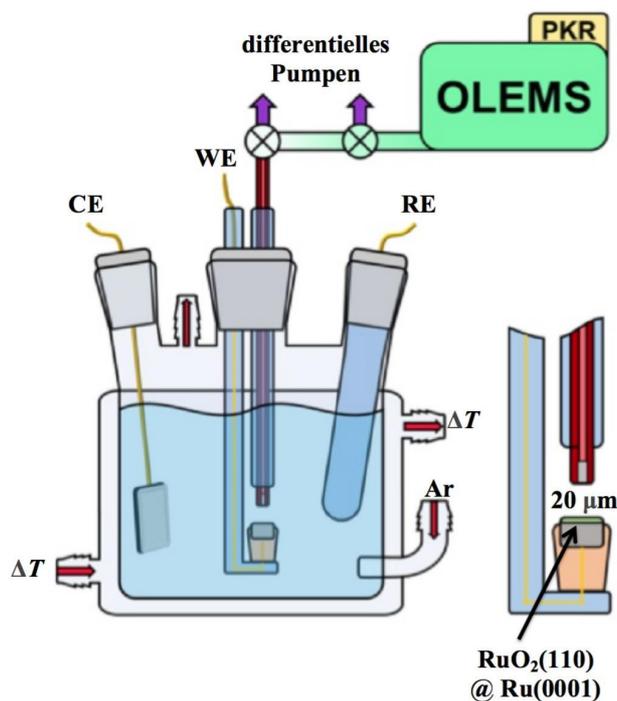


Abbildung 16: Schematische Darstellung des experimentellen OLEMS-Setups an der technischen Universität Eindhoven in den Niederlanden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Emiel Hensen. Über die OLEMS-Kapillare (vergrößerte Abbildung rechts) können die bei einer elektrochemischen Reaktion entwickelten Gase im Massenspektrometer über das Masse-zu-Ladung-Verhältnis quantifiziert werden. Abbildung modifiziert und entnommen aus Referenz [13].

Die OLEMS-Kapillare ist mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Balzers Quadstar, Prisma QMS 200) über ein zweistufiges differentielles Pumpensystem verbunden, um den Druck in der Ionisierungskammer auf etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar zu halten.

Vor den experimentellen Untersuchungen zur CER über $\text{RuO}_2(110)$ wurde ein Übersichtsspektrum des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses im Bereich $\frac{m}{z} = 20 - 100$ aufgenommen. Es stellt sich heraus, dass $\frac{m}{z} = 36$ das Signal mit höchster Intensität ist, welches HCl zugeordnet werden kann. Dahingegen wird elementares Chlorgas ($\frac{m}{z} = 70, 72, 74$) nicht im Massenspektrometer detektiert. Die Detektion von HCl anstelle von Cl_2 während der elektrochemischen Untersuchungen zur CER deutet auf eine Dissoziation des Chlorgases und einer anschließenden Rekombination mit H^+ aus Wasser in der Kammer des Massenspektrometers hin, da über das poröse Teflon der OLEMS-Kapillare immer eine gewisse Menge an Wasser in die Kammer des Massenspektrometers gelangt [13]. Abbildung 17 zeigt einen Ausschnitt des aufgenommenen Übersichtsspektrums des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses im Bereich $\frac{m}{z} = 25 - 45$.

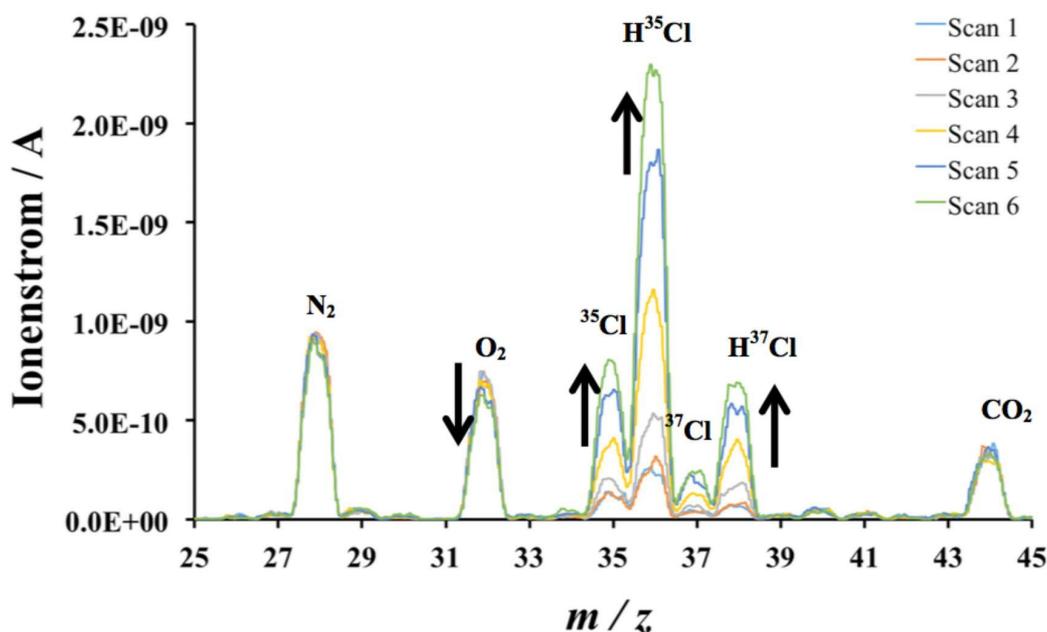


Abbildung 17: Übersichtsspektrum des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses im Bereich $\frac{m}{z} = 25 - 45$ für eine 5 M NaCl , 0,01 M HCl Elektrolytlösung bei einem Elektrodenpotential von $U = 1,38$ V vs. SHE und $T = 25$ °C. Der Scan eines einzelnen Massenspektrums betrug 6,88 s. Die Scans 1 bis 6 geben die zeitliche Entwicklung der $\frac{m}{z}$ -Signale an (vgl. Pfeile in der Grafik). Das $\frac{m}{z} = 36$ -Signal weist die höchste Intensität unter CER-Bedingungen auf und wird daher zur Quantifizierung des gebildeten Chlorgases eingesetzt.

In den elektrochemischen Experimenten zur CER über RuO₂(110) wurden die Masse-zu-Ladung-Verhältnisse $\frac{m}{z} = 36$ (HCl), $\frac{m}{z} = 32$ (O₂) sowie der Hintergrunddruck durchgehend über die 4-Kanal Wandlerschnittstelle eines Ivium Potentiostaten aufgezeichnet. Die OLEMS-Messungen zur CER über RuO₂(110) zielen darauf ab, die Selektivität des gebildeten Chlorgases im Hinblick auf die konkurrierende OER und die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ zu quantifizieren. Diese Aspekte werden in den Abschnitten 7.5 und 7.6.2 diskutiert.

5.3 Beugungsmethode: LEED

Die Atome an der Oberfläche eines Kristalls können als regelmäßig periodisch angeordnete Streuzentren betrachtet werden. Die Verwendung langsamer Elektronen in einem Energiebereich zwischen $E = 20$ eV bis $E = 400$ eV, die dieser Methode ihren Namen geben (LEED, vom Englischen *Low Energy Electron Diffraction*), verursacht eine Streuung bzw. Beugung an diesen Zentren. Die zugehörige de Broglie-Wellenlänge λ der Elektronen beträgt zwischen 60 pm und 300 pm gemäß der folgenden Gleichung:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_e \cdot E}} \quad (34)$$

Dabei bezeichnen h das Plancksche Wirkungsquantum, m_e die Elektronenmasse und E die Energie der Elektronen.

Die bei der Bestrahlung eines Kristalls mit langsamen Elektronen konstruktiv interferierenden Beugungsmaxima werden auf einen Fluoreszenzschirm projiziert. Die resultierende Abbildung wird auch als LEED-Bild bezeichnet und stellt ein reziprokes Abbild der zweidimensionalen periodischen Oberflächenstruktur im Realraum dar [115], das sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen Analyse der periodischen Atomanordnung an der Probenoberfläche eingesetzt werden kann. Abbildung 18 zeigt eine schematische Darstellung einer LEED-Apparatur.

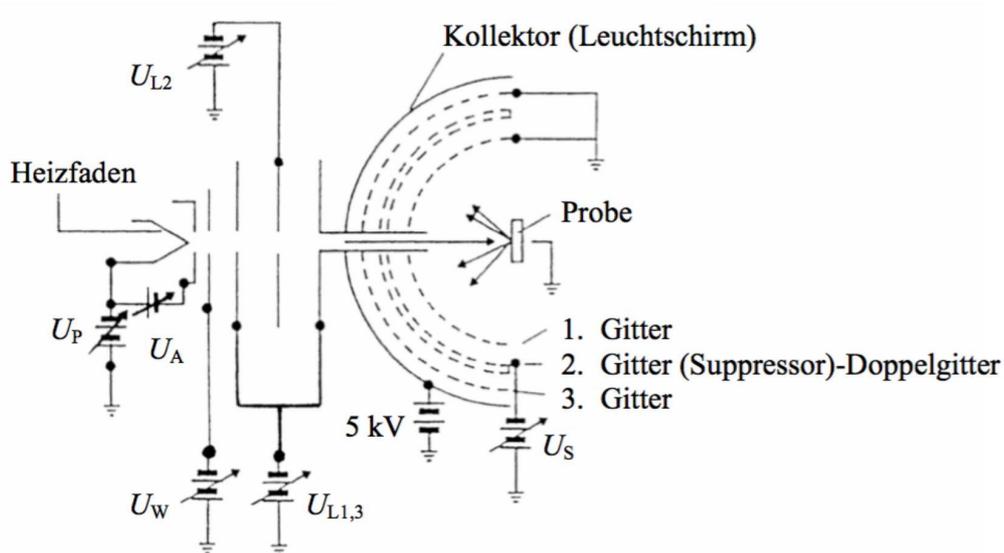


Abbildung 18: Schematische Darstellung einer LEED-Apparatur. Die Elektronen werden thermisch aus einem LaB_6 -Kristall emittiert und über die Primärspannung U_P auf die Energien langsamer Elektronen beschleunigt. Das Anodenpotential U_A bündelt die Elektronen, wobei die Wehnelt-Spannung U_W die Qualität des Elektronenstrahls beeinflusst. Der Anteil der inelastisch gestreuten Elektronen wird durch ein Doppelgitter herausgefiltert, das auf dem Potential U_S liegt. Der Anteil der elastisch gestreuten Elektronen passiert ein weiteres Gitter und trifft nach Durchlauf einer konstanten Beschleunigungsspannung von 5 kV auf einen fluoreszierenden Leuchtschirm. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [115].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde LEED zur Überprüfung der Sauberkeit der einkristallinen $\text{Ru}(0001)$ -Oberfläche, zur Bestimmung, ob das aufgewachsene Oxid flächendeckend ist, und zur Ermittlung der Oberflächenorientierung der aufgewachsenen Oxidschicht eingesetzt. Die für die LEED-Messungen verwendete Apparatur bestand aus einer kommerziellen Dreigitteroptik der Firma SPECS mit einer eingebauten dreilinsigen Elektronenkanone.

6 Experimenteller Aufbau

6.1 Elektroden

6.1.1 Referenzelektrode

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Ag/AgCl-Elektroden der Firma ALS in verschiedenen Größen als Referenzelektroden eingesetzt. Diese bestehen aus einem Silberdraht, der mit Silberchlorid überzogen ist und in eine 3 molare KCl-Lösung eintaucht. Über ein Polymer-Diaphragma ist die KCl-Lösung mit dem zu untersuchenden Elektrolyt in Kontakt. Die Ag/AgCl-Referenzelektrode ist in Abbildung 19 gezeigt.

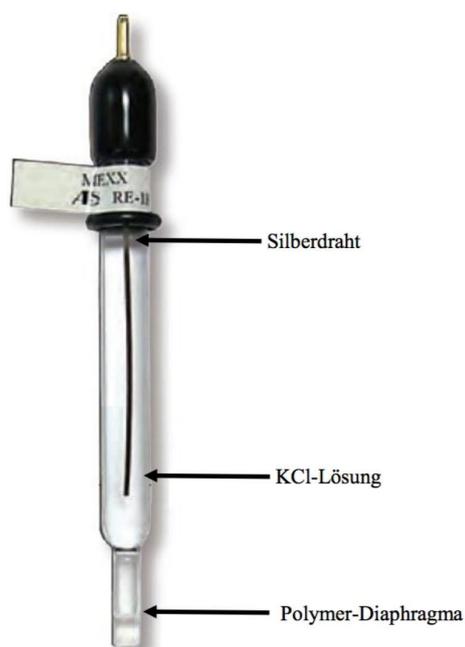


Abbildung 19: Darstellung einer Ag/AgCl-Referenzelektrode, in der der Silberdraht mit Silberchlorid überzogen ist und in eine KCl-Lösung taucht. Abbildung modifiziert und entnommen aus Referenz [116].

Die Ag/AgCl-Elektroden der Firma ALS eignen sich nicht für temperaturabhängige Messungen, da sich die gesättigte KCl-Lösung im Innenraum beim Erhöhen der Temperatur ausdehnt. Jedoch besitzt die Elektrode keine Möglichkeit zum Druckausgleich im Innenraum. Daher kann sich bereits bei Temperaturen ab 40 °C das Polymer-Diaphragma auf Grund des erhöhten Innendrucks ablösen. Folglich sollten die Ag/AgCl-Elektroden der Firma ALS nur für elektrochemische Experimente unter Standardbedingungen ($T \approx 25 \text{ °C}$) eingesetzt werden. Unter diesen

Bedingungen weist die Ag/AgCl-Referenzelektrode eine Potentialdifferenz von 207 mV gegenüber der SHE auf.

Für temperaturabhängige Messungen wurden daher modifizierte Ag/AgCl-Elektroden der Firma Hach eingesetzt, die unter dem Namen Redrod bekannt sind. Abbildung 20 zeigt eine Redrod-Referenzelektrode.

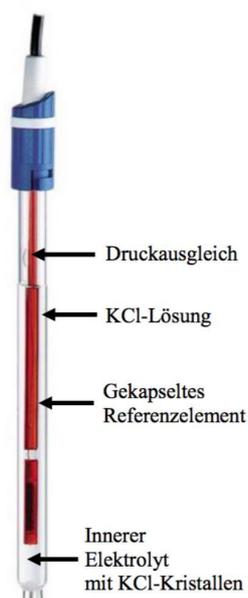


Abbildung 20: Darstellung einer Redrod-Referenzelektrode, die zur Durchführung temperaturabhängiger Messungen eingesetzt wurde. Abbildung modifiziert und entnommen aus Referenz [117].

Die Redrod-Referenzelektrode stellt eine Weiterentwicklung der Ag/AgCl-Elektrode dar. Die roten Glasröhrchen über dem Silberdraht führen zu einer längeren Lebensdauer und einer höheren Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie z.B. Licht. Zudem wird mit einer Silberionensperre die Kontamination gegenüber Fremdionen, die mit dem Silberdraht reagieren könnten, klein gehalten. Des Weiteren enthalten die Elektroden einen kleinen Vorrat an festem KCl. Mit zunehmender Temperatur erhöht sich die Löslichkeit der KCl-Kristalle. Festes KCl löst sich unter Beibehaltung einer gesättigten Lösung auf, wohingegen beim Abkühlen gelöstes KCl wieder als Kristall ausfällt. Die Elektrodenkörper bestehen aus Glas und können laut Hersteller bis zu einer Temperaturgrenze von 100 °C betrieben werden. In Abhängigkeit der Temperatur ändert sich das Elektrodenpotential der Redrod-Elektrode.

Die Abhängigkeit des Potentials von der Temperatur wurde vom Hersteller genormt und ist in Abbildung 21 dargestellt.

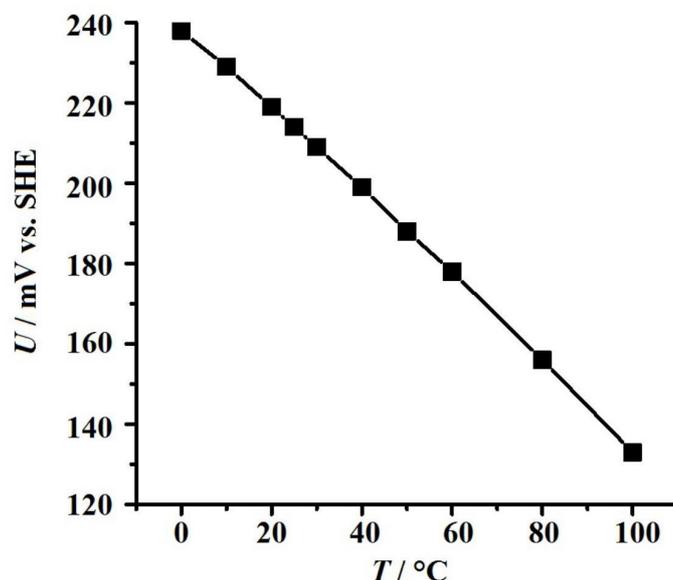


Abbildung 21: Darstellung der Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Temperatur für eine Redrod-Elektrode [117].

6.1.2 Standardwasserstoffelektrode

Um die Vergleichbarkeit mit anderen Experimenten aus der Literatur zu vereinfachen, werden alle Potentiale in dieser Arbeit auf die Standardwasserstoffelektrode (SHE) umgerechnet. Dazu wird die Potentialdifferenz der eingesetzten Referenzelektroden in Bezug auf die SHE vor jedem Experiment bestimmt. Abbildung 22 zeigt den schematischen Aufbau der SHE. In dieser dient ein mit Platinmohr beschichtetes Platinblech als Elektrodenmaterial, welches in eine HCl-Lösung mit einer Aktivität von $a_{\text{H}^+} = 1$ eintaucht. Die Platinelektrode wird kontinuierlich von Wasserstoffgas unter einem Druck von 1 bar bei Raumtemperatur umspült, wobei sich ein Gleichgewicht zwischen Wasserstoffgas und den Protonen H^+ der Lösung einstellt [118]. Nach Gleichgewichtseinstellung an der SHE wird die Referenzelektrode mit der Platinelektrode verbunden und die resultierende Spannung am Potentiostaten abgelesen. Die elektrochemische Zelle für Messungen mit der SHE wurde selbst konstruiert und von der Glaswerkstatt der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt. Diese ist in der folgenden Abbildung schematisch dargestellt.

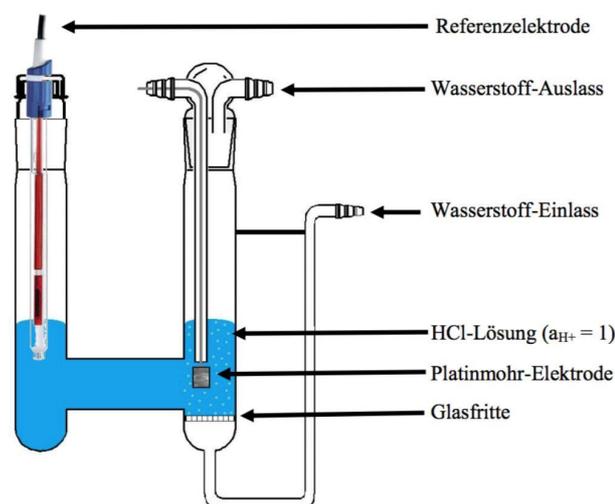


Abbildung 22: Schematische Darstellung der SHE, die aus einer Platinmohr-Elektrode besteht, die mit 1 bar H_2 umspült wird und in eine HCl-Lösung der Aktivität 1 eintaucht.

6.1.3 Gegenelektrode

Als Gegenelektrode wurden Platin-Elektroden der Firma ALS bzw. Glassy Carbon Elektroden der Firma Metrohm eingesetzt. Bei ersteren handelt es sich um einen Platin-Draht mit 5 cm Länge und 0,5 mm Durchmesser. Um eine Begrenzung des Stromflusses von Seiten der Gegenelektrode auszuschließen, sollte die aktive Fläche an der Gegenelektrode wesentlich größer als an der Arbeitselektrode sein. Daher wurden die Platin-Elektroden mit einem Platin-Drahtnetz der Firma Goodfellow (Größe 6 x 10 mm, etwa 50 Maschen, Metallreinheit von 99,99 %) modifiziert. Eine Modifizierung der Glassy Carbon Elektroden ist nicht notwendig, da diese eine deutlich größere aktive Fläche in Bezug auf die eingesetzte WE (vgl. Abschnitt 6.1.4) aufweisen.

Der Vorteil in der Verwendung von Glassy Carbon Elektroden im Vergleich zu Platin-Elektroden als Gegenelektroden liegt darin, dass sich bei hohen kathodischen Potentialen Pt an der CE auflösen und später an der WE abscheiden kann. Dies führt zur Verfälschung der Katalysatoraktivität, insbesondere bei einer Untersuchung der HER an der WE. Allerdings korrodieren Glassy Carbon Elektroden schneller als Platin-Elektroden und müssen daher häufiger ersetzt werden [119].

6.1.4 Arbeitselektrode

Für die elektrochemischen Messungen wurde ein einkristalliner $\text{RuO}_2(110)$ -Modellkatalysator als Arbeitselektrode eingesetzt. Das Oxid wurde dazu auf einem $\text{Ru}(0001)$ -Einkristall epitaktisch aufgewachsen. Die genaue Prozedur zur Oxidation von $\text{Ru}(0001)$ zu $\text{RuO}_2(110)$ ist in Kapitel 6.7 beschrieben.

Der von der Firma Mateck erworbene $\text{Ru}(0001)$ -Einkristall hat die Form einer Scheibe mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Höhe von 2 mm. Der Einkristall wurde einseitig poliert und weist eine Orientierungsgenauigkeit $< 0,1^\circ$ sowie eine Rauheit < 30 nm auf. Abbildung 23 zeigt den eingesetzten Einkristall sowie die dazugehörige technische Zeichnung.

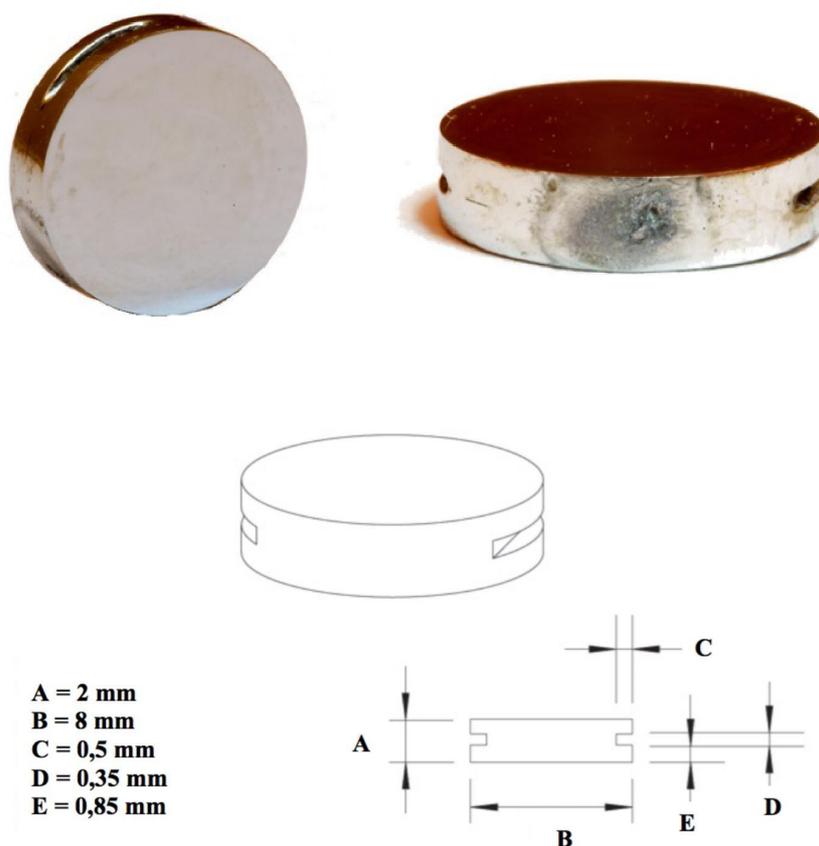


Abbildung 23: Oben: $\text{Ru}(0001)$ -Einkristall. Unten: Technische Zeichnung des $\text{Ru}(0001)$ -Einkristalls mit Maßangaben.

6.2 Arbeits Elektrodenhalterung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Materialien und Formen als Halterungen für die Arbeitselektrode aufgebaut. Zunächst wurde ein Elektrodenhalter aus Glas gefertigt. Der präparierte $\text{RuO}_2(110)$ -Einkristall wurde auf eine Kupferscheibe gelegt und die Seiten des Einkristalls mit einem Zweikomponenten Silikon (SF13 2k-Silikon) ausgegossen [108]. Der Nachteil dieser Methode ist, dass Silikon etwa 4 bis 5 Stunden bis zur vollständigen Aushärtung benötigt. Zudem ist während dieser Zeit das Kontaminationsrisiko sehr hoch. Außerdem lässt sich das Silikon nicht immer gleichmäßig ausgießen, was zu nicht reproduzierbaren Messungen führt. Abbildung 24 zeigt diesen Elektrodenhalter.

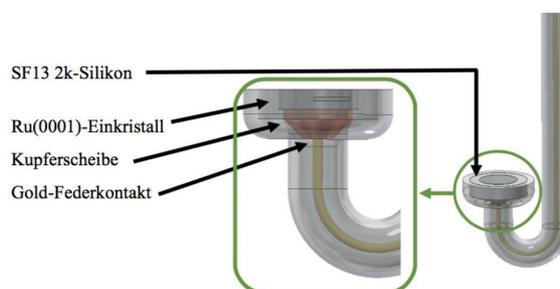


Abbildung 24: Arbeits Elektrodenhalter für die $\text{RuO}_2(110)$ -Modellelektrode durch Ausgießen mit Silikon [108]. Die elektrochemischen Messungen waren nicht reproduzierbar.

Daher wurde ein modifizierter Arbeits Elektrodenhalter aus Polyetheretherketon (PEEK) entwickelt. PEEK ist säurebeständig und lässt sich daher gut vor den elektrochemischen Experimenten reinigen (vgl. Kapitel 6.6). Damit das im Rahmen der untersuchten CER über $\text{RuO}_2(110)$ gebildete Chlorgas nicht die Elektrokatalysatoroberfläche blockiert, muss das entstandene Chlorgas die WE leicht verlassen können. Hierfür wurde der aufgebaute Elektrodenhalter mit einer Peristaltikpumpe ausgestattet. Die Pumpe entnimmt kontinuierlich Elektrolyt aus der elektrochemischen Zelle und spült die Elektrodenoberfläche mit neuer Elektrolytlösung. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Konzentration an Chlorid-Ionen an der Elektrodenoberfläche während der Messungen annähernd konstant bleibt. Jedoch liegt ihr Nachteil darin, dass alle für die Peristaltikpumpe eingesetzten Polyethylen-Schläuche nur teilweise säurebeständig sind. Beim Einsatz von Caro-Säure wurden zur Entfernung organischer Kontaminationen die Schläuche irreversibel beschädigt, sodass kein geeigneter Schlauch für die Peristaltikpumpe im Rahmen der durchgeführten

elektrochemischen Messungen gefunden werden konnte.

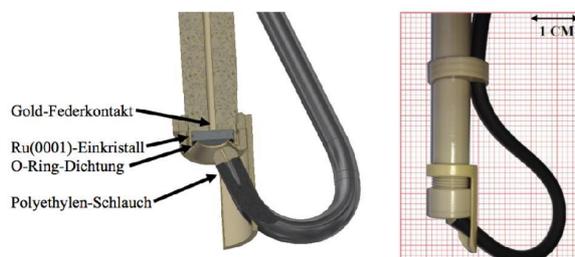


Abbildung 25: Arbeits Elektrodenhalter aus PEEK für die $\text{RuO}_2(110)$ -Modellelektrode, bei der die Elektrodenoberfläche kontinuierlich mit neuen Elektrolyten aus der elektrochemischen Zelle gespült wird. Die eingesetzten Schläuche zeigten sich nicht stabil gegenüber der zur Reinigung eingesetzten Caro-Säure, sodass dieser Aufbau des Arbeits Elektrodenhalters nicht für die elektrochemischen Messungen eingesetzt werden konnte.

Da der Einsatz der Peristaltikpumpe nicht erfolgreich war, wurde ein neuer Elektrodenhalter aus PEEK von der feinmechanischen Werkstatt der Justus-Liebig-Universität Gießen aufgebaut. In dieser neuen Anordnung wurde der Einkristall in einer vertikalen Anordnung montiert, sodass dieser mit der aktiven Oberfläche nach oben zeigt. Dieser Messaufbau ermöglicht, dass die während der Reaktion entwickelten Gase die Oberfläche leichter ablösen können. Der Innendurchmesser der Öffnung des Schraubverschlusses zum Elektrolyten betrug 5,5 mm, sodass sich eine aktive Elektrodenoberfläche von ca. 24 mm^2 ergab. Diese Form des Arbeits Elektrodenhalters erwies sich als bestmögliche Anordnung und wurde daher sowohl für die elektrochemischen Experimente bei Raumtemperatur als auch für temperaturabhängige Messungen eingesetzt. Abbildung 26 zeigt den Elektrodenhalter sowie die zugehörige technische Zeichnung.

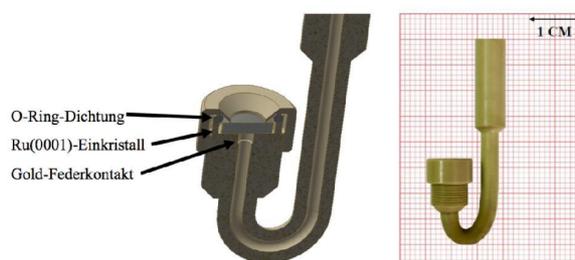


Abbildung 26: Arbeits Elektrodenhalter aus PEEK für die $\text{RuO}_2(110)$ -Modellelektrode, bei der der Einkristall in vertikaler Anordnung aufgebaut ist, um den Abtransport des während der Reaktion gebildeten Chlorgases zu erleichtern.

6.3 Elektrochemische Messzelle

Die elektrochemische Messzelle der Firma ALS besteht aus einer zylindrischen, doppelwandigen Küvette mit einem Innendurchmesser von 55 mm sowie einem Anschluss für einen Thermostaten. Der Teflondeckel beinhaltet insgesamt fünf Löcher. Davon sind drei für die Elektroden vorgesehen und zwei für den Ein- und Auslass von Stickstoffgas (N_2) zum Spülen des Elektrolyts vor bzw. während der Messungen. Das Stickstoffgas wurde über einen 0,5 mm dicken Polytetrafluorethylen (PTFE) Schlauch in die Zelle eingeleitet. Die Abbildung 27 zeigt die technische Zeichnung der verwendeten Zelle inklusive der Elektroden.

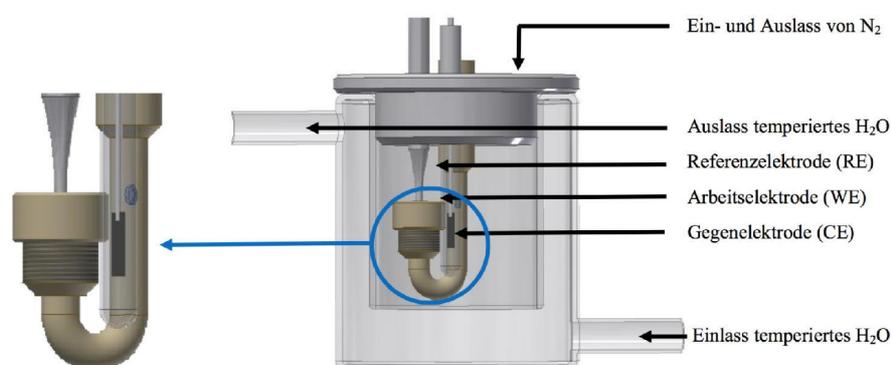


Abbildung 27: Elektrochemische Messzelle der Firma ALS, die in den elektrochemischen Experimenten verwendet wurde. Neben drei Löchern für WE, CE und RE sind zwei weitere Löcher im Teflondeckel enthalten, die das Ein- und Ausleiten von Stickstoffgas in die Elektrolytlösung über einen PTFE-Schlauch ermöglichen.

Die im Rahmen der elektrochemischen Messungen untersuchte CER über $RuO_2(110)$ läuft an der WE ab, während an der CE die HER als Gegenreaktion stattfindet. Bei der HER werden Protonen H^+ zu elementarem Wasserstoffgas reduziert (vgl. Kapitel 3.1). Aufgrund der Verarmung an Protonen in der Lösung steigt der pH-Wert, je mehr Wasserstoffgas an der CE und damit auch umso mehr Chlorgas an der WE gebildet werden. Die CER über $RuO_2(110)$ weist zwar keine pH-Abhängigkeit auf (vgl. Abschnitt 4.2), jedoch führt eine Erhöhung des pH-Werts dazu, dass das Standardpotential U_{OER} der OER abgesenkt wird, sodass mit einer zunehmenden Sauerstoffentwicklung als Konkurrenzreaktion an der WE zu rechnen ist (vgl. Kapitel 3.4). Dies würde jedoch die Messergebnisse verfälschen, da der an der WE gemessene Strom sich dann aus den beiden konkurrierenden Reaktionen CER und OER zusammensetzt. Daher muss der pH-Wert an der WE während der

elektrochemischen Messungen annähernd konstant gehalten werden. Aus diesem Grund befindet sich die CE in einem separaten Glasrohr und ist über eine Glasfritte mit dem Elektrolyt verbunden. Ein weiterer Vorteil in diesem Aufbau liegt darin, dass keine Haber-Luggin-Kapillare benötigt wird, da der Abstand zwischen WE und RE maximal 1 mm beträgt und somit ein durch den Elektrolyten hervorgerufener IR-Drop (Spannungsabfall aufgrund des Elektrolytwiderstands) möglichst klein gehalten wird. Der IR-Drop kann über Impedanzmessungen bestimmt und korrigiert werden.

Vor den durchgeführten Experimenten wurden alle benötigten Komponenten für die elektrochemischen Messungen vorbereitet. Damit die Messergebnisse nicht verfälscht werden, dürfen alle in den elektrochemischen Messungen eingesetzten Komponenten, wie die elektrochemische Zelle, Bechergläser, Messpipetten u. a. keine organischen und anorganischen Kontaminationen enthalten. Die elektrochemische Zelle und alle verwendeten Glasteile wurden über Nacht in Chromsäure eingelegt und danach mehrfach mit Reinstwasser abgespült. Bauteile aus Teflon wurden für zwei bis drei Stunden in ein 5 molares KOH-Bad gelegt und daraufhin ebenfalls gründlich mit Reinstwasser abgespült. Außerdem wurde der Elektrolyt vor den Messungen für 120 min mit N_2 gespült, um den Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen. Die genaue Reinigungsprozedur der einzelnen Komponenten ist in Kapitel 6.6 aufgelistet. Zur Durchführung temperaturabhängiger Messungen wurde ein Thermostat der Firma Julabo eingesetzt.

Die Funktionsfähigkeit der elektrochemischen Zelle wurde zunächst mit cyclovoltammetrischen Messungen unter der Aufnahme von CVs für eine polykristalline Pt- sowie eine einkristalline Ru(0001)-Elektrode in einem wässrigen Elektrolyten untersucht (vgl. Abschnitt 6.6). Dabei stellte sich heraus, dass ein Elektrolytwechsel nach jeder Messung zu reproduzierbaren Resultaten führt [109]. Aus diesem Grund wurde eine modifizierte elektrochemische Messzelle von der Glaswerkstatt der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt. Diese besteht aus voneinander abgetrennten Elektrodenräumen. Die WE ist dabei von der RE über eine Haber-Luggin-Kapillare verbunden, deren Aufgabe im Wesentlichen darin besteht, den IR-Drop der Elektrolytlösung möglichst gering zu halten.

Teflonhähne ermöglichen es, die Elektrolytlösung aus der Zelle komplett zu

entfernen, ohne dabei die aufgebaute Elektrodenanordnung oder den präparierten Einkristall an der WE ausbauen zu müssen. Über das eingebaute Elektrolytzuführungsrohr kann aus einem Vorratsgefäß schnell und einfach neue Elektrolytlösung in die Zelle überführt werden, sodass die Kontaminationsgefahr im Vergleich zu einer nicht entleerbaren Zelle deutlich verringert ist. Sowohl das Vorratsgefäß für die Elektrolytlösungen als auch die Messzelle besitzen einen Zugang für die Einleitung von N_2 . Die Elektrolytlösung im Vorratsgefäß als auch in der Messzelle stehen permanent unter einer Stickstoffatmosphäre.

Zur Durchführung temperaturabhängiger Messungen wurde die Zelle mit einem Heizdraht umwickelt, der von einem Leistungsminderer kontrolliert wurde. Die Temperatur im Elektrolyten konnte über ein mit PTFE überzogenes Thermoelement und einem elektrischen Thermometer abgelesen bzw. geregelt werden. Abbildung 28 zeigt eine Übersicht über den kompletten Messaufbau. Eine technische Zeichnung der elektrochemischen Zelle befindet sich in Abbildung 29.

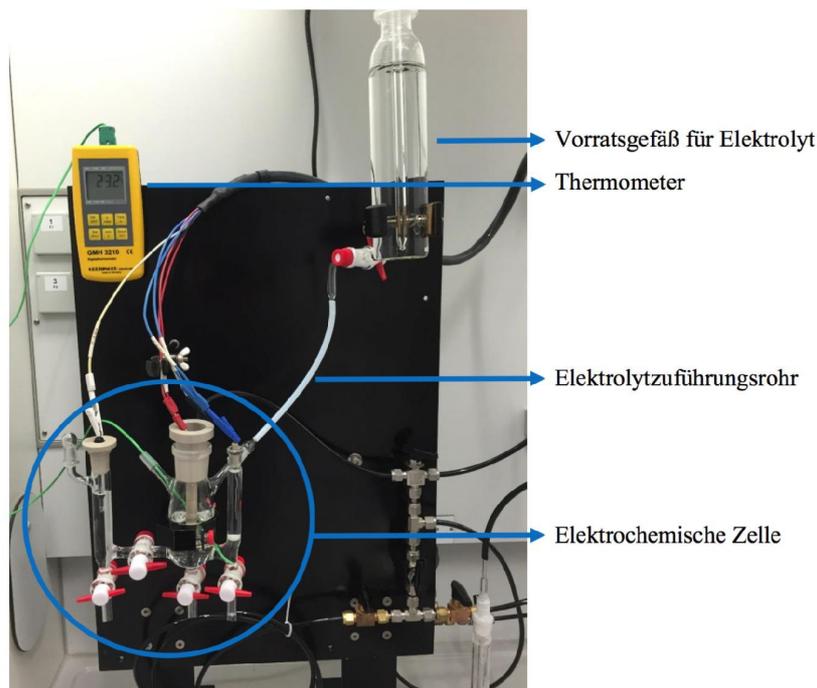


Abbildung 28: Gesamtaufbau der in den elektrochemischen Experimenten eingesetzten Messzelle.

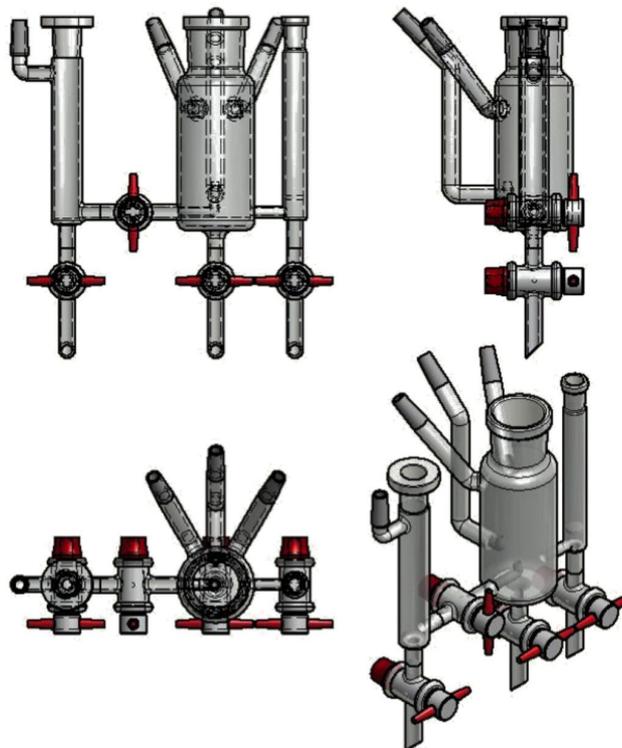
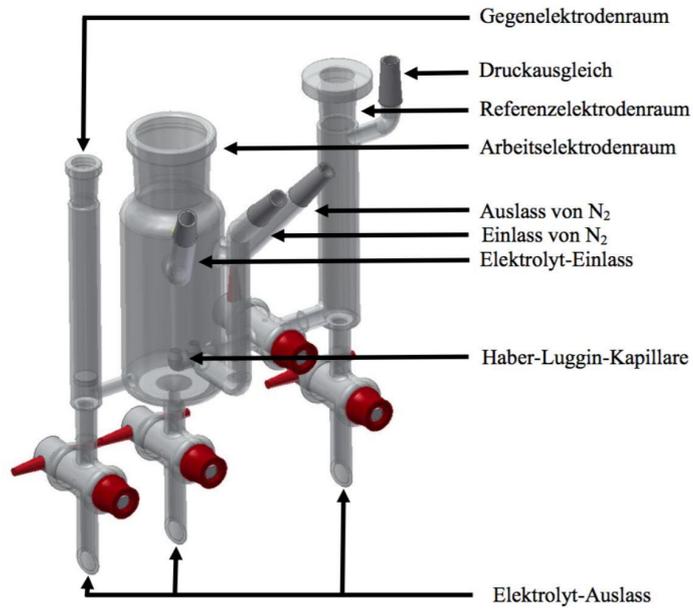


Abbildung 29: Technische Zeichnung der in den elektrochemischen Experimenten eingesetzten Messzelle.

6.4 Rotierende Scheibenelektrode

Nach der Butler-Volmer-Gleichung sind Stromdichte und Überspannung über einen exponentiellen Zusammenhang miteinander verknüpft (vgl. Abschnitt 3.1), sodass bei einer Erhöhung der Überspannung die Menge an gebildetem Chlorgas exponentiell zunimmt. Daher kann es bei entsprechend großen Überspannungen im Zuge des hohen Umsatzes von Chlorid-Ionen an der Elektrodenoberfläche zu einer Transportlimitierung an der WE kommen. Um den Stofftransport rechnerisch zu erfassen und aus den Messergebnissen zu eliminieren, wurde für die kinetischen Messungen bei höheren Überspannungen ($\eta_{\text{CER}} > 0,18 \text{ V}$) eine rotierende Scheibenelektrode (RDE, vom Englischen *Rotating Disk Electrode*) eingesetzt. Abbildung 30 zeigt die technische Zeichnung der RDE inklusive der Dreielektrodenanordnung.

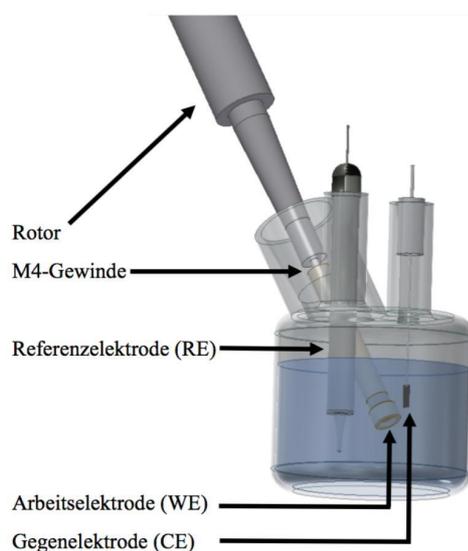


Abbildung 30: Technische Zeichnung der in den elektrochemischen Experimenten eingesetzten RDE inklusive der Dreielektrodenanordnung.

Die RDE wurde von der Firma Metrohm erworben und geringfügig modifiziert. Dazu wurde der Arbeitselektrodenhalter für die WE von der feinmechanischen Werkstatt der Justus-Liebig-Universität Gießen nach den gleichen Prinzipien, wie in Abschnitt 6.2 dargestellt, angefertigt. Der Elektrodenhalter besteht aus einem Metallkern und ist mit PEEK ummantelt. Auf der einen Seite ist die Halterung mit einem M4-Gewinde ausgestattet, welches einen direkten Kontakt mit dem Rotor der RDE ermöglicht. Auf der anderen Seite wird der Einkristall von der

Rückseite mit dem Metallkern kontaktiert und mittels O-Ring und Schraubendeckel gedichtet. Aufgrund der individuellen Änderung des Elektrodenhalters konnte die standardmäßig mitgelieferte Glas-Messzelle nicht verwendet werden. In der Regel werden bei der Verwendung einer RDE die Elektroden in einem Winkel von 0° zur vertikalen Achse in Betrieb genommen. Aufgrund des modifizierten Arbeitselektrodenhalters ergibt sich das Problem, dass das entwickelte Chlorgas auch bei hohen Umdrehungszahlen die Oberfläche der WE nicht verlässt. Daher fertigte die Glaswerkstatt der Justus-Liebig-Universität Gießen eine neue Glas-Messzelle an, bei der die Arbeitselektrode in einer um 40° bis 50° geneigten Position betrieben werden konnte (vgl. Abbildung 30). Diese Neigung ermöglicht einen schnelleren Abtransport des entwickelten Chlorgases an der WE.

6.5 Reinstwasseranlage

Für die Reinheit der elektrochemischen Zelle spielt es eine große Rolle, dass diese mit hochreinem Wasser gesäubert wird. Dazu wurde die vorhandene Reinstwasseranlage Milli-Q Direct[®] der Firma Merck Millipore eingesetzt. Dieses System ist normalerweise zur Aufbereitung und Reinigung von Leitungswasser gedacht. Da die Anlage mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) vom Typ 3 betrieben wird, kann der erste Reinigungsschritt (Aufbereitung über die Umkehrosmose) übersprungen werden, sodass das VE-Wasser direkt über einen Kunstharz-Ionenaustauscher geleitet und über eine Aktivkohle-Kartusche aufbereitet wird. Im letzten Reinigungsschritt wird eine UV-Lampe mit einer Wellenlänge von 185 nm eingesetzt. Das auf diese Weise aufbereitete Reinstwasser hat einen spezifischen Widerstand von $18 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ bei 25°C und einen TOC-Wert (vom Englischen *Total Organic Compounds*) von unter 5 ppb. Der TOC-Wert stellt ein Maß für die gesamte Anzahl an organischen Komponenten im Wasser dar. Die Qualität des Reinstwassers wird ständig über Widerstandsmessungen überprüft. Abbildung 31 zeigt eine schematische Skizze der Reinstwasseranlage mit ihren wichtigsten Komponenten.

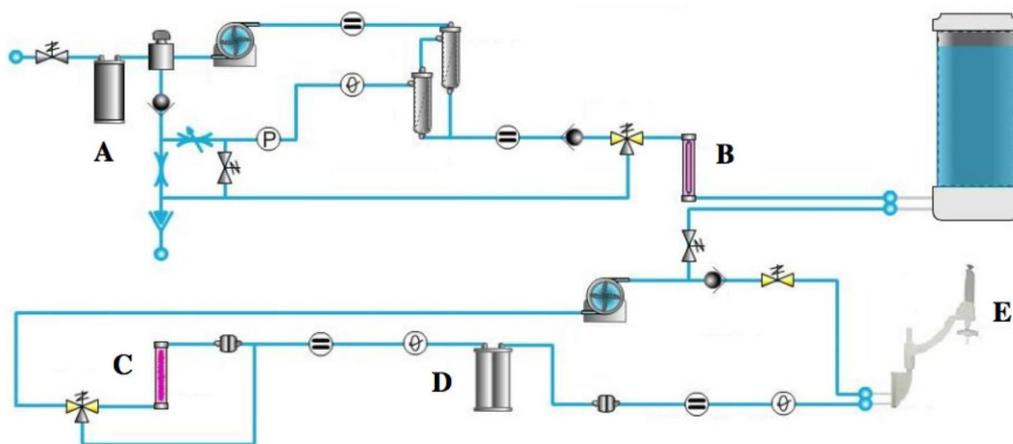


Abbildung 31: Schematischer Schaltplan der Milli-Q Direct[®]-Anlage der Firma Merck Millipore. Abkürzungen: A = Proguard-Kartusche, B = UV-Lampe (254 nm), C = UV-Lampe (185 nm), D = Q-Pak, E = Q-POD Element. Abbildung entnommen aus Referenz [120].

6.6 Reinheit der elektrochemischen Zelle

Die Reinheit der elektrochemischen Zelle und ihrer Komponenten ist maßgebend für das Resultat der elektrochemischen Messungen. Vor der Durchführung elektrochemischer Experimente (vgl. Abschnitt 6.3) sind alle Komponenten einer dezidierten Reinigungsprozedur zu unterziehen, welche im folgenden Baumdiagramm dargestellt sind. Die vorgestellte Reinigungsprozedur basiert auf langjähriger Expertise anderer Arbeitsgruppen (Prof. Dr. Helmut Baltruschat von der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn sowie Dr. Ludwig A. Kibler von der Universität Ulm) und eigenen Erfahrungswerten.

Cyclovoltammetrische Messungen unter der Aufnahme von CVs stellen eine Methode zur Validierung der Reinheit der elektrochemischen Zelle dar, da diese materialspezifisch und sehr empfindlich gegenüber Kontaminationen sind. Die Aufnahme von CVs und der Vergleich mit der Literatur zur Überprüfung der Reinheit der elektrochemischen Zelle sowie der Validierung der erfolgten elektrochemischen Messungen wurden für eine polykristalline Pt- sowie eine einkristalline Ru(0001)-Elektrode durchgeführt.

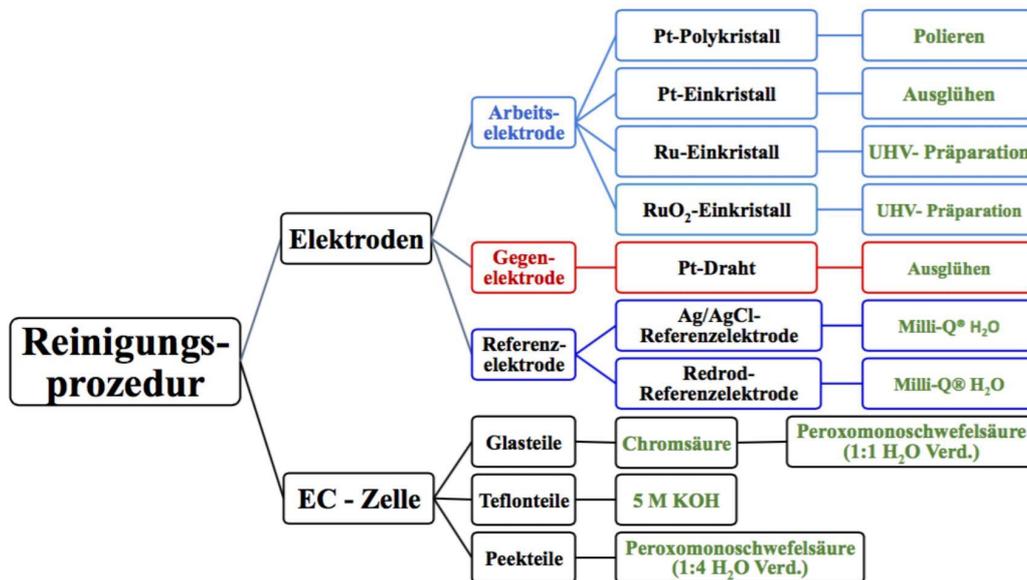


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Reinigungsprozedur für die Elektroden sowie die elektrochemische Zelle vor der Durchführung kinetischer Experimente.

6.6.1 CV eines Pt-Polykristalls

Das in der aufgebauten elektrochemischen Zelle gemessene CV einer polykristallinen Pt-Scheibe in einer 0,1 molaren Schwefelsäure-Lösung (Firma Merck, Reinheit Suprapur®) bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ist in Abbildung 33 gezeigt.

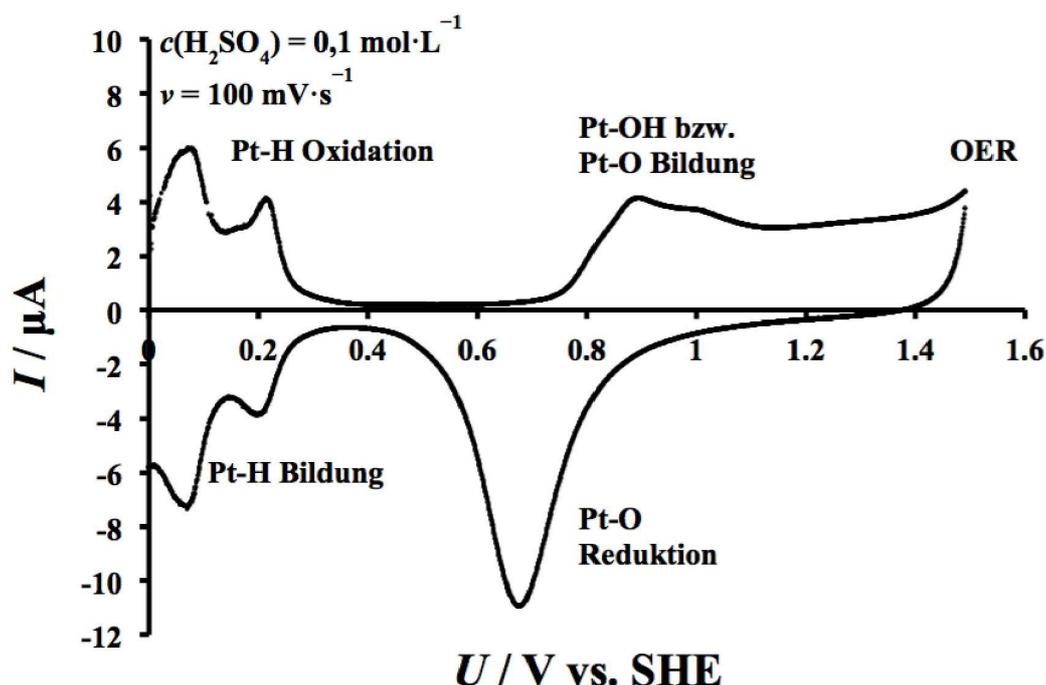


Abbildung 33: CV eines polykristallinen Pt-Kristalls in einer 0,1 molaren Schwefelsäure-Lösung bei $\nu = 100 \text{ mV/s}$. Die Peaks im CV können der Ausbildung von Pt-H, Pt-OH bzw. Pt-O Oberflächenstrukturen zugeschrieben werden.

Das aufgenommene CV zeigt die charakteristischen Peaks der Bildung von Pt-H, Pt-OH bzw. Pt-O Überstrukturen, die bereits in Kapitel 5.1.1 (vgl. Abbildung 14) für das CV eines Pt-Polykristalls in einer KOH-Lösung diskutiert wurden. Abbildung 33 verdeutlicht, dass durch Änderung des Elektrolyten die charakteristischen Peaks im CV eine veränderte Form und Position im Vergleich zu Abbildung 14 aufweisen. Das aufgenommene CV steht in Übereinstimmung mit der Literatur [106, 121, 122].

6.6.2 CV eines Ru(0001)-Einkristalls

Nach der Untersuchung der polykristallinen Pt-Scheibe wurde als zweites System das CV eines Ru(0001)-Einkristalls aufgenommen. Dazu musste der Ru(0001)-Einkristall zunächst im UHV präpariert (vgl. Baumdiagramm in Abbildung 32) werden. Mit der LEED-Apparatur (vgl. Abschnitt 5.3) wurde überprüft, dass das für Ru(0001) charakteristische hexagonale Beugungsmuster vorliegt (vgl. Abschnitt 6.7). Das CV des Ru(0001)-Einkristalls in einer 1 molaren Schwefelsäure-Lösung (Firma Merck, Reinheit Suprapur[®]) bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit $\nu = 100 \text{ mV/s}$ zeigt Abbildung 34.

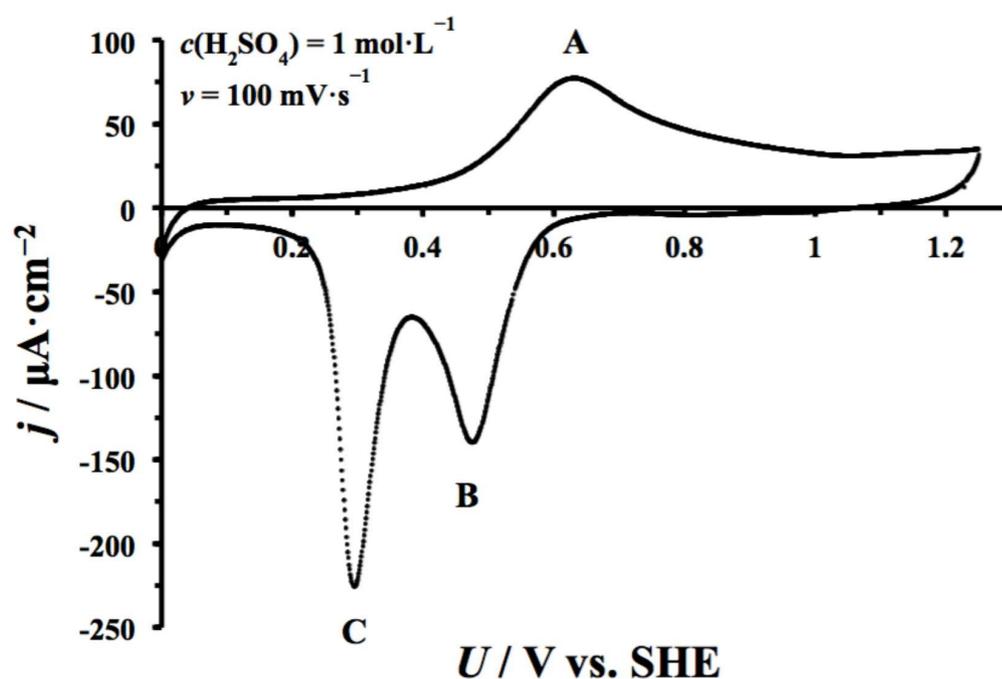
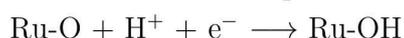


Abbildung 34: CV eines Ru(0001)-Einkristalls in einer 1 molaren Schwefelsäure-Lösung bei $\nu = 100 \text{ mV/s}$. Es werden drei Peaks, bezeichnet mit A, B und C, im Potentialbereich zwischen 0 und 1,2 V vs. SHE beobachtet.

Anfang des 21. Jahrhunderts publizierte die Arbeitsgruppe von Adzic mehrere Paper zu cyclovoltammetrischen Messungen an Ru(0001)-Einkristallen in einer schwefelsauren Lösung [123–126]. In Analogie zu dem aufgenommen CV in Abbildung 34 wurden in diesen Cyclovoltammogrammen ebenfalls drei Peaks, bezeichnet mit A, B und C, beobachtet. Der Peak A wurde dabei der Bildung von Ru-OH durch Oxidation der Ruthenium-Oberflächenatome zugeschrieben [123–126]:



Peak B ist in der Literatur nicht eindeutig zugeordnet. Es ist anzunehmen, dass im Potentialvorlauf nach der Bildung der Ru-OH Spezies eine weitere Oberflächenoxidation unter Ausbildung von Ru-O Überstrukturen erfolgt. Im Potentialrücklauf werden diese Ru-O Spezies zu Ru-OH reduziert [109]:



Marinkovic *et al.* schlugen für Peak C vor, dass dieser im Potentialrücklauf der Reduktion der gebildeten Ru-OH Spezies entspricht [125]:

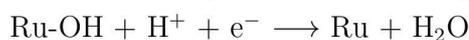


Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Peak-Potentiale U_p mit den Literatur-CVs aus der Gruppe von Adzic. Dabei ist zu beachten, dass sowohl die Schwefelsäurekonzentration (zwischen 0,05 M und 1 M) als auch die Spannungsvorschubgeschwindigkeiten (zwischen 10 mV/s und 100 mV/s) in den einzelnen Arbeiten variieren. Es stellt sich heraus, dass die in der von mir aufgebauten elektrochemischen Zelle gemessenen Peakpotentiale für die Ru(0001)-Elektrode in qualitativ guter Übereinstimmung mit den bereits publizierten Cyclovoltammogrammen stehen [109].

Tabelle 1: Vergleich der Peak-Potentiale U_p der Peaks A, B und C im CV einer Ru(0001)-Elektrode in einem schwefelsauren Elektrolyten mit Literatur-CVs aus der Gruppe von Adzic [123–126]. Alle Potentiale sind gegen die SHE angegeben, die Spannungsvorschubgeschwindigkeit und die Schwefelsäurekonzentration variieren in den verschiedenen Arbeiten.

Peak	Zuordnung	U_p/V	U_p/V [123]	U_p/V [124]	U_p/V [125]	U_p/V [126]
A	Oxid. Ru	0,63	0,60	0,57	0,62	0,60
B	Red. Ru-O	0,47	0,45	0,40	0,46	0,43
C	Red. Ru-OH	0,29	0,25	0,20	0,28	0,25

Aufgrund der Reproduzierbarkeit der CVs eines polykristallinen Pt-Kristalls und eines Ru(0001)-Einkristalls in Bezug auf die in der Literatur publizierten CVs wurde die Überprüfung der Reinheit für die aufgebaute elektrochemische Zelle abgeschlossen und daraufhin mit den elektrochemischen Experimenten für die einkristalline RuO₂(110)-Modellelektrode begonnen.

6.7 Präparation der Arbeitselektrode

Der Ru(0001)-Einkristall wurde zunächst für 20 Minuten bei einer Temperatur von 780 °C in einer Sauerstoffatmosphäre von $p_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-7}$ mbar getempert, um Kohlenstoffkontaminationen von der Oberfläche zu beseitigen. Daraufhin wurde der Ru(0001)-Einkristall mit Argon-Ionen für 30 Minuten bei Raumtemperatur gesputtert, um die Oberfläche zu säubern. Die Glättung der Oberfläche erfolgte durch Heizen auf 1000 °C für zwei Minuten und langsames Abkühlen. Diese Prozedur (mit Ausnahme des ersten Schrittes zur Entfernung von Kohlenstoffkontaminationen) wurde mehrfach wiederholt, bis im LEED ein intensives hexagonales Diffraktionsmuster zu erkennen war, welches der Ru(0001)-Oberfläche zuzuordnen ist. Ein flächendeckender RuO₂(110)-Film auf dem Ru(0001)-Einkristall wurde bei einer Temperatur von 380 °C bei einem Sauerstoffdruck von $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar für 120 Minuten präpariert. Das Vorliegen einer oxidischen Oberfläche wurde sowohl mit LEED als auch mit cyclovoltammetrischen Messungen (vgl. Abschnitt 7.1) überprüft. Die Oxidation des Ru(0001)-Einkristalls in Abhängigkeit der Oxidationszeit ist in Abbildung 35 dargestellt.

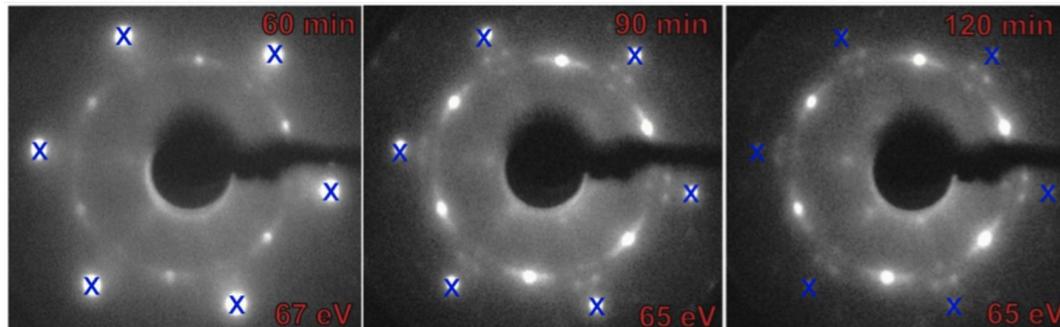


Abbildung 35: Zeitliche Entwicklung der Oxidation eines Ru(0001)-Einkristalls bei einem Sauerstoffdruck von $p_{\text{O}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer Temperatur von 380 °C. Nach 60 Minuten werden im LEED neben Oxidreflexen noch hexagonale Substratreflexe (markiert mit blauen Kreuzen) des Ru(0001) beobachtet, die nach 120 Minuten vollkommen verschwunden sind. Dies zeigt, dass die Ru(0001)-Oberfläche vollständig mit einem RuO₂(110)-Film bedeckt ist [13]. Die LEED-Messungen wurden von Benjamin Herd und Philipp Krause (AG Over) durchgeführt.

7 Ergebnisse und Diskussion

7.1 Cyclovoltammetrische Messungen an einkristallinen RuO₂(110)-Oberflächen

In der aufgebauten elektrochemischen Zelle wurde das CV der im UHV präparierten RuO₂(110)-Modellelektrode (vgl. Kapitel 6.7) in einem 0,5 M schwefelsauren Elektrolyten (pH = 0,3) bei einer Spannungsvorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommen. Dieses zeigt Abbildung 36.

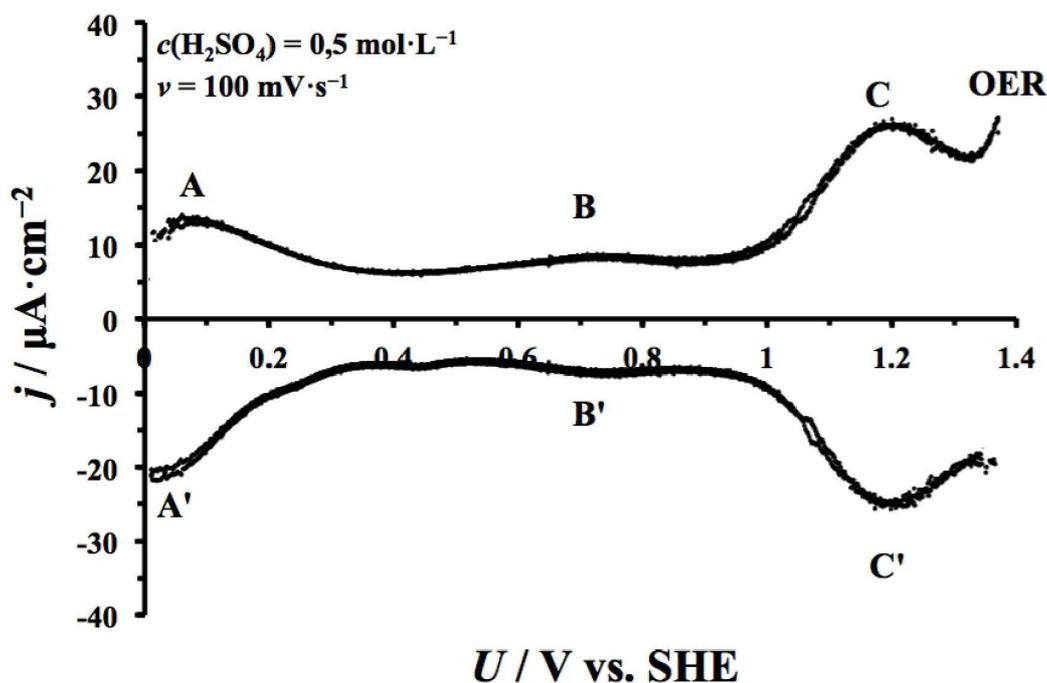


Abbildung 36: CV von RuO₂(110) in 0,5 M Schwefelsäure bei $\nu = 100 \text{ mV/s}$. Im Potentialbereich zwischen 0 V und 1,4 V vs. SHE werden drei Peakpaare A/A', B/B' und C/C' beobachtet.

Der Potentialbereich zwischen 0 V und 1,4 V vs. SHE zeigt insgesamt sechs Peaks, die mit A, B und C im (anodischen) Potentialverlauf bzw. mit A', B' und C' im (kathodischen) Potentialrücklauf bezeichnet sind. Dabei stellt sich heraus, dass die den Peaks A, B und C zugrunde liegenden elektrochemischen Prozesse reversibel sind [127]. Im Folgenden werden diese drei Peakpaare abgekürzt mit A, B und C bezeichnet. Das aufgenommene CV in Abbildung 36 stimmt mit einer Studie von

Lister *et al.* (0,5 M H₂SO₄, $\nu = 5$ mV/s und 100 mV/s) überein, der diesen Peaks folgende Zuordnung gab [127]:

- Peak A resultiert aus der Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff auf der RuO₂(110)-Oberfläche.
- Peak B ist auf „Mikrostrukturdefekte“ zurückzuführen.
- Peak C resultiert aus der Adsorption bzw. Desorption von Sauerstoff auf der RuO₂(110)-Oberfläche.

Deckschichtdiagramme für RuO₂(110) in einem sauren Elektrolyten wurden zudem von O’Grady *et al.* [128], Hepel *et al.* [129], Castelli *et al.* [47] und Guerrini *et al.* [49] aufgenommen. Im Gegensatz zum obigen CV (vgl. Abbildung 36) und zur Arbeit von Lister werden in den Deckschichtdiagrammen von O’Grady und Hepel keine ausgeprägten Peaks im Potentialbereich zwischen 0 V und 1,4 V vs. SHE beobachtet. Bei O’Grady (0,5 M H₂SO₄, $\nu = 50$ mV/s) ist dies möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Messungen nicht mit einer einkristallinen RuO₂(110)-Elektrode durchgeführt wurden, da das Oxid nicht im UHV unter Validierung der Oxidschicht mittels LEED (vgl. Abschnitt 6.7) präpariert, sondern durch Auskristallisieren von RuO₃ gebildet wurde [128]. Das CV von Hepel wurde in einer 1 M HCl-Lösung bei $\nu = 200$ mV/s aufgenommen [129], sodass dieses aufgrund der Verwendung eines anderen Elektrolyten nicht mit den Untersuchungen in Schwefelsäure verglichen werden kann. Die CVs von Castelli (0,5 M H₂SO₄, $\nu = 100$ mV/s) und Guerrini (0,5 M H₂SO₄, $\nu = 100$ mV/s) stehen in guter Übereinstimmung mit Abbildung 36. In beiden Cyclovoltammogrammen wurde der HER-Bereich abgeschnitten (der Potentialbereich zwischen 0,4 V und 1,4 V vs. SHE ist gezeigt), sodass Peak A in beiden CVs nicht erscheint. Bei Guerrinis Messungen fällt auf, dass der Peak B in einen Doppelpeak aufspaltet [49], was in den CVs von Lister, Castelli und in Abbildung 36 nicht beobachtet wird.

Obwohl das für die RuO₂(110)-Modellelektrode aufgenommene CV in einem schwefelsauren Elektrolyten (vgl. Abbildung 36) in Übereinstimmung mit der Literatur steht und die Unterschiede zu den CVs von O’Grady und Hepel begründet werden können, verbleiben trotzdem noch offene Fragen. Zwar ist die Zuordnung des Peaks A (Wasserstoff-Desorption bzw. Adsorption) im Zuge der HER für Potentiale um $U = 0$ V vs. SHE verständlich und nachvollziehbar, aber die Erklärungen für die Peaks B („Mikrostrukturdefekte“) und C (Sauerstoff-Adsorption bzw. Desorption)

von Lister sind diskussionsbedürftig. Andererseits ist unklar, ob Peak B in einen Doppelpeak aufspaltet (vgl. Guerrini [49]) oder ob es sich um einen Einzelpeak (vgl. Lister [127], Castelli [47] sowie Abbildung 36) handelt.

Zur Beantwortung der obigen Fragen werden die CV-Messungen für die RuO₂(110)-Modellelektrode in einem schwefelsauren Elektrolyten mit DFT-Rechnungen von Exner *et al.* verknüpft [41]. Das theoretisch berechnete Pourbaix-Diagramm für Potentiale $U > 0,5$ V vs. SHE ist in Abbildung 37 gezeigt.

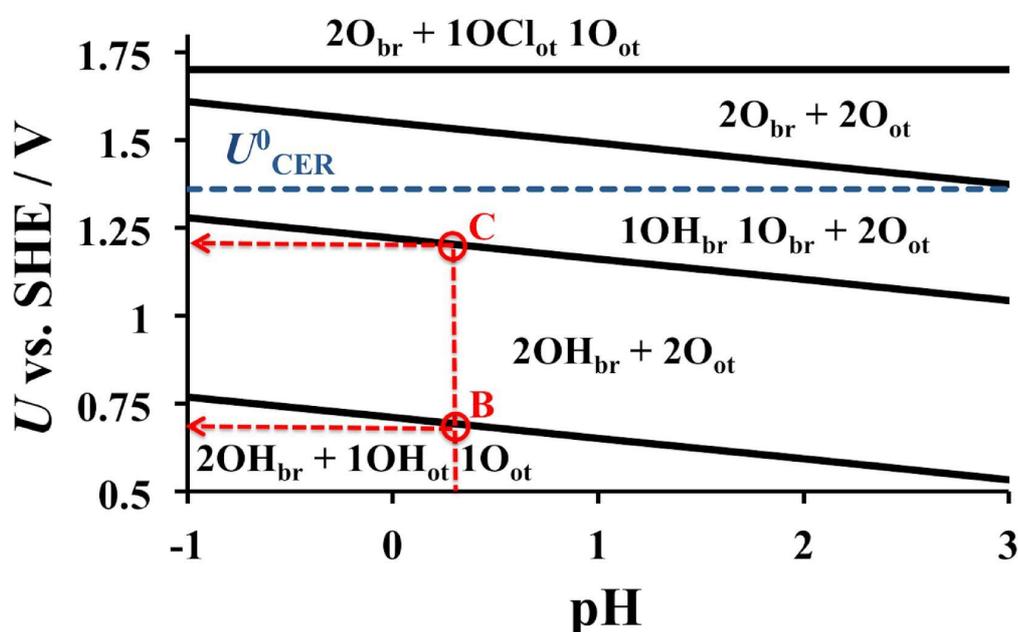


Abbildung 37: Pourbaix-Diagramm für die CER über RuO₂(110) bezogen auf eine (2x1)-Einheitszelle nach DFT-Rechnungen von Exner *et al.* Im Potentialbereich zwischen 0,5 V und 1,3 V vs. SHE finden zwei Protonenübergänge auf der RuO₂(110)-Oberfläche statt: Ausgehend von einer (2OH_{br} + 1OH_{ot} 1O_{ot})-Adsorbatstruktur bildet sich zunächst eine (2OH_{br} + 2O_{ot})-Oberflächenphase ($U \geq 0,69$ V vs. SHE, pH = 0,3) aus, worauf diese durch Abgabe eines weiteren Protons von einem Sauerstoffbrückenatom in die (1OH_{br} 1O_{br} + 2O_{ot})-Struktur mündet ($U \geq 1,20$ V vs. SHE, pH = 0,3), welche die aktive Oberfläche für die CER darstellt (vgl. Abbildung 9). Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [41].

Das obige Pourbaix-Diagramm verdeutlicht, dass im Potentialbereich oberhalb von 0,5 V vs. SHE Redoxprozesse in Form von Protonenübergängen auf der RuO₂(110)-Oberfläche ablaufen. Für ein Elektrodenpotential von $U = 0,5$ V vs. SHE sind die Sauerstoffatome auf der RuO₂(110)-Oberfläche nahezu vollständig mit Wasserstoff abgesättigt. Da Wasserstoff stärker an die Sauerstoffbrücken-Atome O_{br} als an die *on-top* Sauerstoffatome O_{ot} gebunden ist [35, 42], spalten

zunächst die *on-top* gebundenen Hydroxylgruppen OH_{ot} Wasserstoff als H⁺ in die Elektrolytlösung ab. Bei einem pH-Wert von 0,3 bildet sich daher für Potentiale $U \geq 0,69$ V vs. SHE aus der (2OH_{br} + 1OH_{ot} 1O_{ot})-Phase die (2OH_{br} + 2O_{ot})-Adsorbatstruktur, welche bei einer weiteren Erhöhung des Potentials auf $U \geq 1,20$ V vs. SHE ein Wasserstoffatom als Proton von einem Sauerstoffbrückenatom abspaltet. Dies mündet in die Ausbildung der (1OH_{br} 1O_{br} + 2O_{ot})-Überstruktur, welche als aktive Phase unter CER-Bedingungen identifiziert wurde [30].

Durch Kombination des Cyclovoltammogramms aus Abbildung 36 und des Pourbaix-Diagramms aus Abbildung 37 können die Peaks B und C im CV zugeordnet und die chemische Natur der zugrunde liegenden Redoxprozesse identifiziert werden. Während der Peak B aus der Abspaltung eines Wasserstoffatoms von einem *on-top* gebundenen Sauerstoffatom resultiert, kommt der Peak C durch den Übergang der (2OH_{br} + 2O_{ot})-Phase in die (1OH_{br} 1O_{br} + 2O_{ot})-Oberflächenstruktur zustande. Das Pourbaix-Diagramm verdeutlicht, dass im Potentialbereich zwischen $U = 0,69$ V vs. SHE und $U = 1,20$ V vs. SHE (bei pH = 0,3) keine weiteren Redoxprozesse auf der RuO₂(110)-Oberfläche thermodynamisch bevorzugt sind. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass der Peak B ein Einzelpeak ist in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Castelli und Lister [47, 127]. Der von Guerrini beobachtete Doppelpeak B könnte sowohl auf einen Kristalldefekt als auch auf eine Verunreinigung der in den Experimenten verwendeten elektrochemischen Zelle hindeuten. Tabelle 2 gibt eine Zusammenfassung der Resultate.

Tabelle 2: Vergleich der Peak-Potentiale U_p der Peaks B und C des CVs einer RuO₂(110)-Modellelektrode in einem schwefelsauren Elektrolyten bei pH = 0,3 mit *ab initio* Pourbaix-Diagrammen. Diese Verknüpfung von Theorie und Experiment ermöglicht es, die Peaks in einem CV zu validieren und die Redoxchemie der zugrunde liegenden Prozesse zu identifizieren.

Peak	Zuordnung	U_p /V CV (Abb. 36)	U_p /V Pourbaix (Abb. 37)
B	$1\text{OH}_{\text{ot}} \text{1O}_{\text{ot}} \rightleftharpoons 2\text{O}_{\text{ot}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	0,70	0,69
C	$2\text{OH}_{\text{br}} \rightleftharpoons 1\text{OH}_{\text{br}} \text{1O}_{\text{br}} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	1,20	1,20

Die Verknüpfung cyclovoltammetrischer Messungen mit *ab initio* DFT-Rechnungen unter Bestimmung der thermodynamisch stabilsten Oberflächenstruktur in Abhängigkeit von Potential und pH-Wert wurde bereits von Hansen *et al.* für metallische Silberoberflächen in einem alkalischen Elektrolyten praktiziert [130]. Dieser

kombinierte Experiment-Theorie-Ansatz ist nur möglich, so lange im betrachteten Potentialbereich keine elektrokatalytische Reaktion abläuft. Für ein Elektrodenpotential $U \geq 1,53$ V vs. SHE (pH = 0,3) findet ein weiterer Protonentransfer auf der RuO₂(110)-Oberfläche statt, da aus der (1OH_{br} 1O_{br} + 2O_{ot})-Phase durch Abgabe eines Wasserstoffatoms als Proton in die Elektrolytlösung die (2O_{br} + 2O_{ot})-Überstruktur gebildet wird (vgl. Abbildung 37). Dieser Elektronentransfer lässt sich im CV nicht auflösen, da in diesem Potentialbereich bereits die OER bzw. die CER (in einem chloridhaltigen Elektrolyten) mit hohen Aktivitäten ablaufen, sodass eine Erhöhung des Elektrodenpotentials nicht in einen Peak im CV mündet, sondern mit einem Anstieg der Stromdichte einhergeht.

Aus der Übereinstimmung der experimentellen CV-Messungen mit den DFT-Rechnungen von Exner *et al.* lässt sich schlussfolgern [41], dass unter CER-Bedingungen ($U > U_{\text{CER}} = 1,26$ V vs. SHE) die RuO₂(110)-Oberfläche gemäß Abbildungen 9 und 37 sauerstoffterminiert ist, d. h. alle Ru_{cus}-Atome sind mit *on-top* Sauerstoffatomen abgesättigt. Entgegen der Annahme von Guerrini *et al.* [49] (vgl. Abschnitt 4.2.1) stehen daher keine freien Ru_{cus}-Valenzen für die Adsorption von Chlor auf der Elektrokatalysatoroberfläche zur Verfügung.

7.2 Bestimmung des reversiblen Halbzellenpotentials der CER

Im Abschnitt 3.4 wurde das reversible Halbzellenpotential der CER über RuO₂(110) für die im Rahmen der kinetischen Messungen eingesetzten Reaktionsbedingungen (5 M wässrige NaCl-Lösung angesäuert mit 0,01 M HCl) unter Verwendung der Nernst-Gleichung (28) zu $U_{\text{CER}} = 1,26$ V vs. SHE bestimmt. Dieser theoretisch berechnete Wert wurde experimentell durch Messung der Stromdichte j im Polarisationsbereich (vgl. Abschnitt 3.1.1) der CER ($U < 1,29$ V vs. SHE) überprüft. Diese Auftragung zeigt Abbildung 38. Durch Extrapolation der Stromdichte auf $j = 0$ ergibt sich $U_{\text{CER}} = 1,26$ V vs. SHE in Übereinstimmung mit der Berechnung über die Nernst-Gleichung. Die Kenntnis des reversiblen Halbzellenpotentials der CER ist erforderlich, um das angelegte Elektrodenpotential U unter CER-Bedingungen als Überspannung η_{CER} gemäß Gleichung (34) anzugeben. Erst durch Einführung der Überspannung η_{CER} können die experimentell gemessenen Daten sowohl mit den experimentellen Studien von Consonni *et al.* [48] und Guerrini *et al.* [49] als auch mit den theoretischen Resultaten von Exner *et al.* [30] verglichen werden.

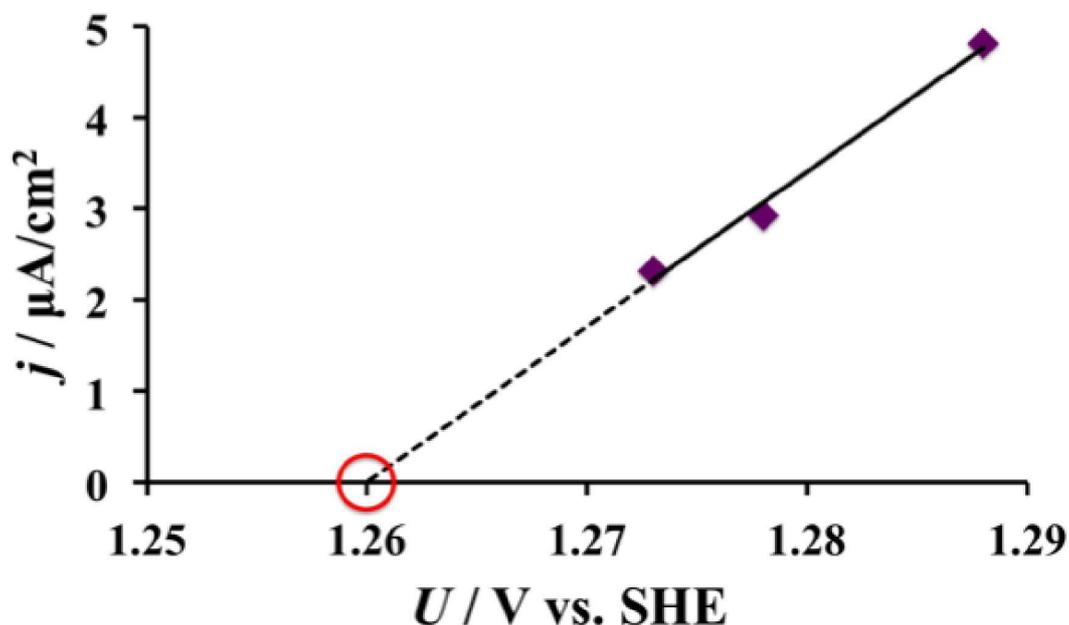


Abbildung 38: Auftragung der Stromdichte j in Abhängigkeit des angelegten Elektrodenpotentials U im Polarisationsbereich ($U < 1,29$ V vs. SHE) der CER. Durch Extrapolation auf $j = 0$ wird das reversible Halbzellenpotential U_{CER} zu 1,26 V vs. SHE bestimmt. Abbildung entnommen aus Referenz [13].

7.3 Tafel-Messungen zur CER über RuO₂(110)

Das reversible Halbzellenpotential U_{CER} definiert den Tafel-Bereich der CER über RuO₂(110), der gemäß Abschnitt 3.1.2 für $\eta_{\text{CER}} > 30$ mV vorliegt. Folglich ist für $U > 1,29$ V vs. SHE eine lineare Abhängigkeit zwischen der Überspannung η_{CER} und dem dekadischen Logarithmus der Stromdichte (vgl. Gleichung (18)) zu erwarten. Zur Aufnahme von Tafel-Geraden wurden chronoamperometrische Pulsexperimente im Tafel-Bereich der CER durchgeführt. Die RuO₂(110)-Modellelektrode befand sich dabei in einer Elektrolytlösung bestehend aus 5 M NaCl und 0,01 M HCl. Der pH-Wert dieser Lösung wurde mittels einer pH-Glaselektrode zu 0,9 bestimmt und ist damit um etwa eins kleiner als der pH-Wert in der Chloralkali-Elektrolyse [12]. Der niedrigere pH-Wert in Bezug auf das industrielle Verfahren erhöht die Selektivität der CER gegenüber der konkurrierenden OER. Dieser Aspekt wird für die gewählten Reaktionsbedingungen in Abschnitt 7.5 diskutiert.

Abbildung 39 veranschaulicht die durchgeführten chronoamperometrischen Pulsexperimente. Dabei wurde die RuO₂(110)-Modellelektrode für die Dauer von 10 Sekunden einem Potentialpuls ausgesetzt, bei dem das angelegte Elektrodenpotential beginnend bei $U = 1,28$ V vs. SHE und endend mit $U = 1,48$ V vs. SHE schrittweise um 10 mV erhöht wurde. Jeder Puls wurde einmal wiederholt, während die RuO₂(110)-Elektrode zwischen den Pulsen für jeweils zwei Minuten auf einem Ruhepotential von 1 V vs. SHE gehalten wurde, bei dem keine elektrochemischen Prozesse stattfinden. Für Potentiale $U > 1,44$ V vs. SHE wurde die gemessene Stromdichte durch den Einsatz einer RDE korrigiert, um eine mögliche Massentransferlimitierung im Zuge des hohen Umsatzes an Chlorid-Ionen an der WE zu unterdrücken (vgl. Abschnitt 6.4). Um eine annähernd konstante Chlorid-Konzentration an der Oberfläche der Elektrode zu haben, wurde die Lösung kontinuierlich mit Argon gespült.

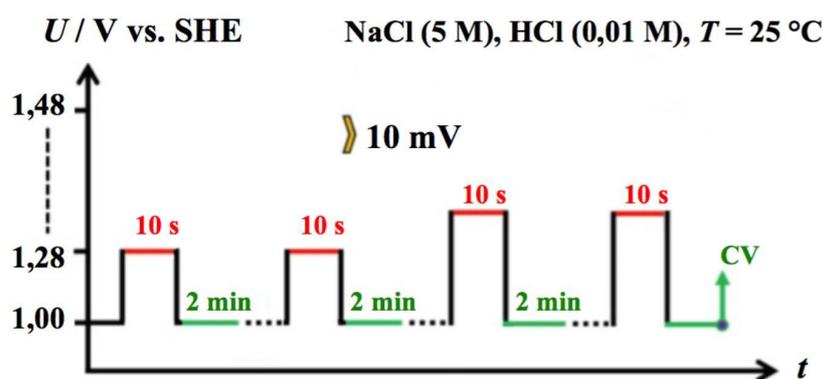


Abbildung 39: Schematische Darstellung der chronoamperometrischen Pulsexperimente für die CER über RuO₂(110). Ausgehend von einem Ruhepotential von 1 V vs. SHE wurde die RuO₂(110)-Elektrode einer Sequenz von Potentialpulsen zwischen 1,28 V und 1,48 V vs. SHE für die Dauer von jeweils 10 Sekunden ausgesetzt. Jeder Puls wurde einmal wiederholt. Direkt im Anschluss an die Pulsexperimente wurde ein CV der RuO₂(110)-Elektrode aufgenommen. Abbildung modifiziert und entnommen aus Referenz [13].

Die auf Basis der chronoamperometrischen Pulsexperimente erstellte Tafel-Auftragung für die CER über RuO₂(110) ist in Abbildung 40 gezeigt. Es stellt sich heraus, dass für Überspannungen $\eta_{\text{CER}} < 100$ mV eine lineare Tafel-Region mit einer Tafel-Steigung von 36 mV/dec. vorliegt. Bei einer Erhöhung der Überspannung knicken die Messwerte von dieser Tafel-Geraden ab und für Überspannungen $\eta_{\text{CER}} > 150$ mV ergibt sich eine zweite lineare Tafel-Region mit einer deutlich größeren Tafel-Steigung von 86 mV/dec.

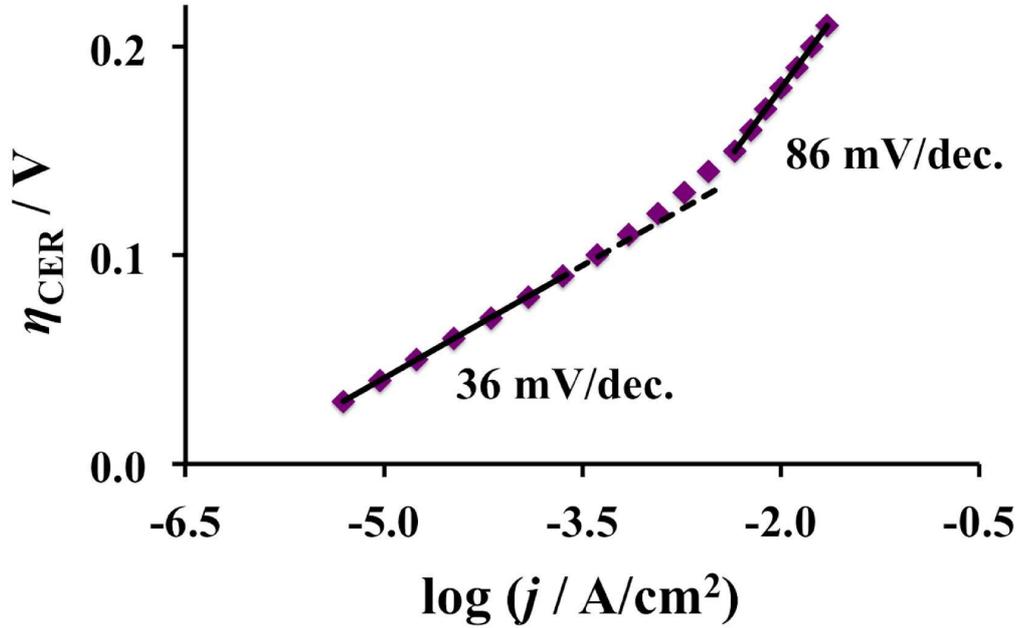


Abbildung 40: Tafel-Auftragung für die CER über RuO₂(110) basierend auf chronoamperometrischen Pulsexperimenten. Während die Tafel-Steigung 36 mV/dec. für kleine Überspannungen in der ersten linearen Tafel-Region ($30 \text{ mV} < \eta_{\text{CER}} < 100 \text{ mV}$) beträgt, steigt diese auf 86 mV/dec. in der zweiten linearen Tafel-Region für $\eta_{\text{CER}} > 150 \text{ mV}$ an. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [40].

Die gemessenen Tafel-Steigungen stehen in guter Übereinstimmung sowohl mit den experimentellen Resultaten von Consonni *et al.* [48] (vgl. Abbildung 6) und Guerrini *et al.* [49] (vgl. Abbildung 7) als auch mit der theoretischen Studie von Exner *et al.* [30] (vgl. Abbildung 11). Tabelle 3 gibt eine Übersicht.

Tabelle 3: Vergleich der Tafel-Steigungen für die CER über RuO₂(110) mit den gemessenen oder theoretisch berechneten Tafel-Steigungen aus der Literatur. Die Studie mit Consonni [48] wird mit Exp. I, die von Guerrini mit Exp. II [49], die von Exner mit Theo. I [30] und die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit Exp. III bezeichnet. Von Consonni wurde lediglich eine Tafel-Steigung in der ersten Tafel-Region ($\eta_{\text{CER}} < 100 \text{ mV}$) ermittelt, während der Überspannungsbereich für die zweite Tafel-Region nicht gemessen wurde [48].

Tafel-Region	Exp. I, [48]	Exp. II, [49]	Theo. I, [30]	diese Arbeit (Exp. III), [40]
I	40 mV/dec.	40 mV/dec.	42 mV/dec.	36 mV/dec.
II	–	88 mV/dec.	85 mV/dec.	86 mV/dec.

Abbildung 41 zeigt die experimentell gemessenen Tafel-Auftragungen von Consonni (Exp. I), Guerrini (Exp. II) und aus dieser Arbeit (Exp. III) sowie die von Exner theoretisch berechnete Tafel-Auftragung (Theo. I) in einer Grafik. Der Vergleich dieser Daten ist insofern möglich, da das angelegte Potential U unter Verwendung des reversiblen Halbzellenpotentials U_{CER} in die Überspannung η_{CER} umgerechnet wurde (vgl. Abschnitt 7.2). Dabei stellt sich heraus, dass die in Exp. I und Exp. III gemessenen Stromdichten in der ersten Tafel-Region ($\eta_{\text{CER}} < 100$ mV) nahezu identisch sind, während sich für $\eta_{\text{CER}} > 100$ mV kleine Abweichungen ergeben. Dagegen sind die von Guerrini (Exp. II) gemessenen Stromdichten um etwa einen Faktor 10 kleiner bezogen auf die Messwerte von Exp. I und Exp. III. Auch ist die erste Tafel-Region bei Guerrini vergleichsweise kurz, da die Tafel-Steigung von 40 mV/dec. aus lediglich zwei Datenpunkten bestimmt wurde [49], wohingegen bei Exp. I und Exp. III eine ausgedehnte lineare Tafel-Region über fast zwei Dekaden vorliegt [40, 48]. Trotz dieser quantitativen Unterschiede bezüglich der Absolutwerte der Stromdichte stimmen die Tafel-Steigungen aller experimenteller Arbeiten qualitativ miteinander überein (vgl. Tabelle 3).

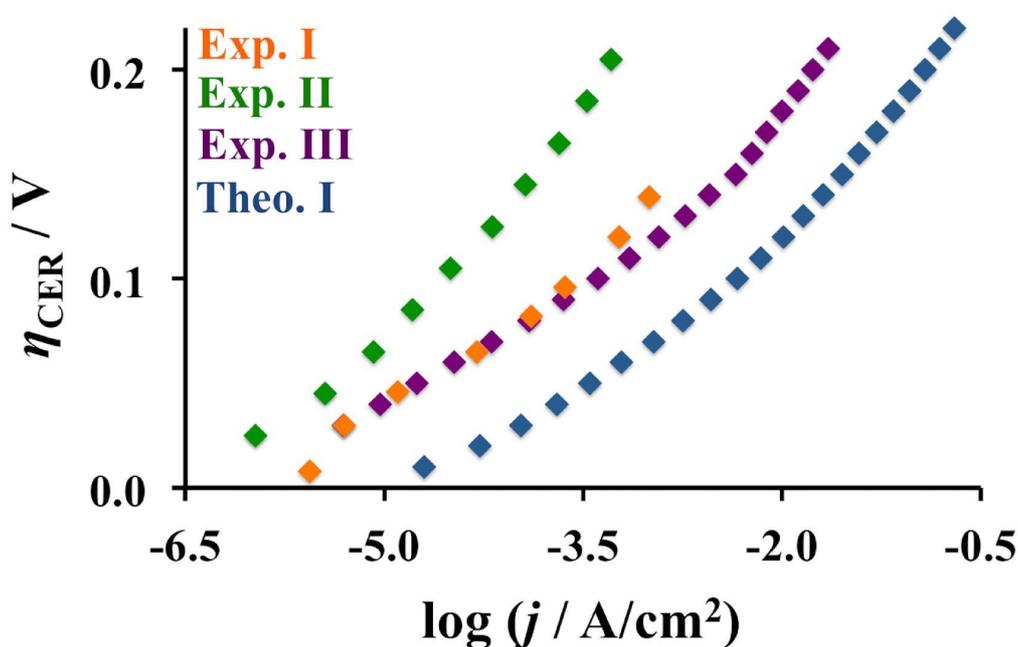


Abbildung 41: Tafel-Auftragung für die CER über RuO₂(110) nach experimentellen Messungen von Consonni *et al.* (Exp. I) [48] (vgl. Abbildung 6), Guerrini *et al.* (Exp. II) [49] (vgl. Abbildung 7) und aus dieser Arbeit (Exp. III) [40] (vgl. Abbildung 40) verglichen mit der theoretisch berechneten Tafel-Auftragung von Exner *et al.* (Theo. I) [30] (vgl. Abbildung 11).

Beim Vergleich der experimentellen Tafel-Messungen mit der theoretisch berechneten Tafel-Auftragung (Theo. I) fällt auf, dass die in Theo. I ermittelten Stromdichten um etwa einen Faktor 10 größer sind als die in Exp. I und Exp. III gemessenen Stromdichten, wohingegen in Bezug auf die Messungen von Guerrini (Exp. II) eine Abweichung um einen Faktor von ca. 100 vorliegt. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Tafel-Kurve (Exp. III) verläuft annähernd parallel zu der von Theo. I. Folglich kann die auf dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus basierende Theorie sowohl die Tafel-Steigungen des Experiments als auch den Verlauf der $\eta_{\text{CER}} = f(\log j)$ -Kurve qualitativ korrekt wiedergeben, wobei die absoluten Werte der Stromdichte überschätzt werden (vgl. Abbildung 41). Dies deutet darauf hin, dass die freie Enthalpie des dem rds zugeordneten Übergangszustands $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ (vgl. Kapitel 3.2) in den DFT-Rechnungen unterschätzt wurde. Eine weitere Diskussion diesbezüglich befindet sich in Abschnitt 7.7.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen (Exp. III) bestätigen, dass für die CER über RuO₂(110) zwei separate lineare Tafel-Regionen mit unterschiedlicher Tafel-Steigung vorliegen [30]. Dieses Resultat in Verbindung mit den CV-Messungen aus Abschnitt 7.1 sowie den Reaktionsordnungen $\nu(\text{Cl}^-) = 1$ und $\nu(\text{H}^+) = 0$ [49] mündet in eine Diskussion des Reaktionsmechanismus der CER über RuO₂(110), welcher im folgenden Abschnitt erörtert wird.

Vor und nach den durchgeführten chronoamperometrischen Messungen zur CER wurde ein CV der RuO₂(110)-Modellelektrode aufgenommen. Dieses zeigt keine Veränderungen auf, sodass RuO₂(110) unter CER-Bedingungen stabil ist. Dieses Resultat steht im Gegensatz zu experimentellen Untersuchungen zur OER über RuO₂(110) in einem 0,5 M schwefelsauren Elektrolyten. Abbildung 42 zeigt das aufgenommene CV nach chronoamperometrischen Messungen zur OER.

Abbildung 42 verdeutlicht, dass unter OER-Bedingungen das gemessene CV breiter wird und die Kapazität der Elektrodenoberfläche deutlich angestiegen ist. Zudem werden Peaks im kathodischen Rücklauf, die charakteristisch für Ru(0001) sind (vgl. Abschnitt 6.6.2), sichtbar. Dieses Resultat stimmt mit experimentellen Untersuchungen zur OER über RuO₂(110) von Castelli *et al.* [47] überein und deutet darauf hin, dass sich unter OER-Bedingungen die Morphologie der RuO₂(110)-Oberfläche durch Ausbildung einer wässrigen RuO₂-Spezies (*hydrous* RuO₂) verändert, die auch elektrochemisch aus Ru(0001) synthetisiert

werden kann [131]. Unter CER-Bedingungen wird die Ausbildung einer *hydrous* RuO_2 -Spezies nicht beobachtet. Eine Erklärung hierfür gibt die sauerstoffterminierte $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche als aktive Phase unter CER-Bedingungen (vgl. Abbildung 9), da die *on-top* Sauerstoffatome eine Schutzschicht auf den Ru_{cus} -Atomen bilden [35]. Nur unter OER-Bedingungen werden die an die Ru_{cus} -Atome gebundenen Sauerstoffatome abgebaut, sodass ungesättigte Ru_{cus} -Valenzen entstehen, über die vermutlich die Zersetzung der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche unter Ausbildung von *hydrous* RuO_2 abläuft.

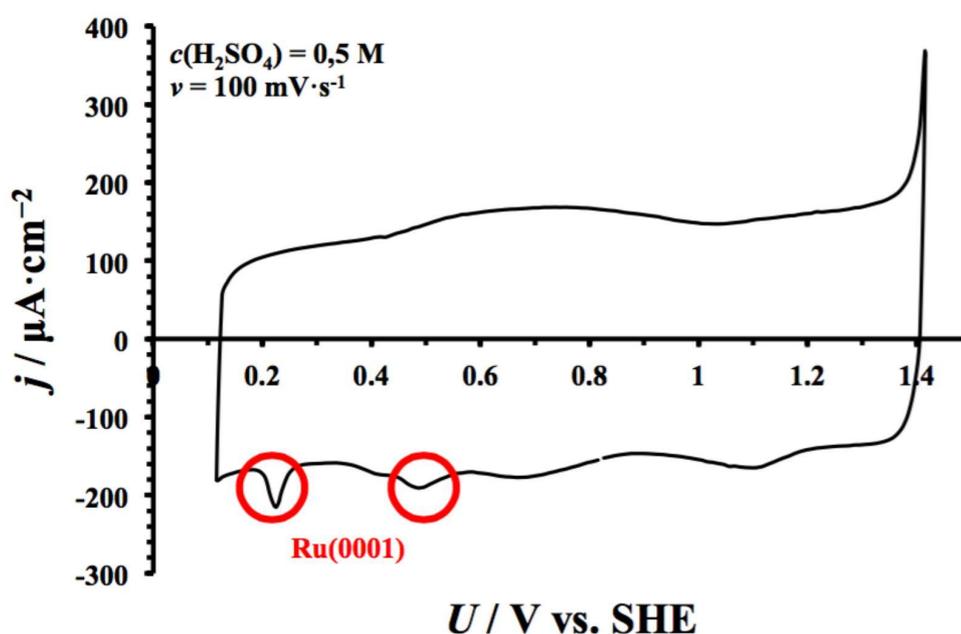


Abbildung 42: CV von $\text{RuO}_2(110)$ in 0,5 M Schwefelsäure bei $\nu = 100 \text{ mV/s}$ nach chronoamperometrischen Messungen zur OER. Das aufgenommene CV unterscheidet sich deutlich von Abbildung 42, da charakteristische Peaks für $\text{Ru}(0001)$ sichtbar sind. Folglich ändert sich unter OER-Bedingungen die Morphologie der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche.

7.4 Diskussion des Reaktionsmechanismus

Aus den gemessenen Tafel-Steigungen von 36 mV/dec. auf 86 mV/dec. in Abhängigkeit der Überspannung η_{CER} kann die Position des rds bezogen auf die Reaktionskoordinate (vgl. Abschnitt 3.2) ermittelt werden. Der Tafel-Steigung von 36 mV/dec. in der ersten Tafel-Region lässt sich entnehmen, dass der scheinbare anodische Symmetriefaktor β_{an} nach Gleichung (19) den Wert 1,64 annimmt. Somit ist nach Gleichung (25) der rds in der ersten Tafel-Region

ein elektrochemischer Reaktionsschritt ($\phi_{\text{rds}} = 1$) mit einem Symmetriefaktor von 0,64 ($\alpha_{\text{rds}} = 0,64$), wobei ein Elektron vor dem rds übertragen wird ($\gamma_{\text{an}} = 1$). Für die zweite lineare Tafel-Region mit $b = 86$ mV/dec. folgt $\beta_{\text{an}} = 0,69$, sodass der rds den ersten elektrochemischen Reaktionsschritt im Reaktionsmechanismus mit einem Symmetriefaktor von 0,69 repräsentiert ($\phi_{\text{rds}} = 1$, $\alpha_{\text{rds}} = 0,69$, $\gamma_{\text{an}} = 0$).

Allein auf Basis der Tafel-Steigungen lässt sich der Reaktionsmechanismus der CER über $\text{RuO}_2(110)$ nicht aufklären. Eine charakteristische Eigenschaft elektrokatalytischer Reaktionen (vgl. Abschnitt 3.2) ist, dass der rds beim Erhöhen der Überspannung η_{CER} in Richtung der Edukte verschoben wird, was gemäß der obigen Analyse der Tafel-Steigungen für die CER über $\text{RuO}_2(110)$ zutrifft. Alle in Kapitel 4.1 vorgestellten Reaktionsmechanismen beinhalten zwei elektrochemische Reaktionsschritte. Daher könnte nach der Tafel-Analyse die CER über $\text{RuO}_2(110)$ sowohl nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus ablaufen, bei dem in der ersten Tafel-Region der zweite Volmer-Schritt und in der zweiten Tafel-Region der erste Volmer-Schritt geschwindigkeitsbestimmend wären, als auch nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus, bei dem in der ersten Tafel-Region der Heyrovsky-Schritt und in der zweiten Tafel-Region der Volmer-Schritt die Kinetik der CER determinieren würden. Auch der Krishtalik-Mechanismus wäre möglich, bei dem in der ersten Tafel-Region der Chloronium-Schritt und in der zweiten Tafel-Region der Volmer-Schritt den rds darstellen würden.

An dieser Stelle geben DFT-basierte Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der CER über $\text{RuO}_2(110)$ weitere Einblicke, da von Exner *et al.* [30] auf Basis des berechneten Energiediagramms entlang der Reaktionskoordinate gezeigt wurde (vgl. Abbildung 10), dass der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus die bevorzugte mechanistische Beschreibung der CER über $\text{RuO}_2(110)$ im Rahmen der diskutierten Reaktionsmechanismen Volmer-Tafel, Volmer-Heyrovsky und Krishtalik darstellt. Das theoretisch berechnete Energiediagramm für den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ist unter Verwendung der in dieser Arbeit experimentell bestimmten Symmetriefaktoren von $\alpha_{\text{Hey}} = 0,64$ und $\alpha_{\text{Vol}} = 0,69$ für verschiedene η_{CER} -Werte in Abbildung 43 gezeigt.

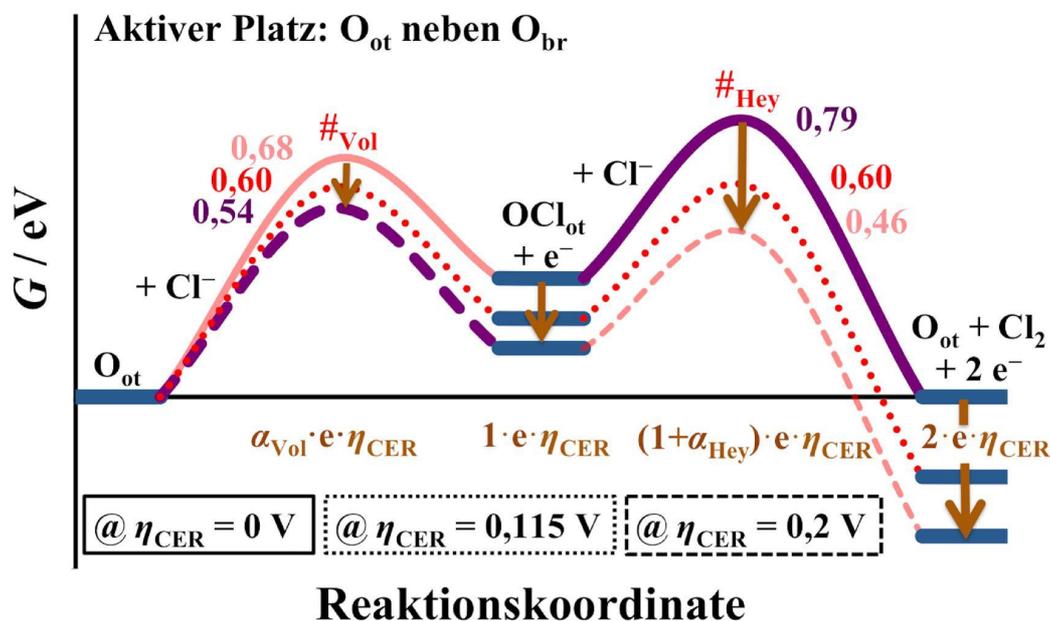


Abbildung 43: Energiediagramm für die CER über $RuO_2(110)$ nach DFT-Rechnungen von Exner *et al.* für $\eta_{CER} = 0$ V, 0,115 V und 0,2 V, wobei die experimentell ermittelten Symmetriefaktoren $\alpha_{Hey} = 0,64$ und $\alpha_{Vol} = 0,69$ zur Berechnung der freien Enthalpien der Übergangszustände $\#_{Vol}$ und $\#_{Hey}$ verwendet wurden. Für $\eta_{CER} = 0$ V stellt der Heyrovsky-Schritt den rds (gekennzeichnet in violett) dar, wohingegen für $\eta_{CER} = 0,115$ V die freien Enthalpien der Übergangszustände von Volmer- und Heyrovsky-Schritt identisch sind. Bei einer weiteren Erhöhung der Überspannung schiebt die freie Enthalpie des Heyrovsky-Übergangszustands unterhalb der des Volmer-Übergangszustands, sodass der Volmer-Schritt für $\eta_{CER} = 0,2$ V geschwindigkeitsbestimmend (gekennzeichnet in violett) ist.

Abbildung 43 verdeutlicht, dass für $\eta_{CER} < 0,115$ V die freie Enthalpie des Übergangszustands für den Heyrovsky-Schritt oberhalb der freien Enthalpie des Übergangszustands für den Volmer-Schritt liegt. Daraus ergibt sich, dass für $\eta_{CER} < 0,115$ V der Heyrovsky-Schritt den rds darstellt, was in Übereinstimmung mit der Tafel-Steigung von 36 mV/dec. in der ersten Tafel-Region ($\eta_{CER} < 0,1$ V) steht. Für $\eta_{CER} > 0,115$ V schiebt die freie Enthalpie des Volmer-Übergangszustands oberhalb der des Heyrovsky-Übergangszustands, sodass nun der Volmer-Schritt geschwindigkeitsbestimmend im Einklang mit der gemessenen Tafel-Steigung von 86 mV/dec. in der zweiten Tafel-Region ($\eta_{CER} > 0,15$ V) ist.

Aus der Verknüpfung der experimentell gemessenen Tafel-Geraden mit der DFT-basierten theoretischen Untersuchung des Reaktionsmechanismus kann der vorgeschlagene Volmer-Heyrovsky-Mechanismus [30] für die CER über $RuO_2(110)$ sowohl

über die Tafel-Auftragung (vgl. Abbildung 41) als auch über das theoretisch berechnete Energiediagramm unter Einbeziehung der experimentell bestimmten Symmetriefaktoren für den Volmer- bzw. den Heyrovsky-Schritt (vgl. Abbildung 43) bestätigt werden.

Die theoretische DFT-Studie [30] lässt sich auf Basis der durchgeführten CV-Messungen validieren. Da das Pourbaix-Diagramm (vgl. Abbildung 37) die Peaks im CV von RuO₂(110) (vgl. Abbildung 36) korrekt vorhersagt, bestätigt dies die sauerstoffterminierte RuO₂(110)-Oberfläche als aktive Oberfläche für die CER, die in den DFT-Rechnungen als Startstruktur zur Untersuchung der Kinetik verwendet wurde [30]. Für eine eindeutige Aufklärung des Reaktionsmechanismus müsste diese sauerstoffterminierte RuO₂(110)-Oberfläche bzw. der von Exner *et al.* identifizierte OCl_{ot}-Precursor für die CER über *in situ* spektroskopische Messungen verifiziert werden. Dies erscheint jedoch eine schwierige Aufgabe für die Zukunft zu sein, da die Anwendung *in situ* spektroskopischer Techniken aufgrund des wässrigen Elektrolyten erschwert ist. Zudem wurde der Bedeckungsgrad des OCl_{ot}-Precursors zu kleiner als 10⁻³ unter Reaktionsbedingungen berechnet [30], sodass ein erfolgreicher Nachweis der adsorbierten Chlorspezies sehr unwahrscheinlich erscheint [105].

Der vorgeschlagene Volmer-Heyrovsky-Mechanismus über die sauerstoffterminierte RuO₂(110)-Oberfläche lässt sich zudem auf Basis der von Guerrini *et al.* bestimmten Reaktionsordnungen $\nu(\text{Cl}^-) = 1$ und $\nu(\text{H}^+) = 0$ [49] diskutieren. Die Reaktionsordnung $\nu(\text{H}^+) = 0$ induziert, dass eine Änderung des pH-Werts keine Auswirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der CER hat. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Exner *et al.*, da eine Änderung des pH-Werts gemäß des Pourbaix-Diagramms in Abbildung 9 zwar das Verhältnis der O_{br}- und OH_{br}-Plätze verändert, aber keinen Einfluss auf den aktiven O_{ot}-Platz ausübt, über den die CER über RuO₂(110) abläuft [35].

Sowohl Consonni *et al.* [48] als auch Guerrini *et al.* [49] bestimmten die Reaktionsordnung bezüglich des Edukts Cl⁻ zu 1. Während sich für den Volmer-Schritt als rds eine Reaktionsordnung von $\nu(\text{Cl}^-) = 1 + \theta_{\text{OCl}}$ ergibt, beträgt die Reaktionsordnung $\nu(\text{Cl}^-)$ für den Heyrovsky-Schritt als geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt $2 - \theta_{\text{OCl}}$, wobei θ_{OCl} den Bedeckungsgrad von Chlor auf der Elektrokatalysatoroberfläche darstellt [73, 132]. Eine Ableitung dieser Zusammenhänge ist im Anhang, Abschnitt 9.1, aufgeführt. Folglich sind Reaktionsordnungen von etwa 1 bzw. 2 für den Volmer- bzw. Heyrovsky-Schritt als rds zu erwarten. Somit

steht die von Consonni und Guerrini ermittelte Reaktionsordnung $\nu(\text{Cl}^-) = 1$ in Übereinstimmung mit dem Volmer-Schritt als rds. Problematisch bei den zugehörigen Messungen von Consonni und Guerrini ist die Tatsache, dass bei Consonni das der Messung zugehörige Elektrodenpotential nicht angegeben und bei Guerrini die Bestimmung der Reaktionsordnung in einem Überspannungsbereich durchgeführt wurde, in dem kein lineares Verhalten zwischen der Überspannung η_{CER} und dem dekadischen Logarithmus der Stromdichte $\log j$ vorlag. Somit können diese Messungen nicht für eine dezidierte Diskussion des Reaktionsmechanismus herangezogen werden, sodass neue Messungen der Reaktionsordnung $\nu(\text{Cl}^-)$ erforderlich sind, die weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus der CER über RuO₂(110) geben und zu dessen Aufklärung beitragen könnten. Dieser Aspekt wird in Kapitel 8.2 ausführlich diskutiert.

7.5 OLEMS-Messungen zur CER über RuO₂(110): Selektivität

Ein zentrales Problem in der industriellen Chloralkali-Elektrolyse stellt das an der Anode auftretende Selektivitätsproblem dar, da neben der Bildung von elementarem Chlorgas gasförmiger Sauerstoff als unerwünschtes Nebenprodukt anfällt. Zur Erhöhung der Chlorgas-Selektivität wird die hochkonzentrierte NaCl-Lösung in der Chloralkali-Elektrolyse auf einen pH-Wert von etwa 2 im Membranverfahren angesäuert [12]. Eine weitere Absenkung des pH-Werts ist nicht möglich, da andernfalls die Carboxylatschicht der Ionenaustauschermembran zerstört wird. Zudem ist das Anodengrundmaterial Titan bei zu hohen Protonenaktivitäten nicht mehr korrosionsstabil [133]. Die resultierende Chlorgasselektivität beträgt etwa 97 % im Membranverfahren, sodass eine kostenintensive Aufreinigung des gebildeten Chlor-Sauerstoff-Gasgemischs erforderlich ist [12].

In den durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur CER über RuO₂(110) wurde der pH-Wert der Elektrolytlösung auf ca. 1 (gemessener Wert mit einer Glaselektrode: 0,9) eingestellt. Die Erhöhung der Protonenaktivität um einen Faktor von etwa 10 bezogen auf das industrielle Verfahren bedingt, dass das Standardpotential der konkurrierenden OER um ca. 60 mV angehoben wird (vgl. Abschnitt 3.4). Da die Tafel-Steigung der OER über RuO₂(110) in der ersten linearen Tafel-Region 59 mV/dec. beträgt [47], wird die von der OER hervorgerufene Stromdichte

um etwa einen Faktor 10 erniedrigt, sodass folglich die Chlorgasselektivität deutlich erhöht wird.

Die CER-Selektivität des RuO₂(110)-Modellsystems wurde über temperaturabhängige chronoamperometrische Messungen (vgl. Abbildung 39) in Kombination mit OLEMS (vgl. Abschnitt 5.2) als Analysemethode validiert. Dazu wurden während der Messungen sowohl elektrochemische Daten (Stromdichte j in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials U) als auch der im Massenspektrometer nachgewiesene Ionenstrom für das Masse zu Ladungsverhältnis $\frac{m}{z} = 36$ (zugehörend zu HCl, vgl. Abschnitt 5.2) bei vier unterschiedlichen Temperaturen ($T = 25, 30, 35$ und 40 °C) aufgenommen. Abbildung 44 stellt die Resultate der beiden experimentellen Techniken gegenüber.

Ein Vorteil von OLEMS stellt dar, dass das an der RuO₂(110)-Elektrode gebildete Chlorgas bereits in kleinen Mengen im Massenspektrometer über das HCl-Signal detektiert werden kann, bevor die ersten Blasen mit dem bloßen Auge zu erkennen sind. Abbildung 44 zeigt, dass für $T = 25$ °C Chlorgas für $U \geq 1,38$ V vs. SHE beobachtet wird, wohingegen sich bei höheren Temperaturen das erste quantifizierbare $\frac{m}{z} = 36$ -Signal zu niedrigeren Elektrodenpotentialen ($U = 1,37$ V bzw. $U = 1,36$ V vs. SHE bei $T = 30$ °C bzw. 35 °C) verschiebt. Ein Nachteil in der Anwendung von OLEMS liegt darin, dass bei Messungen mit hochkonzentrierten Salzlösungen das Salz auf der Spitze des Tips ausfällt, sodass keine weiteren Messungen mit demselben Tip möglich sind. Da eine komplette Messreihe inklusive Temperaturerhöhung etwa 12 Stunden dauert, ist es sehr unwahrscheinlich, vier Messreihen mit demselben Aufbau durchzuführen. Im Falle der erfolgten Messungen musste die Spitze des OLEMS-Tips für die vierte Messreihe ausgewechselt werden, sodass die detektierten Ionenströme bei $T = 40$ °C nicht mit den ersten drei Messreihen vergleichbar sind, da sich beim Einbauen einer neuen Spitze der Abstand bzw. die Position des Tips in Bezug auf die RuO₂(110)-Oberfläche ändert.

Das Sauerstoffsignal befand sich unterhalb des Detektionslimits von OLEMS und konnte während der chronoamperometrischen Pulsexperimente nicht quantifiziert werden [13]. Dies deutet darauf hin, dass der gemessene elektrische Strom komplett aus der CER resultiert, was im Folgenden diskutiert wird.

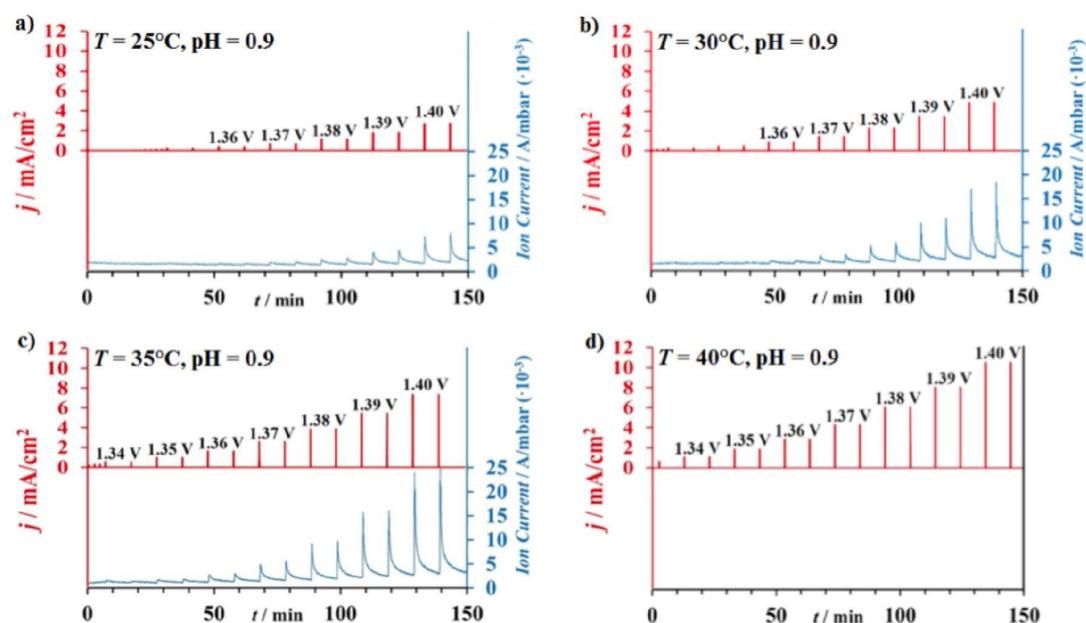


Abbildung 44: Gemessene Stromdichte j in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials U vs. SHE (rot, vgl. Pulsexperimente in Abbildung 39) sowie Ionenstrom (Ion Current) des Masse zu Ladungsverhältnis $\frac{m}{z} = 36$ (HCl, blau) für die RuO₂(110)-Modellelektrode bei pH = 0,9 und a) $T = 25$ °C, b) $T = 30$ °C, c) $T = 35$ °C sowie d) $T = 40$ °C. Abbildung entnommen aus Referenz [13].

Abbildung 44 verdeutlicht, dass mit steigender Temperatur sowohl die gemessene Stromdichte als auch der im Massenspektrometer detektierte Ionenstrom für das HCl-Signal zunehmen. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass das reversible Halbzellenpotential der CER temperaturabhängig ist (vgl. Kapitel 3.4), wobei nach Gleichung (28) U_{CER} mit steigender Temperatur sinkt. Folglich hängt die in Gleichung (34) definierte Überspannung η_{CER} ebenfalls von der Temperatur ab, sodass mit zunehmender Temperatur die Überspannung, welche ein Maß für die Triebkraft der CER ist, erhöht wird. Die gemessene Stromdichte j korreliert direkt mit der Menge an produziertem Chlorgas, sofern die CER die dominierende Reaktion darstellt und keine Nebenreaktionen, wie z. B. die OER, auftreten [13]. Zur Validierung der Selektivität wurde das im Massenspektrometer detektierte HCl-Signal ($\frac{m}{z} = 36$) integriert sowie aus der gemessenen Stromdichte j die insgesamt geflossene Ladungsmenge Q für den jeweiligen Potentialpuls bestimmt. Eine graphische Auftragung dieser beiden Größen ist in Abbildung 45 dargestellt.

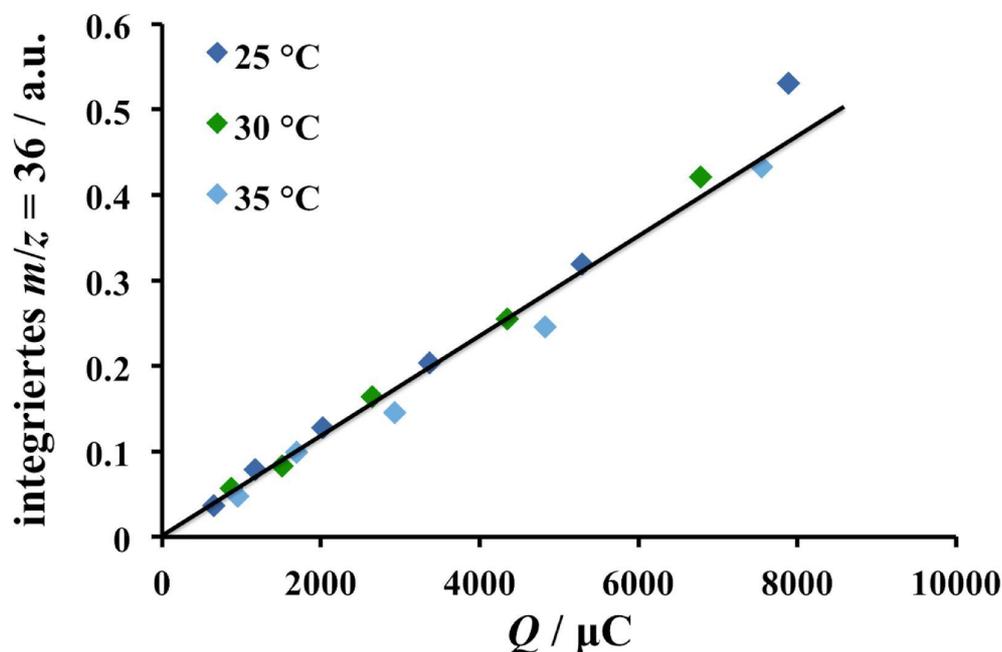


Abbildung 45: Integriertes $\frac{m}{z} = 36$ -Signal in Abhängigkeit der insgesamt geflossenen Ladungsmenge Q für die RuO₂(110)-Modellelektrode bei pH = 0,9 und $T = 25, 30$ sowie 35 °C. Unabhängig von der Reaktionstemperatur wird der Zusammenhang zwischen der Masse des gebildeten Chlorgases und der geflossenen Ladungsmenge über eine lineare Funktion, die durch den Ursprung verläuft, beschrieben. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass für die gewählten Prozessbedingungen nahezu alle Elektronen in die CER eingehen und der Anteil an unerwünschten Nebenreaktionen vernachlässigbar klein ist. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [13].

Abbildung 45 zeigt, dass das integrierte $\frac{m}{z} = 36$ -Signal sowie die geflossene Ladungsmenge Q über eine lineare Beziehung, die durch den Ursprung verläuft, miteinander verknüpft sind. Dieser Zusammenhang steht im Einklang mit dem Faraday'schen Gesetz, das besagt, dass die Masse eines einzelnen Produkts unabhängig von der Reaktionstemperatur linear von der insgesamt geflossenen Ladungsmenge abhängt. Aufgrund der Linearität zwischen dem integrierten HCl-Signal und der geflossenen Ladungsmenge lässt sich schlussfolgern, dass der gemessene elektrische Strom tatsächlich ausschließlich der CER zugeschrieben werden kann und somit unter den gewählten Prozessbedingungen ($T = 25 - 40$ °C, pH = 1, $c_{\text{Cl}^-} = 5$ mol/L) für das RuO₂(110)-Modellsystem eine nahezu ideale Chlorgasselektivität vorliegt.

Da der Anteil der OER und anderer Konkurrenzreaktionen an der gemessenen Stromdichte j vernachlässigbar klein ist, rechtfertigt dies sowohl die experimentell gemessenen Tafel-Geraden in Abschnitt 7.3 mit den theoretischen

Untersuchungen [30] direkt in Bezug zu setzen als auch die Diskussion des Reaktionsmechanismus der CER auf Basis der experimentellen Resultate in Abschnitt 7.4.

Eine wichtige Kenngröße (elektro-)chemischer Reaktionen ist die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ sowie die freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$, letztere stellt ein Maß für die Aktivität des eingesetzten Elektrodenmaterials dar (vgl. Abschnitt 3.2). Aufgrund der nahezu idealen Chlorgasselektivität (vgl. Abbildung 45) können beide Größen für die RuO₂(110)-Modellelektrode aus den gemessenen elektrochemischen und massenspektrometrischen Daten für die optimierten Prozessbedingungen ($T = 25 - 40$ °C, $\text{pH} = 1$, $c_{\text{Cl}^-} = 5$ mol/L) bestimmt werden. Dazu werden im folgenden Abschnitt jeweils zwei verschiedene Methoden vorgestellt.

7.6 Scheinbare freie und freie Aktivierungsenthalpie der CER über RuO₂(110)

7.6.1 Temperaturabhängige chronoamperometrische Messungen

Temperaturabhängige Messungen stellen bei heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen eine typische Methode dar, um die scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion über eine Arrhenius-Auftragung zu bestimmen (vgl. Abschnitt 3.3). In der Elektrokatalyse hingegen sind temperaturabhängige Experimente weitgehend herausfordernder aufgrund der Tatsache, dass eine Variation der Temperatur sowohl die Viskosität der Elektrolytlösung, das reversible Halbzellenpotential der CER, die Austauschstromdichte j_0 , das Potential der Referenzelektrode als auch die Selektivität der konkurrierenden CER und OER beeinflusst [13]. Die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ ist nach Gleichung (27) jedoch nur in der Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte enthalten. Um diese zu ermitteln, sind die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass einerseits über die Wahl des pH-Werts ($\text{pH} = 0,9$) die Selektivität komplett auf Seiten der CER liegt und die aus der OER resultierende Stromdichte vernachlässigbar klein ist (vgl. Abschnitt 7.5) und andererseits durch Wahl des Potentialbereichs ($U < 1,4$ V) die Temperaturabhängigkeit des Ionentransports nicht berücksichtigt werden muss. Das reversible Halbzellenpotential der CER kann über die Nernst-Gleichung (28) in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden, während eine Korrektur des Potentials der Referenzelektrode nach Abbildung 21 erfolgt.

Abbildung 46 zeigt die Überspannung η_{CER} als Funktion der gemessenen Stromdichte für die durchgeführten chronoamperometrischen Pulsexperimente in Abhängigkeit der vier Temperaturen $T = 25, 30, 35$ und 40 °C (vgl. Abschnitt 7.5) in Form einer Tafel-Auftragung. Durch Extrapolation der Tafel-Geraden auf $\eta_{\text{CER}} = 0$ V wird die Austauschstromdichte j_0 als Funktion der Reaktionstemperatur ermittelt.

Aus der temperaturabhängigen Austauschstromdichte wird nach Gleichung (27) die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie über eine Arrhenius-ähnliche Auftragung zu $G_{\text{app,CER}}^{\#} = 0,91$ eV bestimmt [13] (vgl. Abbildung 46). Die Temperaturabhängigkeit der Anzahl der aktiven Plätze $N_{\text{cat}}(T)$ wurde dabei auf Basis der von Exner *et al.* durchgeführten DFT-Rechnungen evaluiert. Da die Adsorption und Entladung von Chlorid-Ionen auf der RuO₂(110)-Oberfläche endergon mit $\Delta G = 0,34$ eV für $\eta_{\text{CER}} = 0$ V abläuft [30], sind alle aktiven O_{ot}-Plätze ($N_{\text{cat}} = 5 \cdot 10^{14}$ cm⁻², vgl. Kapitel 2) für die Adsorption und Entladung von Chlorid-Ionen auf die Elektrokatalysatoroberfläche unabhängig von der gewählten Reaktionstemperatur verfügbar. Der für N_{cat} berechnete Wert wird im Folgenden auch für alle weiteren Methoden verwendet.

7.6.2 Temperaturabhängige massenspektrometrische Messungen

Neben den elektrochemischen Daten wurde im Rahmen der durchgeführten OLEMS-Experimente der Ionenstrom des $\frac{m}{z} = 36$ -Signals im Massenspektrometer detektiert (vgl. Abschnitt 7.5). Aus diesem lässt sich ebenfalls die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie der CER über RuO₂(110) in Analogie zum Vorgehen in Abschnitt 7.6.1 bestimmen. Die Darstellung des integrierten $\frac{m}{z} = 36$ -Signals in der Form einer Tafel-Auftragung ermöglicht die Bestimmung des integrierten $\frac{m}{z} = 36$ -Signals für $\eta_{\text{CER}} = 0$ V durch Extrapolation der resultierenden Tafel-Geraden für die Temperaturen $T = 25, 30$ und 35 °C. Die Temperatur $T = 40$ °C kann in diesem Fall nicht für die Auswertung herangezogen werden, da der OLEMS-Tip für diese Messreihe ausgewechselt werden musste (vgl. Abschnitt 7.5).

Die Temperaturabhängigkeit des integrierten $\frac{m}{z} = 36$ -Signals bei $\eta_{\text{CER}} = 0$ V mündet in eine Arrhenius-ähnliche Auftragung, aus der die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie zu $G_{\text{app,CER}}^{\#} = 0,89$ eV ermittelt wird. Die Tafel- sowie die Arrhenius-ähnliche Auftragung sind in Abbildung 47 gezeigt.

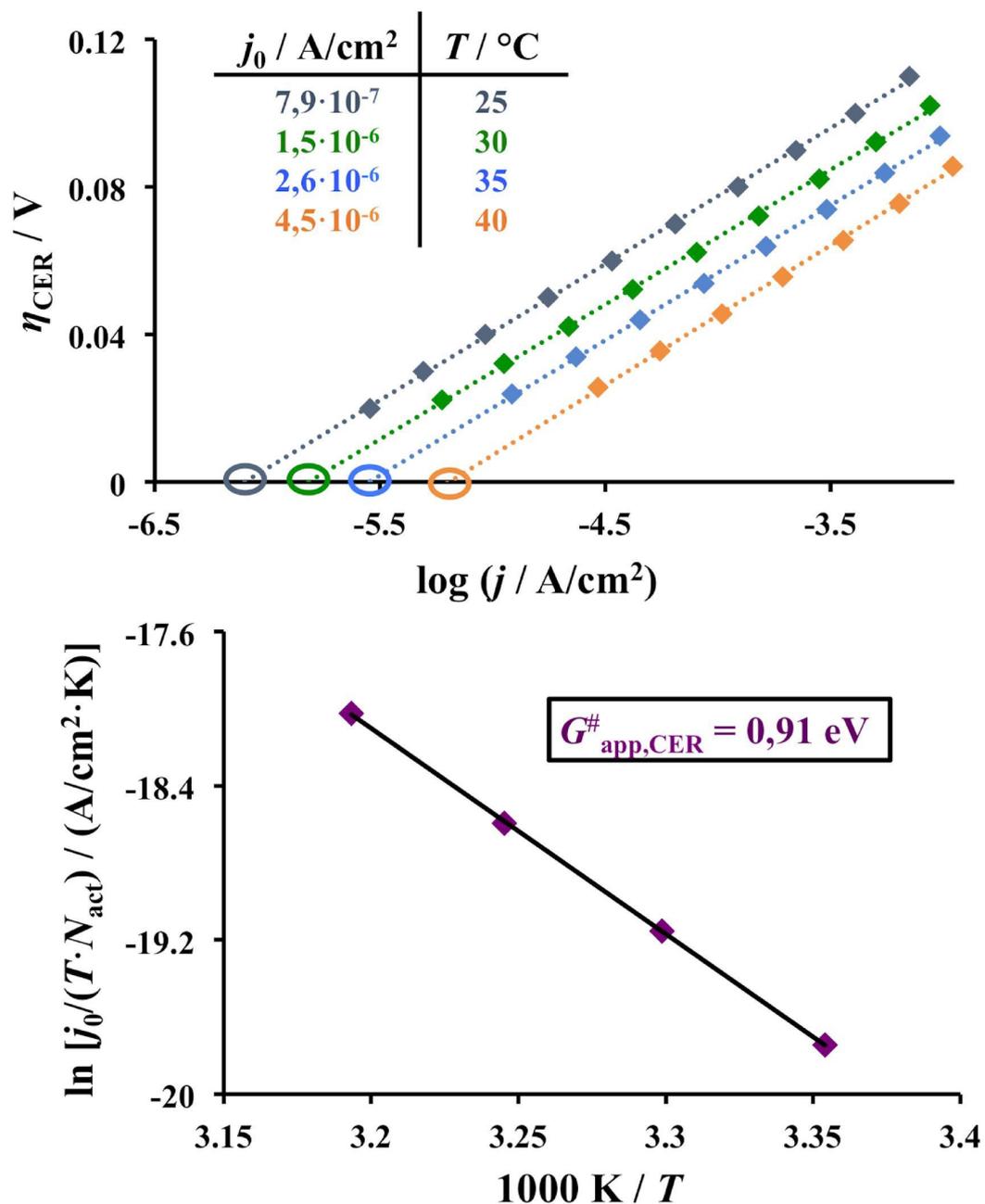


Abbildung 46: Oben: Tafel-Auftragung für die Temperaturen $T = 25 - 40$ °C. Die Extrapolation der Tafelgeraden auf $\eta_{\text{CER}} = 0$ V ermöglicht es, die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte (vgl. Tabelle in der Grafik) aus den experimentellen Messungen zu extrahieren. Unten: Arrhenius-ähnliche Auftragung zur Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ der CER über RuO₂(110). Diese ergibt sich nach Gleichung (27) aus der Steigung der resultierenden Geraden zu $G_{\text{app,CER}}^{\#} = 0,91$ eV. Abbildungen entnommen und modifiziert aus Referenz [13].

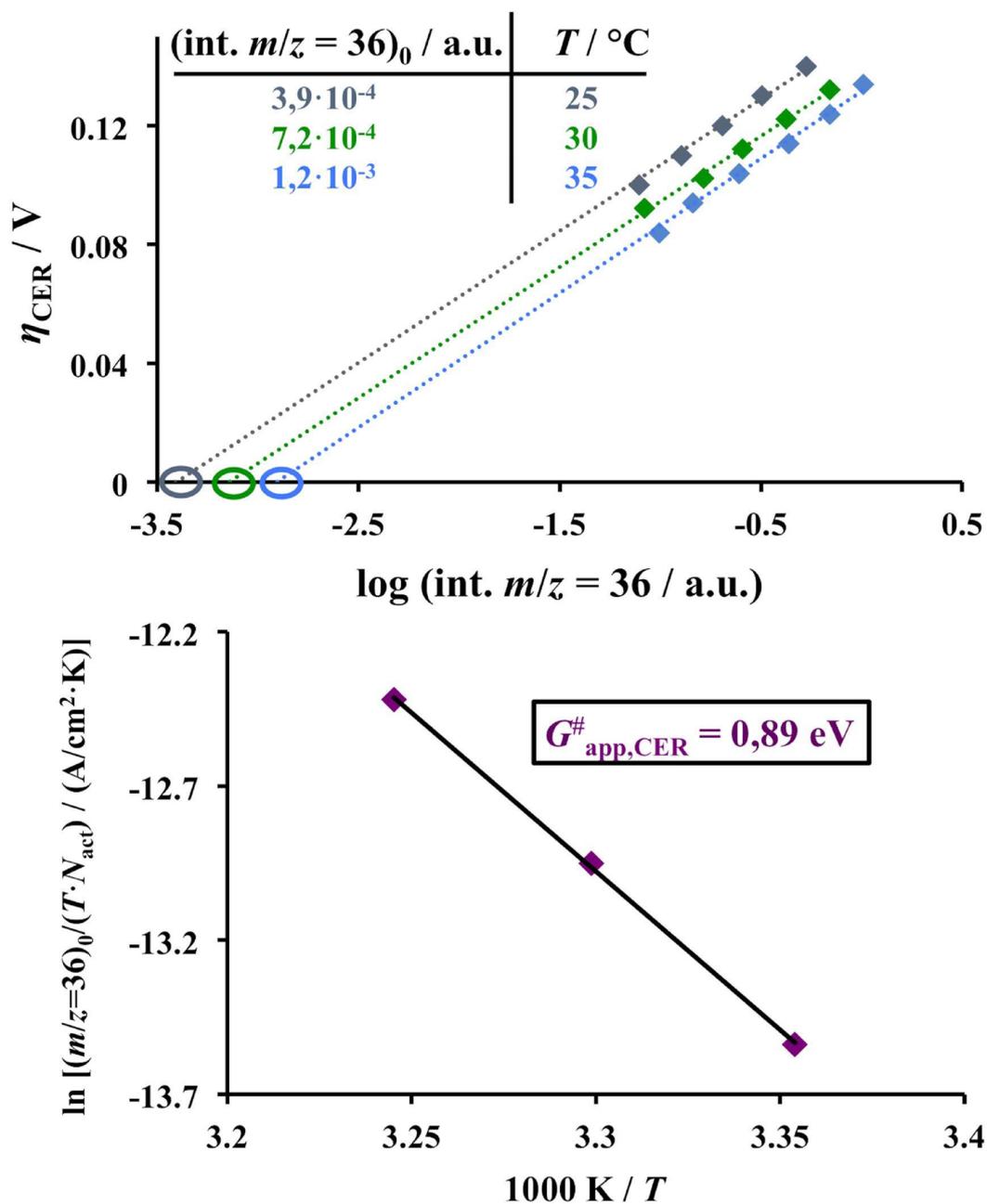


Abbildung 47: Oben: Tafel-Auftragung des integrierten $m/z = 36$ -Signals für die Temperaturen $T = 25, 30$ und 35°C sowie Extrapolation der Tafel-Geraden auf $\eta_{\text{CER}} = 0 \text{ V}$ (vgl. Tabelle in der Grafik). Unten: Arrhenius-ähnliche Auftragung zur Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie der CER über RuO₂(110) aus den massenspektrometrischen Daten des integrierten $m/z = 36$ -Signals bei $\eta_{\text{CER}} = 0 \text{ V}$. Aus der Steigung der Geraden resultiert $G_{\text{app,CER}}^\# = 0,89 \text{ eV}$. Abbildungen entnommen und modifiziert aus Referenz [13].

7.6.3 Bestimmung des Polarisationswiderstands

Die freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ der CER über RuO₂(110) wurde über experimentelle Messungen der Stromdichte im Polarisationsbereich der CER (vgl. Abschnitt 3.1.1) ermittelt. Im Polarisationsbereich hängen die Überspannung η_{CER} (bzw. das angelegte Elektrodenpotential U) und die Stromdichte j linear voneinander ab, was in Abbildung 48 dargestellt ist. Aus der Steigung der resultierenden Geraden kann gemäß Gleichung (13) der Polarisationswiderstand R_p bestimmt werden, der eine Funktion der Austauschstromdichte j_0 ist (vgl. Gleichung (14)), sodass hieraus eine direkte Bestimmung von $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ nach Gleichung (22) erfolgt.

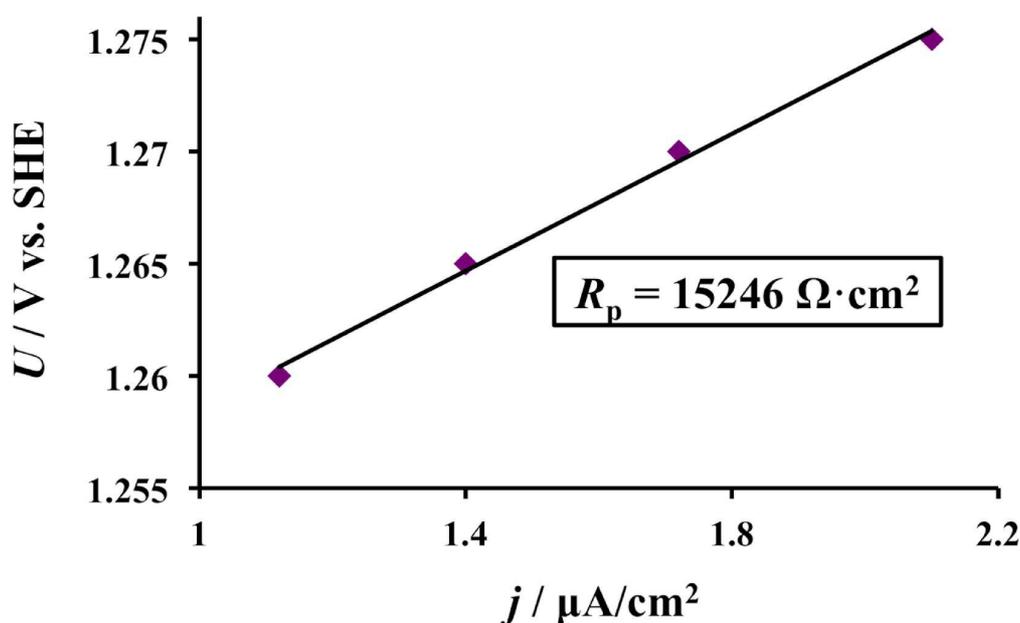


Abbildung 48: Auftragung des angelegten Elektrodenpotentials U als Funktion der Stromdichte j im Polarisationsbereich der CER ($\eta_{\text{CER}} < 30$ mV). Aus der Steigung der resultierenden Geraden errechnet sich der Polarisationswiderstand zu $R_p = 15246 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Abbildung entnommen und modifiziert aus Referenz [41].

Aus dem Polarisationswiderstand $R_p = 15246 \Omega \cdot \text{cm}^2$ errechnet sich die Austauschstromdichte zu $j_0 = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Daraus folgt $G_{\text{rds,CER}}^{\#} = 0,89$ eV.

Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass eine Bestimmung des reversiblen Halbzellenpotentials U_{CER} (vgl. Abschnitt 7.2) zur Definition der Überspannung η_{CER} nicht zwingend erforderlich ist. Es muss lediglich sichergestellt werden, dass die experimentellen Messungen im Polarisationsbereich der elektrokatalytischen

Reaktion erfolgen. Der dem Polarisationsbereich zugehörige Potentialbereich für eine elektrokatalytische Reaktion lässt sich unter Anwendung der Nernst-Gleichung (vgl. Kapitel 3.4) abschätzen.

7.6.4 Temperaturabhängige Tafel-Geraden

Aus den aufgenommenen temperaturabhängigen Tafel-Geraden (vgl. Abbildung 46) kann auch die freie Aktivierungsenthalpie bestimmt werden. Dazu wird $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ über Gleichung (22) aus der Austauschstromdichte $j_0(T)$ berechnet. Dies ist für die vier Reaktionstemperaturen $T = 25, 30, 35$ und 40 °C in Abbildung 49 gezeigt.

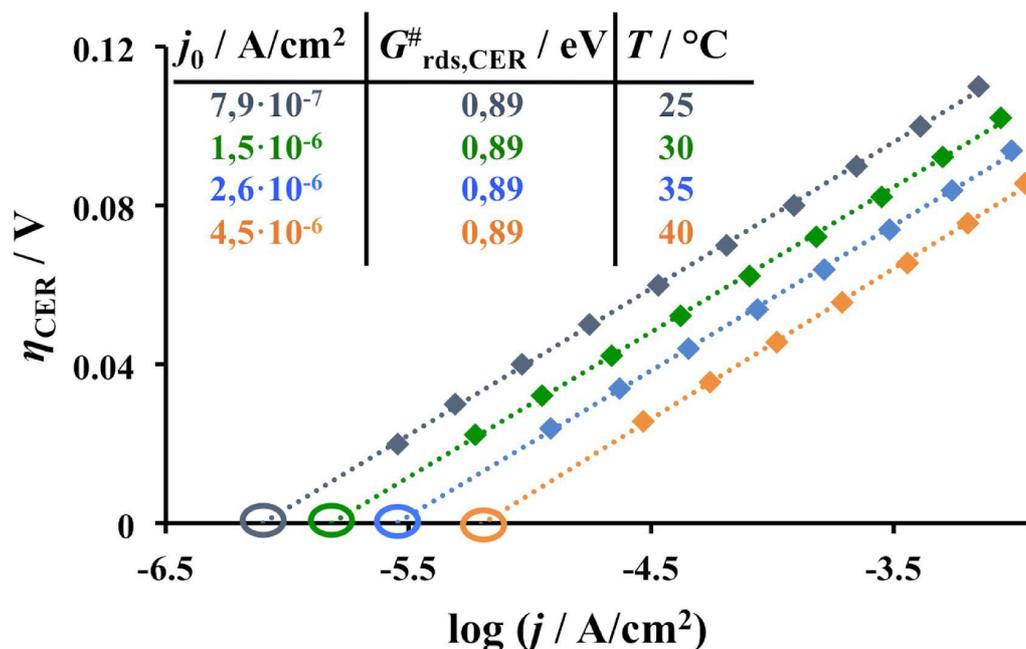


Abbildung 49: Tafel-Auftragung für die Temperaturen $T = 25 - 40$ °C. Die Extrapolation der Tafel-Geraden auf $\eta_{\text{CER}} = 0$ V ermöglicht die Bestimmung der temperaturabhängigen Austauschstromdichte $j_0(T)$, aus der die freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ über Gleichung (22) berechnet wird (vgl. Tabelle in der Grafik). Unabhängig von der Reaktionstemperatur ergibt sich $G_{\text{rds,CER}}^{\#} = 0,89$ eV.

Für alle vier Reaktionstemperaturen berechnet sich $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ zu 0,89 eV.

Im folgenden Abschnitt 7.6.5 werden die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ sowie die freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ für die CER über RuO₂(110) und die zur Bestimmung dieser Größen angewendeten Methoden diskutiert.

7.6.5 Zusammenfassung und Übersicht der Resultate

Tabelle 4 zeigt eine Übersicht über die angewendeten Methoden und die Resultate zur Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ und der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ für die CER über RuO₂(110).

Tabelle 4: Vergleich der experimentell bestimmten scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ und der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ für die CER über RuO₂(110).

Method	$G_{\text{app,CER}}^{\#}$	$G_{\text{rds,CER}}^{\#}$
Temperaturabhängige CA-Messungen (vgl. Kapitel 7.6.1)	0,91 eV	–
Temperaturabhängige OLEMS-Messungen (vgl. Kapitel 7.6.2)	0,89 eV	–
Bestimmung des Polarisationswiderstands (vgl. Kapitel 7.6.3)	–	0,89 eV
Temperaturabhängige Tafel-Geraden (vgl. Kapitel 7.6.4)	–	0,89 eV

Tabelle 4 verdeutlicht, dass $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ und $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ nahezu identische Werte für die CER über RuO₂(110) annehmen. Beide Größen werden zu etwa 0,90 eV bestimmt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die aktive Oberfläche unter Reaktionsbedingungen über das Energieniveau der Edukte definiert ist (vgl. Abschnitt 3.3). Folglich sind alle Reaktionsintermediate im Reaktionsmechanismus endergon in Bezug auf das Eduktenergieniveau gebunden.

Die Bestimmung von $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ und $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ ermöglicht eine qualitative Validierung der sauerstoffterminierten RuO₂(110)-Oberfläche als aktive Phase für die CER. Nach Exner *et al.* ist im Volmer-Heyrovsky-Mechanismus die Adsorption und Entladung von Chlorid-Ionen auf dieser Oberflächenphase unter Ausbildung des OCl_{ot}-Precursors endergon [35], was in Übereinstimmung mit $G_{\text{app,CER}}^{\#} = G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ steht.

Die Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ ist weitgehend aufwändiger als die Ermittlung der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$. Dies ist in erster Linie darauf zurückzuführen, dass zur Bestimmung von $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ temperaturabhängige Messungen erforderlich sind, wohingegen $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ über experimentelle Messungen bei einer einzelnen Temperatur ermittelt werden kann.

Vorteilhaft bei der Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie ist, dass $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ über zwei experimentell unabhängige Messmethoden (elektrochemische bzw. massenspektrometrische Daten) ermittelt wird, deren Ergebnisse direkt miteinander in Bezug gesetzt werden können. Die Übereinstimmung in der

scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie für die elektrochemische (vgl. Kapitel 7.6.1) bzw. die massenspektrometrische (vgl. Kapitel 7.6.2) Studie ist darauf zurückzuführen, dass die konkurrierende OER für die gewählten Reaktionsbedingungen ($T = 25 - 40$ °C, $\text{pH} = 1$, $c_{\text{Cl}^-} = 5$ mol/L) nahezu komplett unterdrückt ist (vgl. Kapitel 7.5).

Für die Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie ist die Kenntnis des reversiblen Halbzellenpotentials U_{CER} zur Definition der Überspannung η_{CER} erforderlich, wohingegen zur Ermittlung der freien Aktivierungsenthalpie der Wert von U_{CER} nicht zwingend benötigt wird, sofern die experimentellen Messungen im Polarisationsbereich stattfinden (vgl. Kapitel 7.6.3). Für die Berechnung von $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ über die Tafel-Geraden (vgl. Kapitel 7.6.4) wird hingegen ebenfalls die Kenntnis von U_{CER} benötigt.

Für die CER oder einen anderen Zwei-Elektronen-Prozess mit einer vergleichsweise hohen Austauschstromdichte j_0 ist eine experimentelle Bestimmung des reversiblen Halbzellenpotentials über die Messung der Stromdichte im Polarisationsbereich möglich (vgl. Abschnitt 7.2). Für elektrokatalytische Reaktionen mit kleineren Austauschstromdichten, wie z. B. die OER, kann das reversible Halbzellenpotential nicht über den Polarisationsbereich bestimmt werden, da Stromdichten kleiner als 10^{-8} A · cm⁻² nicht reproduzierbar mit der aufgebauten elektrochemischen Zelle gemessen werden können. In diesem Fall kann das reversible Halbzellenpotential über die Nernst-Gleichung (vgl. Abschnitt 3.4) abgeschätzt werden. Problematisch in diesem Zusammenhang ist, dass im Fall der OER die Aktivität a_{O_2} des Sauerstoffgases (vgl. Gleichung (31)) unbekannt ist.

Die Bestimmung des Polarisationswiderstands (vgl. Abschnitt 7.6.3) basiert auf der experimentellen Messung der Stromdichte im Polarisationsbereich und ist daher nur für elektrokatalytische Reaktionen mit einer hinreichend hohen Austauschstromdichte j_0 möglich. Diese Methode weist im Vergleich zur Bestimmung von $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ in Abschnitt 7.6.4 sowie der Ermittlung von $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ in Kapitel 7.6.1 und 7.6.2 den Vorteil auf, dass die Austauschstromdichte aus der Steigung der resultierenden $U = f(j)$ -Auftragung bestimmt wird, wohingegen sonst eine Extrapolation der Tafel-Geraden zur Bestimmung der Austauschstromdichte aus dem Achsenabschnitt erforderlich ist. Die Bestimmung einer Steigung ist weitgehend unempfindlicher auf eine Schwankung der Messwerte als die Ermittlung eines (extrapolierten)

Achsenabschnitts, sodass die Bestimmung von $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ aus dem Polarisationswiderstand eine sehr robuste Methode darstellt. In diesem Zusammenhang fällt auf, dass für die Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie aus dem Achsenabschnitt der temperaturabhängigen Tafel-Geraden (vgl. Kapitel 7.6.4) der Wert $G_{\text{rds,CER}}^{\#} = 0,89$ eV (vgl. Abbildung 49) unabhängig von der Reaktionstemperatur berechnet wird. Abweichungen werden erst auf der dritten Nachkommastelle beobachtet. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Ermittlung der Austauschstromdichte über den Achsenabschnitt eine erstaunlich genaue Methode darstellt, so lange eine ausgeprägt lineare Tafel-Region über mindestens eine Dekade vorliegt (vgl. Abschnitt 7.3).

Die Übereinstimmung in der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ für die Messungen im Polarisationsbereich $\eta_{\text{CER}} < 30$ mV (vgl. Abschnitt 7.6.3) und der Messungen im Tafel-Bereich (vgl. Kapitel 7.6.4) zeigt, dass auch im Polarisationsbereich eine nahezu ideale CER-Selektivität vorliegt und die konkurrierende OER unterdrückt ist. Dieses Resultat lässt sich nicht über OLEMS-Messungen quantifizieren, da diese Methode eine hinreichende Menge an gebildetem Chlorgas benötigt ($\eta_{\text{CER}} > 80$ mV), damit der daraus resultierende Ionenstrom im Massenspektrometer quantifizierbar ist (vgl. Abschnitt 7.5, Abbildung 47).

Zur Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie muss die Anzahl der aktiven Plätze N_{cat} bekannt sein, um $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ nach Gleichung (22) zu ermitteln. Mit denen in dieser Arbeit eingesetzten experimentellen Methoden (chronoamperometrische Pulsexperimente bzw. OLEMS) ist eine direkte Bestimmung von N_{cat} nicht möglich, sodass eine Kopplung des Experiments mit *ab initio* Thermodynamik DFT-Rechnungen unter Konstruktion eines Pourbaix-Diagramms vorteilhaft ist [41]. Ohne die Verknüpfung des Experiments mit der Theorie könnte N_{cat} zwar über die Größe der Einheitszelle des Elektrokatalysators (vgl. Kapitel 2) abgeschätzt werden, aber der aktive Platz müsste erraten werden, sodass dies zu falschen Schlussfolgerungen führen könnte. Dahingegen ermöglicht ein Pourbaix-Diagramm (vgl. Abbildung 37) die Bestimmung des aktiven Platzes für die elektrokatalytische Reaktion, woraus sich N_{cat} mit einer vergleichsweise hohen Genauigkeit berechnen lässt, da auch Blockierungseffekte des aktiven Platzes, z. B. durch Adsorption anderer Spezies im relevanten Potentialbereich, berücksichtigt werden können.

Für die Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ ist die Temperaturabhängigkeit der Anzahl der aktiven Plätze entscheidend. Diese ist vernachlässigbar, so lange im betrachteten Potentialfenster keine Adsorptionsprozesse stattfinden, die aktive Plätze blockieren. Blockierungseffekte lassen sich über Bindungsenergien abschätzen (vgl. Abschnitt 7.6.1), die auf Basis von DFT-Rechnungen ermittelt werden können. Eine möglichst präzise Bestimmung der scheinbaren freien und der freien Aktivierungsenthalpie einer elektrokatalytischen Reaktion setzt daher voraus, die experimentellen Untersuchungen mit *ab initio* Thermodynamik-Rechnungen zu verknüpfen.

Die durchgeführten Experimente zeigen auf, dass die scheinbare freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ und die freie Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ der CER über RuO₂(110) etwa 0,90 eV (ca. 87 kJ/mol) betragen. Den DFT-Rechnungen zur CER über RuO₂(110) kann $G_{\text{app,CER}}^{\#} = G_{\text{rds,CER}}^{\#} = 0,79$ eV aus dem Energieprofil für den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus entnommen werden (vgl. Abschnitt 7.4, Abbildung 43) [30]. Die experimentelle Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie ermöglicht es daher, theoretische DFT-Studien zu validieren. In Anbetracht der in der Dichtefunktionaltheorie enthaltenen Näherungen ist die Abweichung von ca. 0,1 eV zwischen Experiment und Theorie in Bezug auf die CER über RuO₂(110) als gut zu beurteilen.

7.7 Energieprofil der CER über RuO₂(110)

Das Energieprofil der CER über RuO₂(110) nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus wurde auf Basis von DFT-Rechnungen ermittelt (vgl. Abbildung 43) [30]. Dieses Energieprofil lässt sich auch aus den durchgeführten experimentellen Messungen konstruieren. Die Tafel-Auftragung (vgl. Abbildung 40) offenbart zwei lineare Tafel-Regionen, wobei der Heyrovsky-Schritt geschwindigkeitsbestimmend in der ersten Tafel-Region ($\eta_{\text{CER}} < 0,1$ V) und der Volmer-Schritt kinetisch limitierend in der zweiten Tafel-Region ($\eta_{\text{CER}} > 0,15$ V) ist (vgl. Diskussion im Abschnitt 7.4). Die Extrapolation der Tafel-Geraden auf $\eta_{\text{CER}} = 0$ V ermöglicht die Bestimmung der Austauschstromdichte j_0 (vgl. Abschnitt 7.6.4) in der jeweiligen Tafel-Region, aus der direkt die freie Enthalpie der Übergangszustände $G_{\text{Hey}}^{\#}$ bzw. $G_{\text{Vol}}^{\#}$ über Gleichung (22) berechnet werden kann. Dieses Verfahren zeigt Abbildung 50.

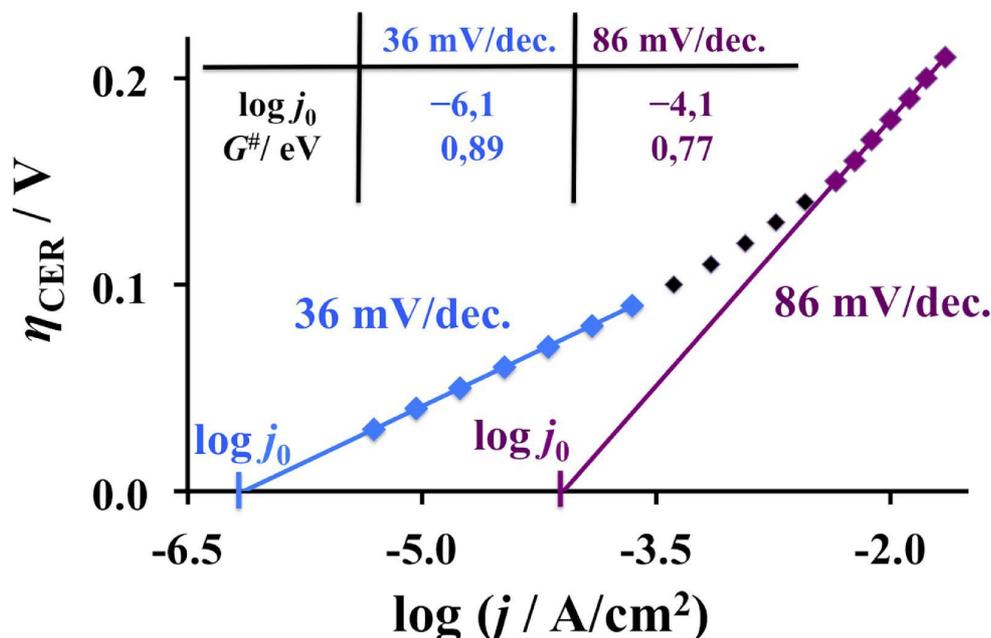


Abbildung 50: Tafel-Auftragung für die CER über RuO₂(110) basierend auf chronoamperometrischen Pulsexperimenten. Durch Extrapolation der linearen Tafel-Geraden auf $\eta_{\text{CER}} = 0 \text{ V}$ wird über die Austauschstromdichte j_0 die freie Enthalpie des Übergangszustands des in der jeweiligen Tafel-Region geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes zu $G_{\text{Hey}}^\# = 0,89 \text{ eV}$ und $G_{\text{Vol}}^\# = 0,77 \text{ eV}$ bestimmt (vgl. Tabelle in der Grafik).

Aus der Tafel-Auftragung werden $G_{\text{Hey}}^\#$ und $G_{\text{Vol}}^\#$ zu 0,89 eV bzw. 0,77 eV bestimmt. Die freie Enthalpie des Übergangszustands $G_{\text{Hey}}^\#$ ist dabei äquivalent zur freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^\#$ (vgl. Abschnitt 7.6.4), da der Heyrovsky-Schritt für $\eta_{\text{CER}} = 0 \text{ V}$ den rds darstellt (vgl. Kapitel 7.4).

Aus den Tafel-Steigungen 36 mV/dec. bzw. 86 mV/dec. wurden bereits in Abschnitt 7.4 die Symmetriefaktoren für den Heyrovsky- bzw. den Volmer-Schritt zu $\alpha_{\text{Hey}} = 0,64$ bzw. $\alpha_{\text{Vol}} = 0,69$ bestimmt. Als einzige unbekannt GröÙe im Energiediagramm des Volmer-Heyrovsky-Mechanismus verbleibt somit die freie Enthalpie des OCl_{ot}-Precursors. Diese ist aus den durchgeführten chronoamperometrischen Puls- bzw. den OLEMS-Messungen nicht zugänglich.

Analog zur Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^\#$ und der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^\#$ (vgl. Kapitel 7.6), bei denen die experimentellen Untersuchungen mit *ab initio* Thermodynamik-Rechnungen verknüpft wurden, wird auch für die Konstruktion des Energiediagramms nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus aus experimentellen Daten auf das

ab initio Pourbaix-Diagramm zurückgegriffen, da dieses neben der Information des aktiven Platzes auch die freie Enthalpie des OCl_{ot}-Adsorbats in Bezug auf den aktiven O_{ot}-Platz beinhaltet: Diese beträgt $\Delta G_{TD} = 0,34$ eV bei $\eta_{CER} = 0$ V [40]. Mit dieser Information ist das Energiediagramm komplett, welches in Abbildung 51 gezeigt ist.

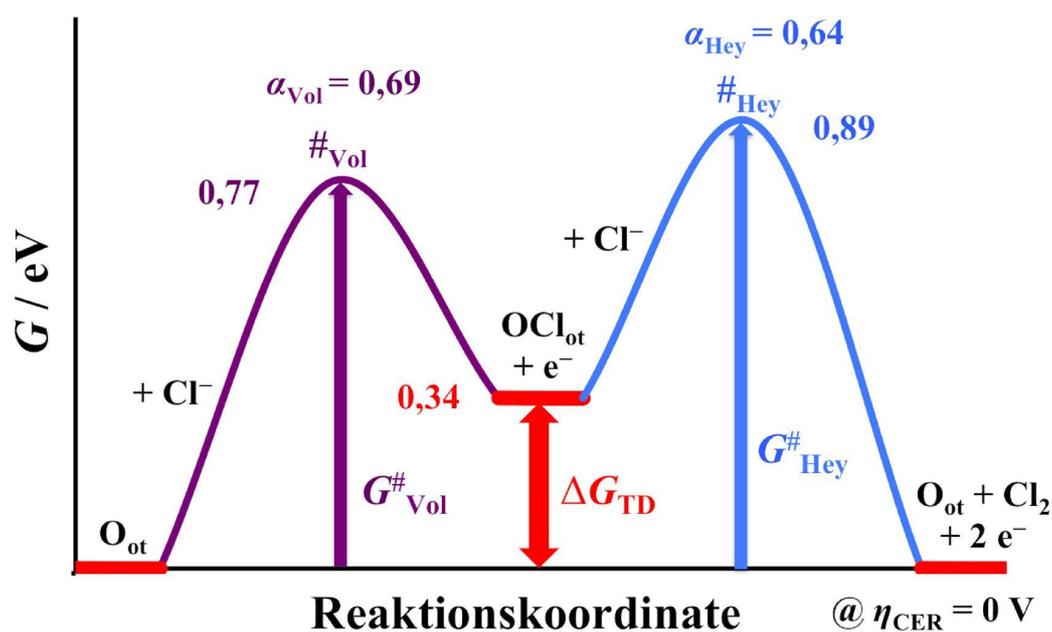


Abbildung 51: Energiediagramm für die CER über RuO₂(110) nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus, das aus einer Kombination von experimentellen Daten (in violett und blau) sowie *ab initio* Thermodynamik-Rechnungen (in rot) konstruiert wird. Aus der Evaluation der Tafel-Auftragung (vgl. Abbildung 50) werden die freien Enthalpien der Übergangszustände von Volmer- und Heyrovsky-Schritt $G_{Vol}^{\#}$ und $G_{Hey}^{\#}$ sowie die Symmetriefaktoren α_{Vol} und α_{Hey} bestimmt, während die Informationen über den aktiven Platz sowie die freie Enthalpie des Reaktionsintermediats ΔG_{TD} aus dem theoretisch berechneten *ab initio* Pourbaix-Diagramm (vgl. Abbildung 37) entnommen werden.

In Bezug auf das theoretisch berechnete Energiediagramm für den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus (vgl. Abbildung 43) wird deutlich, dass die aus den experimentellen Daten bestimmten freien Enthalpien der Übergangszustände von Volmer- und Heyrovsky-Schritt etwa 0,1 eV höher als die theoretisch berechneten Werte liegen, wohingegen die Differenz der freien Enthalpien der Übergangszustände $G_{Vol}^{\#}$ und $G_{Hey}^{\#}$ quantitativ reproduziert wird. Tabelle 5 gibt hierzu eine Übersicht.

Der Unterschied in den absoluten Werten von $G_{Vol}^{\#}$ und $G_{Hey}^{\#}$ erklärt, warum in der Tafel-Auftragung von Exner *et al.* die Stromdichten um etwa einen Faktor 10 im Vergleich zum Experiment überschätzt werden (vgl. Abbildung 41 im

Abschnitt 7.3), während die quantitativ reproduzierte Differenz $G_{\text{Hey}}^{\#} - G_{\text{Vol}}^{\#}$ die Ursache für die Parallelität der Tafel-Kurven Exp. III (basierend auf den Messungen in dieser Arbeit) und Theo. I (basierend auf der mikrokinetischen Modellierung von Exner *et al.*) darstellt.

Tabelle 5: Freie Enthalpie der Übergangszustände von Volmer- und Heyrovsky-Schritt bestimmt aus experimentell gemessenen Tafel-Geraden (vgl. Abbildung 51) und verglichen mit DFT-Rechnungen (vgl. Abbildung 43).

	$G_{\text{Vol}}^{\#} / \text{eV}$	$G_{\text{Hey}}^{\#} / \text{eV}$	$G_{\text{Hey}}^{\#} - G_{\text{Vol}}^{\#} / \text{eV}$
Experimentelle Tafel-Auftragung [40]	0,77	0,89	0,12
Theoretische DFT-Rechnungen [30]	0,68	0,79	0,11

Die in diesem Abschnitt vorgestellte und diskutierte Methode, in der *ab initio* Thermodynamik-Rechnungen zur Bestimmung des aktiven Platzes und der freien Enthalpie des Reaktionsintermediats mit experimentellen Tafel-Messungen zur Evaluierung der Symmetriefaktoren und der freien Enthalpie der Übergangszustände verknüpft werden, stellt einen generellen Ansatz dar, der weder auf die CER noch auf das RuO₂(110)-Modellsystem beschränkt ist. Der Vorteil in diesem Verfahren liegt darin, dass die Untersuchung thermodynamischer Aspekte über DFT-Rechnungen im Gegensatz zu kinetischen DFT-Studien mit einem überschaubaren Aufwand erfolgt, wohingegen kinetische Daten aus experimentellen Tafel-Messungen, einer Standardprozedur in der elektrokatalytischen Forschung, zugänglich sind, sodass aus der Kombination dieser beiden Techniken tiefgehende Einblicke in die Energetik der untersuchten elektrokatalytischen Reaktion mit einem vergleichsweise geringen Aufwand gewonnen werden. Dieser universelle Ansatz wurde auch für die Konstruktion des Energiediagramms der OER über RuO₂(110) [38, 47] angewendet und könnte richtungweisend für zukünftige Studien molekularer und energetischer Aspekte elektrokatalytischer Reaktionen sein [40].

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wird die CER über eine RuO₂(110)-Modellelektrode mit chronoamperometrischen Pulsexperimenten und OLEMS-Messungen untersucht. Durch Verknüpfung der experimentellen Resultate mit theoretischen DFT-Rechnungen werden atomare Einblicke in den Reaktionsmechanismus der CER erhalten.

Für eine experimentelle Untersuchung der CER muss die konkurrierende OER möglichst vollständig unterdrückt sein, damit die gemessene Stromdichte nicht durch unerwünschte Nebenreaktionen verfälscht wird. Dazu werden die an der Chloralkali-Elektrolyse orientierten Reaktionsbedingungen ($T = 80 - 90^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$, $c_{\text{Cl}^-} = 5 \text{ mol/L}$) optimiert, indem die Reaktionstemperatur auf $T = 25 - 40^\circ\text{C}$ und der pH-Wert auf 0,9 abgesenkt werden. Unter diesen Bedingungen gehen nahezu alle an der RuO₂(110)-Anode übertragenen Elektronen in die CER ein, sodass der Anteil an unerwünschten Nebenreaktionen vernachlässigbar klein ist, was experimentell über OLEMS-Messungen in Kombination mit temperaturabhängigen elektrochemischen Daten quantifiziert wird (vgl. Kapitel 7.5).

Die Kenntnis des reversiblen Halbzellenpotentials U_{CER} ist erforderlich, um die gemessenen Stromdichten für die anodische CER als Funktion der Überspannung η_{CER} , welche als Triebkraft für die elektrokatalytische Reaktion fungiert, darzustellen. Dazu wird der Polarisationsbereich der CER vermessen und die Stromdichte auf $j = 0$ extrapoliert, sodass $U_{\text{CER}} = 1,26 \text{ V}$ sowohl über experimentelle Messungen (vgl. Abschnitt 7.2) als auch über eine Berechnung unter Verwendung der Nernst-Gleichung (vgl. Kapitel 3.4) erhalten wird.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zielen darauf ab, in Verbindung mit den bisherigen experimentellen [48, 49] (vgl. Kapitel 4.2.1) und theoretischen Studien [30, 35, 42] (vgl. Kapitel 4.2.2) aus der Literatur den Reaktionsmechanismus der CER über RuO₂(110) auf atomarer Ebene zu diskutieren. Theoretische Arbeiten von Exner *et al.* zeigten, dass die CER über Ru_{cus}O_{ot}-Oberflächenkomplexe einer sauerstoff-terminierten RuO₂(110)-Oberfläche nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft [30]. Dieses Resultat wird anhand der durchgeführten experimentellen Messungen validiert.

Die vorgeschlagene sauerstoffterminierte RuO₂(110)-Oberfläche als aktive Phase für die CER steht in Übereinstimmung mit CV-Messungen, da die Peaks im experimentellen CV auf Basis des theoretisch berechneten Pourbaix-Diagramms, das die RuO₂(110)-Oberflächenstruktur als Funktion des Elektrodenpotentials und des pH-Werts angibt, zugeordnet und erklärt werden können. Dieser kombinierte Experiment-Theorie-Ansatz ist universeller Natur und ermöglicht, die Redoxchemie der Adsorptions-/Desorptionsprozesse auf einer Elektrode in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials zu quantifizieren, so lange im betrachteten Potentialbereich keine elektrokatalytische Reaktion abläuft (vgl. Abschnitt 7.1).

Aus der Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ und der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ folgt, dass Chlor auf der aktiven RuO₂(110)-Oberfläche unter CER-Bedingungen endergon adsorbiert. Dieses Resultat bestätigt die sauerstoffterminierte RuO₂(110)-Oberfläche als aktive CER-Phase, da die Adsorption und Entladung von Chlorid auf den O_{ot}-Atomen unter Ausbildung einer OCl_{ot}-Spezies nach den DFT-Rechnungen endergon mit 0,34 eV ($\eta_{\text{CER}} = 0$ V) abläuft [30]. Der Nachweis des von Exner *et al.* postulierten OCl_{ot}-Precursors benötigt *in situ* spektroskopische Methoden, deren Anwendung aufgrund des wässrigen Elektrolyten und des niedrigen Bedeckungsgrads von Chlor auf der Elektrokatalysatoroberfläche erschwert ist.

Die experimentelle Messung von Tafel-Geraden zeigt auf, dass für die CER über RuO₂(110) zwei separate lineare Tafel-Regionen mit unterschiedlicher Tafel-Steigung vorliegen. Dabei stellt sich heraus, dass unter Annahme des Volmer-Heyrovsky-Mechanismus die Tafel-Steigung von 36 mV/dec. in der ersten Tafel-Region den Heyrovsky-Schritt und die Tafel-Steigung von 86 mV/dec. in der zweiten Tafel-Region den Volmer-Schritt als rds aufweist (vgl. Kapitel 7.4). Die gemessenen Tafel-Steigungen stehen in Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen von Consonni *et al.* [48] und Guerrini *et al.* [49] sowie mit der von Exner *et al.* mikrokinetisch modellierten Tafel-Auftragung nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus [30] (vgl. Abschnitt 7.3), sodass der vorgeschlagene Volmer-Heyrovsky-Mechanismus bestätigt wird.

Aus den experimentellen Tafel-Geraden wird das Energieprofil nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus konstruiert und mit DFT-Rechnungen verglichen (vgl. Kapitel 7.7). Dabei stellt sich heraus, dass die theoretisch berechneten Werte der Übergangszustände von Volmer- und Heyrovsky-Schritt um etwa 0,1 eV von

den experimentell bestimmten Werten abweichen, was in Anbetracht der Näherungen in den DFT-Rechnungen und den experimentellen Messungenauigkeiten eine hinreichend gute Übereinstimmung darstellt. Der in Abschnitt 7.7 vorgestellte Ansatz, das Energiediagramm einer elektrokatalytischen Reaktion aus *ab initio* Thermodynamik-Rechnungen, die im Vergleich zu *ab initio* Kinetik-Studien vergleichsweise wenig Rechenleistung beanspruchen, und experimentell gemessenen Tafel-Geraden zu konstruieren, ist neben der kombinierten *ab initio* Thermodynamik-CV-Studie (vgl. Abschnitt 7.1) ein weiteres Beispiel für eine Synergie experimenteller und theoretischer Methoden.

Im Mittelpunkt der experimentellen Untersuchungen steht die Bestimmung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app,CER}}^{\#}$ und der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds,CER}}^{\#}$ der CER über $\text{RuO}_2(110)$. Beide Größen werden zu etwa 0,90 eV bestimmt. Zur Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie wird die Anzahl der aktiven Plätze des $\text{RuO}_2(110)$ -Elektrokatalysators auf Basis der DFT-Rechnungen von Exner *et al.* abgeschätzt, sodass Theorie in der Form von *ab initio* Thermodynamik auch diese experimentelle Studie ergänzt.

Die experimentell bestimmten Werte von $G_{\text{app,CER}}^{\#} = G_{\text{rds,CER}}^{\#} = 0,90$ eV für die CER über $\text{RuO}_2(110)$ stehen in guter Übereinstimmung mit der DFT-Studie von Exner *et al.*, der $G_{\text{app,CER}}^{\#} = G_{\text{rds,CER}}^{\#} = 0,79$ eV auf Basis des Volmer-Heyrovsky-Mechanismus ermittelte.

Die CER stellt eine prototypische elektrokatalytische Reaktion dar, deren Reaktionsmechanismus sich aufgrund der Übertragung von lediglich zwei Elektronen vergleichsweise einfach beschreiben lässt. Der Reaktionsmechanismus für die CER über $\text{RuO}_2(110)$ erscheint auf Basis des Vergleichs der experimentellen Messungen mit theoretischen DFT-Rechnungen verstanden und aufgeklärt. In der Zukunft kann eine dezidierte Untersuchung der Reaktionsordnung der Reaktanden weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus sowie in die Energetik der CER über $\text{RuO}_2(110)$ zur Festigung des vorgeschlagenen Volmer-Heyrovsky-Mechanismus geben. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 8.2 diskutiert.

Ein zentrales Element in der vorliegenden Dissertation stellt die Verknüpfung der experimentellen Untersuchungen mit theoretischen Methoden dar, da ohne die von Exner *et al.* durchgeführten DFT-Rechnungen eine Interpretation der

experimentellen Daten im vorliegenden Rahmen nicht möglich gewesen wäre. Eine Kopplung experimenteller Techniken mit theoretischen DFT-Rechnungen ist für eine tiefgehende Untersuchung des Reaktionsmechanismus einer elektrokatalytischen Reaktion über ein einkristallines Elektrodenmaterial zwingend erforderlich. Auf Basis der in dieser Arbeit angewendeten Methoden bietet sich die folgende dreistufige Abfolge für zukünftige Studien an:

- Kombination der cyclovoltammetrischen Messungen mit *ab initio* Thermodynamik-Rechnungen unter der Konstruktion von Pourbaix-Diagrammen zur Auflösung der Oberflächenstruktur des einkristallinen Elektrokatalysators in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials. Die Kenntnis der atomaren Struktur der Katalysatoroberfläche unter Reaktionsbedingungen schafft die Voraussetzung dafür, mögliche Reaktionsmechanismen zu formulieren bzw. auszuschließen.
- Aufnahme von Tafel-Geraden und Verknüpfung dieser mit dem *ab initio* Pourbaix-Diagramm zur Konstruktion des Energieprofils (bzw. eines Ausschnitts des Energieprofils) für einen vorgegebenen Reaktionsmechanismus, der sich auf Basis der aktiven Oberfläche unter Reaktionsbedingungen und den experimentell bestimmten Tafel-Steigungen (chemischer vs. elektrochemischer Reaktionsschritt als rds) ableiten lässt. Der vorgegebene Reaktionsmechanismus kann experimentell über eine Untersuchung der Reaktionsordnung der Reaktanden in Abhängigkeit der Überspannung (siehe Abschnitt 8.2) validiert werden, während unter der Verwendung zeitaufwändiger *ab initio* DFT-Rechnungen das Energieprofil des vorgegebenen und anderer möglicher Reaktionsmechanismen theoretisch berechnet werden kann. Die aus den Tafel-Geraden bestimmten freien Enthalpien der Übergangszustände müssen qualitativ mit denen der *ab initio* Kinetik-Studie übereinstimmen. Das über die *ab initio* Kinetik-Studie berechnete Energieprofil des bevorzugten Reaktionsmechanismus kann durch mikrokinetische Modellierung in eine Tafel-Auftragung transformiert werden, wobei die mikrokinetisch modellierte Tafel-Kurve den Verlauf der experimentellen Tafel-Kurve qualitativ wiedergeben muss.
- Experimentelle Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{rds}}^{\#}$ der elektrokatalytischen Reaktion über den Polarisationsbereich, sofern die elektrokatalytische Reaktion eine hohe Austauschstromdichte aufweist. Sonst ist $G_{\text{rds}}^{\#}$ über die Extrapolation von Tafel-Geraden zugänglich (siehe vorherigen Punkt).

Zudem sind temperaturabhängige Messungen zur Ermittlung der scheinbaren freien Aktivierungsenthalpie $G_{\text{app}}^{\#}$ durchzuführen. Über den Vergleich von $G_{\text{rds}}^{\#}$ und $G_{\text{app}}^{\#}$ kann die auf Basis des Pourbaix-Diagramms vorgeschlagene aktive Oberfläche unter Reaktionsbedingungen validiert werden. Die experimentell bestimmte scheinbare freie Aktivierungsenthalpie muss qualitativ mit der *ab initio* Kinetik-Studie übereinstimmen.

Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierte Vorgehensweise und Methodik kann als Maßstab und Orientierungspunkt für zukünftige Studien zu mechanistischen und molekularen Aspekten elektrokatalytischer Reaktionen über Einkristallelektroden dienen.

8.2 Ausblick

Die experimentellen Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit in Kombination mit DFT-Rechnungen zeigen, dass die CER über $\text{RuO}_2(110)$ nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft. Ein weiteres Experiment unter Bestimmung der Reaktionsordnung ν_{Cl^-} als Funktion der Überspannung η_{CER} kann diese Aussage untermauern, insbesondere im Hinblick auf den von Guerrini *et al.* vorgeschlagenen Krishtalik-Mechanismus [49]. Aus den bisherigen Literaturexperimenten von Consonni *et al.* [48] und Guerrini *et al.* [49] kann auf Basis von ν_{Cl^-} keine eindeutige Aussage über den Reaktionsmechanismus getroffen werden (vgl. Abschnitt 7.4).

Während in der ersten linearen Tafel-Region ($\eta_{\text{CER}} < 0,1$ V) der als rds identifizierte Heyrovsky-Schritt eine Reaktionsordnung von $\nu_{\text{Cl}^-} = 2 - \theta_{\text{OCl}}$ aufweist, beträgt die Reaktionsordnung ν_{Cl^-} in der zweiten linearen Tafel-Region ($\eta_{\text{CER}} > 0,15$ V), in der der Volmer-Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, $1 + \theta_{\text{OCl}}$ (vgl. Abschnitt 9.1). Die Auftragung von η_{CER} als Funktion von ν_{Cl^-} sollte folglich für $\eta_{\text{CER}} > 0,10$ V eine Änderung der Reaktionsordnung ν_{Cl^-} anzeigen.

Des Weiteren kann der Bedeckungsgrad $\theta_{\text{OCl}} = f(\eta_{\text{CER}})$ in Abhängigkeit der Überspannung auf der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche zumindest grob über die experimentell bestimmten Reaktionsordnungen $\nu_{\text{Cl}^-} = f(\eta_{\text{CER}})$ abgeschätzt werden. Dies ermöglicht eine qualitative Validierung des von Exner *et al.* postulierten Bedeckungsgrads θ_{OCl} von etwa 10^{-3} unter CER-Bedingungen [30].

Sofern die CER über $\text{RuO}_2(110)$ nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft, ändert sich die Reaktionsordnung ν_{Cl^-} in Abhängigkeit der Tafel-

Region und des rds. Dagegen ist sowohl für den Kristallik-Mechanismus als auch für den Volmer-Tafel-Mechanismus keine Änderung der Reaktionsordnung $\nu_{\text{Cl}^-} = 1 + \theta_{\text{OCl}}$ zu erwarten, wenn der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Kristallik-Mechanismus vom Chloronium-Schritt zum Volmer-Schritt oder im Volmer-Tafel-Mechanismus vom zweiten Volmer-Schritt zum ersten Volmer-Schritt wechselt (vgl. Abschnitt 4.1). Somit können auf Basis des vorgeschlagenen Experiments entweder der Volmer-Heyrovsky- oder der Kristallik- und der Volmer-Tafel-Mechanismus als Reaktionsmechanismus für die CER über $\text{RuO}_2(110)$ ausgeschlossen werden.

Die Kenntnis des Bedeckungsgrads θ_{OCl} als Funktion der Überspannung η_{CER} aus dem vorgeschlagenen Experiment ermöglicht es zudem, die freie Enthalpie des OCl_{ot} -Precursors ΔG_{TD} in Abhängigkeit der Überspannung η_{CER} zu bestimmen (vgl. Kapitel 9.1). Durch Extrapolation dieses Zusammenhangs auf $\eta_{\text{CER}} = 0$ V wird die freie Enthalpie für die Bildung des OCl_{ot} -Adsorbats im elektrochemischen Gleichgewicht abgeschätzt. Dieser Wert kann direkt mit dem Pourbaix-Diagramm (vgl. Abbildung 37) von Exner *et al.* verglichen werden, aus dem $\Delta G_{\text{TD}} = 0,34$ eV bei $\eta_{\text{CER}} = 0$ V erhalten wird. Diese Prozedur ermöglicht, das Pourbaix-Diagramm in einem Bereich zu validieren, in dem CV-Messungen aufgrund der ablaufenden elektrokatalytischen Reaktion keinen Peak im Falle eines Adsorptions-/Desorptionsprozesses auf der Elektrokatalysatoroberfläche zeigen und damit zur Validierung nicht einsetzbar sind (vgl. Abschnitt 7.1).

Des Weiteren ermöglicht die experimentelle Bestimmung von ΔG_{TD} , das Energie-diagramm für den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus (vgl. Abbildung 51) komplett aus experimentellen Daten zu konstruieren, ein Novum in der modernen Elektrokatalyse-Forschung, da dies bisher für keine elektrokatalytische Reaktion gelungen ist.

Eine wichtige Komponente im Rahmen der Untersuchung der CER stellt die Selektivität in Bezug auf die konkurrierende OER dar. Die OLEMS-Messungen ermöglichen eine direkte Detektion des gebildeten Chlorgases über das $\frac{m}{z} = 36$ -Signal von HCl , wohingegen sich das Sauerstoffsignal ($\frac{m}{z} = 32$) unterhalb des Detektionslimits von OLEMS befand und während der chronoamperometrischen Pulsexperimente nicht quantifiziert werden konnte (vgl. Abschnitt 7.5). Es wäre wünschenswert, direkt über die massenspektrometrische Detektion das Selektivitätsverhältnis an gebildetem Chlor- und Sauerstoffgas zu evaluieren. Dies ist jedoch nur möglich,

wenn der pH-Wert der Elektrolytlösung signifikant erhöht wird, sodass das reversible Halbzellenpotential der OER herabgesetzt und somit unter CER-Bedingungen ($U > 1,26$ V) deutlich mehr Sauerstoffgas gebildet wird. Gegen die praktische Umsetzung dieses Experiments spricht, dass bei hoher OER-Aktivität die RuO₂(110)-Elektrode keine ausreichende Stabilität aufweist (vgl. Abbildung 42), sodass ein reproduzierbares Experiment nicht gewährleistet ist.

Es besteht aber die Möglichkeit, das Selektivitätsverhältnis der CER und OER über elektrochemische Daten zu evaluieren. Dazu sollte in einem pH-Fenster gearbeitet werden (pH = 1 – 2), in dem die CER die dominierende Reaktion darstellt. Ausgehend von den durchgeführten experimentellen Messungen bei pH = 0,9 (vgl. Abschnitt 7.3) sollte der pH-Wert der Elektrolytlösung sukzessive erhöht und Tafel-Geraden (Stromdichte j_{pH} als Funktion der Überspannung η_{CER}) in einem Überspannungsbereich aufgenommen werden, in dem trotz der zunehmenden OER-Aktivität keine Änderung der Morphologie der RuO₂(110)-Oberfläche auftritt. Dabei ist zu erwarten, dass die Stromdichte bei höherem pH-Wert aufgrund der steigenden OER-Aktivität zunimmt. Da die der CER zugeordnete Stromdichte j_{CER} über RuO₂(110) nicht vom pH-Wert abhängt [48, 49, 109], kann die der OER zugehörige Stromdichte j_{OER} über eine Dekonvolution der gemessenen $j_{\text{pH}} = f(\eta_{\text{CER}})$ -Kurven in Abhängigkeit des pH-Werts sowie der Überspannung η_{CER} bestimmt werden. Dieser Ansatz basiert darauf, dass für pH > 1 die gemessene Stromdichte j_{pH} als $j_{\text{pH}}(\eta_{\text{CER}}) = j_{\text{CER}}(\eta_{\text{CER}}) + j_{\text{OER}}(\eta_{\text{CER}})$ formuliert werden kann, wobei die Stromdichte $j_{\text{CER}}(\eta_{\text{CER}})$ in erster Näherung der bei pH = 0,9 gemessenen Stromdichte entspricht, da für diesen pH-Wert eine nahezu ideale CER-Selektivität vorliegt (vgl. Abschnitt 7.5). Die Kenntnis des Selektivitätsverhältnisses von CER und OER im pH-Bereich 1 – 2 ermöglicht eine Abschätzung der Selektivität für höhere pH-Werte durch Extrapolation des Zusammenhangs CER-Selektivität = f(pH). Dieses Wissen könnte zu einer Untersuchung der Selektivität bei höheren pH-Werten (pH > 2) beitragen, da mit zunehmender Basizität der Elektrolytlösung weitere Nebenreaktionen, wie z. B. die Bildung von hypochloriger Säure bzw. Hypochlorit-Anionen durch Disproportionierung des gebildeten Chlorgases oder direkter Oxidation der Chlorid-Anionen in der Elektrolytlösung stattfinden [13]. Die Quantifizierung der Stromdichte j_{Hypo} für die Bildung von Hypochlorit-Spezies könnte über eine erneute analoge Dekonvolution der gemessenen j_{pH} -Kurven erfolgen, sofern j_{OER} bereits bestimmt wurde.

Neben den beiden vorgeschlagenen Experimenten zur Untersuchung der Reaktionsordnung ν_{Cl^-} sowie der CER-Selektivität sollte die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellte und diskutierte Prozedur zur Untersuchung elektrokatalytischer Reaktionen basierend auf experimentellen und theoretischen Methoden (vgl. Kapitel 8.1) auf andere Reaktionen ausgeweitet werden. Im Fall der $\text{RuO}_2(110)$ -Modellelektrode ist es naheliegend, die OER in einem sauren nicht-chloridhaltigen Elektrolyten experimentell zu untersuchen, da für dieses System bereits DFT-Rechnungen vorliegen [38] und die Oberflächenstruktur der $\text{RuO}_2(110)$ -Elektrode in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials aufgelöst ist (vgl. Abschnitt 7.1). Problematisch bei der Untersuchung der OER ist, dass sich die Morphologie der $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche bei hohem Umsatz an Sauerstoffgas ändert. Daher kann die OER nur für geringe Überspannungen untersucht werden, unter denen die Stabilität der $\text{RuO}_2(110)$ -Elektrode gewährleistet ist. Es bietet sich in diesem Zusammenhang an, die OER über $\text{IrO}_2(110)$ zu analysieren und mit theoretischen DFT-Rechnungen zu verknüpfen [42], da IrO_2 eine höhere Stabilität als RuO_2 unter OER-Bedingungen aufweist [11].

9 Anhang

9.1 Reaktionsordnungen für den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus

Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus über die sauerstoffterminierte $\text{RuO}_2(110)$ -Oberfläche besteht aus den folgenden beiden Reaktionsschritten:

- i) $\text{O}_{\text{ot}} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{OCl}_{\text{ot}} + \text{e}^- + \text{Cl}^-$ (Volmer-Schritt)
- ii) $\text{OCl}_{\text{ot}} + \text{e}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{O}_{\text{ot}} + \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$ (Heyrovsky-Schritt)

9.1.1 Heyrovsky-Schritt als rds

Unter der Annahme, dass sich der Volmer-Schritt im Gleichgewicht mit den Edukten befindet, ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K_{Vol} :

$$K_{\text{Vol}} = \frac{\theta_{\text{OCl}}}{\theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} \quad (35)$$

Durch Umstellen von Gleichung (35) folgt:

$$\theta_{\text{O}} = \frac{\theta_{\text{OCl}}}{K_{\text{Vol}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} \quad (36)$$

Die Nebenbedingung

$$\theta_{\text{O}} + \theta_{\text{OCl}} = 1 \quad (37)$$

führt zu der Gleichung:

$$\frac{\theta_{\text{OCl}}}{K_{\text{Vol}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} + \theta_{\text{OCl}} = 1 \quad (38)$$

Durch Umstellen von Gleichung (38) nach θ_{OCl} erhält man:

$$\theta_{\text{OCl}} = \left(1 + \frac{1}{K_{\text{Vol}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}\right)^{-1} \quad (39)$$

Für den Heyrovsky-Schritt als rds ist die Stromdichte j proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit dieses Schrittes:

$$j \propto r_{\text{Hey}} = k_{\text{Hey}} \cdot \theta_{\text{OCl}} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (40)$$

Die Reaktionsordnung ν_{Cl^-} berechnet sich gemäß

$$\nu_{\text{Cl}^-} = \frac{\partial \ln j}{\partial \ln a_{\text{Cl}^-}} \quad (41)$$

Die Kombination der Gleichungen (40) und (41) ergibt folgenden Zusammenhang:

$$\nu_{\text{Cl}^-} = 1 + \frac{\partial \ln \theta_{\text{OCl}}}{\partial \ln a_{\text{Cl}^-}} \quad (42)$$

Ausgehend von Gleichung (42) lässt sich zeigen:

$$\nu_{\text{Cl}^-} = 1 - \frac{\partial (\ln \theta_{\text{OCl}})^{-1}}{\partial \ln a_{\text{Cl}^-}} = 1 - \theta_{\text{OCl}} \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{\partial (\theta_{\text{OCl}})^{-1}}{\partial a_{\text{Cl}^-}} \quad (43)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (36), (37) und (38) folgt:

$$\nu_{\text{Cl}^-} = 1 + \theta_{\text{OCl}} \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{1}{K_{\text{Vol}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2} = 1 + \frac{\theta_{\text{OCl}}}{K_{\text{Vol}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = 1 + \theta_{\text{O}} = 2 - \theta_{\text{OCl}} \quad (44)$$

9.1.2 Volmer-Schritt als rds

Unter der Annahme, dass sich der Heyrovsky-Schritt im Gleichgewicht mit dem Produkt befindet, ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante K_{Hey} :

$$K_{\text{Hey}} = \frac{\theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}_2}}{\theta_{\text{OCl}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} \quad (45)$$

Durch Umstellen von Gleichung (45) folgt:

$$\theta_{\text{OCl}} = \frac{\theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}_2}}{K_{\text{Hey}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} \quad (46)$$

Die Verwendung von Gleichung (37) führt zu dem Zusammenhang:

$$\theta_{\text{O}} + \frac{\theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}_2}}{K_{\text{Hey}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = 1 \quad (47)$$

Durch Umstellen von Gleichung (47) nach θ_{O} erhält man:

$$\theta_{\text{O}} = \left(1 + \frac{a_{\text{Cl}_2}}{K_{\text{Hey}} \cdot a_{\text{Cl}^-}}\right)^{-1} \quad (48)$$

Die Stromdichte j ist proportional zur Reaktionsgeschwindigkeit des Volmer-Schrittes, wenn dieser den rds darstellt:

$$j \propto r_{\text{Vol}} = k_{\text{Vol}} \cdot \theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}^-} \quad (49)$$

Unter Verwendung der Definition der Reaktionsordnung in Gleichung (41) folgt:

$$\nu_{\text{Cl}^-} = 1 + \frac{\partial \ln \theta_{\text{O}}}{\partial \ln a_{\text{Cl}^-}} \quad (50)$$

Ausgehend von Gleichung (50) lässt sich zeigen:

$$\nu_{\text{Cl}^-} = 1 - \frac{\partial (\ln \theta_{\text{O}})^{-1}}{\partial \ln a_{\text{Cl}^-}} = 1 - \theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{\partial (\theta_{\text{O}})^{-1}}{\partial a_{\text{Cl}^-}} \quad (51)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (46) und (48) folgt:

$$\nu_{\text{Cl}^-} = 1 + \theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{a_{\text{Cl}_2}}{K_{\text{Vol}} \cdot (a_{\text{Cl}^-})^2} = 1 + \frac{\theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}_2}}{K_{\text{Hey}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = 1 + \theta_{\text{OCl}} \quad (52)$$

9.1.3 Bestimmung der freien Enthalpie des OCl_{ot} -Intermediats

Für den Heyrovksy-Schritt als rds steht der Volmer-Schritt im Gleichgewicht gemäß Gleichung (35). Die Gleichgewichtskonstante K_{Vol} skaliert mit der freien Enthalpie ΔG_{TD} des OCl_{ot} -Precursors gemäß:

$$K_{\text{Vol}} = \frac{\theta_{\text{OCl}}}{\theta_{\text{O}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{TD}}(\eta_{\text{CER}})}{k_{\text{B}} \cdot T} \right) \quad (53)$$

Unter Verwendung von Gleichung (37) folgt:

$$\frac{\theta_{\text{OCl}}}{(1 - \theta_{\text{OCl}}) \cdot a_{\text{Cl}^-}} = \exp \left(-\frac{\Delta G_{\text{TD}}(\eta_{\text{CER}})}{k_{\text{B}} \cdot T} \right) \quad (54)$$

Durch Umstellen nach ΔG_{TD} ergibt sich:

$$\Delta G_{\text{TD}}(\eta_{\text{CER}}) = k_{\text{B}} \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a_{\text{Cl}^-} \cdot (1 - \theta_{\text{OCl}})}{\theta_{\text{OCl}}} \right) = \Delta G_{\text{TD}}(\eta_{\text{CER}} = 0) - e \cdot \eta_{\text{CER}} \quad (55)$$

Sofern der Bedeckungsgrad θ_{OCl} von Chlor auf den *on-top* Sauerstoffatomen über experimentelle Untersuchungen der Reaktionsordnung ν_{Cl^-} in Abhängigkeit der

Überspannung η_{CER} bestimmt wird, lässt sich daraus die freie Enthalpie ΔG_{TD} des OCl_{ot} -Precursors als Funktion von η_{CER} berechnen. Dieser Zusammenhang lässt sich auf $\eta_{\text{CER}} = 0 \text{ V}$ extrapolieren, sodass eine Konstruktion des kompletten Energiediagramms für die CER über $\text{RuO}_2(110)$ nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus aus experimentellen Daten möglich ist.

9.2 Abkürzungsverzeichnis

CA	Chronoamperometrie
CE	Gegenelektrode
CER	Chlorgasentwicklung
CV	Cyclovoltammogramm
dec.	Dekade
DEMS	differentielle elektrochemische Massenspektrometrie
DSA	Dimensionsstabile Anoden
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EC	elektrochemisch
Ed.	Edukt
<i>et al.</i>	et alii (und andere)
HER	Wasserstoffgasentwicklung
LEED	langsame Elektronenbeugung
M	molar
OER	Sauerstoffgasentwicklung
OLEMS	online elektrochemische Massenspektrometrie
PEEK	Polyetheretherketon
ppb	parts per billion
Pr.	Produkt
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
RDE	Rotierende Scheibenelektrode
RE	Referenzelektrode
RI	Reaktionsintermediat
rds	geschwindigkeitsbestimmender Reaktionsschritt
SHE	Standardwasserstoffelektrode
SVK	Sauerstoffverzehrkatoden
TOC-Wert	Anzahl aller organischen Komponenten
UHV	Ultrahochvakuum
VE-Wasser	vollentsalztes Wasser
vs.	versus (gegenüber)
WE	Arbeitselektrode

9.3 Publikationsliste

- i) Oxocarbons and Related Compounds. 33 [1]. On the Reaction of 3-Antipyril-4-hydroxy-cyclobutenedione with Amines: Antipyril-arylamino-squaraines - a New Class of C,N-Squaraines, A.H. Schmidt, J. Kohler, R. Pretsch, S. von Freytag-Loringhoven, I. Sohrabnejad Eskan, P.R. Wiesert, *Z. Naturforsch.* **2008**, *63b*, 229.
- ii) Temperature-Dependent Kinetic Studies of the Chlorine Evolution Reaction over RuO₂(110) Model Electrodes, I. Sohrabnejad Eskan, A. Goryachev, K.S. Exner, L.A. Kibler, E.J.M. Hensen, J.P Hofmann, H. Over, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2403.
- iii) A Universal Approach to Determine the Full Energy Diagram of an Electrocatalyzed Reaction, K.S. Exner, I. Sohrabnejad Eskan, J. Anton, T. Jacob, H. Over, **2017**, *Artikel eingereicht*.
- iv) Electrocatalyzed Model Reactions: Intimate Link between Theory and Experiment, I. Sohrabnejad Eskan, K.S. Exner, T. Weber, H. Over, **2017**, *Artikel in Vorbereitung*.
- v) Free Energy Diagrams in Electrocatalysis from Experiments, K.S. Exner, I. Sohrabnejad Eskan, H. Over, *ACS Catal.* **2017**, *Artikel in Vorbereitung (eingeladener Perspective-Artikel)*.

Literatur

- [1] P. Schmittinger, T. Florkiewicz, L.C. Curlin, B. Lüke, R. Scanell, T. Navin, E. Zelfel, R. Bartsch, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **2012**, Wiley-VCH, Weinheim
- [2] R.K.B. Karlsson, A. Cornell, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 2982
- [3] EuroChlor, *Chlorine Industry Review* **2013-2014**
- [4] T. Turek, J. Jörissen, R. Weber, *Chem. Unserer Zeit* **2011**, *45*, 172
- [5] J. Ertl, T. Brock, T. Kufner, O. Mieden, W. Pröbldorf, E. Vogel, in: *Kunststoffe*, **10/2013**, Carl Hanser Verlag, München
- [6] I. Moussallem, J. Jörissen, U. Kunz, S. Pinnow, T. Turek, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, *38*, 3083
- [7] F. Gestermann, A. Ottaviani, *Modern Alkali Technology* **2001**, *8*, 49
- [8] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2377
- [9] S. Trasatti, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 369
- [10] K.S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11032
- [11] H. Over, *Electrochim. Acta* **2013**, *93*, 314
- [12] European Commission, *Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Chlor-alkali* **2014**
- [13] I. Sohrabnejad Eskin, A. Goryachev, K.S. Exner, L.A. Kibler, E.J.M. Hensen, J.P. Hofmann, H. Over, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 2403.
- [14] H.B. Beer, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 303C
- [15] H.B. Beer, U.S. Patent 3096272, **1963**
- [16] P.C.S. Hayfield, *Platinum Met. Rev.* **1998**, *42*, 27
- [17] A.R. Zeradjanin, T. Schilling, S. Seisel, M. Bron, W. Schuhamnn, *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 7645
- [18] H. Over, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3356
- [19] M.M. Pecherckii, V.V. Gorodeskii, N. Ya Bune, V.V. Losev, *Sov. Electrochem.* **1982**, *18*, 367
- [20] Y.B. Makarychev, E.K. Spasskaya, S.D. Khodkevich, L.M. Yakimenko, *Sov. Electrochem.* **1976**, *12*, 921
- [21] N. Bune, V.V. Losev, M.F. Reznik, E. Zaripova, *Sov. Electrochem.* **1982**, *22*, 365

- [22] J. Aromaa, O. Forsen, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 6104
- [23] K.M. Glassford, J.R. Chelikowsky, *Phys. Rev. B* **1993**, *B47*, 1732
- [24] D. Eben, R. Hui, J. Zhang, Z.-S. Liu, Z. Shi, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *C114*, 13162
- [25] M.T. Colomer, J.R. Jurado, *Chem. Mat.* **2000**, *12*, 923
- [26] S. Trasatti, G. Lodi, in: S. Trasatti (Ed.), *Electrodes of Conductive Metallic Oxides Anodes, Part B*, **1981**, Elsevier, Amsterdam, p. 521
- [27] R.K.B. Karlsson, H.A. Hansen, T. Bligaard, A. Cornell, L.G.M. Petterson, *Electrochim. Acta* **2014**, *146*, 733
- [28] S. Ardizzone, S. Trasatti, *Adv. Colloid Interface Sci.* **1996**, *64*, 173
- [29] L.A. De Faria, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *340*, 145
- [30] K.S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7501
- [31] A.P. Seitsonen, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22624
- [32] B. Herd, M. Knapp, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24649
- [33] B. Herd, J.C. Goritzka, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15148
- [34] B. Herd, H. Over, *Surf. Sci.* **2014**, *622*, 24
- [35] K.S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over, *Electrochim. Acta* **2014**, *120*, 460
- [36] K.S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over, *Electrocatal.* **2015**, *6*, 163
- [37] K.S. Exner, F. Heß, H. Over, A.P. Seitsonen, *Surf. Sci.* **2015**, *640*, 165
- [38] K.S. Exner, J. Anton, T. Jacob, H. Over, *ChemElectroChem* **2015**, *2*, 707
- [39] K.S. Exner, H. Over, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *Artikel in Druck*, DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00077.
- [40] K.S. Exner, I. Sohrabnejad Eskin, J. Anton, T. Jacob, H. Over, **2017**, *Artikel eingereicht*.
- [41] I. Sohrabnejad Eskin, K.S. Exner, T. Weber, H. Over, **2017**, *Artikel in Vorbereitung*.
- [42] H.A. Hansen, I.C. Man, F. Studt, F. Abild-Pedersen, T. Bligaard, J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 283
- [43] J. Rossmeisl, Z.-W. Qu, H. Zhu, G.-J. Kroes, J.K. Nørskov, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, *607*, 83
- [44] Y.-H. Fang, Z.-P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18214

- [45] N.B. Halck, V. Petrykin, P. Krtil, J. Rossmeisl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13682
- [46] R.K.B. Karlsson, A. Cornell, L.G.M. Petterson, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7094
- [47] P. Castelli, S. Trasatti, F.H. Pollak, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *210*, 189
- [48] V. Consonni, S. Trasatti, F. Pollak, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *228*, 393
- [49] E. Guerrini, V. Consonni, S. Trasatti, *J Solid State Electrochem* **2005**, *9*, 320
- [50] L.A. Näslund, A.S. Ingason, S. Holmin, J. Rosen, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 15315
- [51] C.Y. Fan, J. Wang, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10058
- [52] H. Over, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, M. Schmid, P. Varga, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11807
- [53] A.P. Seitsonen, Y. Kim, M. Knapp, S. Wendt, H. Over, *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 035413
- [54] H. Over, M. Muhler, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, *72*, 3
- [55] J. Assmann, V. Narkhede, N.A. Breuer, M. Muhler, A.P. Seitsonen, M. Knapp, D. Crihan, A. Farkas, G. Mellau, H. Over, *J. Phys.: Condens Matter* **2008**, *20*, 184017
- [56] A. Farkas, G.C. Mellau, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14341
- [57] S. Matera, H. Meskine, K. Reuter, *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 064713
- [58] A. Farkas, F. Hess, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 581
- [59] F. Hess, A. Farkas, H. Over, *J. Comp. Chem.* **2012**, *33*, 757
- [60] M. Knapp, D. Crihan, A.P. Seitsonen, E. Lundgren, A. Resta, J. Andersen, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5363
- [61] D. Crihan, M. Knapp, S. Zweidinger, E. Lundgren, C. Weststrate, J. Andersen, A.P. Seitsonen, H. Over, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2131
- [62] N. Lopez, J. Gomez-Segura, R. Marin, J. Perez-Ramirez, *J. Catal.* **2008**, *255*, 29
- [63] S. Zweidinger, D. Crihan, M. Knapp, J.P. Hofmann, A.P. Seitsonen, C. Weststrate, E. Lundgren, J. Andersen, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9966

- [64] J.P. Hofmann, S. Zweidinger, A.P. Seitsonen, A. Farkas, M. Knapp, O. Balmes, E. Lundgren, J. Andersen, H. Over, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15358
- [65] J.P. Hofmann, S. Zweidinger, M. Knapp, A.P. Seitsonen, K. Schulte, J. Andersen, E. Lundgren, H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10901
- [66] M. Hevia, A. Amrute, T. Schmidt, J. Perez-Ramirez, *J. Catal.* **2010**, *276*, 141
- [67] H. Over, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 6779
- [68] H. Over, R. Schomäcker, *ACS Catal.* **2013**, *3* (5), 1034
- [69] J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2*, **1970**, Plenum/Rosetta, New York
- [70] R. Parsons, *Transactions Faraday Soc* **1951**, *47*, 1332
- [71] J. Tafel, in: *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **2005**, Wilhelm Engelmann, Leipzig, S. 641
- [72] E. Gileadi, *J State Electrochem* **2011**, *15*, 1359
- [73] B.V.Tilak, B.E.Conway, *Electrochim. Acta* **1992**, *37* (1), 51
- [74] C. Stegelmann, A. Andreasen, C.T. Campell, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8077
- [75] F. Hess, H. Over, *Catal. Sci. Techn.* **2014**, *4*, 583
- [76] F. Hess, H. Over, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 128
- [77] R. Parsons, J.O'M. Bockris, *Transactions Faraday Soc* **1951**, *47*, 914
- [78] N.M. Markovic, B.N. Grgur, P.N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5405
- [79] J.V. Perales-Rondon, E. Herrero, J.M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *742*, 90
- [80] K.S. Exner, I. Sohrabnejad Eskan, H. Over, *ACS Catal.* **2017**, *Artikel in Vorbereitung (eingeladener Perspective-Artikel)*.
- [81] L.I. Krishtalik, *Uspekhi Khim.* **1965**, *34*, 1831
- [82] L.I. Krishtalik, Z.A. Rotenberg, *Zh. Fiz. Khim.* **1965**, *39*, 328
- [83] N.G. Bardina, L.I. Krishtalik, *Elektrokhimiya* **1966**, *2*, 216
- [84] N.G. Bardina, L.I. Krishtalik, *Elektrokhimiya* **1966**, *2*, 334
- [85] L.J.J. Janssen, J.G. Hoogland, *Electrochim. Acta* **1970**, *15*, 941
- [86] F. Hine, M. Yasuda, M. Iwata, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 749
- [87] F. Hine, M. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 1289

- [88] R.G. Erenburg, L.I. Krishtalik, V.I. Bystrov, *Elektrokhimiya* **1972**, *8*, 1740
- [89] R.G. Erenburg, L.I. Krishtalik, I.P. Yaroshevskaya, *Elektrokhimiya* **1975**, *11*, 1150
- [90] R.G. Erenburg, L.I. Krishtalik, I.P. Yaroshevskaya, *Elektrokhimiya* **1975**, *11*, 1072
- [91] R.G. Erenburg, L.I. Krishtalik, I.P. Yaroshevskaya, *Elektrokhimiya* **1975**, *11*, 1076
- [92] L.L.J. Janssen, L.M.C. Starmans, J.G. Visser, E. Barendrecht, *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 1093
- [93] L.D. Burke, J.F. O'Neill, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 341
- [94] S. Trasatti, W.E. O'Grady, in: H. Gericher, C.W. Tobias (Eds.), *Advances in Electrochemical Science and Engineering vol. 17*, **1981**, Wiley, New York, p. 117
- [95] L.I. Krishtalik, *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 329
- [96] T. Hepel, F.H. Pollak, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188*, 281
- [97] T. Hepel, F.H. Pollak, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Soc.* **1986**, *133*, 69
- [98] J.K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J.R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jonsson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17886
- [99] J.K. Nørskov, T. Bligaard, A. Logadottir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152* (3), J23
- [100] E. Skulason, G.S. Karlberg, J. Rossmeisl, T. Bligaard, J. Greeley H. Jonsson, J.K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3241
- [101] M. Pourbaix, in: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, **1974**, NACE, Houston, TX
- [102] J.A. Keith, G. Jerkiewicz, T. Jacob, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 2779
- [103] J.A. Keith, T. Jacob, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9521
- [104] H. Wang, W.F. Schneider, D. Schmidt, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15266
- [105] K.S. Exner, *Towards microscopic Understanding in the Chlorine Evolution Reaction over a RuO₂(110) Model Electrode: DFT-based Study from First-Principles*, Dissertation **2015**, Justus-Liebig-Universität Gießen
- [106] C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, **2005**, Wiley-VCH, Weinheim
- [107] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry*, **2010**, Imperial College Press, London

- [108] P.P.T. Krause, *Visualisierung des elektrochemischen Oxidationsverhaltens der Ru(0001)-Oberfläche*, Dissertation **2015**, Justus-Liebig-Universität Gießen
- [109] T. Weber, *Kinetische Untersuchungen zur CER an RuO₂(110)-Modellelektroden*, Bachelor-Thesis **2015**, Justus-Liebig-Universität Gießen
- [110] R. Holze, *Experimental Electrochemistry. A Laboratory Textbook*, **2009**, Wiley-VCH, Weinheim
- [111] A.H. Wonders, T.H.M. Housmans, V. Rosca, M.T.M. Koper, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, *36*, 1215
- [112] S. Bruckenstein, R.R. Gadde, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 793
- [113] O. Wolter, J. Heitbaum, *J. Ber. Bunsenges.* **1984**, *88*, 2
- [114] H. Baltruschat, *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2004**, *15*, 1693
- [115] G. Ertl, J. Küppers, *Low energy electrons and surface chemistry*, **1985**, Wiley-VCH, Weinheim
- [116] ALS, *Product Catalog*, **2015**, Technologie: Elektrochemie Zubehör / Produkt: Referenzelektroden, S. 20
- [117] Hach, *TitraLab Katalog*, **2013**, Ausgabe 09D, S. 50
- [118] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *209*, 417
- [119] L.A. Kibler, Universität Ulm, persönliche Mitteilung
- [120] Firma Merck, *User Manual Milli-Q Direct[®] 8/16 System*, **2010**, Version 2.0, S. 15
- [121] R.M. Cervino, A.J. Arvia, W. Vielstich, *Surf. Sci.* **1985**, *154*, 623
- [122] P. Daubinger, J. Kieninger, T. Unmüßig, G.A. Urban, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 8392
- [123] J.X. Wang, N.S. Marinkovic, H. Zajonz, B.M. Ocko, R.R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2809
- [124] M.B. Vukmirovic, R.L. Sabatini, R.R. Adzic, *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 269
- [125] N.S. Marinkovic, J.X. Wang, H. Zajonz, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 388
- [126] S.R. Brankovic, J.X. Wang, Y. Zhu, R.L. Sabatini, J. McBreen, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524-525*, 231
- [127] T.E. Lister, Y. Chu, W. Cullen, H. You, R.M. Yonco, J.F. Mitchell, Z. Nagy, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524-525*, 201
- [128] W.E. O'Grady, A.K. Goel, F.H. Pollak, H.L. Park, Y.S. Huang, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *151*, 295

-
- [129] T. Hepel, F.H. Pollak, W.E. O'Grady, *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *188*, 281
- [130] H.A. Hansen, J. Rossmeisl, J.K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3722
- [131] P.P.T. Krause, H. Camuka, T. Leichtweiss, H. Over, *Nanoscale* **2016**, *8*, 13944
- [132] A. Holewinski, S. Linic *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (11), H864
- [133] J. Kintrup, Covestro Deutschland AG, persönliche Mitteilung