

**Adsorption von kleinen und großen
Molekülen auf katalytisch aktiven
Metalleinkristallelektroden**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Jan Kristof Kaul

aus

Köln

Bonn 2017

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Promotionskommission:

1. Gutachter (Betreuer): Prof. Dr. Helmut Baltruschat

2. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Tag der mündlichen Prüfung: 18.10.2017

Erscheinungsjahr: 2017

Diese Arbeit wurde als Dissertation im Fachbereich Chemie an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität in Bonn zur Erlangung des Doktorgrades im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Helmut Baltruschat angefertigt.

Der Autor versichert, die vorliegende Arbeit eigenständig verfasst und keine weiteren Hilfsmittel als die angegebenen verwendet zu haben. Alle verwendete Literatur und Informationsquellen sowie weitere Hilfsmittel sind in den Zitaten und Fußnoten gekennzeichnet.

Bonn, den 08.06.2017

Jan Kristof Kaul

„Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“

Jules Verne 1824 - 1905
(Werk: Die geheimisvolle Insel, 1870)

*Für Sarah Schwarz
und Elisabeth und Wilfried Kaul*

1 Inhaltsverzeichnis

2	Einleitung	15
2.1	Ziele der Forschungsarbeit	15
2.2	Brennstoffzelle	17
2.2.1	Geschichte der Brennstoffzelle	17
2.2.2	Umwelt und Energiewende	18
2.2.3	Grundlagen der Brennstoffzelle	19
2.2.4	Brennstoffzellentypen	21
2.2.5	Brennstoffe der PEMFC	23
2.2.6	Katalytischer Effekt des Elektrodenmaterials	24
3	Theoretische Grundlagen	27
3.1	Cyclische Voltammetrie	27
3.2	Chronoamperometrie	29
3.3	Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (<i>DEMS</i>)	30
3.4	Rastertunnelmikroskopie (<i>STM</i>)	32
3.4.1	Tunneleffekt	33
3.4.2	EC-Rastertunnelmikroskopie (<i>EC-STM</i>)	36
3.5	Einkristalloberflächen	39
3.5.1	Basale Einkristalloberflächen	39
3.5.2	Relaxation und Rekonstruktion von Einkristalloberflächen	45
3.5.3	Gestufte Einkristalle	46
3.6	Adsorption	50
3.6.1	Spezifische Adsorption	50
3.6.2	Adsorptionsisotherme	50
3.6.3	Heterogene Katalyse an Oberflächen	53
4	Literaturübersicht	55
4.1	Elektrooxidation von kleinen organischen Molekülen	55
4.1.1	Elektrooxidation von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid	55
4.1.2	Elektrooxidation von Methanol	57
4.2	Adsorption von Porphyrin	65
4.2.1	Adsorption von Porphyrinen unter elektrochemischen Bedingungen	65
4.2.2	Adsorption von Porphyrinen und Metallo-Porphyrinen im UHV	69
4.2.3	Theoretische Modelle zur Adsorptionskinetik von Makromolekülen	74
5	Experimenteller Teil	79
5.1	Experimentelle Grundlagen	79
5.1.1	Chemikalien und Sauberkeit	79

5.1.2	Arbeitselektroden und Einkristallpräparation	81
5.1.3	Elektrochemische Messzelle (H-Zelle)	84
5.2	Aufbau der <i>DEMS</i> -Anlage (<i>DEMS V</i>)	85
5.2.1	Kalibration des Massenspektrometers	87
5.2.2	Duale Dünnschichtzelle	91
5.3	Instrumenteller Aufbau des <i>EC-STMs</i>	93
5.3.1	<i>STM</i> -Spitzen	94
6	Elektrooxidation und Adsorptionsgeschwindigkeit von Methanol	97
6.1	Elektrooxidation in methanolhaltigen Elektrolyten an Platinelektroden	98
6.1.1	<i>Bulk</i> -Oxidation von Methanol an Pt(pc)	98
6.1.2	<i>Bulk</i> -Oxidation von Methanol an basalen Pt-Einkristallobereflächen	105
6.1.3	<i>Bulk</i> -Oxidation von Methanol an gestuften Pt(311)	115
6.2	Potentialsprungexperimente und Adsorptionskinetik an Pt(pc)	121
6.2.1	Stromausbeuten für die chronoamperometrischen Messungen	121
6.2.2	Bedeckungsgrad des Adsorbats bei der Elektrooxidation des Methanols	126
6.2.3	Adsorptionskinetik von Methanol auf Pt(pc)	132
6.3	Adsorptionsgeschwindigkeit auf basalen Pt-Oberflächen	141
6.3.1	Methanoladsorption auf Pt(100)	141
6.3.2	Methanoladsorption auf Pt(110)	156
6.4	Modell zur Adsorption von MeOH	165
6.5	Kapitelzusammenfassung der MeOH-Adsorption	173
7	Adsorption von Porphyrin auf Metalleinkristallobereflächen	181
7.1	<i>Exkurs</i> : Ergebnisse aus der Diplomarbeit	182
7.2	Adsorption von TPyP an einkristallinen Pt-Oberflächen	190
7.2.1	Pt(111)-Oberfläche	190
7.2.2	Pt(100)-Oberfläche	212
7.3	Adsorption von TPyP an Rh(111)	218
7.3.1	Bedeckungsgrad von TPyP auf Rh(111)	218
7.3.2	<i>STM</i> -Messungen an Rh(111)	230
7.4	Kapitelzusammenfassung der TPyP-Adsorption	233
8	Zusammenfassung und Fazit	241
9	Literatur	247
10	Anhang	259
10.1	Strukturformeln und Nomenklatur von Porphyrinen	259
10.2	Experimenteller Anhang	263
10.2.1	Experimentelle Daten zur Elektrooxidation und Adsorption von MeOH	263
10.2.2	Experimentelle Daten zur Adsorption von TPyP	281

Abkürzungsverzeichnis

Abk.	Bedeutung	Abk.	Bedeutung
BD	<i>Ballistic Deposition</i> -Modell	MSCV	Massenspektroskopisches Cyclisches Voltammogramm
CV	Cyclische Voltammetrie	MS	Massenspektrometer
CE	Gegenelektrode	n. b.	nicht bestimmt
CO_{ads}	adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid	OMT	<i>Orbital Mediated Tunneling</i>
DAFC	<i>Direct Alcohol Fuel Cell</i> Direktalkoholbrennstoffzelle	OPD	<i>Over Potential Deposition</i> Volumenabscheidung
DDZ	duale Dünnschichtzelle	ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i> Sauerstoffreduktion
DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie	PEM	<i>Proton Exchange Membrane</i> Proton-Austausch-Membran
DFT	Dichtefunktionaltheorie	PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>
DRSA	<i>Diffusion Random Sequential Adsorption</i> -Modell	Pt(pc)	polykristallines Platin
EC- STM	Elektrochemisches Rastertunnelmikroskop	Pt(hkl)	einkristalline Platinoberfläche mit den Millerindizes h, k und l
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	rds	<i>rate determining step</i> geschwindigkeitsbestimmender Schritt
fcc	<i>face centered cubic</i> (kubisch flächenzentriertes Kristallgitter)	REF	Referenzelektrode
FTIR	<i>Fourier-Transform</i> -Infrarotspektrometer	REM	Rasterelektronenmikroskop
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> / Halbwertsbreite	RHE	<i>Reversible Hydrogen Electrode</i> Reversibele Wasserstoffelektrode
HER	<i>Hydrogen Evolution Reaction</i> Wasserstoffentwicklung	RDE	<i>Ring-Disc-Electrode</i> Ring-Scheiben Elektrode
IR	Infrarot	RRDE	Rotierende Scheibe Ring Elektrode
k. A.	keine Angabe	RSA	<i>Random Sequential Adsorption</i> -Modell
Kel-F®	Markenname für Thermoplast Polychlortrifluorethylen	SAMs	<i>Self-Assembled-Monolayers</i> selbstorganisierende Monolagen
LH	Langmuir-Hinshelwood	SCE	<i>Standard Calomel Electrode</i>
LK	Haber-Luggin Kapillare	SEIRAS	<i>Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy</i>
LT-STM	<i>Low Temperature-STM</i>	SOMO	<i>Singly Occupied Molecular Orbital</i>
MEA	<i>Membrane Electrode Assembly</i> Brennstoffzellen-Stack	SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i> Standard-Wasserstoffelektrode
ML	Monolage	S/N	<i>Signal-to-Noise</i> Signal zu Rausch-Verhältnis

Abk.	Bedeutung	Abk.	Bedeutung
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i> Rastertunnelmikroskop	UPD	<i>Under Potential Deposition</i> Unterpotentialabscheidung
SXRD	<i>Surface X-ray Diffraction</i> Oberfächensensitive Röntgenbeugung	UPS	<i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i> Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
TDS	Thermische Desorptions Spektroskopie	WE	Arbeitselektrode
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> Restanteil an organischer Verunreinigung	XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> Röntgenphotoelektronenspektroskopie
UHV	Ultrahochvakuum		

Physikalisch-Chemische Größen und Einheiten

Abk.	Einheit /Größe	Abk.	Einheit /Größe
A	Einheit des Stroms Ampere	Q_I(m/z)	ionische Ladung des Massenfragmentes
A_{geo}	geometrische Oberfläche der Elektrode	Q_F	faradaysche Ladung
A_{c,e}(m/z)	Stromausbeute für Massenfragment (m/z)	\hat{R}	elektrischer Widerstand
A_{q,e}(m/z)	Ladungsaubeute für m/z-Fragment	R	Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J(K}\cdot\text{mol)}^{-1}$
bar	Einheit des Drucks	\underline{R}	Rauigkeitsfaktor $\underline{R} = A_{\text{wahr}}/A_{\text{geo}}$.
C	Konzentration	S	Entropie
D	Abstand	T	Temperatur
E	Potential	t	Zeit
E_{Ads}	Adsorptionspotential	U	Spannung
E_{bias}	Biasspannung	u	Elektolytdurchflussrate
E_{Ion}	Ionisierungsenergie	U_{ist}	Ist-Spannung
E_F	Fermi-Niveau	U_{soll}	Soll-Spannung
E_{Probe}	Potential der Arbeitselektrode	U_T	Tunnelspannung/Biasspannung
E_{Tip}	Potential der <i>STM</i> -Spitze	V	Volt
F	Faraday-Konstante $F = 96485 \text{ C/mol}$	v	Vorschubgeschwindigkeit/-rate
F	Frumkim-Parameter	v_{ads}	Adsorptionsgeschwindigkeit
G	freie Enthalpie (Gibbs-Energie)	v_{scan}	Scangeschwindigkeit im <i>STM</i>
H	Enthalpie	w	gravimetrische Energiedichte
I	Strom	z	Elektronenzahl
I_I(m/z)	Ionenstrom des Massenfragmentes	α	Durchtrittsfaktor
I_F	Faradaystrom	γ	Kontaktwinkel
I_T	Tunnelstrom	Γ_{Ads}	Anzahl von Adsorbaten
J	Stromdichte [Strom/Fläche]	$\eta_{\text{max}}^{\text{BZ}}$	max. Wirkungsgrad der Brennstoffzelle
k_{ads}	Geschwindigkeitskonstante für Adsorption	θ	allg. Bedeckungsgrad
k_{des}	Geschwindigkeitskonstante für Desorption	ϑ	Bedeckungsgrad bezogen auf die Anzahl der Substratome
K*(44)	Kalibrierkonstante für CO	Θ	Bedeckungsgrad bezogen auf die maximale Anzahl an Adsorbaten
K⁰	Kalibrationskonstante für die <i>DEMS</i>	σ	Oberflächenspannung
m/z	Massenfragment Masse/Anzahl der Ladung des Teilchens	Φ	Austrittsarbeit
nA	Nanoampere	ϕ_{T}	Barrierehöhe
nm	Nanometer	Ψ	Wellenfunktion
p₀	Atmosphärendruck	$\Psi ^2$	Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons
ppb	<i>part per billion</i> Teile pro Milliarde	Ω	Ohm
ppm	<i>part per million</i> Teile pro Millionen		
Q	Ladung		

2 Einleitung

2.1 Ziele der Forschungsarbeit

In dieser Arbeit soll die Verbesserung von Katalysatoren für die Technologie der Brennstoffzelle erforscht werden. Dabei werden die Untersuchungen nicht an kommerziellen Katalysatorsystemen, sondern an einkristallinen katalytisch aktiven Metalloberflächen durchgeführt. Diese fungieren als Modellsysteme für Katalysatoren, an denen der Effekt der Netzebenen und der Stufendichte auf die katalytische Aktivität beobachtet werden kann.

Für die katalytische Aktivität spielen Adsorptionsvorgänge an den Elektrodenoberflächen eine entscheidene Rolle. So wird die Adsorptionskinetik von Methanol auf basalen Pt-Einkristalloberflächen ein Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit sein. Da sich bei der Adsorption von Methanol an der Elektrode das Katalysatorgift CO bildet, welches nur bei hohen Potentialen wieder oxidativ von der Oberfläche entfernt wird, soll die Geschwindigkeit der Adsorption sowie der zeitliche Verlauf der CO-Bedeckung untersucht werden. Mit den erhaltenen Ergebnissen können Informationen über den Mechanismus der Adsorption gesammelt werden, sowie Adsorptionsmodelle überprüft werden. Als Oberflächen bieten sich die erwähnten basalen Pt(100)- und Pt(110)-Oberflächen sowie das polykristalline Platin an. Als Messtechnik soll die differentielle elektrochemische Massenspektroskopie in Kombination mit der Chronoamperometrie und der cyclischen Voltammetrie verwendet werden, da die detektierbaren Produkte der Elektrooxidation *on-line* erfasst werden können. Der Einfluss der Konvektion soll mit der dualen Dünnschichtzelle unter Elektrolytdurchfluss überprüft werden. Durch die Kombination der Analysetechniken wird die quantitative Bestimmung der Adsorbate und ihrer Kinetik möglich.

Das Ziel ist es kinetische Daten wie die Adsorptionsgeschwindigkeit, die Geschwindigkeitskonstante und die Tafel-Steigung zu bestimmen, um den Mechanismus der Vergiftung des Katalysators zu verstehen. Da die Adsorptionsprozesse an den verschiedenen Netzebenen mit der katalytischen Aktivität der Oberfläche verknüpft sind, soll somit auch an der heterogenen Katalyse von MeOH geforscht werden. Ebenso sollen mit den Stromausbeuten für die detektierbaren Produkte (CO₂ und HCOOCH₃) Aussagen über die Haupt- und Nebenprodukte der Elektrooxidation von MeOH getroffen werden. So können für die verschiedenen einkristallinen Oberflächen die bevorzugten Reaktionspfade für die elektrochemische MeOH-Oxidation bestimmt werden.

Neben der Pt(100)-, der Pt(110)- und der Pt(pc)-Oberfläche soll die Bevorzugung der Reaktionspfade auch an der gestuften Pt(311)-Oberfläche beobachtet werden.

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die Adsorption von „Makrozyklen“ auf katalytisch aktiven Oberflächen, die im Rahmen des Sonderforschungsbereichs Template „SFB 624“ untersucht werden soll. Als Modellmolekül für die Makromoleküle soll das Porphyrin-Molekül 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin (TPyP)¹ im Fokus der Betrachtungen stehen. Ein Grund dafür ist die gute Löslichkeit im schwefelsauren Elektrolyten. Das TPyP zeichnet sich durch ein großes polarisierbares π -Elektronensystem aus und hat eine starke Affinität zu z.B. positiv geladenen Au(111)-Oberflächen. Diese Neigung teilt es mit anderen wasserlöslichen organischen Molekülen inklusive Porphyrin- und Phtalocyaninderivaten. Generell kann durch Auswahl der Substituenten am Porphyrin-Molekül die Löslichkeit in protischen und aprotischen Lösungsmitteln beeinflusst werden. Im Rahmen der Literaturrecherche sollen ebenfalls andere Porphyrine betrachtet werden.

In einem möglichen weiteren Schritt könnten Fremdmetalle in das Molekülzentrum eingelagert werden. Die Natur verwendet katalytisch-aktive Porphyrine wahrscheinlich schon seit zwei Milliarden Jahren, bevor die Wissenschaft diese als mögliche Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion an der Kathode von Tieftemperaturbrennstoffzellen in Betracht zog. Die einzigartigen elektronischen Eigenschaften, die Reaktivität des Porphyrins, die Möglichkeit die chemischen Eigenschaften zu verändern[2] und die Verwendung als Katalysatoren in biologischen Systemen zeigen die Möglichkeiten, die diese Moleküle im Bereich organischer Elektronik[3] (optische Schalter[4]), der Solarzellen[5, 6], der Sensorik (Gassensoren[7-9]) und als Katalysatoren[10-13] (Elektrokatalyse)[5, 6, 13] haben. Dabei sind es die Metalloporphyrine, die in den entsprechenden Anwendungsbereichen die gewünschten Eigenschaften entwickeln.

Der Einfluss der katalytisch aktiven Metallzentren der Metallo-Porphyrine und der somit modifizierten Katalysatoroberfläche, auf die Oxidation von adsorbierten Kohlenstoffmonoxid (CO_{Ads}) an der Anode oder auf die Reduktion des Sauerstoffs an der Kathode ist dabei ein interessanter Lösungsansatz für die Entwicklung von verbesserten Katalysatoren. Die Adsorption der Porphyrine auf Metalloberflächen spielt für die erwähnten Anwendungen eine entscheidende Rolle. Hierbei sind vor allem die Ausbildung von geordneten Strukturen und die Selbstorganisation der Moleküle interessante Eigenschaften um z.B. organische Elektronik zu generieren.[14-16]

¹ Strukturformel und IUPAC-Name befinden sich im Anhang in Kapitel 10.1 in Tabelle 10.1.

Die Adsorptionskinetik von TPyP soll auf katalytisch aktiven Oberflächen, wie der Pt(111)-, der Pt(100)- und der Rh(111)-Oberfläche mit der cyclischen Voltammetrie und der *Scanning Tunneling Microscope (STM)* untersucht werden. Dabei soll neben der Stabilität des Porphyrins im gemessenen Potentialbereich auch die mögliche Oberflächendiffusion der TPyP-Moleküle untersucht werden. Für das kinetische Adsorptionsverhalten sollen die Geschwindigkeit von Adsorption und Desorption und die maximale Bedeckung bestimmt werden. Mit den *STM*-Aufnahmen ist es möglich die Adsorbatschicht optisch darzustellen, um strukturelle Unterschiede zwischen den Oberflächen zu ermitteln. Dabei können mögliche Oberflächenprozesse wie Diffusion der TPyP-Moleküle oder Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen aufgeklärt werden. Mit den gemessenen Daten soll eine Modellvorstellung für die Adsorptionskinetik des TPyPs entstehen, die an bestehenden Modellen getestet werden soll.

Ein Vergleich der beiden Adsorptionskinetiken soll mögliche Unterschiede des „kleinen“ MeOH-Adsorbats und des „großen“ Porphyrins darlegen, aber auch die Gemeinsamkeiten hinsichtlich der Adsorption auf katalytisch aktiven Oberflächen aufzeigen.

2.2 Brennstoffzelle

2.2.1 Geschichte der Brennstoffzelle

Die Brennstoffzelle ist eine Erfindung des 19. Jahrhunderts und wurde 1838 fast gleichzeitig vom deutsch-schweizerischen Chemiker Christian Friedrich Schönbein und vom britischen Jurist und Physikochemiker Sir William Grove[17] beschrieben. Die in einer Publikation von Sir William Grove aus dem Jahr 1842 gezeigte Zeichnung einer Brennstoffzelle ist in Abb. 2.1 dargestellt. Durch die elektrochemische Reaktion reagiert Wasserstoff und Sauerstoff in verdünnter Schwefelsäure zu Wasser, dabei wird ein Stromfluss gemessen.

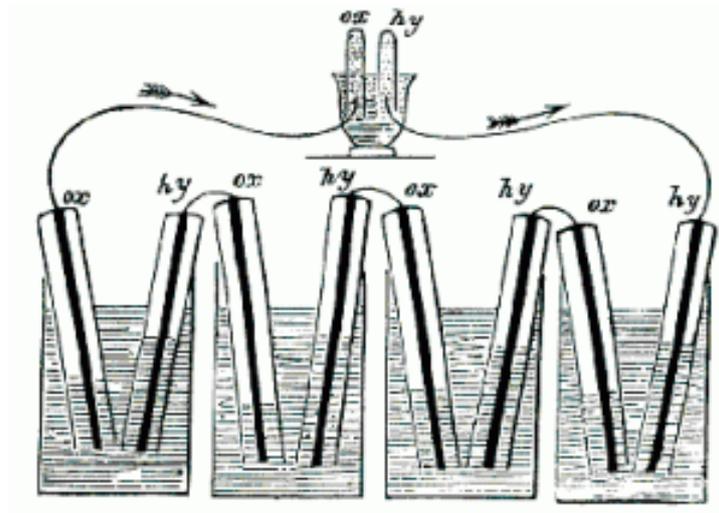


Abb. 2.1: Zeichnung der von Sir William Grove verwendeten Brennstoffzelle zur Gewinnung von Strom aus Wasserstoff und Sauerstoff.

Erst ab 1960 wurde die Brennstoffzellentechnik wieder zur produktiven Stromerzeugung für die Gemini und Apollo Raumfahrtmissionen der NASA eingesetzt. Während das 1 kW Energieversorgungssystem der Gemini auf einer Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle (*PEMFC*) beruhte, kam im Apollo-Programm eine 1,5 kW Alkaline Brennstoffzelle (*AFC*) zum Einsatz. Im Space Shuttle Programm wurden ebenfalls *AFC*-Brennstoffzellen verwendet. Da die *AFC* besonders empfindlich gegenüber CO_2 ist und unlöslich Carbonate bildet, blieb die *AFC* lange Zeit auf Anwendungen in der Raumfahrt beschränkt. Für terrestrische Zwecke wurden dagegen saure CO_2 unempfindliche Brennstoffzellentypen wie die Phosphorsäurebrennstoffzelle (*PAFC*) und die *PEMFC*-Brennstoffzelle weiterentwickelt.

Durch die USA und das *Zero Emission Vehicle mandate (ZEV)*, in dem vorgesehen war, dass zukünftig Autos abgasfrei fahren sollten, bekam die Brennstoffzellen-Forschung in den 90 ziger Jahren des 20. Jahrhunderts besondere Beachtung. Im Jahr 2003 sollten 10 % der in Kalifornien neu zugelassen Fahrzeuge dem *ZEV* unterliegen. Auf massiven Druck der amerikanischen Automobilindustrie wurde das Gesetz jedoch gekippt. Dennoch wird die Brennstoffzelle als Alternative zum Verbrennungsmotor mit fossilen Brennstoffen weiterhin diskutiert.

2.2.2 Umwelt und Energiewende

Bei der Verbrennung von chemischen Energieträgern in einer Wärmekraftmaschine wird die chemische Energie in thermische Energie umgewandelt. Durch Verwendung von Gasturbinen erfolgt die weitere Umwandlung von thermischer Energie in mechanische Energie.

Erst mit Generatoren wird der elektrische Strom erzeugt. In der Brennstoffzelle erfolgt die direkte Umwandlung der chemischen Energie in elektrische Energie. Die Folge ist eine effizientere Energiegewinnung. Die theoretisch erreichbare Nutzlast ist bei der Brennstoffzelle nur durch die freie Reaktionsenthalpie beschränkt. Unter bestimmten Betriebsbedingungen haben Brennstoffzellen einen Wirkungsgrad, der höher als 80 % ist und nicht wie bei den Verbrennungsmotoren durch den Carnot Prozess limitiert ist. In Gl. 2-1 ist die Formel für den maximalen Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle dargestellt.

$$\eta_{max}^{BZ} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \left(1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}\right) \quad \text{Gl. 2-1}$$

Durch den theoretisch höheren Wirkungsgrad und der verminderten Emission von Treibhausgasen trägt die Brennstoffzelle zu einer umweltfreundlicheren Energiebilanz bei. Diese Vorteile gegenüber den klassischen Verbrennungsmotoren waren der Grund für intensive Förderungen der wissenschaftlichen Forschung für die mobile Nutzung. Für die Berechnung der Kosten und des Wirkungsgrades eines Brennstoffzellen-Systems reicht es aber nicht nur die Brennstoffzelle zu betrachten, sondern diese hängen z.B. im Falle eines Brennstoffzellen-Fahrzeugs auch von der Traktionsbatterie und dem Elektroantrieb ab.

Weitere Vorteile der Brennstoffzelle sind z.B. das geringere Gewicht gegenüber einigen Akkumulatoren, sowie die Zuverlässigkeit bei längerer Inaktivität und die geringere Geräuschemission gegenüber Generatoren. Diese Vorteile führen zur Nutzung der Technologie für militärische Zwecke und als Notstromaggregat.

2.2.3 Grundlagen der Brennstoffzelle

In einer Brennstoffzelle wird mit Hilfe eines Oxidationsmittels die chemische Reaktionsenergie des Brennstoffes, welcher dem Prozess kontinuierlich zugeführt wird, in elektrische Energie umgewandelt. Die elektrische Energie wird in einer Brennstoffzelle nicht gespeichert. Deswegen spricht man von Energiewandlern im Gegensatz zu Batterien und Akkumulatoren, die Energie speichern können. Der Aufbau und das Prinzip einer Wasserstoff/Sauerstoff Brennstoffzelle ist in Abb. 2.2 gezeigt.

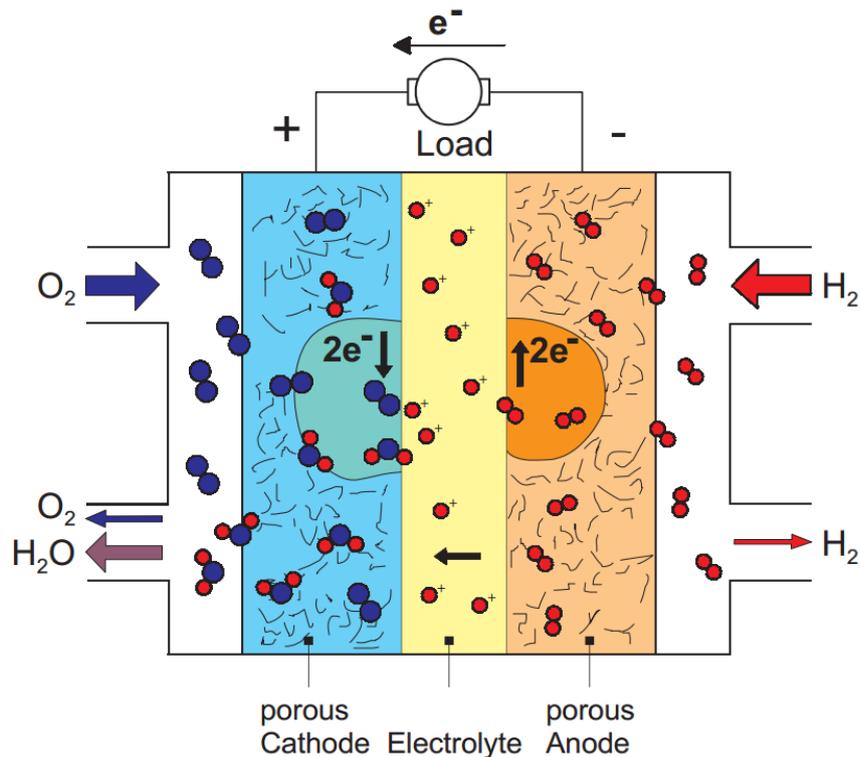


Abb. 2.2 Schematische Darstellung einer H₂/O₂ Brennstoffzelle mit einer Protonenaustausch-Membran (PEMFC). Die chemische Gesamtreaktion ist $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ Abb. aus Ref.[18].

In der Brennstoffzelle trennt eine semipermeable Membran oder ein Elektrolyt die Elektroden voneinander. Über einen externen Schaltkreis mit Verbraucher stehen die beiden Elektroden, die aus Metall oder Kohlenstoffnanoröhrchen bestehen, in elektrischem Kontakt. Die Elektroden sind mit Pt- oder Pd-basierenden Katalysatoren versehen. Je nach Brennstoffzellentyp werden aber auch andere Metalle, wie z.B. Nickel verwendet. Ein weiterer Unterschied zwischen den Typen besteht in den Elektrolyten, diese sind aus Laugen, Säuren, Schmelzen, Keramiken oder Membranen aufgebaut. Ebenso wie der Elektrolyt hängt der Brennstoff, der an der Anode oxidiert wird, von der Art der Zelle ab. An der Kathode hingegen erfolgt an den unterschiedlichen Brennstoffzellen-Typen die Reduktion von Sauerstoff. Einige der gängigen Brennstoffzellen sind in Tabelle 2.1 in Kapitel 2.2.4 dargestellt.

Für eine Wasserstoff-Brennstoffzelle erwartet man eine theoretische Spannung von 1,23 V unter Standardbedingungen. In der Praxis werden jedoch Spannungen von 0,5 – 1,0 V gemessen. So sind Prozessbedingungen wie die Temperatur und elektrochemische Parameter wie die Überspannung und der ohmsche Spannungsabfall in der Zelle für die unterschiedlichen Spannungen verantwortlich.

Generell hängt die Zellspannung von der elektrochemischen Reaktion in der Brennstoffzelle ab und somit auch vom Brennstoff. Um höhere Spannungen zu erreichen, werden mehrere Brennstoffzellen in einem *Stack* in Reihe geschaltet. Somit könnten theoretisch beliebig große Spannungen erzielt werden. Durch Kühlungsprobleme und Strömungsverluste bei gasförmigen Reaktanten sind der Größe der *Stacks* jedoch Grenzen gesetzt.

2.2.4 Brennstoffzellentypen

Im Laufe der Zeit sind neben der Brennstoffzelle von Schönbein und Grove eine Vielzahl von weiteren Brennstoffzellentypen entwickelt worden. In Tabelle 2.1 sind einige dieser Brennstoffzellen mit technischen Daten sowie den Vor- und Nachteilen tabelliert. Klassifiziert werden die Brennstoffzellen hinsichtlich der verwendeten Elektrolyte und der Betriebstemperatur. Die Unterscheidung nach der Betriebstemperatur führt zu der Klassifizierung in Niedertemperatur- bis Hochtemperaturbrennstoffzellen. Zu den Niedertemperaturbrennstoffzellen zählen *PEMFC*, *DMFC* und *AFC*. In die Klasse der Mitteltemperaturbrennstoffzelle kann man die *PAFC*-Brennstoffzelle einordnen, wobei auch eine Klassifizierung als Niedertemperaturbrennstoffzellen in der Literatur erfolgt. Die *MCFC* und *SOFC* zählen zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen.

Vom Elektrolyttyp hängt ab, ob Wasserstoff-Protonen von der Anode zur Kathode (*PEMFC*, *DMFC*, *PAFC*) wandern oder Anionen in entgegengesetzter Richtung (*AFC*, *MCFC*, *SOFC*). In sauren Elektrolyten reagieren die wandernden Protonen an der Kathode mit Sauerstoff zu Wasserdampf. In alkalischen wandern Hydroxid-Ionen zur Anode und reagieren mit Wasserstoff zu Wasser. In den Hochtemperaturzellen erfolgt die Ionenleitung in der *MCFC* durch Carbonationen CO_3^{2-} in der Schmelze oder in der *SOFC* durch die Wanderung der zweifach negativgeladenen O^{2-} in Festkörperelektrolyten.

Die technischen Voraussetzungen der Brennstoffzellentypen zielen auf unterschiedliche Anwendungsbereiche ab, so sind die *PAFC*, *MCFC* und *SOFC* ausschließlich für die stationäre Energieversorgung gedacht. Die *PEMFC* wird vorwiegend für den Bereich der mobilen Nutzung aber auch für stationäre Anwendungen entwickelt. Für den Antrieb und zur Nutzung als portable Kleinanwendung hat die *DMFC* großes Potential.

Tabelle 2.1 Verschiedene Typen von Brennstoffzellen mit Vor- und Nachteilen und chemisch-technischen Daten.

Bezeichnung	Elektrolyt	Betriebs-temp. /° C	Elektrochem. Halbzellenreaktionen	Wirkungsgrad Leistung	Vorteile	Nachteile
Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)	organ. Polymer Polyperfluor-sulfonsäure	60 – 110	A: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ K: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	35 – 60 % 0,1 – 500 kW	- wenig Probleme mit Korrosion (fester Elektrolyt) - tiefe Temperatur - gute Kaltstarteigenschaften	- Entfernen von CO ₂ aus Brennstoff - Luftstrom benötigt - Katalysatorgift CO _{ads}
Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)	saure MeOH-haltige wässrige Lösung	60 – 130	A: $2CH_3OH + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 12e^- + 12H^+$ K: $3O_2 + 12H^+ + 12e^- \rightarrow 6H_2O$	40 % < 0,001-100 kW	- flüssiger Brennstoff - einfache Betriebsweise und schnelleres Ansprechverhalten - geringere Betriebs- und Investitionskosten	- Katalysatorgift CO _{ads} - Pt-Bedarf höher als bei PEMFC - langsamere Kinetik durch MeOH-Oxidation und MeOH-Permeation
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	wässrige Lösung KOH aufgequellt in Matrix	100 - 250	A: $2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$ K: $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	40 – 60 % 10 – 100 kW	- Kathodenreaktion schneller im basischen Milieu - höhere Leistung - preiswerte Katalysatoren	- Unverträglich gegenüber jeglichem CO ₂ - Luftstrom benötigt
Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)	fl. H ₃ PO ₄ aufgequellt in Matrix (nahezu wasserfrei)	150 – 250	A: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ K: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	38 – 40 % < 10.000 kW	- Bis zu 85 % Wirkungsgrad mit Wärme-Kraft-Kopplung von Elektrizität und Wärme - unsauberes H ₂ als Brennstoff	- Pt-Katalysator - geringer Strom und Leistung - hohes Gewicht und Größe
Schmelzcarbonat Brennstoffzelle (MCFC)	fl. Lösung von Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ aufgequellt in Matrix	500 - 700	A: $2H_2 + 2CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + 4e^-$ K: $O_2 + 2CO_2 + 4e^- \rightarrow 2CO_3^{2-}$	48 – 70 % 100.000 kW	- Hochtemperatur-Vorteile - günstige Katalysatoren (kein Pt) -CO unempfindlich	- extrem hochkorrosive Schmelze - Defekt von Zellkomponenten -lange Anlaufphase -empfindlich gegen S-Verbind. und Halogene
Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)	Festes ZrO ₂ dotiert mit Y ₂ O ₃	700 - 1000	A: $2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$ K: $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$	47 – 70 % <100.000 kW	- Hochtemperatur und Festelektrolyt Vorteile - CO-haltige Gasgemische einsetzbar	- hohe Temperatur erhöht Defekt von Zellkomponenten - lange Anlaufphase

Die Lebensdauer einer *PAFC*-Brennstoffzelle liegt bei 40.000 Betriebsstunden für stationäre und 5.000 Stunden für mobile Systeme. Somit halten Phosphorsäure-Brennstoffzellen im stationären Dauerbetrieb ca. viereinhalb Jahre, während die Lebensdauer einer *SOFC*-Brennstoffzelle auf wenige Monate beschränkt ist. Durch Verwendung einer Mikrogasturbine kann ein kombinierter Wirkungsgrad bei Hochtemperaturbrennstoffzellen von ca. 60 % und höher erreicht werden.

2.2.5 Brennstoffe der PEMFC

Das Kernstück der *PEMFC*-Brennstoffzelle ist die Protonen-Austausch-Membran (*PEM*), die aufgrund ihres besonderen chemischen Aufbaus nur Protonen durchlässt. Damit ist die Halbzelle mit dem Oxidationsmittel, für gewöhnlich Luftsauerstoff, von der Halbzelle mit dem Reduktionsmittel räumlich getrennt. Bei der *DMFC* handelt es sich ebenfalls um eine Weiterentwicklung der *PEMFC*.

Die Vorteile des Brennstoffes Wasserstoff gegenüber den Alkoholen ist der höhere Wirkungsgrad und die elektrische Leistung. Ein Nachteil bei der Verwendung von Wasserstoff in der *PEMFC* ist die Lagerung und der Vertrieb des gasförmigen Brennstoffes. Des Weiteren muss der Wasserstoff in einer hohen Reinheit vorliegen, diese wiederum minimiert die angewandten Herstellungsprozesse und erhöht den Zeit- und Kostenaufwand für die Aufreinigung des Wasserstoffes. Durch die Herstellung von Wasserstoff im Methanol-Reformer^{II} wurde die Aufmerksamkeit auf Methanol als möglicher Brennstoff in der *PEMFC* gelenkt.

Leider ist die Reaktionskinetik der Elektrooxidation durch die saure Umgebung der ionenkontaktierenden Membran und der verwendeten Arbeitstemperatur (80-120° C) in *DAFCs* (*direct alcohol fuel cell*) sehr schlecht. Außerdem entsteht bei der elektrochemischen Umsetzung von Methanol das stark an der Platinoberfläche adsorbierende Katalysatorgift Kohlenstoffmonoxid (CO).[19] Um die katalytische Aktivität und die Reaktionskinetik von Platin zu verbessern, wird ein besseres Verständnis der Elektrooxidation benötigt.

^{II} $\text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$

$\Delta H_R^0 = 49,2 \text{ kJ/mol}$

2.2.6 Katalytischer Effekt des Elektrodenmaterials

Zu den gewärtig besten Katalysatoren zählen Platin und mit Fremdmetallen modifizierte Platinoberflächen. Da Platin zu den teuersten Metallen^{III} gehört und seine Vorkommen begrenzt sind^{IV}, spielen nicht zuletzt wirtschaftliche Faktoren eine große Rolle geeignete Katalysatoren für die elektrochemische Brennstoffzelle zu finden.

Die Katalyse und der Katalysator wird von Wilhelm Oswald wie folgt definiert: *“Katalyse ist die Beschleunigung eines langsam verlaufenden chemischen Vorgangs durch die Gegenwart eines fremden Stoffes. Ein Katalysator ist ein Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.“*

Auch wenn der Katalysator chemisch nicht verbraucht wird, kann die katalytische Wirkung mit der Zeit nachlassen. Durch das Einbringen von Katalysatorgiften, die an der Oberfläche adsorbieren und dabei die aktiven Zentren blockieren, wird die katalytische Aktivität minimiert. Diese unerwünschten Gifte können zum einen von außerhalb in die Katalyse eingebracht werden (z.B. Schwefel an Platin) oder durch z.B. unvollständige Oxidation innerhalb des Katalysezykluses entstehen. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Kohlenstoffmonoxid (CO) innerhalb der elektrochemischen Umsetzung von Methanol in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC). Problematisch für die Katalyse sind hierbei die große freie Adsorptionenthalpie und die hohe Überspannung, die nötig ist um CO von der Oberfläche als CO₂ zu entfernen. Dabei werden die hohen Überspannungen durch die hohen Adsorptionspotentiale der Sauerstoffspezies (OH_{Ads}) an reinem Platin verursacht. Durch die Abscheidung von Fremdmetallen wie z.B. Ruthenium auf Platin wird die katalytische Aktivität erhöht. In Kapitel 4.1.1 werden anhand der Katalyse der CO-Oxidation an Pt durch koadsorbiertes Ru die unterschiedlichen Effekte für die verbesserte Aktivität dargestellt.

Nach dem Prinzip von Sabatier soll die Wechselwirkung zwischen Katalysator und Edukt weder zu stark noch zu schwach sein. Diese Überlegungen gelten im Allgemeinen für Reaktionen, die eine Adsorption umfassen und zeigen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Elektrodenmaterial. Bei Metallen mit niedrigen freien Adsorptionenthalpien ist die Geschwindigkeit der Adsorption gering und geschwindigkeitsbestimmend.

^{III} Eine Feinunze (31,1 g) Platin kosten 923,50 € (aktuell am 12.05.2017 Quelle: www.finazen.net)

^{IV} Das Platin-Vorkommen in der Erdhülle beträgt ca. 10⁻⁶ Gew.-%.[20]

Für mittlere Werte der freien Adsorptionsenthalpie ist die Adsorption schneller, die Ladungsübertragung wird geschwindigkeitsbestimmend und somit wird die Bruttoreaktion schneller. Erhöht man ΔG_{Ads} weiter, wird die Desorption geschwindigkeitsbestimmend und die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt ab. Diesen Effekt kann man durch die Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Adsorptionsenthalpie des Reaktanten in Gegenwart des Katalysators veranschaulichen. Aufgrund des charakteristischen Aussehens der Datenpunkte für die Katalysatoren und des Maximums, an dem der Theorie nach der bestmögliche Katalysator zu finden ist, wird die graphische Auftragung Vulkan-Kurve genannt. Ein Beispiel für eine Vulkan-Kurve ist in Abb. 2.3 dargestellt. Da das Reaktionsintermediat ein Adsorbat ist, wird auf die Abszisse die Bildungsenthalpie aufgetragen. Für die Ordinate wird hier die Temperatur gewählt, an der eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit erreicht ist.

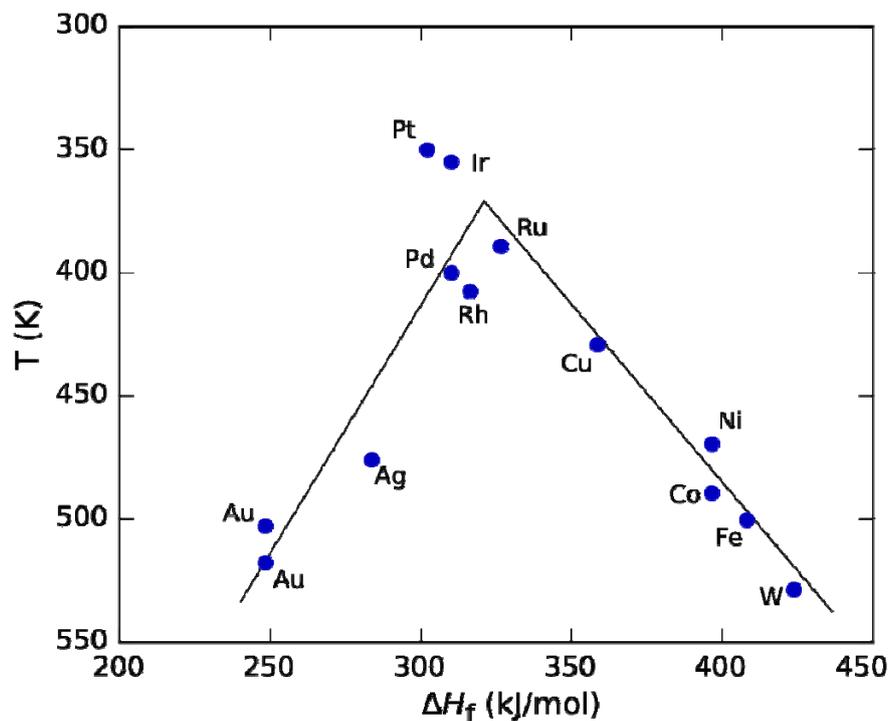


Abb. 2.3 Vulkankurve für die Zersetzung von Ameisensäure an verschiedenen Übergangsmetallen. Abb. aus Ref. [21].

3 Theoretische Grundlagen

Die Messtechniken, die bei der Erstellung der Arbeit eine zentrale Rolle gespielt haben, sollen in diesem Kapitel grundlegend eingeführt werden. Dabei soll nur kurz auf die elektrochemischen Standardmessmethoden wie der cyclischen Voltammetrie und die Chronoamperometrie eingegangen werden. Die Rastertunnelmikroskopie und ihre elektrochemische Modifizierung, das *Electrochemical Scanning Tunneling Microscope (EC-STM)*, sowie die differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (*DEMS*) sollen intensiver behandelt werden.

Im weiteren Verlauf werden einkristalline Oberflächen und deren Nutzen für die Oberflächen- und Elektrochemie behandelt. Besonders wichtig für diese Arbeit sind die basalen einkristallinen Oberflächen. Dennoch werden ebenfalls die Grundlagen der gestuften Einkristalloberflächen erklärt. Ebenso werden abschließend Adsorptionsvorgänge und die heterogene Katalyse an Oberflächen behandelt.

3.1 Cyclische Voltammetrie

Der cyclischen Voltammetrie liegt eine Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode zugrunde. Die drei Elektroden sind durch eine potentiostatische Schaltung miteinander verknüpft.

Das Potentialprogramm wird von einem Funktionsgenerator erzeugt, der mit konstanter Vorschubrate zwischen den eingestellten Potentialgrenzen zyckelt. Der Bereich zwischen unterem und oberem Umkehrpotential wird Potentialfenster genannt, dieses wird so eingestellt, dass die Arbeitselektrode chemisch stabil ist. Damit wird eine anodische Auflösung der Oberfläche verhindert. Die Abb. 3.1 zeigt die Dreiecksspannung, die an der Arbeitselektrode angelegt ist. Die in der Arbeit verwendeten Vorschubraten betragen zwischen $v = 10-50 \text{ mV/s}$. Die resultierende Strom-Spannungskurve wird cyclisches Voltammogramm (CV) genannt. Durch den Potentiostaten wird das Potential kontrolliert und geregelt. Dabei wird die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode, auch Istspannung (U_{ist}) genannt, mit der vom Dreiecksspannungsgenerator erzeugten Sollspannung (U_{soll}) verglichen. Die Spannungsdifferenz zwischen Ist- und Soll-Wert gleicht der Potentiostat mit einem Stromfluss zwischen Arbeits- und Gegenelektrode aus. Dieser Strom wird potentialabhängig aufgezeichnet.

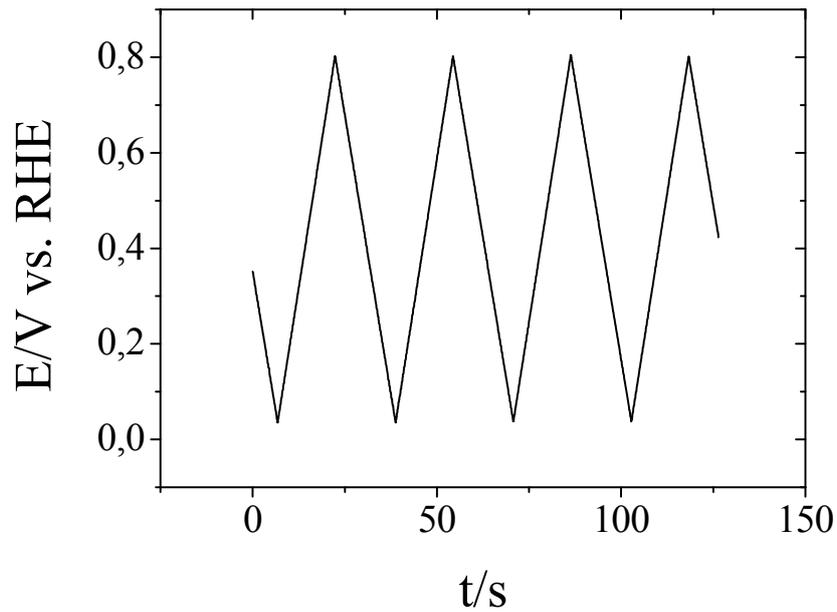


Abb. 3.1 Zeitlicher Verlauf des Potentials bei einem typischen cyclischen Voltammogramm.

In Abb. 3.2 ist ein vereinfachter schematischer Aufbau einer Potentiostatenschaltung und einer elektrochemischen Zelle dargestellt. Das zentrale elektronische Bauteil eines Potentiostats ist der Operationsverstärker.

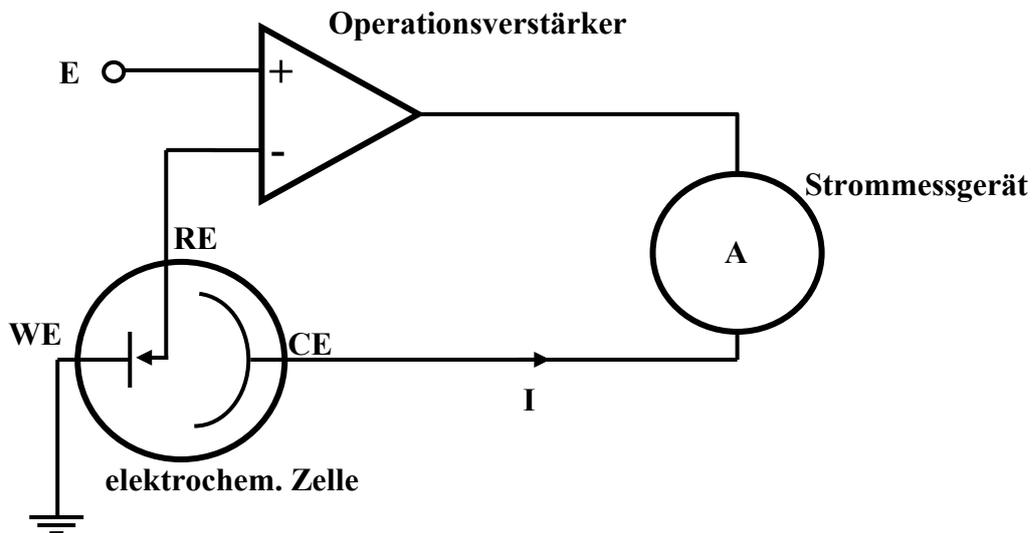


Abb. 3.2 Vereinfachte schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines Potentiostaten. Abb. nach Ref.[1].

Mit der cyclischen Voltammetrie können sowohl Prozesse, die an der Elektrodenoberfläche stattfinden, wie z.B. Adsorption, Desorption und die Bildung von Adsorbat-Überstrukturen, als auch *outer sphere* Elektronentransfers untersucht werden.

3.2 Chronoamperometrie

Bei der Chronoamperometrie wird der zeitliche Verlauf des Stroms bei einem Potentialsprung gemessen. Der Strom wird unmittelbar vor und während des Potentialsprungs detektiert. Beim Potentialsprung steigt der Strom stark an. Der starke Abfall des Stroms in einem kurzen Zeitintervall nach dem Sprung kann durch die Aufladung der Doppelschicht und den damit verbundenen kapazitiven Strömen erklärt werden. Der nach diesem kurzen Zeitintervall gemessene Strom ist durch die elektrochemische Umsetzung der Spezies verursacht.

Im weiteren Verlauf des Potentialsprungs sinkt der Strom aufgrund der Diffusionshemmung ab, da die elektrodennahe Elektrolytschicht an elektrochemisch aktiver Spezies verarmt. Im Konzentrationsprofil in Abhängigkeit vom Abstand zur Elektrode, in Abb. 3.3, ist das Wachsen der Nernstschen Diffusionsschicht ins Innere des Elektrolyten hinein dargestellt. Durch Rührung des Elektrolyten, oder wie in dieser Arbeit geschehen durch einen kontinuierlichen Fluss des Elektrolyten, bleibt die Nernstsche Diffusionsschicht konstant. Damit ändert sich auch der Stromverlauf, der für hohe Zeiten nicht mehr so stark absinkt. In Abb. 3.3 werden klassische zeitliche Potential- und Stromverläufe einer chronoamperometrischen Messung gezeigt.

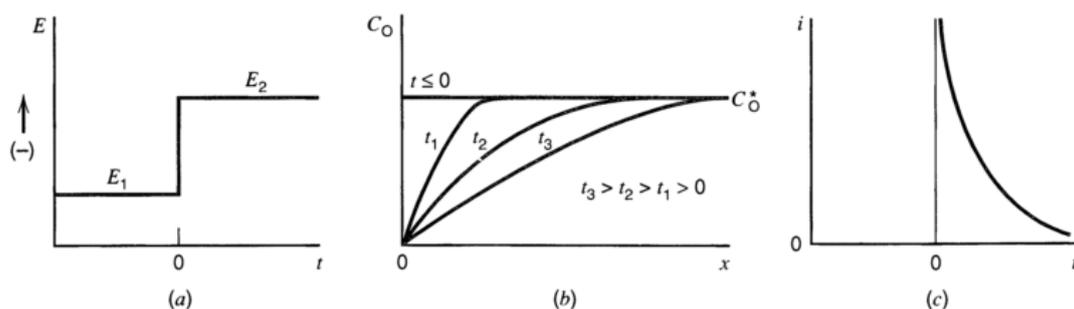


Abb. 3.3 (a) Zeitlicher Potentialverlauf bei einem Potentialsprungexperiment bei dem bei E_1 keine Reaktion der elektrochemisch aktiven Spezies stattfindet, während bei E_2 die Spezies reagiert. (b) Konzentrationsprofil der elektrochemisch aktiven Spezies nach dem Sprung für ansteigende Zeiten $t_0 < t_1 < t_2 < t_3$. (c) Stromtransienten für den Potentialsprung. Abb. aus Ref.[22].

3.3 Differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (*DEMS*)

Durch die von Bruckenstein erfundene Methode wurde es erstmals möglich flüchtige Produkte aus elektrochemischen Reaktionen mit der Massenspektroskopie zu detektieren.[23] Diese wird *Electrochemical Mass Spectroscopy (EMS)* genannt und hat typischerweise eine zeitliche Verzögerung von der Bildung bis zur Detektion der Produkte von 20 Sekunden. Die Weiterentwicklung der massenspektroskopischen Analyse von elektrochemischen Reaktionen machte es möglich die zeitlichen Veränderungen der Menge an produzierter Spezies detektieren zu können.[24] Um diese Fortentwicklung von der integralen Methode von Bruckenstein unterscheiden zu können, wird diese als *Differential Electrochemical Mass Spectroscopy (DEMS)* bezeichnet. Mit der differentiellen elektrochemischen Massenspektroskopie ist es möglich die Produkte von elektrochemischen Reaktionen *on-line* zu detektieren.

Die elektrochemische Zelle wird durch eine poröse Teflon-Membran vom Vakuum des Massenspektrometers separiert. Gleichzeitig ermöglichen die Poren der Membran den Transport von gasförmigen und flüchtigen Produkten in das Vakuum. Die Moleküle, die durch die Membran in das Massenspektrometer gelangen, werden durch Elektronenstoß ionisiert. Durch diese Ionisierungsmethode werden im Massenspektrometer neben den Molekülionen auch zahlreiche Fragmentationen erzeugt und detektiert. In der klassischen qualitativen Massenspektroskopie geben diese aufgrund von Fragmentierungsmustern Aufschluss über die Molekülstruktur.

Eine Einschränkung hinsichtlich der Detektion der Produkte ist, dass nur gasförmige und flüchtige Produkte analysiert werden können. Die Produkte, die einen zu niedrigen Dampfdruck haben, gelangen nicht ins Vakuum. Weiterhin besteht eine Limitierung hinsichtlich der verwendeten Lösungsmittel. Damit der Elektrolyt nicht in die Poren der Membran gelangt, muss die Oberflächenspannung σ des Elektrolyten groß genug sein. Des Weiteren geht in die Betrachtung des Porenradius r in Gl. 3-1 der Kontaktwinkel γ von Elektrolyt und Membran sowie der Atmosphärendruck p_0 ein.[25]

$$r < -\frac{2\sigma \cdot \cos\gamma}{p_0}$$

Gl. 3-1

Die *DEMS*-Technik wird meistens in Kombination mit anderen elektrochemischen Messmethoden, wie cyclischer Voltammetrie, Chronoamperometrie aber auch der Ring-Scheiben-Elektrode (*RDE*) verwendet. Für die Erstellung der Arbeit werden *DEMS*-Messungen in Kombination mit CV und Chronoamperometrie durchgeführt. Durch Kombination mit elektrochemischen Methoden ist die potentialabhängige oder zeitabhängige Detektion der Produkte möglich. Dieses eröffnet die Möglichkeit nicht nur über den Stromfluss Informationen über die Reaktion und deren Produkte an der Arbeitselektrode zu sammeln. Bei der Kombination der Massenspektrometrie mit CV werden die potentialabhängigen Anstiege des Signals für das Massenfragment (m/z) im sogenannten massenspektroskopischen cyclischen Voltammogramm (MSCV) dargestellt. Ebenso können bei komplexen elektrochemischen Reaktionen mit mehreren Produkten die Anteile des Produktes am Strom gemessen werden. Dazu muss jedoch eine Kalibrierung des Massenspektrometers durch eine einfache elektrochemische Reaktion erfolgen, bei der die Stromausbeute bekannt ist.

Für unterschiedliche Messungen und messtechnische Herausforderungen sind unterschiedliche elektrochemische *DEMS*-Zellen entwickelt worden.[26, 27] Neben der klassischen Zelle, der *bead-DEMS*-Zelle[28] und der *head-space* Zelle, bei der ein Trägergas (*carrier gas*) den Produkttransport übernimmt, ist in der Arbeitsgruppe Elektrochemie der Universität Bonn eine duale Dünnschichtdurchflusszelle (*dual thin-layer-flow-through cell*) entwickelt worden.[29]

Diese Zelle eignet sich durch ihren Aufbau für Messungen mit einkristallinen Elektroden. Des Weiteren bewirkt der Durchfluss des Elektrolyten durch die Zelle den Antransport von neuem Elektrolyt. Dadurch wird die Verweilzeit an der Elektrodenoberfläche verkürzt, so dass eine weitere Oxidation von möglichen Intermediaten der elektrochemischen Reaktion verhindert wird. Durch numerische Simulation konnte der Stofftransport und die Verteilung der Produkte und Edukte in der Zelle simuliert werden.[26, 30] Mit diesen simulierten Elektrolytflüssen konnte auch das Phänomen des *incomplete mixing* bei höheren Reynolds-Zahlen und somit bei höheren Durchflussraten dargestellt werden. Diese Voraussetzungen sind der Grund, dass die duale Dünnschichtdurchflusszelle bei den Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der Elektrooxidation von MeOH verwendet worden ist. Der Aufbau der Zelle ist in Kapitel 5.2.2 beschrieben.

Die Ursache für die zeitliche Verzögerung zwischen Bildung und Detektion des Produktes ist der Stofftransport in der elektrochemischen Zelle. Hat das Produkt die Grenzfläche zwischen Elektrolyten und Vakuum erreicht, ist die Zeit bis zur Detektion vernachlässigbar klein. Aufgrund dieser zeitlichen Verzögerung und dem Anspruch die Prozesse potentialabhängig aufzulösen, werden entsprechend geringe Vorschubraten bei den CVs gewählt. Ein typischer Wert für Vorschubgeschwindigkeiten in *DEMS*-Messungen ist 10 mV/s.

3.4 Rastertunnelmikroskopie (*STM*)

Das Rastertunnelmikroskop[31, 32], *Scanning Tunneling Microscope (STM)*, ist eine bildgebende Methode um leitende Oberflächen darzustellen. Mit der extrem hohen Auflösung, die diese Technik erreichen kann, ist es möglich Strukturen im atomaren Bereich aufzulösen. Dabei liefert es Informationen im Realraum über die Topographie der Oberfläche mit lokalen Details wie z.B. Defekten, Clustern, Inseln, Überstrukturen von Adsorbaten und Oberflächenmodifikationen, wie z.B. die *hering-bond-structure* auf Au(111). Zu den Defekten zählen z.B. Stufenkanten, Löcher und Schraubenversetzungen. Bei der Reaktivität von Oberflächen und bei Oberflächenprozessen spielen diese Defekte aufgrund ihrer energetischen Heterogenität eine besondere Rolle. Deswegen sind bildgebende Verfahren, die Aufschluss über die Oberfläche geben, eine wichtige Untersuchungsmethode in der Elektrochemie.

Mit der *STM*-Technik können sowohl im gasförmigen als auch im flüssigen Medium Oberflächenreaktionen beobachtet werden. Zu den flüssigen Medien zählen auch Elektrolyte. Die beobachtete Oberfläche ist dabei die Arbeitselektrode einer elektrochemischen Zelle. Mit dem elektrochemischen *STM (EC-STM)* können potentialabhängige Veränderungen *in situ* auf der Oberfläche verfolgt werden. Eine chemische Information über die abgebildeten Objekte ist mit der Rastertunnelmikroskopie nicht möglich. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ist unter Einbeziehung von weiteren Untersuchungsmethoden wie Infrarot-Absorptionsspektroskopie und Röntgenspektroskopie möglich.

3.4.1 Tunneleffekt

In der klassischen Mechanik kann ein Teilchen, das auf eine Barriere trifft, nicht in diese eindringen. Betrachtet man aber das Teilchen, z. B. ein Elektron, unter den Gesichtspunkten der Quantenmechanik so verschwindet die Wellenfunktion des Teilchens nicht sofort im klassisch verbotenen Bereich. Die Wellenfunktion nimmt exponentiell mit dem Weg durch die Potentialbarriere ab. Nach dem Modell des Teilchens im Kasten kann die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons durch eine Wellenfunktion mit oszillierender Amplitude, wie in Abb. 3.4 dargestellt, beschrieben werden.

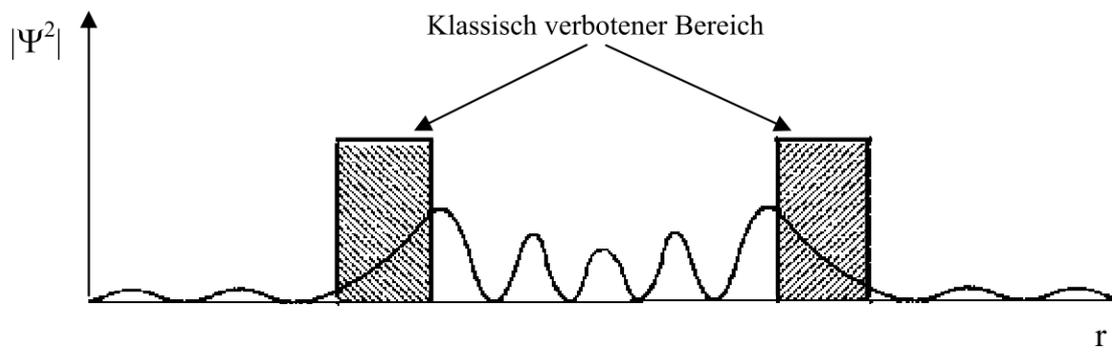


Abb. 3.4 Darstellung der quantenmechanischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons $|\Psi^2|$ im Modell "Teilchen im Kasten". Abb. aus Ref.[33].

Ein Modell von Simmons beschreibt den Tunnelvorgang des Elektrons durch die Vakuumbarriere, dabei wird eine trapezförmige Potentialbarriere mit der Barrierehöhe ϕ_T angenommen. Eine Vereinfachung der Beschreibung des Tunnelkontakts wird durch die Annahme gemacht, dass die Elektroden planparallel sind. Der aus dem Modell abgeleitete Ausdruck in Gl. 3-2 gibt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms I_T mit dem Abstand d von Probe und Spitze an.[34] Das exponentielle Abklingen ist der Grund für die hohe vertikale Auflösung der *STM*-Technik. Experimentell liegt der Tunnelstrom im Bereich von einigen Nanoampères.

$$I_T \propto U_T \cdot \exp[-A \cdot \sqrt{\phi_T} \cdot d]$$

Gl. 3-2

Dabei ist U_T die Tunnelspannung, ϕ_T die mittlere Barrierehöhe, d der Abstand von Spitze und Probe und $A = 1,025 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$. Für das Tunneln im Vakuum liegt eine Barrierehöhe von 3-4 eV vor.[35] Im wässrigen Elektrolyten ist die Barriere mit 1-2 eV geringer.[36]

Dem Rastertunnelmikroskop liegt der quantenmechanische Tunneleffekt zugrunde. Dabei fließt ein Strom zwischen zwei metallischen Leitern, wenn diese sich in geringem Abstand zueinander befinden und eine Spannung U_T zwischen beiden Leitern angelegt ist. Der eine Leiter, eine Metallspitze, rastert die zu untersuchende Probenoberfläche ab.

Die schematische Darstellung der beiden Metalle im Tunnelkontakt ist in Abb. 3.5 dargestellt. Der Potentialunterschied zwischen Probe und Spitze wird durch die angelegte Tunnelspannung aufgezwungen. Die Energiebänder der beiden Leiter verschieben sich um den Betrag U_T . Der Strom fließt immer vom energetisch höher besetzten Fermi-Niveau ins niedrigere, oder anders formuliert von der negativ zur positiv polarisierten Elektrode. Die Tunnelstromdichte ist abhängig von der Tunnelstromspannung, von dem Energieunterschied der beiden Fermi-Niveaus von Probe und Spitze und deren Abstand d zueinander.

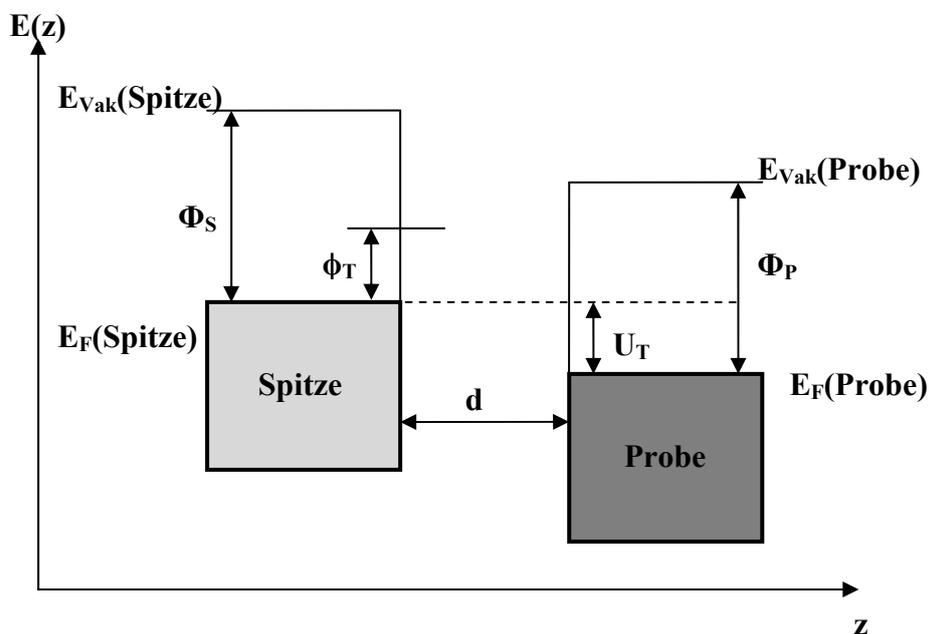


Abb. 3.5 Schematische Darstellung der Potentialverschiebung zwischen STM-Spitze und Probe; ϕ_T = Barrierehöhe, Φ = Austrittsarbeit, E_F = Fermi-Energie, U_T Tunnelspannung.

Ein weiterer physikalischer Effekt, der für die Annäherung von Probe und Spitze sowie für das Abrastern der Oberfläche und damit für die *STM*-Messtechnik eine zentrale Rolle spielt, ist der inverse piezoelektrische Effekt. Beim piezoelektrischen Effekt kann durch mechanischen Druck auf das Piezoelement, z.B. Bariumtitanat, ein elektrischer Strom erzeugt werden. Durch das Anlegen einer Spannung kann beim inversen piezoelektrischen Effekt eine Längenänderung des Piezoelementes erzeugt werden. Das Anlegen der Spannung führt zu Bewegungen im Sub-Å-Bereich. Der Aufbau eines röhrenförmigen Piezoelementes ist in Abb. 3.6 gezeigt.

An den vier in Segmenten geschnittenen Piezoelementen sind Elektroden angebracht. Jeweils zwei gegenüberliegende Piezosegmente werden für die Steuerung einer lateralen Richtung und somit für das zeilenförmige Abrastern der Oberfläche benötigt. Für das Annähern der metallischen Leiter und die Bewegung in z-Richtung wird eine weitere Elektrode verwendet, diese befindet sich in der Mitte des röhrenförmigen Piezoelementes.

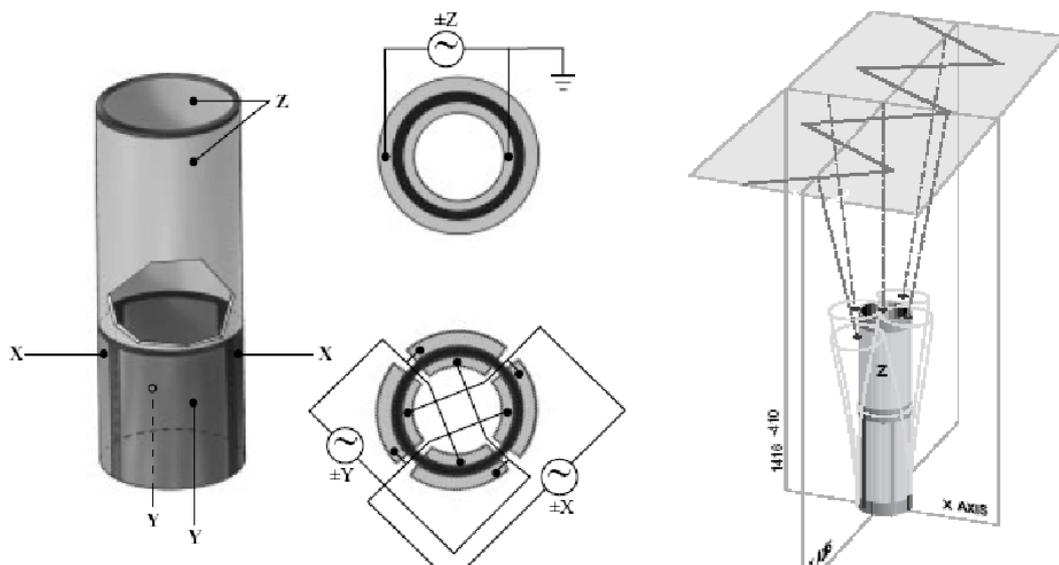


Abb. 3.6 Links: Darstellung eines typischen Röhrenpiezos, wie er als zentrales Bauteil in *STMs* verwendet wird. Mitte: Kontaktierung für die x, y, z-Richtungen. Rechts: Entsprechend der angelegten Spannung erfolgt die Auslenkung der Piezoelemente in die entsprechende Richtung. Abb. aus[37].

Die *STM*-Technik kann mit dem *constant current-mode* und dem *constant height-mode* Oberflächenstrukturen abbilden. Die Messmodi werden im Messprogramm durch das Anpassen der beiden Parameter *proportional* und *integral gain* eingestellt.

Die Parameter zeigen an, wie schnell sich die *STM*-Spitze und die Piezo-Elemente auf die Oberflächentopographie einstellen. Diese lassen sich stufenlos verstellen. Bei hohen *gain*-Werten werden die *STM*-Bilder im *constant current mode* aufgenommen, während niedrige *gain*-Werte anzeigen, dass der *constant height mode* verwendet wird.

Beim Modus konstanter Tunnelstrom (*constant current*) wird der Tunnelstrom möglichst auf einem konstanten Wert gehalten. Dabei ist die eingestellte Stromstärke die Sollgröße und die angelegte Spannung am z-Piezo dient als Stellgröße. Variiert der Abstand zwischen Probe und Spitze durch topografische Gegebenheiten, so wird durch Nachregeln der Spannung am z-Piezo der Tunnelstrom wieder auf den Sollwert angenähert. Durch die Spannungsdifferenzen am z-Piezo wird die Topografie der Oberfläche erfasst.

Im *constant height* Modus wird die Spannung des z-Piezo nahezu konstant gehalten, während sich der Tunnelstrom durch die Topografie der Oberfläche beim Abrastern verändert. Durch die geringen *feedback gains* ist die Regelung des digitalen Signalprozessor (*digital signal processor*), der die Höhe der Tunnelspitze basierend auf der Regeldifferenz des Tunnelstroms einstellt, sehr langsam.[37] Somit bleibt die Höhe der Tunnelspitze nahezu konstant. Der Tunnelstrom wird an jedem Rasterpunkt aufgezeichnet. Dadurch sind direkte Rückschlüsse auf die Ladungsdichte und die Höhenabhängigkeit des Tunnelstroms möglich. Der Modus ist ideal für atomar glatte Oberflächen, weil die Gefahren einer mechanischen Berührung zwischen Spitze und Probe bei diesen Oberflächen gering ist. Des Weiteren kann die Probe sehr schnell abgerastert werden. Die Scangeschwindigkeit ist jedoch durch die Messzeit des Stroms an jedem Bildpunkt und durch die mechanischen Eigenschaften des Scanners limitiert.

3.4.2 EC-Rastertunnelmikroskopie (*EC-STM*)

Hansma et al. zeigten 1986 die erstmalige Verwendung eines Rastertunnelmikroskops in flüssigem Medium.[38] Die Abbildung einer atomar aufgelösten Oberfläche erfolgte Ende der achtziger Jahre durch Schardt et al., die atomare Auflösung im organischen Lösungsmittel folgte Jahre später.[39, 40]

Die Untersuchung von elektrochemischen Prozessen an Elektrodenoberflächen im *EC-STM* bietet einige Herausforderungen sowohl hinsichtlich der Messtechnik als auch der experimentellen Durchführung.

Aus der gewohnten elektrochemischen Dreielektrodenanordnung wird durch das Einbringen der *STM*-Spitze, an der ebenfalls elektrochemische Prozesse stattfinden können, eine Vierelektrodenanordnung. Der Faradaystrom, der durch elektrochemische Reaktionen an der Spitze entsteht, muss möglichst gering gehalten werden, da dieser den Tunnelstrom überlagert. Um dieses zu erreichen werden Spitzenmaterialien verwendet, die in diesem Messbereich ideal polarisierbar sind.

Außerdem wird durch Aufbringen einer Isolationsschicht die Oberfläche minimiert, so dass nach der Behandlung mit dem Lack nur die vorderste Spitze ($A_{\text{frei}} \approx 10^{-6} \text{ cm}^2$) nicht isoliert ist. Bei isolierten *STM*-Spitzen, die im untersuchten Potentialbereich ideal polarisiert sind, liegt das Stromrauschen nur bei ein bis drei Prozent des Tunnelstroms.

Ein Bipotentiostat regelt die Potentiale der Vierelektrodenanordnung, dabei werden die Potentiale von Arbeitselektrode und *STM*-Spitze gegen das Referenzpotential unabhängig voneinander kontrolliert. Die Tunnelspannung, auch Biasspannung genannt, wird durch die Differenz der Potentiale von Spitze und Probe definiert. Ein Problem kann die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht bei einem geringen Abstand zwischen Probe und Spitze sein. Durch Überlagerung der beiden Doppelschichten kann das Spitzenpotential einen Einfluss auf die Potentialverteilung der Probe haben.[41] Des Weiteren kann die An- und Abdiffusion von Ionen und Molekülen durch die Geometrie der dünnen Flüssigkeitsschicht zwischen Probe und Spitze gestört sein.

Mit der Weiterentwicklung der *EC-STM*-Technik und den leistungsfähigen Rastertunnelmikroskopen konnten interessante Erkenntnisse über Oberflächenprozesse an der fest/flüssig Phasengrenze beobachtet werden. So gelang es erstmals *in situ* die potentialinduzierte Bildung und Aufhebung von Oberflächenrekonstruktionen an einkristallinen Pt- und Au-Oberflächen zu beobachten.[42] Außerdem konnten die Anfangsstadien von Metallabscheidungen näher untersucht werden.[43, 44]

In der Abb. 3.7 sind unterschiedliche Oberflächensysteme dargestellt, um die Möglichkeit der optischen Auflösung des bildgebenden Verfahrens darzulegen. Im Bildausschnitt A sind, an einer Pt(111)-Oberfläche in 0,05 M H_2SO_4 , die typischen Oberflächendefekte der Stufen und Schraubenversetzungen dargestellt.

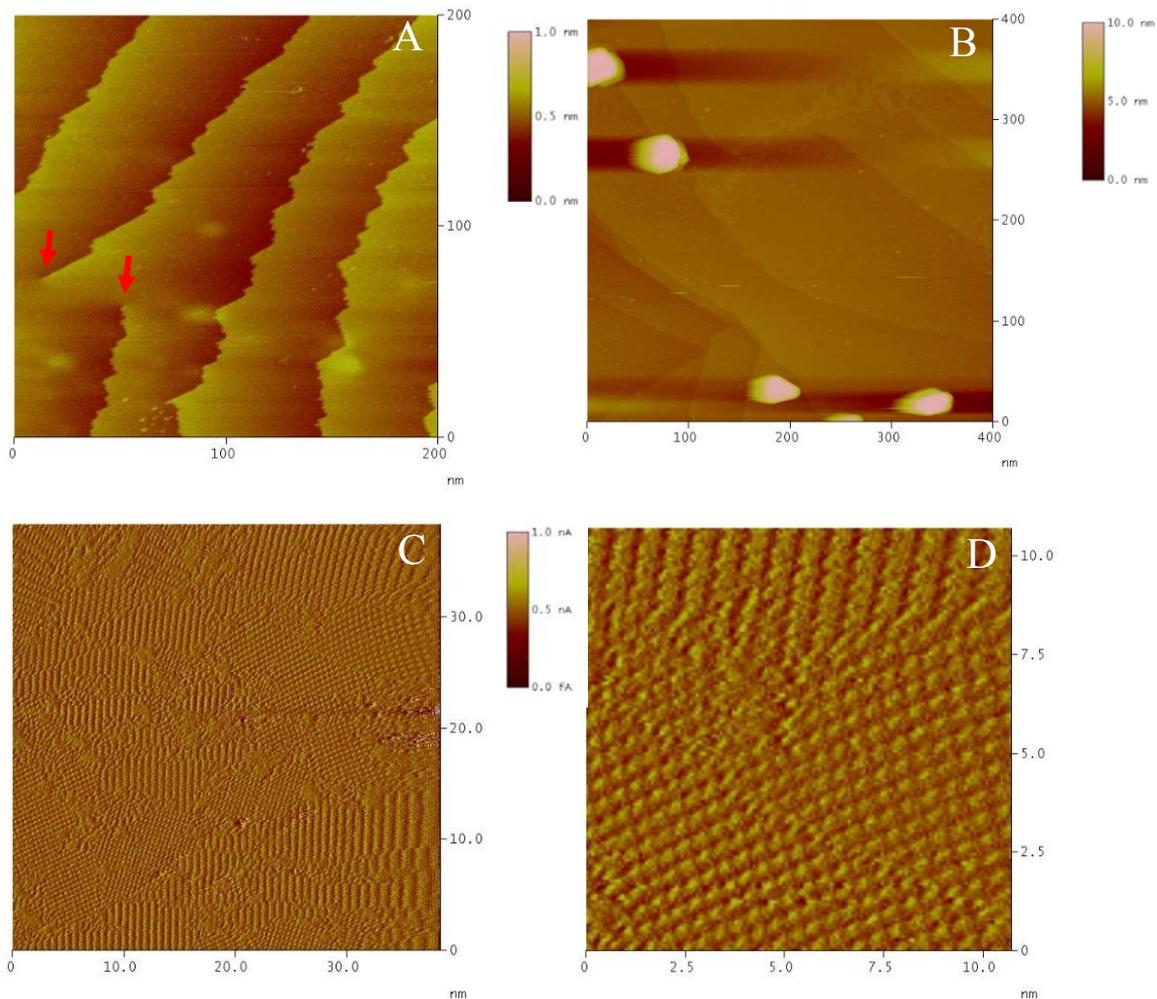


Abb. 3.7 Typische *EC-STM* Aufnahmen auf Pt(111) für verschiedene untersuchte Systeme zur Darstellung der optischen Auflösungsmöglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie. **(A)** Pt(111) in 0,05 M H_2SO_4 mit Stufenkanten und Schraubenversetzungen, die Schraubenversetzungen sind mit roten Pfeilen markiert, $200 \times 200 \text{ nm}^2$, 5,09 Hz, $I_T = 810 \text{ pA}$, $E_{\text{Probe}} = -640 \text{ mV vs. Pt/PtO}$, $E_{\text{bias}} = 58,0 \text{ mV}$; **(B)** Cu-Cluster auf Pt(111) in einer $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{CuSO}_4 + 0,05 \text{ M}$ H_2SO_4 , $400 \times 400 \text{ nm}^2$, 3,05 Hz, $I_T = 4,61 \text{ pA}$, $E = -90 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$, $E_{\text{bias}} = 100 \text{ mV}$; **(C)** und **(D)** Cu-Unterpotentialabscheidung auf Pt(111) und die ausgebildeten Domänen der Sulfatüberstruktur in einer $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{CuSO}_4 + 0,05 \text{ M}$ H_2SO_4 , $38,4 \times 38,4 \text{ nm}^2$, 12,21 Hz, $I_T = 1,00 \text{ nA}$, $E = 80 \text{ mV vs. Cu/Cu}^{2+}$, $E_{\text{bias}} = 50 \text{ mV}$; **(D)** Bildvergrößerung von **(C)**. Die Farbkodierung der *STM*-Bilder befindet sich rechts neben den Darstellungen und zeigt im topografischen Modus den Höhenunterschied an. Da Abb. **(D)** ein Bildausschnitt von **(C)** ist, gilt dieselbe Farbkodierung.

In Abb. 3.7 B handelt es sich um die Abscheidung von Cu-Clustern im *OPD*-Bereich (*Over Potential Deposition*) aus einer $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{CuSO}_4 + 0,05 \text{ M}$ H_2SO_4 Lösung. Dabei scheiden sich die Cu-Cluster, in der Aufnahme als dreieckige und sechseckige Inseln zu erkennen, auf einer Lage von Cu-Atomen ab.

Die Abb. 3.7 C und D zeigen die Sulfat-Überstruktur auf einer mit Cu(UPD) bedeckten Pt(111)-Oberfläche in einem 4×10^{-4} M $\text{CuSO}_4 + 0,05$ M H_2SO_4 -Elektrolyten. Die Darstellung D zeigt einen vergrößerten Bildausschnitt von Abbildung C und die Ausbildung von Domänen der Sulfat-Überstruktur.

Durch *FTIR*-Messungen konnte gezeigt werden, dass auf der reinen Pt(111)-Oberfläche die Adsorption der Bisulfat-Anionen stattfindet.[45] Auf der Pt(111)-Oberfläche wird bei einem Potential positiv des Sulfatpikes mit dem *in situ STM* eine $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Überstruktur beobachtet.[46] In einer anderen Notation wird diese Struktur der Adsorbate auch als $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19^\circ$ -Überstruktur beschrieben. Aus den *STM*-Messungen von Funtikov et al. wird ebenfalls vermutet, dass zusätzlich zu der Sulfat/Bisulfat-Überstruktur Wasser auf der Oberfläche koadsorbiert.[46] Mit *ex situ LEED* und *ex situ IRAS* konnte für die Adsorbatstruktur eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur beobachtet werden.[47, 48] Hierbei muss erwähnt werden, dass bei diesen Messungen im UHV nicht dieselben Bedingungen an der Oberfläche herrschen und deswegen andere Adsorbatüberstrukturen gemessen werden können. Ebenso konnte mit *in situ STM* die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur in Gegenwart von Cu-Ionen im Elektrolyten gemessen werden.[49, 50] Auch wenn die Cu-Ionen nicht bei den verwendeten Potentialen adsorbieren, kann ein Effekt durch die Wechselwirkung von Sulfatanionen und Kupferkationen nicht ausgeschlossen werden.[46]

Nach der Abscheidung von Cu auf Pt(111) bilden die Anionen eine $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Überstruktur bzw. eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19^\circ$ -Überstruktur aus.[50, 51] Frühere *in situ STM*-Messungen von Sashikata et al. und *ex-situ LEED*-Experimente von Ogasawara et al. postulierten jedoch eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur für die Sulfatstruktur auf Cu(UPD) an Pt(111).[52, 53]

3.5 Einkristalloberflächen

3.5.1 Basale Einkristalloberflächen

Seit Clavilier in den 80-iger Jahren die Präparation kugelförmiger Einkristalloberflächen in die Elektrochemie eingeführt hat, können strukturabhängige Effekte von elektrochemischen Reaktionen untersucht werden.[54]

Durch die gezielte Wahl von wohlgeordneten Einkristallobersflächen können die Parameter der Oberflächenstruktur systematisch verändert werden. Die Herstellung der Kugeleinkristalle erfolgt durch Schmelzen eines hochreinen Metalldrahtes in einer Wasserstoffflamme. Anschließend wird der heiße Metalldraht langsam abgekühlt und durch das Eintauchen in Reinstwasser abgeschreckt. Der Kristall wird mit Hilfe der Messung von Beugungsbildern in die richtige Orientierung gebracht und entlang der Netzebenen geschnitten.

Neben den kleineren *bead*-Einkristallen können von vielen Metallen auch größere Einkristalle mit Durchmessern von 1 cm und mit einem Fehlwinkel $\leq 0,1^\circ$ kommerziell hergestellt werden. In dieser Arbeit werden zum größten Teil die nicht gestuften Oberflächen, auch Basalflächen genannt, verwendet. Diese mit niedrigen Millerindizes versehenen Einkristallobersflächen und ihre Schnittflächen entlang des kubisch flächenzentrierten Kristallsystems sind in Abb. 3.8 schematisch dargestellt. Ebenso zeigt die Abbildung die aus den unterschiedlichen Oberflächenstrukturen resultierenden cyclischen Voltammogramme.

Die Schnitte durch das kubisch flächenzentrierte Kristallgitter bewirken, dass die Oberflächenelementarzellen der dargestellten Oberflächen unterschiedliche Symmetrien ausbilden. Die (100)-Ebene hat eine vierfache, die (111)-Ebene eine dreifache und die (110)-Ebene eine zweifache Symmetrie. Die Netzebenen der Einkristalle werden durch die reziproken Schnittpunkte mit dem Koordinatensystem in Einheiten der Gitterkonstante des Substrates beschrieben. Die dabei entstehenden (hkl)-Werte mit $h = 1/x$ -Schnittpunkt, $k = 1/y$ -Schnittpunkt und $l = 1/z$ -Schnittpunkt werden Millerindizes genannt.[55] Dabei schneidet die (111)-Ebene im Abstand einer Gitterlänge a in x -, y - und z - Richtung. Ist der Index eine 0, wie bei der (100)- und der (110)-Ebene, so liegt der Schnittpunkt im Unendlichen. Aufgrund der Geometrien der Oberflächen ergeben sich energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze. Dieses zeigt sich auch in der Adsorption und Desorption von Wasserstoff an den drei basalen Schnittflächen in den cyclischen Voltammogrammen. Die in Abb. 3.8 dargestellte Form der CVs ist typisch für die jeweilige Präparation der basalen Schnittflächen. Die Pt(100) und Pt(110) Oberflächen werden in dieser Arbeit unter reduzierender Atmosphäre erzeugt und nach der Überprüfung der Güte in die *DEMS*-Zelle transferiert. Dort zeigt sich, dass sich die Form der CVs nicht wesentlich verändert, aber die kapazitiven Ströme durch das Verwenden der dualen Dünnschichtzelle ansteigen. Die Präparation der Pt(111)-Oberfläche erfolgt in Argonatmosphäre, da unter diesen Bedingungen keine Rekonstruktion erfolgt. Im Falle von Pt(100) entsteht beim Abkühlen in Argon oder Stickstoff die hex-R0,7°-Rekonstruktion.[56]

Die Pt(110)-Oberfläche ist für die Bildung von Rekonstruktion bekannt. Unter UHV-Bedingungen bildet die saubere Pt(110)-Oberfläche die thermodynamisch stabilere (1×2) -Rekonstruktion, die sogenannte *missing-row-structure*. [55] Durch verschiedene Präparationsbedingungen kann die Oberflächenrekonstruktion bzw. die Bildung der unrekonstruierten Oberfläche forciert werden. [57, 58] So vertritt Kibler et al. die Auffassung, dass die Pt(110)- (1×1) -Oberfläche durch das zehnmünütige Abkühlen in CO-Atmosphäre gebildet wird. Die Entfernung des Kohlenstoffmonoxids aus der Gasphase und dem Elektrolyten erfolgt durch 30-minütiges Entgasen des Elektrolyten mit Inertgasen wie Stickstoff und Argon. Das adsorbierte CO wird im anodischen Zyklus bei einem Potential von 0,4 V_{SCE} oxidativ entfernt. Durch das Abkühlen in Stickstoffatmosphäre soll hingegen die (1×2) -Rekonstruktion entstehen. [58] Im Bereich der Aufladung der Doppelschicht scheint die rekonstruierte Oberfläche stabil zu sein, wenn die Oxidbildung vermieden wird. [59, 60]

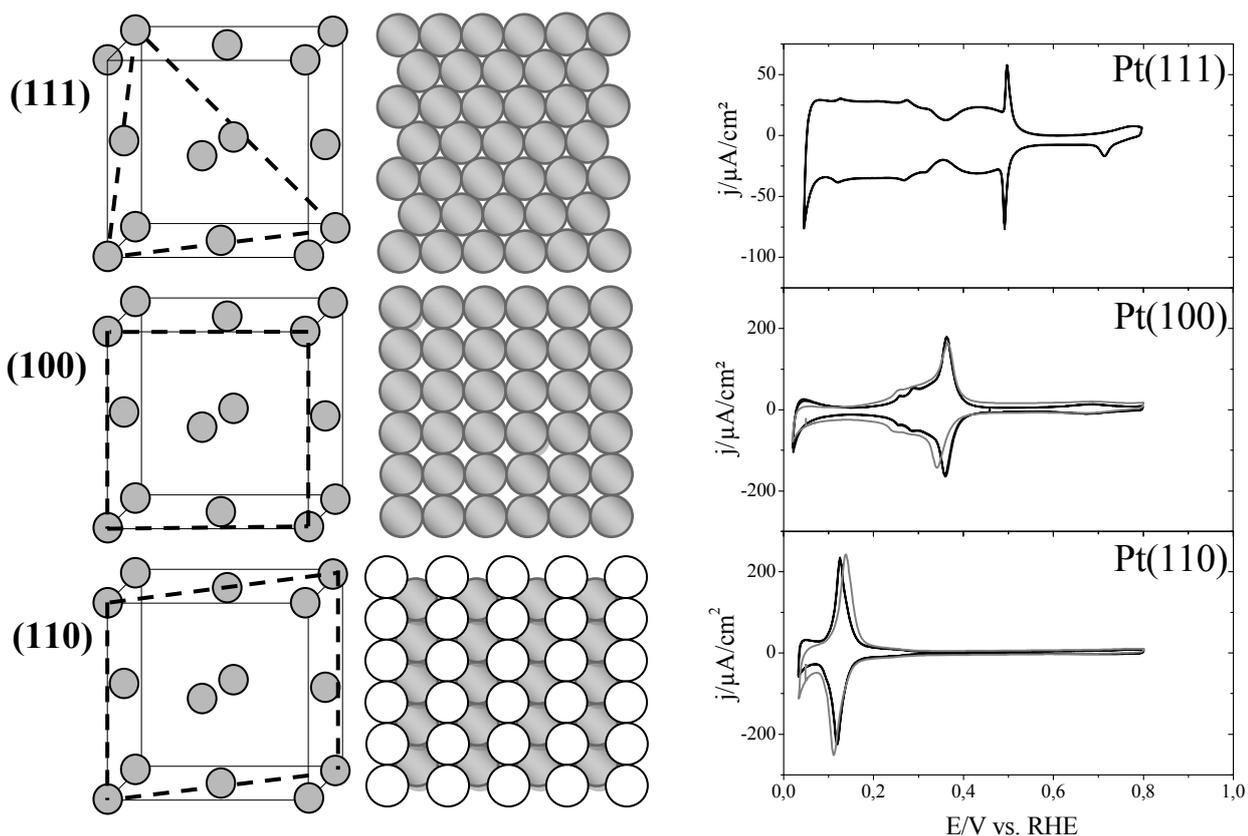


Abb. 3.8 Links: Millerebenen (111), (100) und (110) im kubisch flächenzentrierten Kristallsystem (engl. *face centered cubic, fcc*); Mitte: Darstellung der einkristallinen Oberflächen und deren Symmetrie. Rechts: CVs der Einkristalloberflächen in der H-Zelle (schwarz) und in der DEMS-Zelle (grau) in schwefelsaurer Lösung für Pt(111) mit der Konzentration 0,1 M und für Pt(100) und Pt(110) in 0,5 M H₂SO₄.

Die Abb. 3.9 zeigt die unrekonstruierte und die rekonstruierte Oberfläche für Pt(110). Markovic et al. demonstrieren mit *in situ surface X-ray diffraction (SXRD)*, dass durch Verwendung von 3% H₂ in Ar als Abkühlatmosphäre, sowohl die (1×1) als auch die (1×2)-Oberfläche gebildet wird.[57] Dieses lässt sich durch unterschiedliche *quenching* Temperaturen erklären. Bei höheren Temperaturen und schnellem Kontakt des heißen Kristalls mit der wässrigen Lösung entsteht die unrekonstruierte (1×1)-Phase. Wenn der Kristall abkühlt bevor er in Kontakt mit der Lösung kommt wird die (1×2)-Rekonstruktion gebildet. Ebenso berichten Beitel et al., dass die *missing-row-structure* unter ihren Messbedingungen erst nach dem Kontakt mit dem Elektrolyt entsteht.[61]

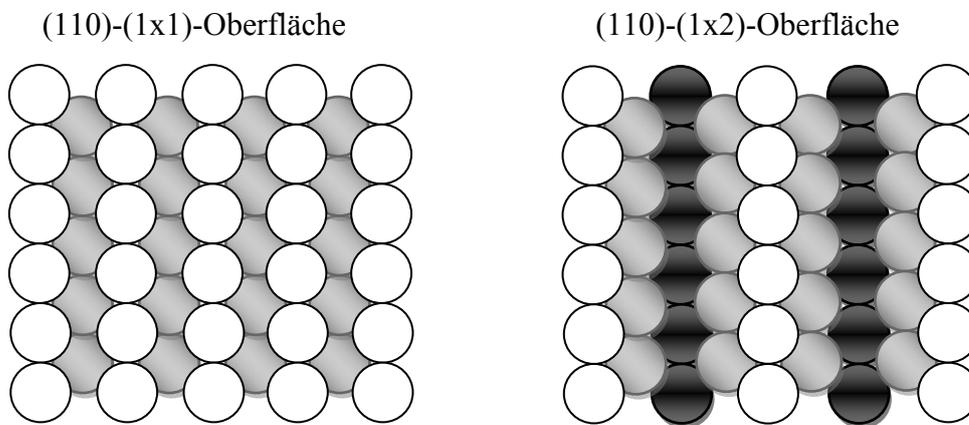


Abb. 3.9 Modell der Oberflächenatome für die einkristalline (110)-Oberfläche, die unterschiedlichen Farben charakterisieren die Höhe in der Bildebene. Je dunkler die Atome sind desto tiefer befinden sich diese in der Bildebene. Links: unrekonstruierte (1×1)-Oberfläche; Rechts: sogenannte *missing-row-structure* oder (1×2)-Rekonstruktion.

Attard et al. vermutet, dass durch die Abkühlungen in reduktiver Wasserstoffatmosphäre eine Mischung aus (1×2)/(1×1) Pt(110)-Oberfläche entsteht. Diese unstrukturierte Anordnung weist je nach präparativen Bedingungen mehr Ähnlichkeiten mit der idealen (1×1)- oder der rekonstruierten (1×2)-Oberfläche auf.[62] Durch Vergleich der CVs aus den genannten Studien und der gemessenen maximalen Stromdichte von 232 μA/cm² und einer Halbwertsbreite des Peaks von 27 mV liegt es nahe, dass unter den präparativen Bedingungen in dieser Arbeit eine Pt(110)-Oberfläche mit überwiegenden (1×1)-Phasen präpariert wird. Eine Zusammenstellung der unterschiedlichen Studien mit den Wasserstoffladungen, Halbwertsbreiten und Stromdichten für die beiden Pt(110)-Oberflächen ist in Tabelle 3.1 dargestellt.

Tabelle 3.1 Zusammenstellung von angegebenen Ladungsdichten aus dem Wasserstoffbereich und abgeschätzten Peakstromdichten und den Halbwertsbreiten aus den Pt(110)-Einkristallmessungen der unterschiedlichen Publikationen.

Studien	in CO-präpariert			in H ₂ -präpariert			in N ₂ -präpariert			Bemerkung
	Q _{Peak} / μC/cm ²	I _{Peak} ^{max} / μA/cm ²	E _{FWHM} / mV	Q _{Peak} / μC/cm ²	I _{Peak} ^{max} / μA/cm ²	E _{FWHM} / mV	Q _{Peak} / μC/cm ²	I _{Peak} ^{max} / μA/cm ²	E _{FWHM} / mV	
Markovic et al.[57]	k. A.	k. A.	k. A.	180+10%	≈ 100 ≈ 250 ^V	≈ 35	180+10%	≈ 46 ≈ 115 ^V	≈ 59	0,5 M H ₂ SO ₄ 20 mV/s
				Pt(110)-(1×1) ^{VI}			Pt(110)-(1×2) ^{VI}			
Kibler et al.[63]	275– 280 ^{VII}	≈ 164 ≈ 410 ^V	≈ 25	k. A.	k. A.	k. A.	220 ^{VII}	≈ 71 ≈ 177 ^V	≈ 38	0,1 M H ₂ SO ₄ 20 mV/s
Cao et al.[64]	k. A.	k. A.	k. A.		≈ 290	≈ 31	k. A.	k. A.	k. A.	0,1 M H ₂ SO ₄ 50 mV/s
Housmans et al.[65]	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	≈ 340	≈ 17	k. A.	k. A.	k. A.	0,5 M H ₂ SO ₄ 50 mV/s
				Pt(110)-(1×1) ^{VI}						
Herrero et al.[66]	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	≈ 143	≈ 53	k. A.	k. A.	k. A.	0,1 M H ₂ SO ₄ 50 mV/s
Attard et al.[62]	210	≈ 227	≈ 38	204	≈ 185	≈ 38	k. A.	k. A.	k. A.	0,1 M H ₂ SO ₄ 50 mV/s
	Pt(110)-(1×1) ^{VI}			Pt(110)-(1×2)/(1×1) ^{VI}						
aus Abb. 3.8 Pt(110) in der H-Zelle präpariert	k. A.	k. A.	k. A.	209	232	27	k. A.	k. A.	k. A.	0,5 M H ₂ SO ₄ 50 mV/s

^V Wert für Peakstromdichte wurde mit 2,5 multipliziert, um die unterschiedlichen Vorschubraten zu vergleichen.

^{VI} Vom Autor präparierte Oberflächenrekonstruktion.

^{VII} Wert für die Ladungsdichte nach Korrektur der Doppelschichtladung.

Die Symmetrien der Oberflächen bewirken unterschiedliche Anzahlen an Oberflächenatomen. Durch die Annahme, dass auf jedem Pt-Oberflächenatom ein Wasserstoff adsorbiert, kann man durch Integration der Stromdichte die Ladung pro Elektrodenoberfläche berechnen und mit den Werten aus der Literatur vergleichen. In Tabelle 3.2 sind die Literaturwerte den in der H-Zelle und *DEMS*-Zelle gemessenen Werten gegenübergestellt. Die Differenzen zwischen den Ladungsdichten aus der H-Zelle und der *DEMS*-Zelle lassen sich durch den Anstieg der kapazitiven Ströme in der Dünnschichtzelle erklären.

Tabelle 3.2 Vergleich der Ladungsdichten der Wasserstoffdesorption für die drei basalen Oberflächen Pt(111), Pt(100) und Pt(110) mit den Literaturwerten.

	$Q_{H\text{-Zelle}}/\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$Q_{DEMS}/\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$Q_{\text{Literatur}}/\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Pt(111)	166	n.d.	160[67]
Pt(100)	216	234	208[68]
Pt(110)	209	219	210 ^{VIII} [62]

Der Wert für die Wasserstoffladungsdichte von $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Pt(111)-Oberfläche deutet auf eine zwei Drittel Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff hin, wenn man annimmt, dass jedes Wasserstoffatom ein Platinatom blockiert. Eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff und einer Ladungsdichte von $240 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ findet im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung statt.[67] Claviliere et al. waren in früheren Publikationen davon überzeugt, dass sich die Wasserstoffdesorption über einen Potentialbereich von ca. 0,05-0,6 V_{RHE} erstreckt. Die Gesamtladungsdichte für diesen Potentialbereich beträgt $240 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, weshalb auf eine vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff geschlossen wurde.[69, 70] Dabei handelt es sich bei den $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ um die Adsorption des Sulfates, die in 0,1 M H_2SO_4 bei ca. 0,36 V beginnt. Das Nullladungspotential der Pt(111)-Oberfläche liegt im lokalen Minimum zwischen dem Bereich der Wasserstoffdesorption und der anodisch anschließenden Adsorption von Anionen. Für glatte Pt(111)-Oberflächen in Perchlorsäure ist ein Nullladungspotential von 0,34 V ermittelt worden.[71, 72]

^{VIII} In Tabelle 3.1 sind weitere Literaturwert für die unterschiedlichen Präparationsbedingungen aufgelistet.

Für die Pt(110)-Oberfläche ergeben sich theoretische Ladungen von $147 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die (1×1) -Pt(110)-Oberfläche und $74 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die (1×2) -Pt(110)-Rekonstruktion, wenn jedes Oberflächenatom ein Wasserstoff adsorbiert.[57] Bei der offeneren Pt(110)-Oberfläche liegt der *pztc*, *point of zero total charge*, im „Wasserstoffbereich“ bei 0,21 V.[71] Somit ist ein Teil der Ströme aus dem Wasserstoffbereich der Adsorption von Anionen zu zuordnen. Bei gestuften Oberflächen verschiebt sich das Nullladungspotential durch den Smoluchowski-Effekt („lokale Dipole“) an den Stufen zu niedrigeren Potentialen, je höher die Stufendichte ist. Des Weiteren verschiebt sich das Nullladungspotential durch die Verwendung von anderen Elektrolyten, so dass das Nullladungspotential sowohl vom Substrat und seiner Oberflächengeometrie, als auch vom Elektrolyten abhängig ist. Der Wert für die Pt(110)-Oberfläche kann somit nicht ohne weiteres auf eine rekonstruierte Pt(110)-Oberfläche übertragen werden.

3.5.2 Relaxation und Rekonstruktion von Einkristalloberflächen

Die einkristallinen Metalloberflächen versuchen auf zwei Weisen ihre Oberflächenenergie zu reduzieren. Bei der Relaxation erfahren die Oberflächenatome eine Bewegung senkrecht zur Oberflächebene, während diese bei der Rekonstruktion parallel zur Ebene erfolgt.

3.5.2.1 Relaxation

Bei der Relaxation der Oberfläche ändern sich die Abstände der oberflächennahen atomaren Schichten und weichen von den idealen Abständen der Schichten im Kristallinneren ab.[73-75] Häufig nehmen die Abstände zwischen den Oberflächenatomen und der darauffolgenden oberflächennahen zweiten Atomschicht bei der Relaxation ab. Der nächste Abstand vergrößert sich dadurch, dass die dritte Atomschicht in Richtung des Kristallinneren bewegt wird. Dabei nimmt der Effekt der alternierenden Schichtabstände in Richtung des Kristallinneren ab. An metallischen Oberflächen ist dieser Effekt besonders häufig zu beobachten. Für die (110)-Oberfläche ist die Relaxation größer als für die (100)- und (111)-Oberflächen. Dort liegt sie bei ein bis zwei Prozent.

Die Oberflächenperiodizität wird nicht verändert und die Kristallstruktur wird an der Oberfläche leicht deformiert. Eine schematische Zeichnung der alternierenden Atomschichten und der Relaxation ist in Abb. 3.10 dargestellt.

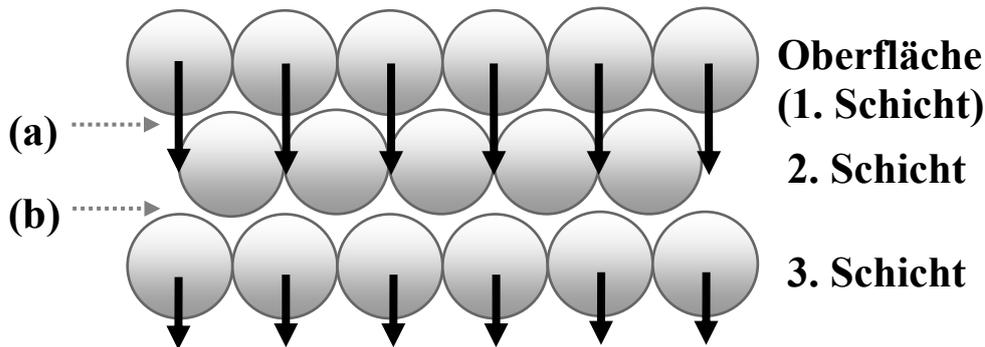


Abb. 3.10 Schematische Darstellung der Relaxation an der Oberfläche. (a) Abstand zwischen Oberflächenatomen und oberflächennaher Schicht (2. Schicht) nimmt ab, (b) Abstand zwischen 2. und 3. Schicht vergrößert sich. Abb. nach [76].

3.5.2.2 Rekonstruktion

Mit Rekonstruktionen kann ein höherer Oberflächenenergiebetrag von der einkristallinen Metalloberfläche abgebaut werden. Die meisten der 5d-Übergangsmetalle, wie Ir, Pt und Au, bilden auf Oberflächen Rekonstruktionen aus. Dabei steigt die Anzahl der Oberflächenatome pro Fläche an. Vergleicht man die Eigenschaften einer nicht rekonstruierten Oberfläche mit einer, die diesen Oberflächenprozess erfahren hat, so werden signifikante Unterschiede deutlich. Es gibt des Weiteren unterschiedliche Bestrebungen für verschiedene Netzebenen des gleichen Metalls zu rekonstruieren. Die Pt(111)-Oberfläche zeigt keine Bestrebungen zu rekonstruieren und hat eine Oberflächenatomdichte von $1,53 \times 10^{15}$ Atome pro cm^2 . [77, 78] Dagegen tendieren die Oberflächen von Pt(100) und Pt(110) im hohen Maße zu rekonstruieren. Die Oberflächenatomdichte von Pt(100)-(1×1) entspricht $1,28 \times 10^{15}$. Für die Pt(100)-hex steigt diese während der Rekonstruktion auf $1,55 \times 10^{15}$ an. Die Pt(110)-(1×2) Rekonstruktion bildet die *missing row structure* aus. Die Unterschiede zwischen den beiden Pt(110)-Oberflächen sind in Abb. 3.9 zusehen.

3.5.3 Gestufte Einkristalle

Durch das Schneiden des Kristalls in einem definierten Winkel α zu einer Basalfläche entstehen höher indizierte Netzebenen mit geringer Symmetrie. Auf einer vicinal gestuften Oberfläche befinden sich in regelmäßigen Abständen monoatomare Stufen.

Diese Oberflächen sind aufgrund ihrer defektreichen Struktur für viele Reaktionen und für die Katalyse von großem Interesse. In Abb. 3.11 ist die Projektion der kristallographischen Kugel einer kubisch flächenzentrierten Packung mit dem Ursprung des Raumgitters auf der (001)-Ebene dargestellt.

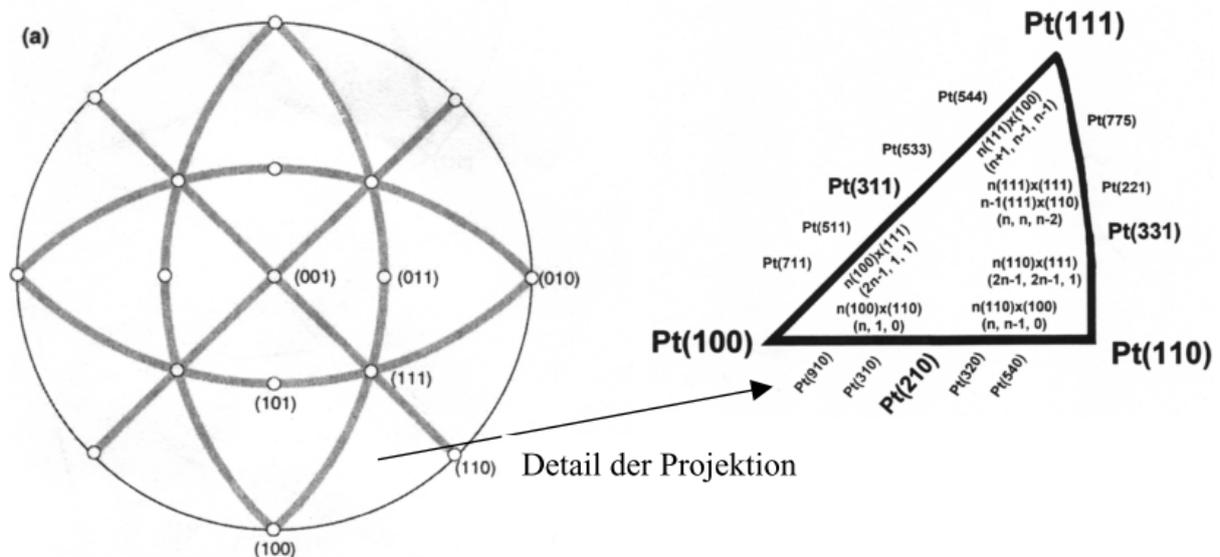


Abb. 3.11 Links: Projektion der kristallographischen Kugel des fcc-Packungstyps auf den (001)-Ursprung des Raumgitters. Rechts: Darstellung des kristallographischen Einheitsdreiecks. Abb. aus Ref.[79].

An den Ecken des kristallographischen Dreiecks in Abb. 3.11 sind die hochsymmetrischen Oberflächen abgebildet. Auf den Kanten des Dreiecks liegen die vicinal gestuften Oberflächen. Die Abb. 3.12 zeigt die cyclischen Voltammogramme von niedrig- und hochinduzierten Pt-Einkristalloberflächen in schwefelsaurer Lösung. Die Sensitivität der Adsorption und Desorption von Wasserstoff gegenüber der Kristallographie der Oberfläche wird durch die unterschiedlichen Strukturen der CVs erkennbar.[80-84] In der Elektrochemie werden die cyclischen Voltammogramme als Fingerabdruck für die unterschiedlichen Netzebenen verwendet. Durch Bestimmung der Ladung unter der Wasserstoffdesorption kann bei Wahl entsprechender Integrationsgrenzen die Stufendichte und die gemittelte Terrassenbreite bestimmt werden.

In Tabelle 3.3 sind Notationen für die kristallographischen Zonen dargestellt. Somit kann durch Verwendung der LJS-Notation die Orientierung der Stufen und der Terrassen, sowie die Anzahl der Terrassenatome n der einkristallinen Oberfläche dargestellt werden.

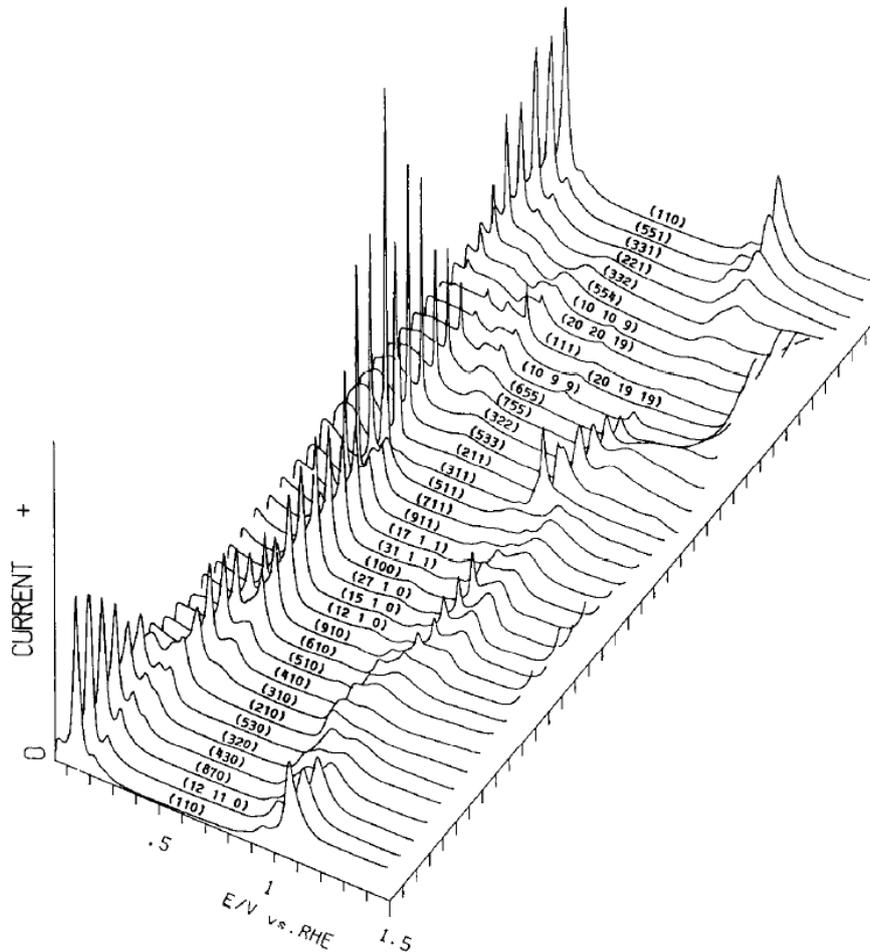


Abb. 3.12 Voltammogramme für niedrig- und hochindizierte Pt-Einkristalle in 0,5 M H₂SO₄ und einer Vorschubrate von 50 mV/s. Abb. aus Ref[83].

Tabelle 3.3 Notationen für die Beschreibung von einkristallinen Oberflächen.

Zone	LJS-Notation	Millerindizes
$[\bar{1}\bar{1}0]$	Pt(s)[n(111)×(111)]≡	Pt(n,n,n-2)
	Pt(s)[(n-1)(111)×(110)]	
	Pt(s)[n(110)×(111)]	Pt(2n-1,2n-1,1)
$[0\bar{1}\bar{1}]$	Pt(s)[n(111)×(100)]	Pt(n+1,n-1,n-1)
	Pt(s)[n(100)×(111)]	Pt(2n-1,1,1)
$[00\bar{1}]$	Pt(s)[n(110)×(100)]	Pt(n,n-1,0)
	Pt(s)[n(100)×(110)]	Pt(n,1,0)

3.5.3.1 Die gestufte Pt(311)-Oberfläche

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Elektrooxidation von Methanol an der gestuften Pt(311)-Oberfläche untersucht. Diese Oberfläche ist aufgrund ihrer Kristallographie besonders interessant. Wie in Abb. 3.11 gezeigt, liegt die Pt(311)-Oberfläche auf der Mitte der Kante des kristallographischen Einheitsdreiecks zwischen der Pt(100) und Pt(111). Die Pt(311)-Oberfläche ist der Umkehrpunkt in der Serie der $(2n-1,1,1)$ -Oberflächen. Nach der LJS-Notation kann die Oberfläche somit entweder als $\text{Pt}(s)[2(100)\times(111)]$ oder $\text{Pt}(s)[2(111)\times(100)]$ beschrieben werden. Daraus folgt, dass die Oberfläche je nach Betrachtungsweise (111)-Stufen mit einer (100)-Terrasse aus zwei Atomen oder (100)-Stufen mit einer zwei Atom breiten (111)-Terrasse hat. Daraus ergibt sich eine große Stufendichte für die Pt(311)-Oberfläche.

In Abb. 3.13 sind das cyclische Voltammogramme für die Pt(311)-Oberfläche in 0,5 M H_2SO_4 und die Anordnung der Oberflächenatome dargestellt. Die Darstellung zeigt die einkristalline Oberfläche nach der Präparation unter reduktiven Bedingungen in der H-Zelle. Das Stromsignal im Wasserstoffbereich des Pt(311) zeigt den höchsten Strom von den in Abb. 3.12 dargestellten Oberflächen.[83]

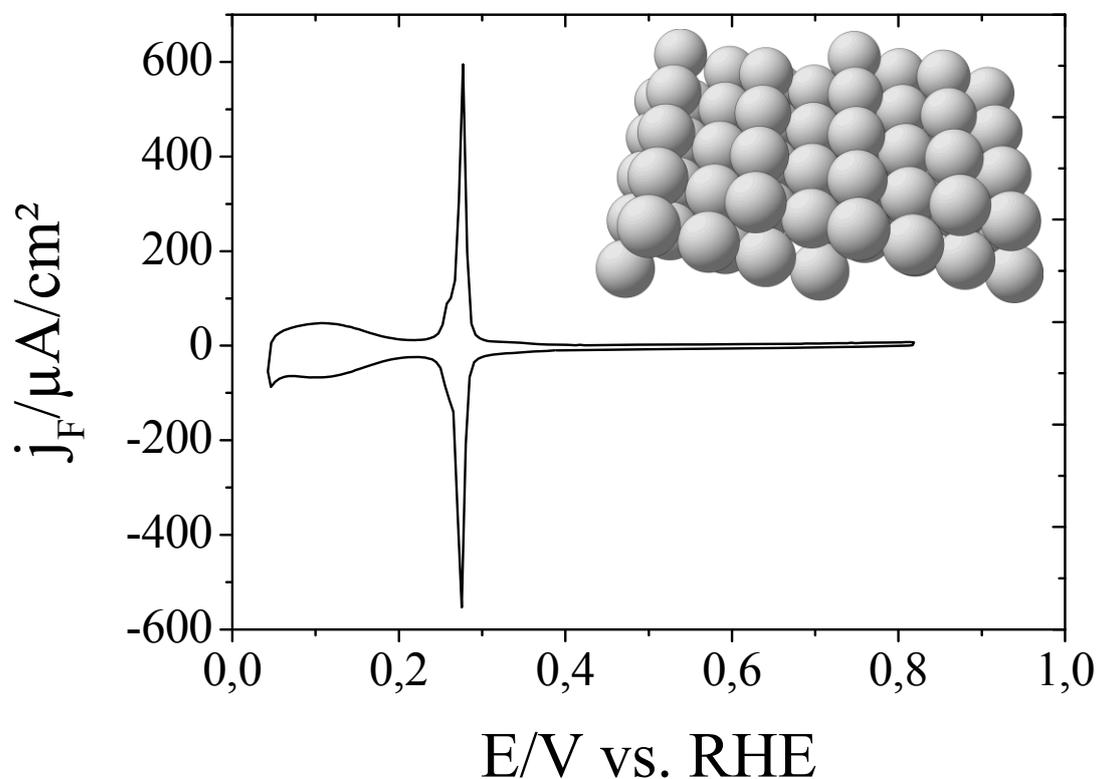


Abb. 3.13 CV einer Pt(311)-Oberfläche in 0,5 M H_2SO_4 in der H-Zelle mit einer Vorschubrate von 50 mV/s.

3.6 Adsorption

3.6.1 Spezifische Adsorption

Bei der spezifischen Adsorption liegt eine erhöhte Konzentration einer Spezies an der Phasengrenze vor, die nicht nur durch elektrostatische Wechselwirkungen erklärt werden kann. Dabei verliert das Ion partiell oder vollständig seine Solvathülle und bindet dadurch stärker an die Oberfläche. Anhand der Bindungsenergie kann die Adsorption in Physisorption 4 - 40 kJ/mol und Chemisorption 40 – 420 kJ/mol unterteilt werden. Bei der Physisorption ist die vorherrschende Art der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche die van-der-Waals Wechselwirkung. Bei den hier diskutierten Adsorptionsvorgängen handelt es sich immer um Chemisorption. Aufgrund der stärker gebundenen Solvathülle lassen sich Kationen schwerer als Anionen spezifisch adsorbieren. Der Ladungsnullpunkt (*pzc*) verschiebt sich bei Anionenadsorption in negative Richtung, bei Kationenadsorption in positive Richtung.

3.6.2 Adsorptionsisotherme

Für eine bestimmte Temperatur bestehen definierte Beziehungen zwischen der Menge an adsorbierter Spezies pro Flächeneinheit, der Konzentration in der Lösung und dem Potential. Diese Beziehungen sind in unterschiedlichen Modellen, den sogenannten Adsorptionsisothermen beschrieben. Die Adsorptionsisothermen werden z.B. über die kinetische Betrachtung der Adsorption und der Desorption hergeleitet. Zu diesen gehören die Langmuir-, Frumkin- und Temkin-Isothermen. Das Gleichgewicht der Adsorption stellt sich ein, wenn Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich groß sind.

Der Bedeckungsgrad lässt sich, wie im Verlauf der Arbeit gezeigt wird, unterschiedlich definieren. Generell ist der Bedeckungsgrad das Verhältnis von adsorbierten Teilchen zu entweder der Anzahl der Adsorptionsplätze des Substrates oder der maximalen Anzahl an adsorbierbaren Teilchen. Die Gl. 3-3 stellt letztere Definition des Bedeckungsgrades dar. Dabei ist Γ_{\max} die maximale Bedeckung bei einer Monolage (ML).

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}}$$

Gl. 3-3

Bei der Langmuir-Isotherme werden Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten nicht berücksichtigt, die Adsorptionsplätze sind alle unabhängig vom Bedeckungsgrad gleich belegbar. Der maximale Bedeckungsgrad, der bei der Langmuir-Isotherme erreicht werden kann, ist eine Monolage. Bei einer Adsorption nach folgender Reaktionsgleichung Gl. 3-4:



können die Reaktionsgeschwindigkeiten für Adsorption und Desorption nach Gl. 3-5 bzw. Gl. 3-6 aufgestellt werden:

$$v_{ads} = k_{ads} \cdot c_1 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp[-\beta\varphi] \quad \text{Gl. 3-5}$$

$$v_{des} = k_{des} \cdot c_2 \cdot \theta \cdot \exp[\alpha\varphi] \quad \text{Gl. 3-6}$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Spezies werden durch c_1 und c_2 in den Formeln berücksichtigt. Die Durchtrittsfaktoren α und β geben den Anteil des dimensionslosen Potentials φ an, der sich auf den Adsorptions- bzw. Desorptionsprozess auswirkt. Der Zusammenhang der Durchtrittsfaktoren ist durch Gl. 3-7 gegeben. Die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption werden mit k_{ads} und k_{des} symbolisiert.

$$\beta = 1 - \alpha \quad \text{Gl. 3-7}$$

Wenn im Gleichgewicht Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich groß sind, gilt die Gl. 3-8 für die Langmuir-Isotherme.

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{c_1}{c_2} \cdot K_0 \cdot \exp[-\varphi] \quad \text{mit} \quad K_0 = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad \text{Gl. 3-8}$$

Das dimensionslose Potential φ lässt sich durch Gl. 3-9 ausdrücken.

$$\varphi = \frac{zF}{RT} \cdot E \quad \text{Gl. 3-9}$$

Dabei ist E das Potential, z die Anzahl der Elektronen, die während des Prozesses übertragen werden, F die Faraday-Konstante, R die Gaskonstante und T die Temperatur.

Eine Adsorption unter Langmuir-Bedingung zeigt im cyclischen Voltammogramm ein Stromsignal mit einer Halbwertsbreite von 90 mV. Die Frumkin-Isotherme ist eine Erweiterung der Langmuir-Isotherme, bei der Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten berücksichtigt werden. Die attraktiven Wechselwirkungen werden durch einen positiven Frumkin-Parameter f ausgedrückt und erniedrigen die freie molare Adsorptionseenthalpie. Dagegen werden repulsive Wechselwirkungen mit einem negativen Frumkin-Parameter symbolisiert und erhöhen nach Gl. 3-10 die freie molare Adsorptionseenthalpie.

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{ads}^0 - f \cdot \theta \cdot RT \quad \text{Gl. 3-10}$$

Daraus ergibt sich die Frumkin-Isotherme:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{c_1}{c_2} \cdot K_0 \cdot \exp[-\varphi - f\theta] \quad \text{mit} \quad K_0 = \frac{k_{ads}}{k_{des}} \quad \text{Gl. 3-11}$$

Nach Gl. 3-12 und Gl. 3-13 werden die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten für die Adsorption nach Frumkin formuliert.

$$v_{ads} = k_{ads} \cdot c_1 \cdot (1 - \theta) \cdot \exp[-\beta\varphi] \cdot \exp[(1 - \delta)f \cdot \theta] \quad \text{Gl. 3-12}$$

$$v_{des} = k_{des} \cdot c_2 \cdot \theta \cdot \exp[\alpha\varphi] \cdot \exp[-\delta \cdot f\theta] \quad \text{Gl. 3-13}$$

Das δ beschreibt die Auswirkung auf die Aktivierungsenthalpie. Im cyclischen Voltammogramm wirken sich repulsive Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander durch eine Verbreiterung des Stromsignales, attraktive Wechselwirkungen durch einen schmaler werdenden Strompeak aus.

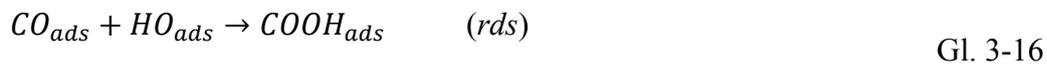
Vollständigkeitshalber werden hier noch weitere Adsorptionsisothermen erwähnt. Die Temkin-Isotherme ist eine vereinfachte Form der Frumkin-Isotherme. Bei der Freundlich-Isotherme sind ebenfalls Wechselwirkungen der Adsorbate untereinander erlaubt. Die BET-Isotherme berücksichtigt als einzige die Adsorption von mehr als einer Monolage und somit ein dreidimensionales Wachstum.

3.6.3 Heterogene Katalyse an Oberflächen

Für die Reaktionen, die durch die Oberfläche katalysiert werden und über ein Adsorbat verlaufen (heterogene Katalyse), gibt es verschiedene Reaktionsmechanismen. Die Oxidation von CO an Platin-Katalysatoren und die Methanol-Synthese an Zinkoxid-Katalysatoren verläuft nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus. Bei diesem Mechanismus, der von Irving vorgeschlagen und von Hinshelwood weiterentwickelt wurde, reagieren zwei benachbarte Adsorbate in einer bimolekularen Reaktion. Am Beispiel der CO-Oxidation an Platin unter elektrochemischen Bedingungen wird dieser Mechanismus in Gl. 3-14 - Gl. 3-17 erläutert.

Dabei reagiert das adsorbierte CO mit einer adsorbierten Oxid-Spezies, entweder H₂O oder OH. Die Überspannung der Reaktion wird mit der Aktivierung von H₂O zur Bildung der Oberflächenoxid-Spezies erklärt. Die dargestellte Oberflächenreaktion verläuft dabei über ein Carboxyl-Intermediat.[85]

Somit werden mindestens zwei freie Adsorptionsplätze \square für die Elektrooxidation von CO nach dem dargestellten Reaktionsmechanismus benötigt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (*rds*) ist die Bildung des Carboxyl-Intermediates. Im Gegensatz zum Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ist beim Eley-Rideal-Mechanismus nur einer der Reaktanten auf der Oberfläche adsorbiert. Die bimolekulare Reaktion findet zwischen dem Adsorbat und einem weiteren sich in der Lösung oder in der Gasphase befindlichem Molekül statt.



Ein weiterer Mechanismus, der zur Vervollständigung der wichtigsten Mechanismen erwähnt wird und über Sauerstoffleerstellen verläuft, ist der Mars-van-Krevelen-Mechanismus.

4 Literaturübersicht

Im folgenden Kapitel werden für die Arbeit wichtige Ergebnisse aus der Literatur diskutiert. Im Fokus stehen die Untersuchungen an der elektrochemischen Phasengrenze zwischen Elektrolyt und Elektrodenoberfläche. Für die ganzheitliche Betrachtung fließen aber auch Ergebnisse aus der Oberflächenchemie z.B. aus dem Ultrahochvakuum mit ein.

4.1 Elektrooxidation von kleinen organischen Molekülen

4.1.1 Elektrooxidation von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid

Die Adsorption von CO ist von wissenschaftlichem und ökonomischem Interesse, da adsorbiertes Kohlenstoffmonoxid als Intermediat bei der Oxidation von Methanol entsteht und als Katalysator-Gift die Oberfläche blockiert. An Platinelektroden sind zahlreiche Untersuchungen mit spektroskopischen Methoden durchgeführt worden.[86, 87] Die heterogene Katalyse der CO-Oxidation in der Gasphase und die elektrochemische Oxidation im Elektrolyten sind für die kommerzielle Anwendung wichtige Prozesse, um den Einfluss des starkbindenden Katalysatorgiftes CO auf nachfolgende Reaktionen zu minimieren. Bei manchen Technologien wie z.B. der PEMFC muss CO aus dem Wasserstoff entfernt werden. Denn bei Spuren von ca. 10 ppm CO im Wasserstoffgas und Temperaturen von 100 °C adsorbiert bis zu eine Monolage CO auf der Anode.[88] In der Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) blockiert das CO die Pt-basierte Anode und vergiftet diese somit.[77, 89]

In der Grundlagenforschung ist die Adsorption von CO auf Pt(hkl)-Oberflächen Gegenstand vieler Studien, dabei wird die Oberflächenorientierung, Stufendichte, der Effekt der Koadsorption von Fremdmetallen aber auch Parameter wie die Temperatur erforscht. Ebenfalls sind mechanistische und kinetische Untersuchungen zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von großem Interesse.

In der Literatur wird allgemein für die Elektrooxidation von CO die Gültigkeit des Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus angenommen.[90] Dieser Mechanismus ist vor allem für polykristallines Platin und Pt-Einkristallobereflächen akzeptiert.[77, 91]

In vielen Studien wurden der Bedeckungsgrad von Kohlenstoffmonoxid und das Potential der CO-Oxidation in diversen CO-gesättigten Elektrolyten und unter unterschiedlichen elektrochemischen Bedingungen untersucht.[85, 92-99] Durch die Wechselwirkung des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids mit der Pt-Oberfläche können maximale Bedeckungsgrade von $\vartheta_{\max}^{\text{CO}} = 0,5-0,68$ erreicht werden.[85, 98, 100-103] Für Pt(100) und Pt(110) werden in der Literatur sogar maximale CO-Bedeckungsgrade $\vartheta_{\max}^{\text{CO}}$ von 0,79[104] bzw. 1,15[57, 105, 106] gemessen.

Im CV der Oxidation von adsorbiertem CO sind zwei oxidative Stromsignale auf Pt-Oberflächen zu sehen. Dabei ist das Stromsignal bei niedrigen Überspannungen der sogenannte *Prepeak* und bei höheren Potentialen das Hauptsignal.[107] Durch *LEED* (*low energy electron diffraction*) in Verbindung mit *TDS* und Messungen der Austrittsarbeit konnten Ertl et al. die Adsorptionenthalpie für CO auf Pt(hkl) bestimmen und zeigen, dass diese vom Bedeckungsgrad abhängt.[108]

Der *Prepeak* ist der Oxidationsstrom der schwach adsorbierten CO-Moleküle, die eine geringe Adsorptionenthalpie haben. Damit CO-Moleküle an der Oberfläche schwach adsorbieren und bei der Oxidation ein *Prepeak* zu sehen ist, müssen hohe Bedeckungsgrade von CO_{Ads} 0,65 ML erreicht werden. Das oxidative Hauptstromsignal wird den stark adsorbierten CO-Molekülen mit großer Adsorptionenthalpie zugeordnet.[107] Durch die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten CO-Molekülen sind diese schwach gebunden. Durch die partielle Desorption der CO-Moleküle durch die Elektrooxidation nimmt der Bedeckungsgrad ab und die restlichen CO-Moleküle können dadurch stärker an der Oberfläche adsorbieren.[77]

Um Katalysatoren zu entwickeln, die eine bessere Toleranz für CO besitzen, werden oft Pt-Anoden, die mit einem oder mehreren anderen Metallen modifiziert sind, verwendet. Die Anode, die eine vielversprechende katalytische Aktivität besitzt, besteht aus einer Pt/Ru-Legierung.[109] Die Elektrooxidation von CO_{Ads} hinsichtlich der katalytischen Aktivität von Stufendichte und Ru-Bedeckungsgrad zu untersuchen, ist dabei sehr interessant, um einen besseren Katalysator für die CO-Oxidation zu entwickeln.

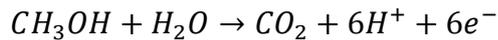
Die Erhöhung der katalytischen Aktivität durch das Einbringen des zweiten Metalls in das Katalysatorsystem zeigt sich durch die Verringerung der Überspannung für die Elektrooxidation von CO.

Dieses wird mit drei Effekten erklärt, dem bifunktionalen Mechanismus, dem sterischen- und dem elektronischen bzw. Liganden-Effekt. [110, 111] Beim bifunktionalen Mechanismus adsorbiert die Sauerstoffspezies bei einem um 0,2–0,3 V geringeren Potential, bevorzugt auf Ru, als auf purem Pt.[112, 113] Das auf den Pt-Atomen adsorbierte CO wird bevorzugt von der benachbarten Sauerstoffspezies, die auf Ru adsorbiert ist, oxidiert.[112, 114] Beim elektronischen Effekt beeinflusst das benachbarte Fremdmittel die elektronischen Eigenschaften des Substratmetalls.[89, 115, 116] Zum Beispiel beeinflusst das benachbarte Ru-Atom die Bindungsenergie von CO an Platin.[99, 117-119] Der sterische Effekt zeigt sich dadurch, dass das Methanol bei der Adsorption nicht genügend benachbarte Pt-Adsorptionsplätze auf der Ru-modifizierten Oberfläche findet, um an dieser zu binden.

4.1.2 Elektrooxidation von Methanol

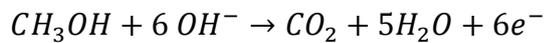
Seit Jahrzehnten ist die Elektrooxidation von Methanol Grundlage intensiver Forschung. Dieser Aufwand ist der Tatsache geschuldet, dass Methanol als vielversprechender Brennstoff in der Brennstoffzellentechnik gilt. Die DMFC bietet den Vorteil, dass es sich bei dem Brennstoff um eine leicht zu handhabende Flüssigkeit handelt. Außerdem ist die gravimetrische Energiedichte von Methanol ($w_{\text{MeOH}} = 2,3 \text{ kWh} \times \text{kg}^{-1}$) mit der von Benzin vergleichbar.[120, 121] Des Weiteren kann man bei der Verwendung von flüssigen Brennstoffen für die mobile Nutzung die vorhandenen Vertriebssysteme verwenden. Von besonderem Interesse ist die Suche nach einem geeigneten Katalysator für die vollständige elektrochemische Oxidation des Methanols. Die erfolgversprechenden Katalysatoren sind dabei Platin- und mit Fremdmetallen modifizierte Platinkatalysatoren.[122-125]

Das thermodynamische Standardpotential für die MeOH-Oxidation ist, wie in Gl. 4-1 gezeigt, sehr niedrig, somit könnte eine Methanol-Sauerstoff-Brennstoffzelle ein Standardpotential von 1,2 V haben. Ein Grund warum reale Brennstoffzellen eine geringere Spannung liefern ist die langsame Kinetik der MeOH-Oxidation. Die vollständige elektrochemische Oxidation von Methanol verläuft im sauren Medium nach Gl. 4-1 und im alkalischen nach Gl. 4-2 und erzeugt sechs Elektronen pro Molekül.



Gl. 4-1

$$E^0 = 0,016 \text{ V}_{\text{SHE}} \text{ bei pH} = 0[121]$$



Gl. 4-2

$$E^0 = -0,810 \text{ V}_{\text{SHE}} \text{ bei pH} = 14[121]$$

Durch die Verwendung von vielen verschiedenen Untersuchungsmethoden wurde der Reaktionsmechanismus der Oxidation von Methanol an Platinoberflächen erforscht. So konnte neben der vollständigen Oxidation von Methanol zu Kohlenstoffdioxid auch die Bildung von Formaldehyd (H_2CO), Ameisensäure (HCOOH), Ameisensäuremethylester (HCOOCH_3) und Dimethoxymethan ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$) detektiert werden.[126-131]

Dass der Mechanismus der Oxidation von Methanol über zwei parallele Reaktionspfade verläuft, wurde zuerst von Bagotzky et al. und später von Parsons et al. postuliert. [89, 124] Die Reaktion *via* adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid CO_{Ads} wird indirekter Reaktionsweg genannt. Der direkte Reaktionspfad läuft über die anderen erwähnten löslichen Intermediate.[89] Durch *in situ* oberflächensensitive IR-Spektroskopie *SEIRAS* konnten Methanolate als Intermediate des direkten Reaktionspfads identifiziert werden.[132] Der Mechanismus für die Methanoloxidation ist in Abb. 4.1 dargestellt.[89, 124, 133-135] Der indirekte Reaktionspfad verläuft über die Reaktionsschritte 1, 3, 4 und 5 und deren Oberflächenintermediate bis zum adsorbierten CO. Die Intermediate Formaldehyd, Ameisensäure und Ameisensäuremethylester entstehen durch die Reaktionen 2, 6a, 6b, 7 und 8. Unter entsprechenden Bedingungen können diese Zwischenprodukte in den Reaktionsschritten 9 a - c vollständig zu CO_2 oxidieren. Das Katalysatorgift CO kann durch adsorbiertes Hydroxid, meist bei höheren Potentialen, in Schritt 10 und 11 zu Kohlenstoffdioxid oxidiert werden.

Reaktionsmechanismus der Methanol-Oxidation

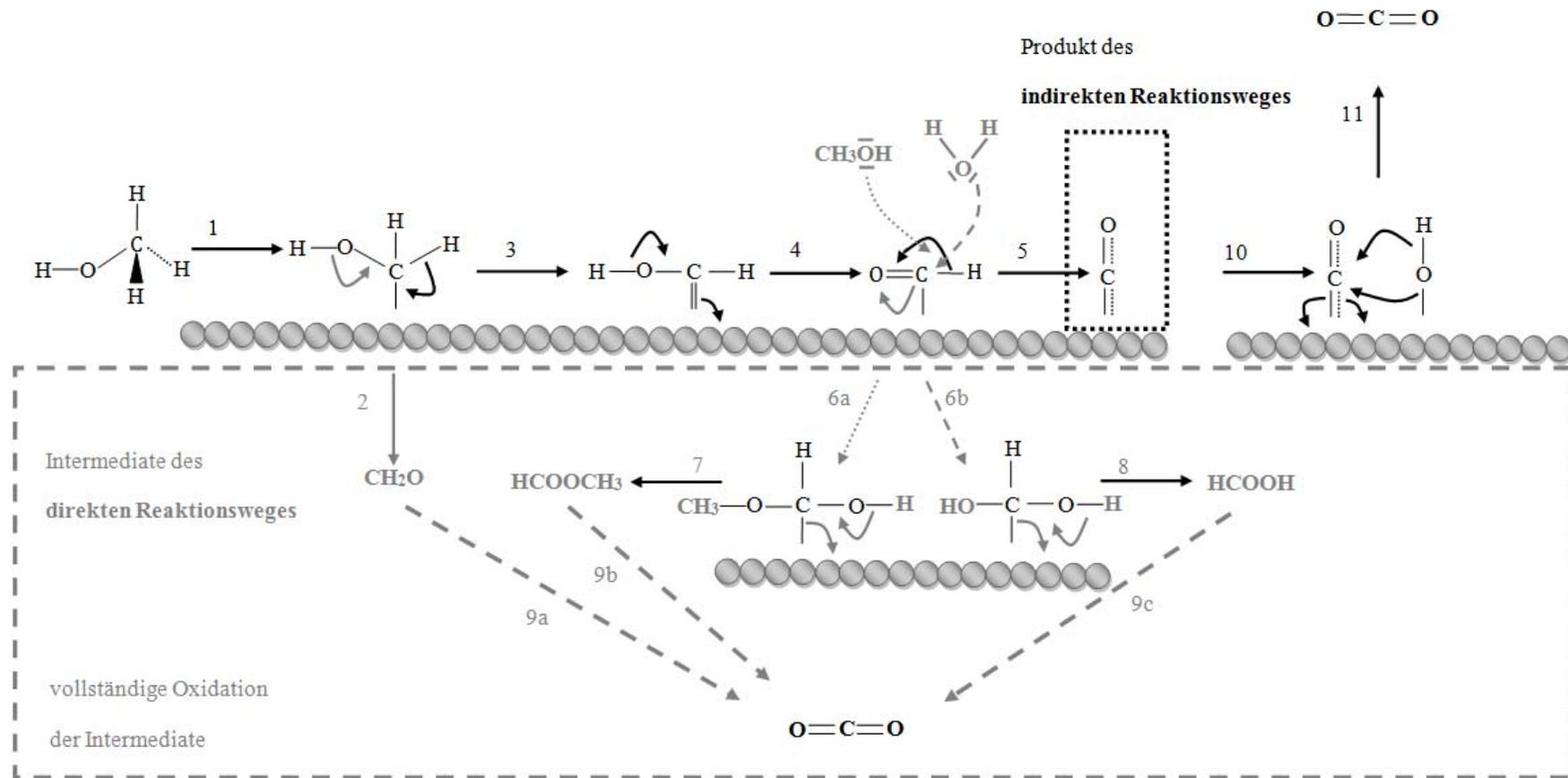


Abb. 4.1 Mechanistische Darstellung des dualen Reaktionsweges der MeOH-Oxidation bis zur vollständigen Umsetzung zu CO_2 . Der indirekte Reaktionspfad (schwarze Pfeile) führt zum adsorbierten CO , während die Reaktionen des direkten Reaktionspfades (graue Pfeile) zu den Intermediaten führen. (Ausdrücklich wird darauf hingewiesen, dass mit der schematischen Darstellung keine Aussage über bevorzugte Adsorptionsplätze getroffen wird.)

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Elektrooxidation des Methanols soll nach Bagotzky et al. der C-H-Bindungsbruch an der Methylgruppe und die Bildung eines CH_2OH -Intermediates sein.[136] Durch die Verwendung von elektrochemischen Methoden, der UHV-Technik und des Isotopenaustauschs konnten Franaszczuk et al. zeigen, dass unter elektrochemischen Bedingungen der erste Schritt der C-H-Bindungsbruch ist und die Reaktionsgeschwindigkeit um ein Drittel abnimmt, wenn die Methylgruppe komplett deuteriert (CD_3OH) ist.[137] Des Weiteren konnte eine Tafelsteigung bei niedrigen Potentialen für einen Eielektronen-Prozess ermittelt werden.[137] Unter UHV-Bedingungen soll dagegen als erstes ein O-H-Bindungsbruch zum Methoxy-Intermediat erfolgen und eine Abnahme um das 1,6-fache erfolgen, wenn der Wasserstoff der Methylgruppe durch Deuterium ersetzt wird. Die Ergebnisse der theoretischen Rechnungen mit dem *DA-Modell* (*Dipped Adcluster Model*) in Kombination mit *DFT*-Messungen (Dichtefunktionaltheorie) lassen Watanabe et al. postulieren, dass der C-H-Bindungsbruch eine hohe Aktivierungsbarriere hat und damit kinetisch nicht bevorzugt wird.[138]

Durch *ab initio DFT*-Rechnungen mit Chronoamperometrie und *fast-scan CV* konnten Cao et al. zeigen, dass der duale Reaktionsweg schon mit dem ersten C-H-Bindungsbruch zum CH_2OH eingeleitet wird.[64] Das adsorbierte Hydroxymethyl-Intermediat wird durch weitere Dehydrierungsschritte zum CO_{ads} oxidiert.

Das Methoxy-Intermediat kann durch Bindungsbruch einer C-H-Bindung als Formaldehyd von der Oberfläche desorbieren. Jusys et al. haben für den C-H-Bindungsbruch einen geringen Isotopen-Effekt gefunden und daraus geschlossen, dass dieser nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein kann.[139] So wird postuliert, dass die Oxidation von CO_{ads} der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Die Bildung von CO aus der Oxidation des Methanols blockiert die Katalysatoroberfläche und verhindert die weitere Adsorption von MeOH, welches wiederum die Stromdichte bei einem bestimmten Potential senkt. Das Katalysatorgift CO kann nur bei hohen Potentialen, abhängig von der Rauigkeit und Zusammensetzung der Oberfläche, entfernt werden. Des Weiteren wird gemäß dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, dem diese Reaktion folgt, eine adsorbierte Sauerstoffspezies, wie z. B. $\text{Pt}(\text{OH})_{\text{ads}}$, benötigt.[93, 100, 125, 140]

Die Reaktionsprodukte HCOOH, HCHO und CO₂ wurden nach der Durchführung von potentiostatischen Coulometrien mit mehreren *ex situ* Techniken wie UV-vis, Fluoreszenzspektroskopie und Gas-Flüssigkeits-Chromatographie detektiert.[97, 109, 129, 131, 141-143]

Die geringen Mengen an gebildeten Produkten sind problematisch für die Analyse des Reaktionsmechanismus. Bei langandauernden Elektrolysen reagieren Intermediate wie Formaldehyd und Ameisensäure oft weiter, vor allem aufgrund ihrer höheren Reaktivität im Vergleich zu Methanol. Diese Probleme treten bei Messungen mit *DEMS* in Kombination mit cyclischer Voltammetrie nicht auf, da die flüchtigen Intermediate *on-line* simultan zur Änderung des Potentials detektiert werden können.

Um die Elektrooxidation von Methanol besser zu verstehen, sind nicht nur die Stromausbeuten von CO₂, sondern auch die von Formaldehyd und Ameisensäure essentiell wichtig. Die Geschwindigkeit der Bildung von CO₂, Formaldehyd und Ameisensäure kann aus den Ionenströmen für CO₂, der Abnahme des Ionenstroms von Methanol während der MeOH-Oxidation und dem Faradaystrom ermittelt werden.[144]

Iwasita und Vielstich waren die ersten, die Ameisensäuremethylester mit der *DEMS*-Technik detektiert haben. Sie postulierten, dass der Ameisensäuremethylester durch die Veresterung von Ameisensäure und Methanol entsteht.[126, 127, 145-147] Andere Autoren verwenden den Ameisensäuremethylester als indirekte Messung für die Menge an Ameisensäure, die während der MeOH-Oxidation gebildet wird.[146, 147] Unter der Annahme, dass Ameisensäure quantitativ zu Ameisensäuremethylester reagiert, konnten Jusys et al. die Menge der drei Oxidationsprodukte in einer Studie bestimmen.[146]

Dabei zeigen Messungen von Abd El Latif et al., dass die Bildung des Ameisensäuremethylesters nicht über eine Veresterung von Ameisensäure mit Methanol stattfindet. Durch die Bestimmung der geringen Geschwindigkeitskonstante der Veresterung, die einige Größenordnungen kleiner sind als die Verweildauer in der dualen Durchflusszelle, konnte dieser Reaktionsweg ausgeschlossen werden. Der vorgeschlagene Reaktionsweg führt über ein MeOH-Adsorbat, das durch einen nucleophilen Angriff von Wasser oder MeOH zu Ameisensäure oder Ameisensäuremethylester reagiert. Somit ist die Bildung des CH₃OOCH abhängig von der MeOH-Konzentration.[134]

Durch die Verwendung einer dualen Durchflusszelle wird eine definierte Konvektion erzeugt. In den Messungen mit einer dualen Durchflusszelle zeigen Wang et al., dass die Elektrolytflussrate im Bereich von 1,1 bis 30 $\mu\text{l/s}$ keinen Einfluss auf die Stromausbeute von CO_2 hat. In allen Messungen sind diese unter 50 % und abhängig von Potential und MeOH-Konzentration.[144, 148] Durch diese Unabhängigkeit der Stromausbeute von der Durchflussrate zeigten Wang et al., dass bei den verwendeten Flussraten keine Weiteroxidation der Intermediate stattfindet, da sonst durch Erhöhung der Verweilzeit an der Elektrode bei niedrigeren Flussraten die Stromausbeute ansteigen würde. Die Diffusion der Intermediate von der Elektrode ist somit schneller als deren Oxidation. Bei einer Oxidation nur über desorbierte Intermediate würde man bei höheren Durchflussraten im Grenzfall Stromausbeuten von CO_2 von null erwarten. Da dieses nicht der Fall ist und die Stromausbeuten unabhängig von der Flussrate sind, ist dieses ein Beweis für den parallelen Reaktionsweg.

Bei rauen Oberflächen oder Modellelektroden für Gasdiffusionselektroden sind die Stromausbeuten für CO_2 größer und erreichen für große Pt-Anteile am Katalysator nahezu 100 %. Die Intermediate können durch die Rauigkeit und Dicke der Katalysatorschicht weiter zu CO_2 reagieren.[130] Systematische Studien des Effektes der Katalysatorschichtdicke unterstützen diese Aussage.[146]

Um die katalytische Aktivität der Elektrooxidation von MeOH zu verbessern sind zahlreiche Studien an unterschiedlichen Pt-Oberflächen durchgeführt worden. Zu den erforschten Systemen zählen vor allem polykristalline[126, 127, 130, 131, 134, 144, 149], basale[65, 66] und gestufte Oberflächen[115, 149-153] sowie Nanopartikel.[130, 139, 146, 154-156]

Die Aktivität von basalen Pt-Oberflächen hinsichtlich der MeOH-Oxidation ist von Herrero et al. mittels CV und Chronoamperometrie untersucht worden.[66] Eine Reihenfolge mit steigender katalytischer Aktivität der Oberflächen $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(100) < \text{Pt}(110)$ konnte von Housmans et al. mittels der *DEMS*-Technik nicht bestätigt werden. In Housmans Messungen steigt die Aktivität hinsichtlich der Elektrooxidation von MeOH in folgender Reihenfolge an: $\text{Pt}(111) < \text{Pt}(110) < \text{Pt}(100)$.

Die unterschiedliche Einordnung der Aktivität von $\text{Pt}(100)$ und $\text{Pt}(110)$ wird mit den unterschiedlichen Methoden der Kristallpräparation und der Sauberkeit bei der Analyse der Adsorptions- und Desorptionsladungen des Wasserstoffbereiches erklärt.

Nach der Meinung von Housmans et al. soll die präparierte Pt(110)-Elektrode in den Messungen von Herrero et al. eine Rekonstruktion mit dem Charakter Pt(110)-(1×2) erfahren haben. Für die rekonstruierte Pt(110)-(1×2) ist eine hohe Aktivität hinsichtlich der CO-Oxidation bekannt.[57]

Der Einfluss der Temperatur auf das adsorbierte Kohlenstoffmonoxid ist an den drei basalen Oberflächen in 0,5 M H₂SO₄ und 0,1 M HClO₄ untersucht worden. Dabei verschiebt sich das Oxidationssignal von Kohlenstoffmonoxid beim Anstieg der Temperatur von 273 K auf 333 K. Die Stromdichte und die Form des Strompeaks verändern sich an Pt(111) und Pt(100) nicht. Die Form des Stromsignals von Pt(110) verändert sich mit Zunahme der Temperatur, diese könnte durch die Oxidbildung beeinflusst sein. Ebenso konnte die Aktivierungsenergie des Oxidationsprozesses bestimmt werden, die für H₂SO₄ um 15-25 kJ/mol höher ist als für HClO₄. Dieser Unterschied in der Aktivierungsenergie verdeutlicht den Einfluss der Anionen beim Oxidationsprozess.[96]

Für Pt(111) und Pt(110) konnten Tafelsteigungen von 120 mV/dec. in einem Potentialbereich von 0,0-0,25 V_{RHE} im sauren Medium bestimmt werden.[92] Eine Tafelsteigung von 60 mV/dec. im Potentialbereich 0,05-0,2 V_{Ag/AgCl} wird von Herrero et al. an der Pt(100)-Oberfläche in 0,1 M H₂SO₄ und 0,1 M HClO₄ durch chronoamperometrische Messungen und die Bestimmung des Momentanstroms $I_{t=0}$ ermittelt.[157] Aus der Auftragung des logarithmischen Momentanstroms gegen das Sprungpotential wird die Tafelsteigung bestimmt. Dabei beträgt die Abtastrate der Datenpunkte bei den chronoamperometrischen Messungen 1 ms. Mit der gleichen Methode werden von Herrero et al. Tafelsteigungen von 120 mV/dec. für Pt(111) und Pt(110) in 0,1 M HClO₄, 0,1 M H₂SO₄ und 0,1 M H₃PO₄ gemessen.[157] Herrero et al. vermuten, dass die Änderung der Tafelsteigung bei Pt(100) eine mögliche Änderung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes anzeigt.[157] So ist nach Herrero et al. für die Tafelsteigung von 60 mV/dec. an Pt(100) im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein reversibler elektrochemischer Einelektronentransfer gefolgt von einem C-H-Bindungsbruch verantwortlich. Die Reaktionsgleichung in Gl. 4-3 und Gl. 4-4 beschreiben den vorgeschlagenen Mechanismus.[157]



Generell hängen die niedrigen Werte für die Tafelsteigung aber eher mit einem Oxidationsprozess, in der Regel CO, zusammen und nicht mit einem Adsorptionsprozess.

Für eine Tafelsteigung von 120 mV/dec. wird auf unterschiedlichen Pt-Oberflächen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Methanoloxidation die Reaktion in Gl. 4-5 mit einem C-H-Bindungsbruch und dem gleichzeitigen Elektronentransfer angenommen.[157]



Durch die Verwendung von *DEMS* mit einem *pinhole*-Einlass konnten Lai et al. die Abnahme des Stromquotienten von CO₂ zu Ameisensäuremethylester auf basalen Oberflächen in der Reihenfolge Pt(111) < Pt(110) < Pt(100) detektieren.[147]

Mit Hilfe von Pulsvoltammtrie an gestuften Pt-Einkristalloberflächen haben Gorovozki et al. die Kinetik und die Rolle der Oberflächenstruktur auf die Reaktivität untersucht. So konnten Geschwindigkeitskonstanten für die CO-Adsorption (k_{ads}) und die CO-Oxidation (k_{ox}) bestimmt werden. Des Weiteren zeigten Gorovozki et al., dass die (111) und (100)-Stufen keinen Einfluss auf die Aktivität der Oberfläche haben, jedoch (110)-Stufen die katalytische Aktivität der Oberfläche erhöhen.[150]

Mit *DEMS* und Potentialsprungexperimenten stellten Mostafa et al. den zeitlichen Verlauf der CO-Adsorption an gestuften Einkristallen dar. Daraus konnten Adsorptionsgeschwindigkeiten für Pt(331) mit und ohne Ru-Stufendekoration, Pt(332) Pt(100) und Pt(11,1,1) ermittelt werden. Im Fall von Pt(331) und Pt(332) verdoppelt sich die MeOH-Adsorptionsrate bei Verdopplung der Stufendichte.

In der vorliegenden Studie wird der zeitliche Verlauf der Adsorption an den basalen Einkristallen untersucht. Daraus werden die Adsorptionsgeschwindigkeiten und die Tafelsteigung ermittelt. Mit den Adsorptionsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen Adsorptionspotentialen und MeOH-Konzentrationen werden die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Daraus werden mit einem einfachen Adsorptionsmodell nach der Langmuir-Isotherme zeitliche Verläufe der Bedeckungsgrade simuliert und mit den gemessenen Daten verglichen. Weiterhin soll ein Verständnis für die Änderung der MeOH-Elektrooxidation beim Einbringen von Defekten erreicht werden.

4.2 Adsorption von Porphyrin

Die Adsorption von Porphyrinen auf einkristallinen Oberflächen ist sowohl unter elektrochemischen- als auch unter UHV-Bedingungen mit unterschiedlichen Methoden und modifizierten Metalloberflächensystemen untersucht worden. In den meisten Fällen wird als Elektrodenmaterial Au(111) verwendet. Weniger untersucht sind dagegen Ag(111), Cu(111) und die Pt-Einkristalloberflächen. Ebenso wie die verschiedenen Substrate variieren auch die untersuchten Porphyrine. Im Anhang in Tabelle 10.1 befindet sich eine Liste für die hier vorgestellten Porphyrin-Moleküle mit den verwendeten Abkürzungen und der entsprechenden IUPAC-Nomenklatur.

Die theoretischen Modelle zur Adsorption von Makromolekülen sind von besonderem Interesse, da mit diesen Modellen die Schritte nachvollzogen werden können, wie sich das Molekül beim und nach dem Adsorptionsprozess verhält. In diese Modelle können Oberflächendiffusion, Desorption und unterschiedliche Haftkoeffizienten integriert werden.

4.2.1 Adsorption von Porphyrinen unter elektrochemischen Bedingungen

Viele der hier vorgestellten Studien verwenden die *EC-STM*-Methode, um geordnete Strukturen von Porphyrin-Schichten zu untersuchen. Generell sind für die Entstehung von geordneten Schichten und selbstorganisierenden Monolagen (*SAMs*) an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt die Wechselwirkungen zwischen Molekül-Molekül, Molekül-Substrat und Molekül-Solvens von entscheidender Bedeutung.[158-162] Bei der *in situ* Präparation adsorbieren die *SAM*-bildenden Komponenten am Anfang in einer losegepackten ungeordneten Monolage.

Um die Oberflächenenergie zu minimieren, findet eine Umordnung der Moleküle statt, die durch die Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen beeinflusst wird.[163] Bei zu starken Wechselwirkungen fehlt den adsorbierten Spezies die nötige Mobilität, um eine Umordnung zu vollziehen, dieses führt zu ungeordneten Strukturen. Wenn die oben erwähnten Wechselwirkungen zu schwach sind, können die adsorbierten Moleküle so mobil sein, dass keine zwei-dimensionale Fernordnung erreicht werden kann.[163] So kann durch Modifizierung der Oberfläche oder Änderung der Messparameter die Wechselwirkung beeinflusst werden und die Bildung von geordneten oder selbstorganisierenden organischen Schichten bevorzugt werden.[163, 164]

Bei vorheriger Modifikation von Metalloberflächen mit Halogenen, wie z.B. Iod, oder Schwefel[165] wird die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat beeinflusst. Die iod-modifizierte Oberfläche ist hydrophob, dieses ist ein Anzeichen dafür, dass es sich um neutrale adsorbierte Iodatome handelt und nicht um Ionen.[166, 167] Die Adsorption der Halogen-Schicht ist so stark, dass sie nicht von der organischen Schicht verdrängt wird. Die Porphyrine bilden auf diesen mit Halogenen und Schwefel passivierten Oberflächen geordnete Strukturen aus[160, 165, 168-172], während auf den freien Metallelektrodenoberflächen ungeordnete Schichten adsorbieren. Vor allem an Au(111)[169]-, Ag(111)[171]- und Cu(111)-Substratoberflächen[173, 174] wurden geordneten Strukturen nach Passivierung der Oberfläche mit Halogenen im *EC-STM* beobachtet. Für die Pt(100)-Oberfläche zeigen sich ebenfalls geordnete Porphyrin-Schichten.[172]

Das Porphyrin, in diesem Falle TMPyP, orientiert sich an der darunterliegenden Iodüberstruktur wie das Beispiel an Ag(111) zeigt.[171] Dort bildet Iod eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Entlang der $\sqrt{3}$ -Richtung adsorbieren die TMPyP-Moleküle auf der iodmodifizierten Oberfläche. Als Grund für die geordnete Struktur der Porphyrinschicht werden von Kunitake et al. die schwache van-der-Waals Wechselwirkung zwischen der hydrophoben Iodschicht und den Porphyrin-Molekülen angeführt.

Auch bei der Adsorption von Metalloporphyrinen wie CoTPyP auf iodmodifizierten Au(111)-Oberflächen wird die Ausbildung von *SAMs* beobachtet. Da bei den Adsorptionen von TPYP und CoTPyP gleiche Strukturen beobachtet werden, wird vermutet, dass das koordinierte Metallatom keinen Einfluss auf die Bildung der *SAMs* hat. Ein Anzeichen für gemischte adsorbierte Strukturen sollen die CV-Experimente liefern.[175]

Thorgaard et al. zeigt an Au(111) mit TPyP, dass durch die passivierende Bromschicht ebenfalls geordnete Porphyrinschichten entstehen, während die Messungen an reinem Au(111) ungeordnete Schichten entstehen lässt. Dabei sind die brommodifizierten TPyP-Schichten von 0 - +1,3 V_{Ag/AgCl} beobachtbar und damit in einem größeren Potentialfenster als vergleichbare iodmodifizierte Schichten auf Au(111).[163]

Beim positivgeladenen H₄DCPP^{2+IX} auf Au(111) scheinen elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem protonierten Porphyrin und der Sulfat/Bisulfat-Schicht die Triebkraft für die Ausbildung der geordneten Schichten zu sein. Die $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ -Sulfat/Bisulfat-Schicht dient den kationischen Porphyrinen dabei als „nanorails“, während bei nicht so stark adsorbierenden Anionen wie dem Perchlorat nur ungeordnete Porphyrinschichten beobachtet werden.[176]

Weitere Messungen von Kunitake et al. zeigen, dass auf reinen Au(111)-Oberflächen keine geordneten Porphyrin-Schichten adsorbieren.[160] Dieses wird auf die starken Wechselwirkungen zwischen dem Goldsubstrat und dem organischen Molekül zurückgeführt, welches den Selbstorganisationsprozess der Moleküle inhibiert.

Einen anderen Ansatz, um geordnete Strukturen von TPyP auf Au(111) zu erreichen, verfolgen He et al.. Sie zeigen mit *STM*-Aufnahmen, dass die Ausbildung der geordneten Schichten potentialabhängig ist. So soll durch potentialabhängige Oberflächendiffusion die Bildung von selbstorganisierenden Schichten möglich sein.[164] Bei Potentialen > 0,5 V_{SCE} werden ungeordnete Adsorbatschichten gebildet, der Grund dafür ist die starke Wechselwirkung des konjugierten π -Elektronensystems mit der positiv geladenen Elektrodenoberfläche. Die TPyP-Moleküle werden durch die Erniedrigung des Potentials mobil und können bei -0,2 V_{SCE} nicht mehr mit dem *STM* aufgelöst werden. Jedoch desorbieren die Porphyrin-Moleküle bei diesem Potential nicht. Im Potentialbereich von -0,2 - +0,2 V_{SCE} findet die Selbstorganisation der TPyP-Moleküle in geordneten Domänen statt.

Unter elektrochemischen Bedingungen wird durch Änderung des Elektrodenpotentials die Oberflächenenergie geändert, dieses beeinflusst die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung und die Mobilität von organischen Molekülen auf der Oberfläche. [159, 177, 178] Die Manipulation der Oberflächenmobilität und der Redox-Aktivität von Porphyrinen zeigen He et al. und Yuan et al. in schwefelsaurem und perchlorhaltigen Elektrolyten an Au(111).[164, 178-180]

^{IX} Strukturformel des H₄DCPP ist in Tabelle 10.1 dargestellt. Beim Molekülkation H₄DCPP²⁺ sind alle Stickstoffatome des Porphyrinrings protoniert.

Yuan et al. beobachten in den *EC-STM*-Aufnahmen an einer mit TCPP-modifizierten Au(111)-Oberfläche in 0,01 M HClO₄ bei einem Potential von 0,1 V_{SCE} Adsorbate mit unterschiedlichen Kontrasten.[178] Dabei wird vermutet, dass die oxidierte TCPP-Spezies einen dunklen Kontrast hervorruft, während die helleren Adsorbate zur reduzierten Spezies gehören. Über mehrere Scans wird ebenso gezeigt, dass die Anzahl der helleren Spezies ansteigt. Bei der Reduzierung des Potentials auf 0,0 V_{SCE} erhöht sich die Anzahl der helleren Adsorbate ebenfalls. Die Erhöhung der Säurekonzentration auf 0,1 M und 1 M und damit der Anstieg H⁺-Konzentration soll eine Verlangsamung der TCPP-Reduktion hervorrufen. Der vorgeschlagene Mechanismus für die Reduktion des TCPP beinhaltet zwei oxidierte Formen des TCPP. Dabei steigt der Anteil der oxidierten Form P(0)H₄²⁺ bei einem Anstieg der H⁺-Konzentration, während die oxidierte Form P(0)H₂ die aktive Spezies bei der Reduktion zu P(-II)H₄ sein soll.[178] Eine ähnlich langsame Redoxreaktion des TPyPs konnte ebenfalls beobachtet werden.[179, 180] Ye et al. zeigen in den *STM*-Aufnahmen von TPyP-Adsorbaten an Au(111), dass die oxidierte Form bei 0,2 V_{SCE} Monolagen formt, während bei 0,1 V_{SCE} die reduzierte Form sowohl Monolagen als auch Multilagen bildet.[179] Die Reduktion des adsorbierten Porphyrins ist dabei einige Größenordnungen langsamer, als die des TPyPs in der Lösung.[179, 180]

Die Adsorptionskinetik eines Thiol-derivatisierten Porphyrins H₂TPPO(CH₂)_nSH auf Au-Elektroden untersuchen Zuo et al. mit *EIS* und CV. [181] Die cylovoltammetrische Studie zeigt, dass die Redoxreaktion von Fe(CN₆)^{3-/4-} nach vorheriger Adsorption von Porphyrin bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten irreversibel verläuft. Dieses bedeutet eine Zunahme der Blockierung des Elektronentransfers zwischen Elektrodenoberfläche und dem Redoxpaar in der Lösung. Dabei werden die Effekte der Alkylkettenlänge und der terminalen Gruppe auf die Ausbildung von *SAMs* untersucht. So soll die Adsorption in zwei Schritten erfolgen, einer schnellen Anfangsphase der Adsorption folgt eine langsame Reorganisation, um *SAMs* zu erhalten. Zuo et al. nutzen die Frumkin-Isotherme um die Adsorptionsgleichgewichtskonstante (K) und die freie Enthalpie der *SAMs* (ΔG_{Ads}) zu ermitteln. Für den Anfang der Adsorption werden Langmuirbedingungen angenommen und somit Adsorptionsgeschwindigkeiten für das Anfangsstadium der Bildung von Porphyrin-*SAMs* bestimmt.

Die Adsorption von wasserunlöslichen Porphyrinen kann durch das Eintauchen des Substrats in eine Benzen-Lösung untersucht werden. So konnte gezeigt werden, dass Co-TPP[182], Cu-TPP[182] und Co-OEP[183] die Bildung der ($\sqrt{3}\times 2$)-Rekonstruktion auf Au(111) induzieren und geordnete Strukturen erzeugen. Hingegen bildet das unsubstituierte Cobalt(II)porphyrin (CoP)[183] geordnete Strukturen ohne eine Rekonstruktion zu induzieren. Diese adsorptions-induzierte Rekonstruktion ist auch bei anderen einkristallinen Oberflächen wie Au(100) bekannt.[184]

Ebenso wird der katalytische Effekt der Sauerstoffreduktion, *Oxygen Reduction Reaction (ORR)*, auf mit Porphyrinen modifizierten einkristallinen Au-Oberflächen erforscht.[182, 183, 185, 186] Dabei sind vor allem unedle Übergangsmetallbasierende Phtalocyanin- und Porphyrinsysteme (vorzugsweise mit Co und Fe) als kosteneffiziente Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion untersucht worden.[187-189]

Das zentrale Metallatom fungiert als elektrokatalytischaktive Spezies, während es die Aufgabe des makrozyklischen Chelatliganden ist das Metallatom für die Sauerstoffreduktion zu stabilisieren.[190] Mit diesen nicht auf Platin basierenden Katalysatoren ist die Gesamtkinetik der Sauerstoff-Reduktion weniger schnell als bei den kommerziellen Pt/C-Katalysatoren.[191]

Für den Katalysator FeTMPyP auf einer Nafion-Schicht mit einer Schichtdicke von 0,2 μm an Glaskohlenstoff (*glassy carbon*) wird ein positiver Potentialshift für die Halbwertsbreite (*FWHM*) der *ORR* gemessen. Aufgrund der durchgeführten *EIS*-Messungen, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, soll der positive Potentialshift auf eine schnellere Kinetik zurückzuführen zu sein.[191] Die Untersuchung der Kinetik der *ORR* erfolgte mit der rotierenden Scheibenelektrode, während die Wechselwirkung von Nafion und FeTMPyP mit UV-vis und *FTIR*-Messungen detektiert wurden. Weiterführend zeigen He et al. in ihren Studien die Eingliederung des Katalysators in Brennstoffzellen-Stacks (*MEA*) für die *PEM*-Brennstoffzelle.[191] Neben der Sauerstoffreduktion gelten Metallophthalocyanine und -porphyrine auch für die Wasserstoffentwicklung (*HER*) als vielversprechende Katalysatoren.[192]

4.2.2 Adsorption von Porphyrinen und Metallo-Porphyrinen im UHV

Wie im Elektrolyten sind die Wechselwirkungen des Adsorbats mit dem Substrat, den anderen Adsorbatmolekülen und die Bildung von geordneten Strukturen Gegenstand der Forschung in der Oberflächenchemie.

Weitergehend werden durch die zahlreichen spektroskopischen Untersuchungsmethoden, wie z.B. der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*XPS*), die Oxidationszustände und die chemische Veränderung des Moleküls beobachtet. Mit der *LT-STM*-Technik können die Porphyrinschichten hochaufgelöst dargestellt werden. Dieses ermöglicht mit Hilfe von theoretischen Messungen (*DFT*) die Konformation der Moleküle auf der Oberfläche zu analysieren. Ebenso sind die Abscheidung von Metalloporphyrinen auf unterschiedlichen Metalloberflächen sowie die Reaktion des komplexierten Metallatoms mit kleinen Molekülen möglich. Die Adsorption der Porphyrine erfolgt dabei in den meisten Fällen durch Gasphasenabscheidung auf den unterschiedlichen einkristallinen Metalloberflächen.

Als Substrate werden bevorzugt die Übergangsmetalle der sogenannten Münzmetallgruppe (11. Nebengruppe) verwendet. Dabei zeigen die geordneten Schichten des Metalloporphyrins Cu-TBPP, die unter UHV-Bedingungen auf den Metallen der 11. Nebengruppe (Cu, Ag, Au) abgeschieden werden, eine starke Abhängigkeit vom Substrat.[193, 194]

Die intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, können zur Bildung von supramolekularen Strukturen wie Trimeren, Tetrameren und 1-dimensionalen kettenförmigen Strukturen führen. Die Abhängigkeit der Struktur der Porphyrin-Schicht von der intermolekularen Wechselwirkung konnte an CN- und COOH-substituierten TBPP-Molekülen beobachtet werden.[195, 196]

Bei polaren Molekülen bzw. beim Vorhandensein eines Dipolmomentes kann es zur Umorientierung der Moleküle durch die Änderung der Oberflächenladungsdichte kommen. Diese Umorientierung beeinflusst auch die Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen und wurde für viele organische Moleküle untersucht.[197-199] Dabei wird angenommen, dass die Polarisierbarkeit von großen π -Elektronensystemen die Adsorbat-Substrat Wechselwirkung *via* Oberflächenladungsdichte manipuliert.

Die C-C σ -Bindungen, die die Substituenten mit dem Porphyrinring verbinden, können rotieren. Dieses erlaubt dem Molekül sich durch Änderung der Konformation der lokalen Umgebung anzupassen. Beobachtet wird eine große Vielfalt an Diederwinkeln. Für die Festphase sind Werte von $60^\circ \leq \Theta \leq 90^\circ$ typisch. [200, 201] Aufgrund der Maximierung der Wechselwirkungen von π -Bindungen zwischen Oberfläche und Molekül werden kleinere Winkel bis zu 0° für die auf Metalloberflächen adsorbierten Porphyrin-Moleküle erwartet.[194, 202] Die Rotation der Bindungen kann mit Hilfe von *STM*-Spitzen induziert werden.

Somit ist es möglich die benötigte Rotationsenergie zu bestimmen.[203] Dieses ist z.B. für den Aufbau von molekularen Schaltungen wichtig.[204] Bei Diederwinkeln von unter 60° kommt es durch die repulsiven sterischen Wechselwirkungen[205, 206] zu einer Verbiegung des Porphyrinrings.[207]

Auwärter et al. zeigen mit ihrem Tieftemperatur-*STM*-Aufnahmen bei 15 K, dass die bei 100-500 K durch Gasphasenabscheidung auf Ag(111) adsorbierten TPyP-Moleküle wohlgeordnete chirale Domänen erzeugen.

Es werden zwei spiegelsymmetrische Einheitszellen mit jeweils zwei unterschiedlich orientierten Molekülen gefunden. Ebenso konnte die Konformation des Porphyrins bestimmt werden. Die Pyridyl-Gruppen sind alternierend um 60° aus der Porphyrin-Ebene heraus rotiert.[208] Für Fe(II)-TPyP und das nicht metallierte TPyP auf Au(111) zeigen *DFT*-Messungen einen Dihedralenwinkel der Pyridylgruppen von 70° und einen Abstand des Makrozykluses zur Oberfläche von 5,6 Å.[209] Die Konformation des TPyPs auf Cu(111) ist komplexer. Die C-C-Bindungen der Pyridyl-Gruppen sind um einen Winkel von maximal 10° rotiert und zum Substrat hin um $20^\circ - 30^\circ$ gebogen. Diese Konformation führt zu der oben erwähnten signifikanten Verkrümmung des Moleküls. Die entstehende Sattel-Konformation des TPyPs ist auf die attraktiven Wechselwirkungen des freien Elektronenpaares vom Stickstoffatom der Pyridylgruppe mit dem Cu-Substrat zurückzuführen.[210]

In der Oberflächenchemie und vor allem unter UHV-Bedingungen gibt es drei Möglichkeiten das Metallion in das Zentrum des Porphyrinrings einzubringen. Dazu zählen die Komplexierung der Metallatome die (i) nach bzw. (ii) vor der Adsorption des Porphyrins auf der Oberfläche abgeschieden werden sowie (iii) die Selbstmetallierung (*self-metallation*). Bei der Selbstmetallierung stammt das Metallatom aus dem Substrat und wird vom Porphyrinliganden komplexiert. Bisher ist diese Art der Bildung der Metalloporphyrine vor allem auf Cu(111)[211-213], aber auch auf Fe(110) und Ni(111) bekannt.[214] Dabei wird aber bei der Selbstmetallierung von TPP auf Cu(111) eine signifikant höhere Temperatur von 400 K benötigt. Die Rekonstruktion der Oberfläche hat ebenfalls einen Einfluss auf die Bildung des Metalloporphyrins. Während die Selbstmetallierung von TPP auf Cu(001) bei ~ 450 K erfolgt, benötigt man für die Komplexierung des Metallatoms aus dem Cu(001)-Substrat der $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ Sauerstoffrekonstruktion eine Temperatur von 285 K.[215]

Dass bei der Koadsorption von Metallen auf einer porphyrinbedeckten Metalloberfläche Metalloporphyrine gebildet werden, zeigen Gottfried et al. am System Cobalt auf TPP-modifizierten Ag(111) mit Hilfe des *XPS*. Dabei werden die *XPS*-Spektren von N 1s und Co $p_{3/2}$ bei unterschiedlichen Bedeckungsgraden von Co mit dem Vergleichsspektrum Co(II)-TPP auf Ag(111) verglichen.[216] Die elektronischen Wechselwirkungen zwischen Co-Ion und Ag(111)-Substrat verursacht einen zusätzlichen elektronischen Zustand, der mit Hilfe von *UPS* beobachtet werden konnte.

Dieser liegt für Co-TTBPP bei 1,0 eV und für Co-TPP bei 1,2 eV über dem einfach besetzten Molekülorbital (*Singly Occupied Molecular Orbital* = *SOMO*). Dabei wird Elektronendichte von der Oberfläche zum Metallion transferiert.[217] Die Wechselwirkung zwischen Substrat und Co-Ion kann durch die Komplexierung mit NO minimiert werden. Diese Störung der Wechselwirkung wird durch den Transeffekt hervorgerufen, da sowohl die Oberflächenatome als auch das NO mit demselben Orbital interagieren. Damit lassen sich die elektronischen Wechselwirkungen durch die Komplexierung von NO reversibel verändern.[218, 219]

Bei der Abscheidung von Fe auf eine TPP-bedeckte Ag(111)-Oberfläche erfolgt die Bildung des Fe(II)-Komplexes schon bei Raumtemperatur, während bei einer Umkehrung der Abscheidungssequenz höhere Temperaturen benötigt werden, um den Metalloporphyrin-Komplex zu bilden. Bei Temperaturen von 550 K ist die Reaktion der an den Stufenkanten des Ag(111) abgeschiedenen Fe-*Clusters* mit den 2HTPP jedoch schnell.[220] In weiteren Studien konnte gezeigt werden, dass die so hergestellten Metalloporphyrine weitere Reaktionen eingehen können. Das auf der Ag(111)-Oberfläche dargestellte Zn(II)-TPP reagiert mit Ammoniak zu $\text{NH}_3\text{Zn(II)-TPP}$. Die oberflächenbegrenzte Zweistufensynthese wird dabei mit *XPS*-Messungen an den Signalen für N 1s und Zn $2p_{3/2}$ beobachtet. Bei Temperaturen von 145 K zersetzt sich das Produkt wieder in Zn(II)TPP und gasförmiges NH_3 . [221]

Durch Abscheidung von Cu auf einer mit 2HTPyP-modifizierten Au(111) entstehen selbstorganisierende Strukturen von metallierten Porphyrinen. Beim Ändern der Abscheidungsreihenfolge von Cu und Porphyrin zeigen sich bei 300 K Unterschiede aufgrund eines kinetischen Effekts, die nach dem Heizen der Probe auf Temperaturen von 450 – 570 K nicht mehr vorhanden sind. Durch Koordination der Pyridyl-Gruppen mit Cu(0)-Atomen vom Substrat bilden sich die zweidimensionalen metallorganischen Strukturen.

Die koordinative Bindung zwischen den vier Stickstoffatomen im 2HTPyP-Ring und dem Cu(0)-Atom bildet sich bei 300 K aus. Bei einer Temperatur über 450 K findet die Oxidation zu Cu(II) statt unter Abgabe von Wasserstoff und Bildung des Cu(II)TPyP-Komplexes. Dabei werden durch *DFT*-Rechnungen folgende Reihenfolge für die Aktivierungsbarriere der Metallatome der Redox-Reaktion vorgeschlagen: $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$. Die Redoxreaktion von Fe und Co ist schon bei Raumtemperatur möglich, während die anderen Metalle erhöhte Temperaturen benötigen.[222, 223]

Aufgrund von unterschiedlichen Kontrasten in den *constant current STM*-Aufnahmen können die verschiedenen Metalloporphyrine (MTPP für $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) voneinander unterschieden werden.[224, 225] Dieses ermöglicht die Untersuchung von gemischten Metalloporphyrin-Schichten.

Für die unsubstituierten Metallophthalocyanine (MPc) ist diese Unterscheidung ebenfalls möglich. Es wird angenommen, dass die unterschiedlichen Tunnelwahrscheinlichkeiten, verknüpft mit der Besetzung des dz^2 -Orbitals des Übergangsmetalls im elektronischen Kontakt mit dem Au-Substrat, der Grund für diese Unterscheidbarkeit der Metalloporphyrine ist.[226, 227] Dabei ist es unwahrscheinlich, dass das dz^2 -Orbital direkt mit den Orbitalen der Au-Oberfläche überlappt, und so erscheint ein Tunnelprozess über zwei Barrieren als sinnvollere Erklärung.[228] Weiterhin könnte durch die Deformation des Metalloporphyrins, wie z.B. eines Co-Porphyrins, der Abstand zwischen Cobaltatom und Oberfläche verringert werden und somit das Orbital vermittelnde Tunneln (*OMT*) verursachen. Die Infrarot und *XPS*-Messungen an solchen Systemen zeigen, dass bei der Gasphasenabscheidung die Metalloporphyrine ohne chemische Veränderung abgeschieden werden. Des Weiteren werden keine wesentlichen Änderungen des Oxidationszustandes des Moleküls bei der Adsorption beobachtet.[224]

Mit dem gleichen System von Co-TPP auf Au(111) zeigen Yang et al. bei Raumtemperatur, dass zwei Porphyrin-Domänen, die spiegelsymmetrisch zueinander und um $16^\circ \pm 5^\circ$ zur [121]-Richtung des Substrat gedreht sind, auf den Terrassen adsorbieren. Um die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche zu ermitteln, wird die *herringbone*-Rekonstruktion verwendet, die in [121]-Richtung verläuft.[229] Die meisten der adsorbierten Co-TPP-Moleküle sind im *STM* als helle Punkte mit vier „Ärmchen“ zu erkennen, diese bilden eine nahezu quadratische Einheitszelle mit Winkeln von $88^\circ \pm 5^\circ$ und einer Länge von 1,42 nm.

Außerdem zeigen die *STM*-Aufnahmen eine kleine Anzahl Metalloporphyrine, die eine C_2 -Symmetrie und damit eine Drehachse um 180° aufweisen. Die meisten dieser so verbogenen Metalloporphyrine befinden sich an Brückenplätzen der *heringbone*-Rekonstruktion. Dabei soll die Topografie der Rekonstruktion nicht der Grund für die Anzahl der deformierten Moleküle sein, sondern die lokal höhere freie Oberflächenenergie.[229] Solche deformierten Co-TPP-Molekül werden ebenfalls auf Cu(111) beobachtet. Dabei entsteht eine *butterfly*-Struktur durch die Verbiegung von zwei gegenüberliegenden Pyrolringen nach oben und den anderen beiden nach unten.[230]

4.2.3 Theoretische Modelle zur Adsorptionskinetik von Makromolekülen

Für die Bedeckung von Oberflächen mit großen Objekten wie Makromolekülen, Proteinen, Nanopartikeln und Kolloiden werden Modelle diskutiert, die verschiedene Aspekte des Adsorptionsprozesses von großen Teilchen in den Vordergrund stellen. Bei der Adsorption von Makromolekülen werden mehrere Adsorptionsplätze belegt, dieses lässt die Oberfläche kontinuierlich aussehen.[231] Im Vergleich dazu adsorbieren kleine Moleküle meistens an einem oder wenigen diskreten Adsorptionsplätzen. Für den Fall, dass das Adsorbat mit nur einem Adsorptionsplatz interagiert und jeder Adsorptionsplatz mit nur einem Adsorbatteilchen bedeckt werden kann, wird dieses durch den Term $(1-\theta/\theta_{\max})$ im Adsorptionsmodell ausgedrückt.[231] Hierbei muss aber erwähnt werden, dass schon für die Bildung des Adsorbates während der Elektrooxidation von Methanol mindestens drei benachbarte Atome benötigt werden.[232] Trotz der Unterschiede zwischen kleinen und großen Molekülen wird zur Beschreibung der beiden Adsorptionsprozesse die gleiche Langmuir Adsorptionskinetik verwendet.[231, 233]

Das *Random Sequential Adsorption*-Modell, *RSA*-Modell, ist das am häufigsten für die Beschreibung der Adsorption von großen Objekten verwendete Modell.[234, 235] Ob man dieses nun als „Theatersitzplatz“- oder als „Parkplatz“-Phänomen visualisiert, im Prinzip geht es darum Partikel im zweidimensionalen Fall auf eine Fläche zufällig zu verteilen. Dabei werden nacheinander die zu adsorbierenden Objekte zufällig auf der Oberfläche positioniert.[236] Für das Modell wird eine einheitliche statistische Verteilung der Objekte gewählt. Die Moleküle bleiben auf der freien Stelle der Oberfläche irreversibel adsorbiert, das bedeutet, sowohl die Desorption als auch die Oberflächendiffusion werden vernachlässigt. Damit

wird angenommen, dass die Diffusion der adsorbierten Makromoleküle auf der Oberfläche langsamer verläuft als die Adsorption der Moleküle.[233]

Des Weiteren verhalten sich die Objekte nach dem Hartkugel-Modell, d.h. Moleküle können nicht mit adsorbierten Molekülen überlappen. Somit ist ein Adsorptionsvorgang nicht erfolgreich, wenn die Oberfläche durch ein vorheriges Moleküle besetzt ist. Nach einem Adsorptionsvorgang wird dieser mit einem weiteren Molekül wiederholt, bis eine Sättigung der Oberfläche erreicht ist. Dieser maximale Bedeckungsgrad wird *jamming limit* $\theta(\infty)$ genannt.

Die Adsorption von mehreren Schichten von Makromolekülen kann von diesem Modell nicht simuliert werden. Eine thermale Relaxation, um die Wechselwirkung mit der Oberfläche zu erhöhen, erfahren die Moleküle im klassischen *RSA*-Modell nicht. Jedoch können diese Aspekte in erweiterten Modellen betrachtet werden.

Für die eindimensionale Betrachtung dieses Modells, die auch *parking problem* genannt wird, gibt es eine exakte analytische Lösung. Der Sättigungsbedeckungsgrad für den eindimensionalen Fall liegt bei 0,748.[234, 237, 238] Für n-dimensionale Fälle, bei denen $n > 1$ ist, können die maximalen Bedeckungsgrade nur durch numerische Simulationen berechnet werden. Dennoch werden die Algorithmen der numerischen Simulationen an dem eindimensionalen Fall getestet, um die Güte des Algorithmus zu überprüfen. In vielen Studien wird für die Form des Adsorbates eine kreisförmige oder eine quadratische Geometrie verwendet.[239] Für die quadratischen Objekte muss zu der zufälligen Positionierung auf der Oberfläche ebenfalls eine zufällige Orientierung in die Simulation einfließen. Aufgrund dieser unterschiedlichen Form der Adsorbate ergibt sich aus den Monte-Carlo-Simulationen für axial ausgerichtete Quadrate ein Sättigungsbedeckungsgrad von $\theta(\infty) = 0,563 \pm 0,002$ und für kreisförmige Adsorbate ein $\theta(\infty) = 0,5473 \pm 0,00009$. [240] Andere Studien mit unterschiedlichen Algorithmen kommen auf ähnliche Werte für das *jamming limit* im zweidimensionalen Fall.[241]

Die Adsorptionskinetik für das *RSA*-Modell im zweidimensionalen Fall wird in der Nähe des *jamming limit* durch Gl. 4-6 beschrieben.

$$\theta(\infty) - \theta(\tau) \sim \frac{1}{\sqrt{\tau}} \sim \frac{1}{\sqrt{\frac{t}{T}}} \quad \text{Gl. 4-6}$$

Dabei ist die Zeit τ in der theoretischen Messung gegeben durch die Zeitkonstante $T = A/(a \cdot \lambda)$. Die Zeitkonstante wiederum wird beschrieben durch das Verhältnis der Fläche des Substrates zur Fläche des Adsorbates (A/a) sowie der Geschwindigkeit λ , in der die Teilchen auf die Oberfläche adsorbieren. Die Geschwindigkeit λ ist dabei proportional zur Konzentration der Teilchen.

Für den n-dimensionalen Fall gilt eine Proportionalität von $t^{-1/n}$. [239] Durch Extrapolation zu unendlich langen Zeiten erhält man eine erste Näherung für den Sättigungsbedeckungsgrad. Als Beispiel für ein Makromolekül, das nach dem *RSA*-Modell adsorbiert, gilt das sehr stabile Ferritin-Protein auf Kohlenstoff. Durch die Auswertung von Elektronenmikroskop-Bildern konnte Feder et al. zeigen, dass sowohl der Sättigungsbedeckungsgrad als auch die radiale Verteilungsfunktion dem Modell entspricht. [240] Für die Bedeckung von Latex auf einer Glasoberfläche schlagen Onoda et al. ebenfalls das *RSA*-Modell vor. [242]

Eine Erweiterung des *RSA*-Modells ist das *Diffusion Random Sequential Adsorption*-Modell (*DRSA*). Dabei kehren Objekte, die auf ein Adsorbat treffen, nicht wieder in das Volumeninnere der Lösung zurück, sondern bleiben in der Nähe der Oberfläche und diffundieren an dieser entlang, bis diese einen freien Adsorptionsplatz erreichen. [231, 243] Das Molekül adsorbiert auf dieser freien Oberfläche irreversibel. Die radiale Verteilungsfunktion, die die Struktur der adsorbierten Makromoleküle charakterisiert, zeigt im Fall des *DRSA*-Modells einen Anstieg bei Partikeln, die sich berühren. Bei kleinem Bedeckungsgrad ist der Unterschied zwischen *DRSA* und *RSA* größer und verschwindet am *jamming limit*. Der Sättigungsbedeckungsgrad ist für beide Modelle gleich. [244, 245] Daraus wird geschlossen, dass die Struktur der adsorbierten Partikel sensitiver gegenüber dem Adsorptionsprozess bei niedrigen Bedeckungsgraden ist, während bei höheren Bedeckungen die geometrischen Bedingungen dominieren.

Luthi et al. zeigen, dass ebenso wie die Diffusion in der Nähe der Oberfläche, auch die Diffusion vom Volumeninneren der Lösung bis zur Oberfläche einen Einfluss auf den Adsorptionsprozess hat. Dieses wird bei der Betrachtung des reinen *RSA*-Modells vernachlässigt. Dennoch sind die Unterschiede zwischen diesem Modell und dem *RSA*-Modell im eindimensionalen Fall größer als auf zweidimensionalen Oberflächen. [246]

Für Adsorptionsprozesse, bei denen die Gravitation nicht vernachlässigt werden kann, wird das *ballistic deposition* Modell (*BD*) verwendet. Bei diesem Modell wird die Startposition der großen Partikel ebenfalls zufällig gewählt. Die Versuche der Adsorption erfolgen nacheinander. Dabei folgen die Objekte vertikalen Trajektorien, bis die Oberfläche erreicht ist.

Bei Kontakt mit anderen adsorbierten Molekülen können die Objekte über diese rollen. Die Adsorption an einem freien Platz der Oberfläche erfolgt irreversibel. Der Sättigungsbedeckungsgrad liegt bei Computer Simulationen von Jullien et al., die dieses Modell eingeführt haben, bei $\theta_{BD(\infty)} = 0,6105$. [231, 247, 248] Ein Maß für den Einfluss der Gravitation auf den Adsorptionsprozess ist die Peclét-Nummer. Diese ist durch den Ausdruck $Pe = R^{*4}$ gegeben, wobei R^* der dimensionslose Partikelradius ist. Bei Werten von $R^* < 0,6$ wird die Adsorption durch das *RSA*-Modell beschrieben. Das *BD*-Modell ist eine gute Näherung für $R^* > 3,3$. Ein fließender Übergang zwischen *RSA*- und *BD*-Modell erfolgt im Bereich zwischen den beiden Werten. [231]

In den Messungen dieser Arbeit soll die Adsorption des Porphyrins TPyP an katalytisch aktiven Oberflächen wie Pt(111), Pt(100) und Rh(111) mittels cyclischer Voltammetrie und *EC-STM* untersucht werden. Dabei werden maximale Bedeckungsgrade der adsorbierten Porphyrine bestimmt und Adsorptionsmodelle überprüft. Die *STM*-Methode wird zur Darstellung der Porphyrinschicht verwendet. Weiterhin können Aussagen über eine mögliche Oberflächenbeweglichkeit der Moleküle sowie deren Ordnung und Orientierung auf der Oberfläche getroffen werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Experimentelle Grundlagen

5.1.1 Chemikalien und Sauberkeit

In der Tabelle 5.1 sind die für die Anfertigung der Arbeit verwendeten Gase und Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 5.1 Liste der verwendeten Chemikalien und Gase.

Name	Formel	Firma	Reinheit
Ameisensäuremethylester	HCOOCH ₃	SIGMA ALDRICH	getrocknet, 99 %
Ammoniak	NH ₃	ChemSolute	p.A., konz. 25 %
Argon	Ar	AIR LIQUIDE	ALPHAGAZ™ 1, 5.0
Chrom(VI)-oxid	CrO ₃	MERCK	99 %, zur Synthese
Flusssäure	HF	MERCK	p.A., konz. 40 %,
Kaliumhydroxid	KOH	GRÜSSING	reinst, 85 %
Kohlenstoffmonoxid	CO	AIR LIQUIDE	N 4.7
Kupfersulfat	CuSO ₄ × 5H ₂ O	KMF optiChem	p.A., 99 %.
Methanol	MeOH	FLUKA ANALYTIC	Ultra Chromasolv, ≥ 99,9 %
Natriumthiocyanat	NaSCN	FLUKA	Purris
Salpetersäure	HNO ₃	VWR CHEMICALS	69,5 %, konz. 65%
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	MERCK	95-97 %, p. A.
Tetra(phenyl)-porphyrin	C ₄₀ H ₂₆ N ₈	ALDRICH	97 %
Wasserstoff	H ₂	AIR LIQUIDE	ALPHAGAZ™ 2, 6.0
Wasserstoffperoxid	H ₂ O ₂	MERCK	konz. 30%, stabilisiert

Die Chemikalien sind von möglichst hoher Reinheit und werden ohne weitere Aufbereitung für die Herstellung der Elektrolyte, Ätzlösung und Reinigungsbäder benutzt. Zur Erzeugung der Lösungen wird Milli-Q Wasser mit einem Restanteil an organischen Verunreinigungen (TOC)^x von 3 ppb und einem spezifischen elektrischen Widerstand von $18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$, verwendet. Vor Verwendung der Elektrolyte werden die Lösungen durch Argon von Sauerstoff entgast.

Die Reinigung der Laborgeräte erfolgt mit Hilfe von unterschiedlichen Reinigungsbädern. Die Glasgeräte und chemikalienresistenten Polymere, wie z.B. Kel-F und Teflon, werden über Nacht in Chromschwefelsäure gelagert und darin oxidativ gereinigt. Für die Herstellung von 1 l Chromschwefelsäure werden 640 ml konz. Schwefelsäure, 360 ml Millipore-Wasser und 21,4 g Chrom(VI)-oxid verwendet. Die Glasgeräte, die stark verunreinigt sind, oder Gegenstände die nicht stabil gegenüber Chromschwefelsäure sind, können in 5 molarer Kalilauge entfettet und für ca. acht Stunden in der Wasserdampfapparatur ausgedampft werden. Nach der Entnahme der Laborgeräte aus den Reinigungsbädern werden diese mit Reinstwasser aus der Millipore-Anlage abgespült.

Um die Sauberkeit der verwendeten Laborgeräte und die hergestellten Lösungen zu quantifizieren wird ein Adsorptionstest durchgeführt. Dabei wird die Arbeitselektrode in bestimmten Potentialgrenzen gezykelt, bei Pt(pc) von $0,05 - 1,55 V_{\text{RHE}}$. Bleiben die Ströme für die elektrochemischen Prozesse über mehrere Zyklen konstant stabil, wird das Potential in anodischer Richtung bei $0,4 V_{\text{RHE}}$ für drei Minuten gestoppt. In diesem Potentialbereich können organische Verunreinigungen leicht auf der Oberfläche adsorbieren, da sich weder Wasserstoff noch Sauerstoff auf der Oberfläche befinden. Nach dem Ablauf der Adsorptionszeit wird ein weiteres CV aufgenommen und mit dem vorherigen verglichen. Sind wie in Abb. 5.1 gezeigt, die CVs gleich, ist der Elektrolyt sauber. Falls sich die CVs stark unterscheiden, müssen die Glasgeräte und die verwendeten elektrochemischen Zelle erneut gereinigt und neue Elektrolyte hergestellt werden.

^x TOC (engl.) = *Total Organic Carbon*, 1 ppb = 1×10^{-9} g CO_2 in 1 g H_2O

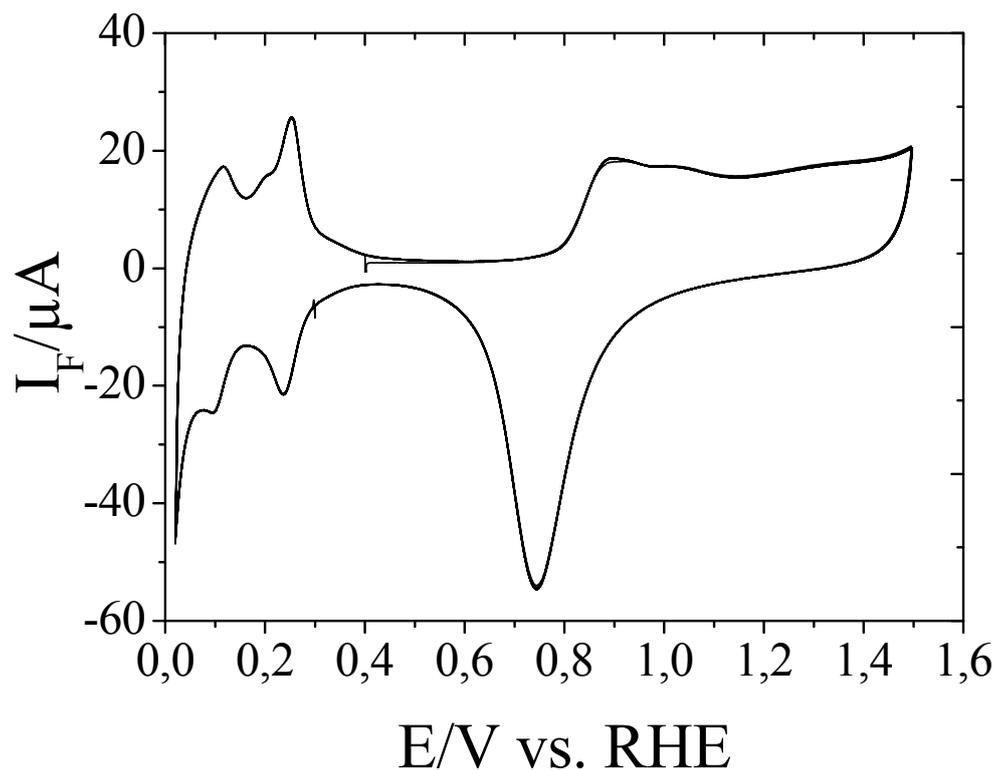


Abb. 5.1 Typisches CV beim Adsorptionstest in der dualen Dünnschichtzelle mit Pt(pc) in 0,5 M H_2SO_4 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s und einer Elektrolyt-Flussrate von 5 $\mu l/s$.

5.1.2 Arbeitselektroden und Einkristallpräparation

Die verwendeten Arbeitselektroden sind in Tabelle 5.2 aufgelistet, diese sind massive Kristalle mit einer geometrischen Oberfläche von $A_{geo} = 0,6-0,8 \text{ cm}^2$ oder sogenannte *bead*-Kristalle mit einer geometrischen Oberfläche von $A_{geo} = 0,03-0,05 \text{ cm}^2$. Die chemische Reinheit der Elektroden beträgt 5 N = 99,999 %. Die kristallographischen Orientierungen der Stirnseiten der Kristalle werden mit einer Präzision von $\pm 0,1 - \pm 0,5^\circ$ geschnitten.

Die Präparation der Platineinkristalle erfolgt nach der sogenannten Clavilier-Methode.[54] Die durch elektrochemische Reinigung aufgeraute und saubere Oberfläche wird für 1 min in den oxidativen Kegel einer Propan/Butan-Gasflamme gehalten und bis zur Orangeglut getempert. Danach wird der Kristall in einer Argon/Wasserstoffatmosphäre über Reinstwasser für ca. 5 min. abgekühlt. Der Pt(111)-Kristall muss nicht in einer reduktiven Atmosphäre abkühlen, so dass auf die Zugabe von Wasserstoff in die Argonatmosphäre verzichtet werden kann.

Um die präparierte Einkristalloberfläche zu schützen, wird die Stirnseite des Kristalls mit Millipore-Wasser benetzt. Die Güte der Präparation wird durch die Aufnahme eines CVs im Grundelektrolyten überprüft.[249] Bei der Überprüfung der Qualität der präparierten Einkristalloberfläche darf das Potential nicht den Bereich der Sauerstoffadsorption erreichen. Durch Adsorption von Sauerstoff ab ca. $0,9 V_{\text{RHE}}$ wird die Präparation der Oberfläche zerstört. Bei der Pt(111)-Oberfläche setzt die Adsorption des Sauerstoffs erst bei ca. $1,0 V_{\text{RHE}}$ ein, somit ist das Potentialfenster, in der die präparierte Pt(111)-Elektrode stabil ist, größer.

Tabelle 5.2 Liste der verwendeten Arbeitselektroden.

Kristall	Firma	Durchmesser	Orientierung	Interne Nummer
Pt(pc)	Eigenproduktion	1 cm	k. A.	III
Pt(111)	MaTeck GmbH	1 cm	$< 0,4^\circ$	XXV
Pt(100)	Kristallhandel Kelpin	0,9 cm	k. A.	XII
Pt(100)	MATeck GmbH	1 cm	$< 0,4^\circ$	XXVIII
Pt(110)	KFA Jülich	1 cm	k. A.	XI
Pt(110)	Metal Crystal & Oxide	1 cm	$\pm 0,5^\circ$	XXI
Pt(311)	MaTeck GmbH	1 cm	$< 0,4^\circ$	XXVII
Pt(111)-bead	icryst	$2,5 \pm 0,5$ mm	$< 0,5^\circ$	XXVI(b)
Pt(100)-bead	icryst	2,02 mm	---	XXVIII(b)
Pt(110)-bead	icryst	2,5 mm	$< 0,5^\circ$	XXVII(b)

Wenn durch elektrochemische Reinigung, das Zyklen in den Potentialgrenzen von $0,05$ - $1,55 V_{\text{RHE}}$, keine gute Präparation des Pt-Einkristall möglich ist, muss der Kristall chemisch gereinigt werden. Die chemische Reinigung des Kristalls ist insbesondere nötig, wenn durch das Tempern des Kristalls Fremdmetalle an die Oberfläche transportiert werden. Die Kristalle werden für eine Dauer von fünf bis zehn Minuten abwechselnd in konz. Salpetersäure und in eine Mischung aus Ammoniak und Wasserstoffperoxid (Verhältnis: 1:1) getaucht. Anschließend folgen die elektrochemische Reinigung und die Präparation des Kristalls.

Falls die Güte der Präparation sich nicht signifikant verbessert hat, muss die Prozedur der Reinigung wiederholt werden. Bei Oberflächenverunreinigungen mit Silizium, die durch den Herstellungsprozess in den Kristall eingetragen werden können und durch das Tempern an die Oberfläche gelangen, wird der Kristall unter besonderen Sicherheitsmaßnahmen für ca. fünf Minuten in Flusssäure eingetaucht.

5.1.2.1 Bestimmung der realen Oberfläche an polykristallinem Platin

Die wahre Oberfläche einer glatten polykristallinen Platinoberfläche kann durch die Integration des Wasserstoffbereiches bestimmt werden. Hierbei wird angenommen, dass bei einem Potential von 0,08 V_{RHE} der Wasserstoffbedeckungsgrad 0,77 beträgt. Mit der Gl. 5-1 und einer Ladungsdichte von 210 μC/cm² für Pt(pc) kann nach Biegler et al. die reale Oberfläche für Pt(pc) bestimmt werden.[250]

$$A_{real} = \frac{Q_H^0}{0,77 \times 210 \mu C/cm^2} \quad \text{Gl. 5-1}$$

5.1.2.2 Referenzelektroden und Gegenelektroden

Für die Messungen in der H-Zelle und an der *DEMS* wird als Referenzelektrode die reversible Wasserstoffelektrode (RHE) im Grundelektrolyten der jeweiligen Messung verwendet. Für die Messungen an der *DEMS* ist der Grundelektrolyt 0,5 M H₂SO₄. Für die Messungen zur Adsorption von Porphyrin ist es meistens eine 0,1 M H₂SO₄. Das Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode hängt vom pH-Wert des Elektrolyten durch folgende Beziehung in Gl. 5-2 ab.

$$E_{RHE} = E_{NHE} - 0,059V \cdot pH \quad \text{Gl. 5-2}$$

Für die *STM*-Messung wird ein Pt-Draht als Quasi-Referenzelektrode verwendet. Dieser ist vor der Verwendung für einige Sekunden bis zur Rotglut zu erhitzen, um Verunreinigungen zu entfernen.

Gegenüber der Normalwasserstoffelektrode stellt sich ein Mischpotential von ca. $-0,9$ V ein. Das Potential der Pt/PtO-Elektrode ist sensibel gegenüber dem Sauerstoffgehalt im Elektrolyten. Deswegen muss das Potential während der Messung überprüft werden. Als Referenzelektrode für die *STM*-Messung im kupferhaltigen Elektrolyten, siehe Kapitel 3.4, wird ein Kupferdraht verwendet. Vor der Verwendung muss die Oxidschicht abgeschmirgelt werden und der Draht mit Millipore-Wasser gereinigt werden. Als Referenzpotential stellt sich das reversible Nernst-Potential der Reaktion Cu/Cu^{2+} ein. Gegenüber der Normalwasserstoffelektrode liegt das Potential bei $+0,23$ V.

5.1.3 Elektrochemische Messzelle (H-Zelle)

Um die Güte der Präparation von Einkristallen oder die Adsorption von Molekülen oder Metallen auf Oberflächen zu charakterisieren, werden die Elektrodenoberflächen in die H-Zellen transferiert. Die Zelle besteht aus einer Hauptkammer, in der sich die Arbeitselektrode befindet, und jeweils eine Elektrolytkammer für Gegen- und Referenzelektrode. Die Abtrennung der Hauptkammer von der Gegenelektrode wird durch eine Glasfritte ermöglicht. Die Referenzelektrode steht mit der Arbeitselektrode nur über die mit Elektrolyt benetzte Oberfläche des Glashahns in Kontakt. Um besonders bei Lösungen mit elektrochemisch-aktiven Spezies ein stabiles Referenzpotential zu gewährleisten, ist die Öffnung des Glashahnes nicht in direktem Kontakt zur Hauptkammer. Eine Potentialsonde, die unmittelbar an der Oberfläche der Arbeitselektroden abschließt, minimiert den Elektrolytwiderstand. Die von Fritz Haber in den elektrochemischen Messaufbau integrierte kapillarförmige Sonde ist von den Arbeiten von Hans Luggin beeinflusst worden.[251]

In Abb. 5.2 ist der Aufbau einer H-Zelle sowie die potentiometrische Messanordnung schematisch dargestellt. Für die elektrochemischen Messungen in der H-Zelle werden als Funktionsgenerator und Potentiostaten Eigenbauten der Elektronikwerkstatt verwendet. Die Datenerfassung der Messwerte erfolgt über eine 12 Bit Datenerfassungskarte PCI-Mio-16E4 (National Instruments). Für die Darstellung und Abspeicherung der Daten wird ein selbstentwickeltes Programm auf Basis von LabView 8.5 verwendet.

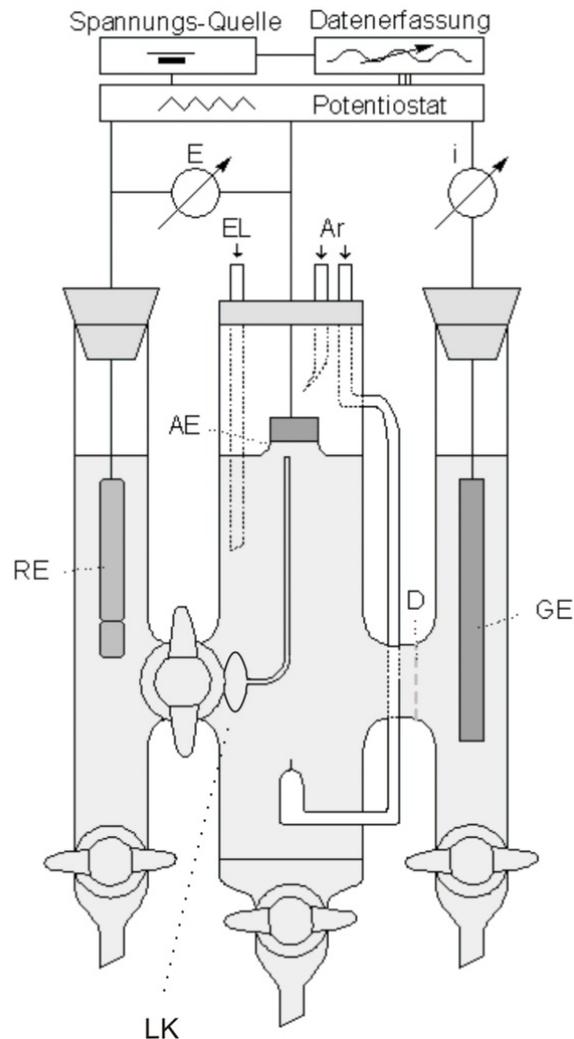


Abb. 5.2 Schematische Zeichnung einer H-Zelle mit potentiometrischer Schaltung. Zu sehen ist die Arbeitselektrode (AE) die Gegenelektrode (GE), die Referenzelektrode (RE) und die Haber-Luggin-Kapillare (LK). Die Inertgas- und die Elektrolytzufuhr sind mit Ar bzw. EL gekennzeichnet. Abb. aus [252].

5.2 Aufbau der *DEMS*-Anlage (*DEMS V*)

Die *DEMS*-Anlage besteht im Allgemeinen aus drei Komponenten der elektrochemischen Zelle, dem Vakuumsystem und dem Massenspektrometer. Der schematische Aufbau ist in Abb. 5.3 dargestellt. Die elektrochemische Zelle, die in Kapitel 5.2.2 beschrieben ist, wird über Dichtungen und Klemmen vakuumdicht an den Zellanschluss (10) befestigt. Aus einem mehrstufigen Pumpsystem, Druckmessgeräten und Steuerungs- und Datenerfassungselektronik besteht das Vakuumsystem des Massenspektrometers (MS). Der Rezipient wird mit Hilfe einer Drehschieberpumpe vom Typ DUO LINE (Pfeiffer Vacuum) evakuiert.

Durch eine weitere Vorpumpe vom Typ DUO 016B (Pfeiffer Vacuum) wird im Vakuumsystem des Massenspektrometers ein Vorvakuum erzeugt, damit mit der TPU 261 (Pfeiffer Vacuum) an der Hauptkammer und der TPU 072 (Pfeiffer Vacuum) am Stabsystem des MS ein Enddruck von 10^{-5} mbar erreicht werden kann.

Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer ist ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Pfeiffer vom Typ QMG 422. Es besitzt einen Faradaydetektor und orthogonal dazu angeordnet einen Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) des Typs 217 mit Cu-Be Dynoden. Für den SEV kann eine Beschleunigungsspannung von bis zu 3,5 KV gewählt werden. Bis 3 KV ist die Beschleunigungsspannung linear und kann durch Umstellung in der Software dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis, *signal-to-noise* (S/N), angepasst werden. Die Ionisation der Moleküle erfolgt durch Elektronenstoßionisation (EI) über eine *Crossbeam*-Ionenquelle mit Re-Filamenten. Der maximale Emissionsstrom der Glühkathoden ist 1,5 mA und wird standardmäßig auf einen Wert von 0,7 mA eingestellt. Die Ionisierungsenergie E_{Ion} ist frei wählbar, liegt aber als Standard bei 70 eV. Der Druck bei einer angeschlossenen elektrochemischen Zelle liegt bei ca. 10^{-4} mbar.

Die Datenverarbeitung der Ionenströme erfolgt über die Software Quadstar von Pfeiffer Vacuum. Dieses Messprogramm bietet mit 30 Messkanälen die Möglichkeit viele unterschiedliche Massenfragmente gleichzeitig detektieren zu können. Dabei werden alle verwendeten Kanäle nacheinander gemessen. Um trotzdem eine große Anzahl an Datenpunkten für die entsprechenden Kanäle zu bekommen muss die Abfragerate erhöht werden.

Der Potentiostat, der Funktionsgenerator und der Potentialsprunggenerator sind Eigenbauten aus der Elektronikwerkstatt der Universität Bonn. Die Datenverarbeitung der faradayschen Ströme erfolgt mit einem Analog/Digital-Wandler der Firma National Instruments (NI) auf einem in der Abteilung der Elektrochemie selbst entwickelten Programm, das auf der Software Labview 8.5 (NI) basiert.

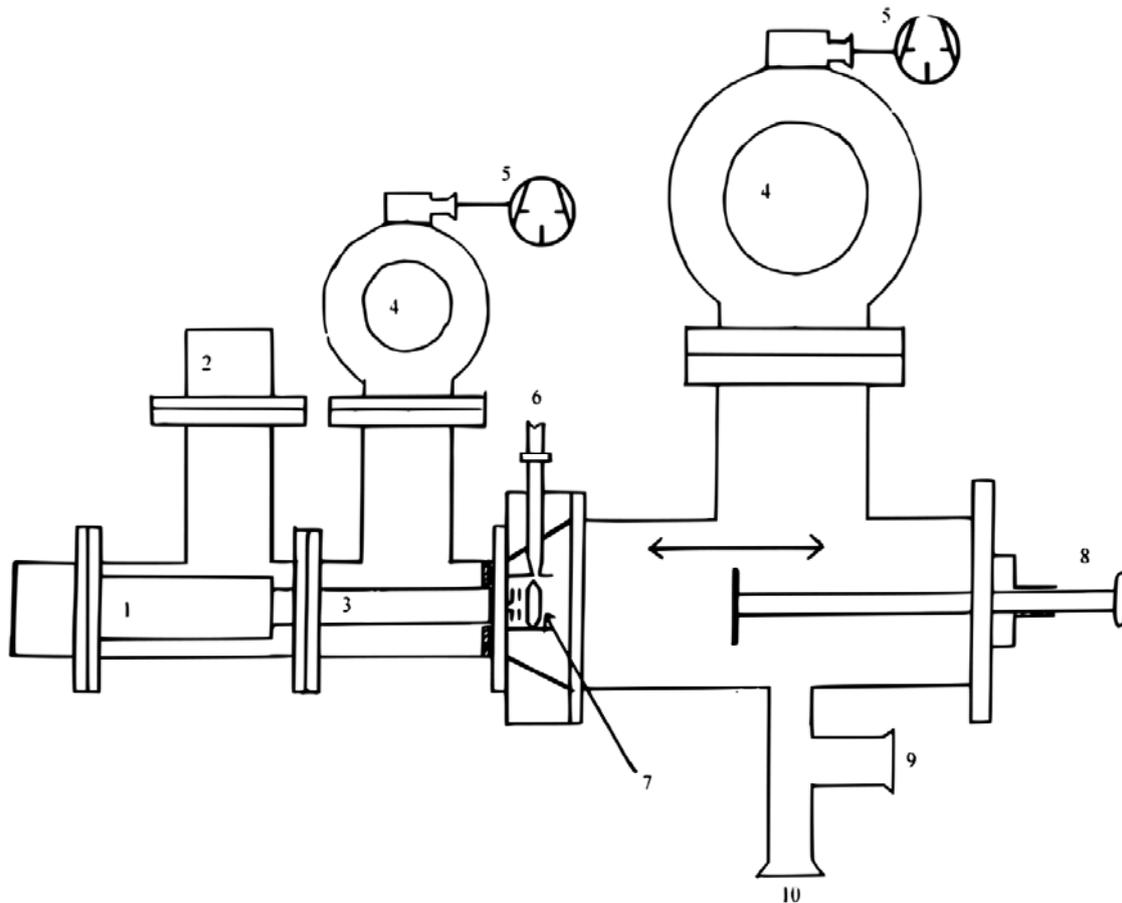


Abb. 5.3 Aufbau des Vakuumsystems der DEMS-Anlage; (1) Faradayverstärker, (2) SEV-Verstärker, (3) Quadrupolstäbe, (4) Turbomolekularpumpen, (5) Vorpumpen, (6) Direkteinlass, (7) Ionenquelle, (8) Lineardurchführung, (9) Eingang des Eichvolumens, (10) Zellenanschluss.

5.2.1 Kalibration des Massenspektrometers

Durch eine Kalibrierung des Massenspektrometers lassen sich die detektierten Ionenströme I_i in semiquantitative Stoffmengen umrechnen. Dabei ist der detektierte Ionenstrom des Kanals m/z proportional zum Teilchenstrom dn/dt einer Spezies im Rezipienten des Massenspektrometers. Aus Gl. 5-3 ergibt sich dieser Zusammenhang mit der Massenspektrometerkonstante K^0 für das Fragment der Spezies.

$$I_i(m/z) = K^0 \frac{dn}{dt}$$

Gl. 5-3

5.2.1.1 Kalibrierung mit Kohlenstoffmonoxid (Interne Kalibrierung)

Bei der internen Kalibrierung wird eine Monolage Kohlenstoffmonoxid auf dem zu untersuchenden Elektrodenmaterial adsorbiert. Durch anodische Oxidation wird Kohlenstoffdioxid gebildet.[25] Eine Aussage über die Menge des gebildeten CO_2 kann durch die Berechnung der Faradayladung Q_F aus dem CV getätigt werden. Nach Gl. 5-4 sind die integrierte Ladung des Massensignals der Masse $m/z = 44$, $Q_I(44)$ mit der Faradayladung Q_F über die Konstante $K^*(44)$ verknüpft. Die Faradayladung Q_F muss aber um den Beitrag der Anionenadsorption korrigiert werden. Die Ladung der Anionenadsorption beträgt auf Pt(pc) etwa 20 % von der Gesamtladung aus dem CV.[253] Die restlichen 80 % der faradayschen Gesamtladung sind der Oxidation von adsorbiertem CO zu zuschreiben.

$$K^*(44) = \frac{Q_I(44) \cdot z}{Q_F^{Ox}} = \frac{Q_I(44) \cdot z}{0,8 \cdot Q_F^{exp}} \quad \text{Gl. 5-4}$$

Dabei ist $Q_I(44)$ nach einem Abzug der Hintergrund-Baseline der integrierte Ionenstrom des beobachteten Massefragmentes. Die faradaysche Oxidationsladung Q_F^{Ox} ist der in den Potentialgrenzen von 0,3-0,8 V integrierte Faradaystrom, vermindert um den Korrekturfaktor der Anionenadsorption 0,8. Die Anzahl der bei der Reaktion übertragenden Elektronen wird mit z bezeichnet.

Mit der Kalibrierungsmethode wird die Empfindlichkeit der Ionisierung und der Detektion von Kohlenstoffdioxid ermittelt. Die Kalibrierkonstante K^* dient als Referenzwert für die Oxidation des MeOH-Adsorbates. Da sich die Güte der Re-Glühkathoden durch den höheren Druck, der im Vakuumsegment der *DEMS* herrscht, und den Eintrag von Verunreinigungen ändern kann, wird die Kalibrierungsmessung täglich wiederholt. Ein typisches CO-Kalibrierungsexperiment ist in Abb. 5.4 dargestellt. Die Adsorption von CO erfolgt bei 0,05 V_{RHE} durch Injektion einer mit CO gesättigten 0,5 M H_2SO_4 Lösung. Einen CO-gesättigten 0,5 M schwefelsauren Elektrolyten mit einer CO-Konzentration von ca. 10^{-3} M erhält man durch das Einleiten von gasförmigem Kohlenstoffmonoxid in die Lösung.

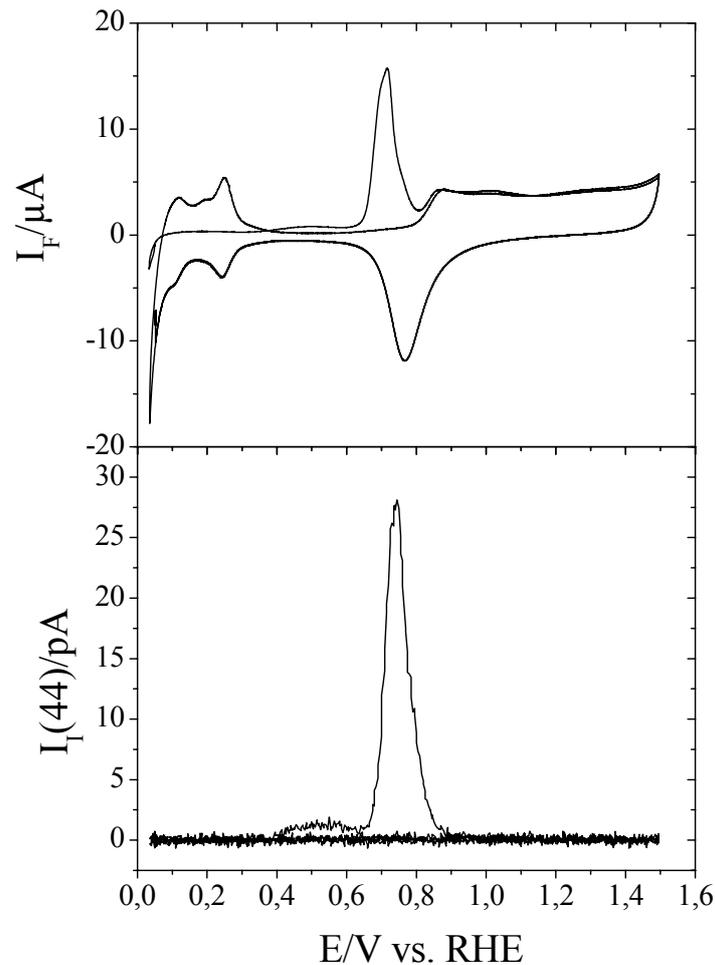


Abb. 5.4 CV und MSCV des Kalibrierungsexperimentes an Pt(pc) in 0,5 M H_2SO_4 mit einer Flussrate von 5 $\mu\text{l/s}$ und einer Vorschubrate von 10 mV/s.

Im ersten anodischen Zyklus ist der Wasserstoffbereich komplett durch die Adsorption von CO unterdrückt. Bei 0,4 V findet ein leichter Anstieg des Faradaystromes, verbunden mit einem Anstieg des Ionenstroms für das Massenfragment $m/z = 44$ statt. Dieses kleine Stromsignal wird, wie im Kapitel 4.1.1 erwähnt, *Prepeak* genannt. Darauf folgt ein höheres Stromsignal sowohl im CV als auch im MSCV, der der Oxidation der verbliebenen CO-Adsorbatschicht zugeordnet wird. Nach der Oxidation des Kohlenstoffmonoxids ist die ungehinderte Adsorption von Wasserstoff möglich, so dass der nachfolgende Zyklus einem typischen CV im Grundelektrolyten entspricht.

5.2.1.2 Kalibrierung für Ameisensäuremethylester

Die Kalibrierung für Ameisensäuremethylester erfolgt über die Detektion des Massenfragmentes $m/z = 60$ für verschiedene Konzentrationen von Ameisensäuremethylester bei unterschiedlichen Flussraten. Für die Kalibrierung werden wässrige Ameisensäuremethylester-Lösungen mit Konzentrationen von 0,01-1 mM verwendet. Während der Messung detektiert man den Ionenstrom des Massenfragmentes $m/z = 60$ bei den Elektrolytdurchflussraten 2, 5 und 10 $\mu\text{l/s}$. Wie in Abb. 5.5 gezeigt, kann aus dem linearen Zusammenhang zwischen Ionenstrom $m/z = 60$ und der Konzentration die Kalibrierungskonstante für Ameisensäuremethylester bestimmt werden.

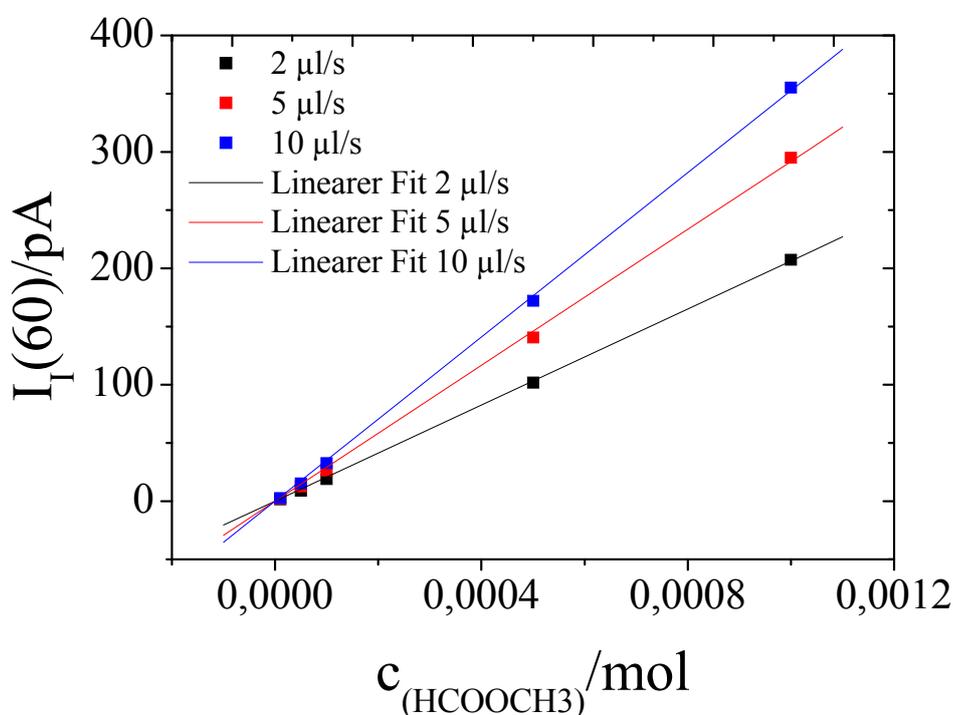


Abb. 5.5 Linearer Zusammenhang zwischen Ameisensäuremethylester-Konzentration und dem Ionenstrom für $m/z = 60$ bei verschiedenen Flussraten.

Der Ionenstrom des Massenfragmentes m/z ist abhängig vom Übertragungsverhältnis, *collection efficiency*, der Dünnschichtzelle f_2 und der Flussrate u und gegeben durch die Gl. 5-5.

$$I_i(m/z) = f_2 \cdot u \cdot K_{m/z}^o \cdot c_{m/z}$$

Gl. 5-5

Hierbei ist $K_{m/z}^0$ die Kalibrierungskonstante und c die Konzentration der Spezies m/z . Der eingehende Teilchenfluss kann mit folgender Gl. 5-6 dargestellt werden.

$$\frac{dn}{dt} = f_2 \cdot u \cdot c_{m/z} \quad \text{Gl. 5-6}$$

Bei sehr kleinen Flussraten ($< 1 \mu\text{l/s}$) ist die Verweildauer der Spezies lang genug, um die Teflonmembran zu erreichen. Daraus ergibt sich, dass das Übertragungsverhältnis der Dünnschichtzelle zur Flussrate die Proportionalität $f_2 \propto u^1$ hat und keine Limitierung durch die Diffusion besteht. Für höhere Flussraten besteht eine Diffusionskontrolle und folgender Zusammenhang: $f_2 \propto u^{1/3}$. [26]

5.2.2 Duale Dünnschichtzelle

In dieser Arbeit sind alle *DEMS*-Messungen mit der in Abb. 5.6 dargestellten dualen Dünnschichtzelle erfolgt. Die duale Dünnschichtzelle [26, 254] (DDZ), aus Kel-F^{XI} gefertigt, ermöglicht die Messungen mit massiven Elektroden unter Elektrolytdurchfluss. In der DDZ sind zwei Dünnschichtvolumina vorhanden.

Das obere Kompartiment wird durch Abstandhalter aus Teflon (W. L. Gore & Associates GmbH Putzbrunn, Deutschland) (4) und der Arbeitselektrode gebildet und hat durch die Dicke der Abstandhalter und dem inneren Durchmesser von 6 mm ein Volumen von ca. 3,8-5,7 μl . Der Unterschied im Elektrolytvolumen kommt durch den unterschiedlichen Druck zustande, der ausgeübt wird, um den Kristall auf die *Spacer* zu drücken. Wenn die Dicke der *Spacer* sich unter dem mechanischen Druck nicht ändert, erhält man ein maximales Elektrolytvolumen von 5,7 μl . Unter der Annahme, dass die *Spacer* zu 2/3 komprimiert werden, entsteht ein Volumen von 3,8 μl .

^{XI} Kel-F (Polychlorotrifluorethylen) ist ein Thermoplast, das sich durch eine besondere Härte und Chemikalienbeständigkeit auszeichnet.

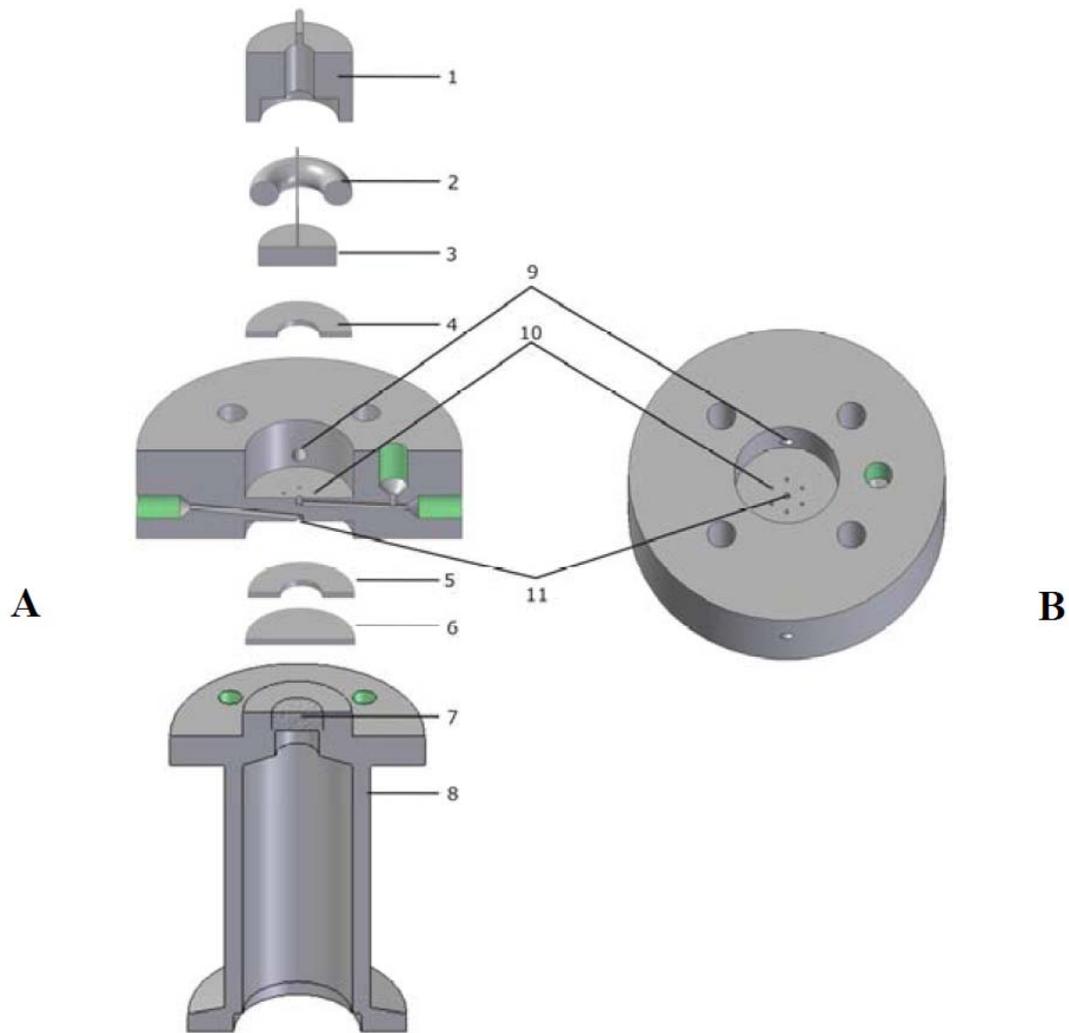


Abb. 5.6 (A) Explosionszeichnung der dualen Dünnschichtzelle. (1) Kappe aus Kel-F; (2) O-Ring aus Kalrez; (3) Arbeitselektrode; (4), (5) Abstandshalter aus Teflon; (6) poröse Teflonmembran; (7) Edelstahlfritte; (8) Zellfuß aus Edelstahl; (9) Kapillare für Argonzufuhr; (10) konzentrische Kapillaren; (11) Elektrolyteingang und –ausgang; (B) Aufsicht auf die DDZ.

Der Elektrolyt und die an der Elektrode entstanden Reaktionsprodukte fließen durch die sechs um die Mitte der Zelle konzentrisch angeordneten Kapillaren (10) in das untere Kompartiment. Dieses wird ebenfalls durch die Dicke der Abstandshalter aus Teflon (5) und der porösen Teflonmembran (6) begrenzt. Das untere Dünnschichtvolumen hat dieselben Abmessungen, wie das obere Kompartiment und somit ein Volumen von ca. 3,8-5,7 μl . Die *Spacer* des unteren Kompartiments werden durch den Druck, der durch die Verschraubung von Zelle mit Zellhalter entsteht, so stark zusammengepresst, dass die Teflonspace ihre äußere Form verändern.

Aufgrund des kleinen Elektrolytvolumens in der DDZ ist die Produktkonzentration und damit auch die Empfindlichkeit für die Detektion sehr hoch. Mit konstantem Elektrolytfluss werden die Produkte von der Arbeitselektrode über die sechs Kapillaren (10), die einen Durchmesser von 0,5 mm haben, zum Massenspektrometer transportiert. Die poröse Teflonmembran (W. L. Gore & Associates GmbH Putzbrunn, Deutschland) hat eine Dicke von 50 μm , eine Porengröße von 0,02 μm und eine Porosität von 50 %. Die Membran verhindert das unkontrollierte Eindringen des Elektrolyten in das Vakuum.

Der Elektrolyt fließt vom Vorratsgefäß, das oberhalb der DDZ angebracht ist, durch den hydrostatischen Druck in die Zelle. Am Zellauslauf regelt eine Doppelschlauchpumpe (SPECTEC, PERIMAX) den Elektrolytdurchfluss durch die Zelle. Durch ein T-Stück aus KEL-F ist am Zelleneingang eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) als Referenzelektrode kontaktiert. Am Zellenein- und ausgang sind zwei Pt-Drähte als Gegenelektroden, die über externe Widerstände von 100 k Ω am Eingang und 1,1 k Ω am Ausgang miteinander verbunden sind, angebracht. Die Verwendung der externen Widerstände ermöglicht eine optimale Verteilung des Stroms und reduziert den Spannungsabfall im Elektrolyten.

5.3 Instrumenteller Aufbau des *EC-STMs*

Das verwendete elektrochemische Rastertunnelmikroskop der Firma Molecular Imaging (MI) vom Typ Pico SPM besteht aus einer schallisolierten Einhausung und einem Bipotentiostaten. Die Steuerung des Scanners übernimmt ein Controller von der Firma Digital Instruments (DI) vom Typ Nanoscope III E.

Die *STM*-Scanner lassen sich entsprechend der experimentellen Anforderungen sehr leicht austauschen. Für die Messungen stehen Scanner der Scangröße $1 \times 1 \mu\text{m}$ und $10 \times 10 \mu\text{m}$ zur Verfügung. Der Vorverstärker im Scannerkopf lässt sich ebenfalls austauschen. Für die Messung wird ein Vorverstärkermodul, der Ströme bis zu 100 nA zulässt, verwendet. Die ganze Messapparatur wird von der mitgelieferten Software NanoScope E (Version: 4.23r2) von Digital Instruments, die unter dem Betriebssystem MS-DOS 6.22 läuft, gesteuert. Mit dem Potentiostat PicoStat (Molecular Imaging) ist die Messung unter Potentialkontrolle möglich. Der Funktionsgenerator ist ein Eigenbau der Elektronikwerkstatt der Universität Bonn.

Die *STM*-Zellen, bestehend aus Kel-F, sind von der Arbeitsgruppe in Kooperation mit der Feinmechanikwerkstatt weiterentwickelt worden. Im Gegensatz zu den mitgelieferten Zellen haben die selbstentwickelten Zellen ein größeres Volumen. Weiterhin besitzen sie eine separate Elektrolytkammer für die Referenzelektrode, die durch eine dünne Kapillare mit der Hauptkammer verbunden ist. Dieses führt zu einer verbesserten Stabilität hinsichtlich des Potentials der Referenzelektrode.

Zur Kontrolle der Probenpräparation wird ein Potentiostat des Modells 273(A) der Firma EG&G Princeton Applied Research (Oak Ridge, Tennessee) verwendet, in dem der Funktionsgenerator schon integriert ist.

5.3.1 *STM*-Spitzen

Zu einem großen Teil hängt eine erfolgreiche Messung von der Güte der *STM*-Spitze ab, dabei sind wichtige Kriterien die mechanische Stabilität, die elektrische Leitfähigkeit und ein möglichst kleiner Spitzenradius. Nach idealen Modellvorstellungen sollte sich am Ende der *STM*-Spitze ein einziges Atom befinden, durch das der gesamte Tunnelstrom fließt. Das Material der Spitze sollte für die Messungen im Elektrolyten elektrochemisch inert sein. Für die Messungen werden Spitzen aus Platin/Iridium (80:20) verwendet. Im ersten Schritt entsteht aus dem 0,25 mm dicken Draht durch lokales Ätzen das Spitzenende.[255-257] Die Ätzlösung besteht aus zwei-molarer KOH und vier-molarer NaSCN.[258] Der Vorteil gegenüber der Verwendung von cyanidhaltigen Elektrolyten ist die geringere Giftigkeit von Thiocyanat. Außerdem ist der Ätzvorgang langsamer, dadurch werden die Spitzen schärfer und regelmäßiger. Wie in Abb. 5.7 dargestellt, erfolgt das Spitzenätzen in einem Becherglas mit einer ringförmigen Gegenelektrode aus Platin. An den Draht wird eine Gleichspannung von 1,6 V angelegt, diese wird von einer Rechteck-Wechselspannung von 6,5 V mit einer Frequenz von 1 kHz überlagert. Der untere Teil des Drahtes wird mit einem Teflonschlauch ummantelt, so dass keine Ätzlösung diesen Teil des Drahtes erreicht. Bei eingeschaltetem Stromkreis wird der blanke Draht in den Elektrolyten getaucht. Bei Einsetzen der Reaktion, die mit Blasenbildung und Verfärbung des Elektrolyten einhergeht, wird ein Stück Draht wieder aus dem Elektrolyten gezogen. Zwischen Draht und Ätzflüssigkeit entsteht ein hängender Meniskus, der wieder abreißt, wenn der Draht durchgeätzt ist. Der obere Teil des Drahtes, dessen Spitze oberhalb des Elektrolyten ist, wird für die Herstellung der *STM*-Spitze weiterverwendet.

Nach dem Spülen mit Millipore-Wasser und dem Zuschneiden auf die entsprechende Länge wird die Spitze isoliert.

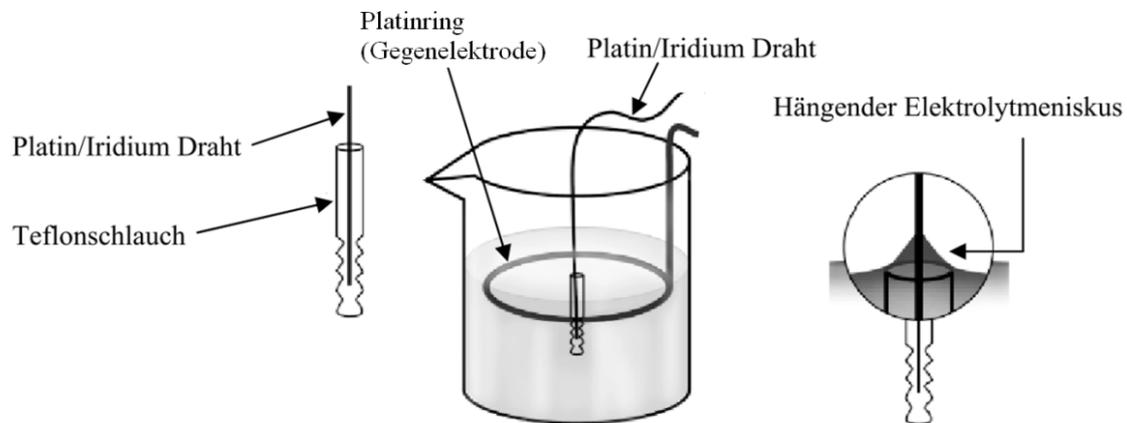


Abb. 5.7 Grafische Darstellung des apparativen Aufbaus zum Ätzen von *STM*-Spitzen. Abbildung aus[259].

Die *STM*-Spitzen müssen unter elektrochemischen Bedingungen im Elektrolyten mit einer Isolationsschicht überzogen werden, damit die faradayschen Ströme an der Spitze minimiert werden. Für die Isolierung der *STM*-Spitze stehen zwei Methoden zur Verfügung.

Zum einen kann ein elektrophoretischer Lack (Polymeremulsion GLASSOPHOR GY850030, BASF) verwendet werden. Dafür werden ca. 5 mm der Spitze in den Elektrotauchlack eingetaucht und für ca. 40 Sek. eine Spannung von 12 V zwischen der Spitze (Plus-Pol) und einem sich im Lack befindlichen Pt-Draht (Minus-Pol) angelegt. Nach dem Aufbringen des Lacks werden die *STM*-Spitzen für ca. 10 min bei 200 °C im Trockenschrank wärmebehandelt. Durch die Hitze reißt die Isolationsschicht am Ende der Spitze auf. Der Rest der Schicht bleibt erhalten und garantiert eine Minimierung der faradayschen Ströme an der Spitze. Der Überzug ist unter den Bedingungen auch gegen die verwendeten Elektrolyte stabil.[33, 259] Eine weitere Methode ist die Verwendung von Heißkleber, um die gewünschte isolierende Wirkung zu erreichen. Dabei werden ebenfalls 5 mm der Spitze in den geschmolzenen Heißkleber getaucht und danach ruckartig aus diesem entfernt. Das schnelle Entfernen verhindert, dass der Kleber Fäden zieht und die Spitze von zu viel Isolationsschicht bedeckt wird. Danach erfolgt die Wärmebehandlung durch die Verwendung eines konventionellen Föhns.[260]

Die *STM*-Spitzen werden vor dem Gebrauch im Lichtmikroskop auf ihre Güte hinsichtlich Form und Beschädigungen der Isolationsschicht überprüft.

6 Elektrooxidation und Adsorptionsgeschwindigkeit von Methanol

Um die katalytische Wirkung von Platin für die Elektrooxidation von MeOH verstehen und diese verbessern zu können, müssen die Reaktionswege der oxidativen Umsetzung erforscht werden. Mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie, der Chronoamperometrie und der differentiellen elektrochemischen Massenspektroskopie (*DEMS*) wird die elektrochemische Oxidation von MeOH an einkristallinen und polykristallinen Pt-Elektroden untersucht. Dabei ist die Oberfläche des polykristallinen Platins vergleichbar mit der von in der Praxis verwendeten Pt-Katalysatoren. Um jedoch den Einfluss der Oberfläche auf die MeOH-Oxidation untersuchen zu können, und die Komplexität des Katalysators zu verringern, werden einkristalline Oberflächen verwendet. Diese haben je nach Kristallorientierung definierte kristallographische Einheitszellen mit einer definierten Periodizität der Atome und dienen als ideale Modelloberflächen.

Im Fokus der Untersuchungen stehen in dieser Arbeit die basalen Pt(100) und Pt(110)-Oberflächen. Zum Vergleich werden die Messungen ebenfalls am polykristallinen Platin durchgeführt. Für das Verständnis des Reaktionsmechanismus der MeOH-Oxidation und der katalytischen Aktivität der unterschiedlichen Pt-Netzebenen sind die Aktivität der Pt-Oberfläche in Bezug auf die MeOH-Oxidation und die Adsorptionsgeschwindigkeit des MeOH-Adsorbates von Interesse. Des Weiteren können die Anteile der Produkte am Strom und die Bedeckungsgrade des MeOH-Adsorbates durch die Messungen mit der *DEMS*-Technik bestimmt werden. Aus der Kombination von Potentialsprungexperimenten und *DEMS* lässt sich der zeitliche Verlauf der Bedeckungsgrade bei verschiedenen Adsorptionspotentialen ermitteln. Daraus werden Adsorptionsgeschwindigkeiten für die Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit Adsorbat bestimmt und Aussagen über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (*rds*) der Reaktion gemacht. Neben den basalen Oberflächen wird auch die Elektrooxidation von MeOH am gestuften Pt(311)-Einkristall behandelt.

Generell ist der Grundelektrolyt für die Messungen eine 0,5 molare Schwefelsäure. Um einen möglichen Konzentrationseffekt zu verifizieren, werden die Messungen in den beiden MeOH-Konzentrationen von 0,01 M und 0,1 M durchgeführt.

Einige Messungen werden neben 5 $\mu\text{l/s}$ mit den Elektrolytflussraten 2 $\mu\text{l/s}$ und 10 $\mu\text{l/s}$ wiederholt, um den Einfluss der Durchflussrate zu studieren und um für die Stromausbeuten der gemessenen Produkte verlässlichere Werte zu erhalten. Alle Messungen werden bei Raumtemperatur durchgeführt, die $23 \pm 2^\circ \text{C}$ beträgt. Da die Temperatur die Adsorptionskinetik stark beeinflusst, werden nur Messungen unter vergleichbaren Bedingungen verwendet.

Im gesamten Kapitel 6 sind in den Abbildungen die Ströme dargestellt, um die Stromdichten zu bestimmen, wird der Rauigkeitsfaktor R benötigt. Die geometrische Oberfläche der Elektrode beträgt $A_{\text{geo}} = 0,283 \text{ cm}^2$, da der Elektrodendurchmesser durch die Teflon-Abstandshalter auf 6 mm minimiert wird.

6.1 Elektrooxidation in methanolhaltigen Elektrolyten an Platinelektroden

6.1.1 *Bulk-Oxidation* von Methanol an Pt(pc)

In Abb. 6.1 ist die Oxidation von Methanol an einer polykristallinen Platinelektrode dargestellt. Simultan zum dargestellten Faradaystrom sind die im Massenspektrometer detektierten Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ dargestellt. Die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ werden der Bildung von Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Ameisensäuremethylester (HCOOCH_3) zugeschrieben. Schon im ersten anodischen Zyklus ist die Wasserstoffdesorption auf der polykristallinen Platinelektrode stark unterdrückt. Durch die oxidative Adsorption von Methanol als CO_{Ads} werden die Adsorptionsplätze, die mit Wasserstoff besetzt sind weniger. Nach Krausa et al. startet die Methanoladsorption bei einem Potential von 0,1 V.[261] Dieses konnte durch Messung der Oxidationsströme, der adsorbierten MeOH-Spezies, im Grundelektrolyten nach vorheriger Adsorption in methanolhaltigem Elektrolyten gemessen werden.

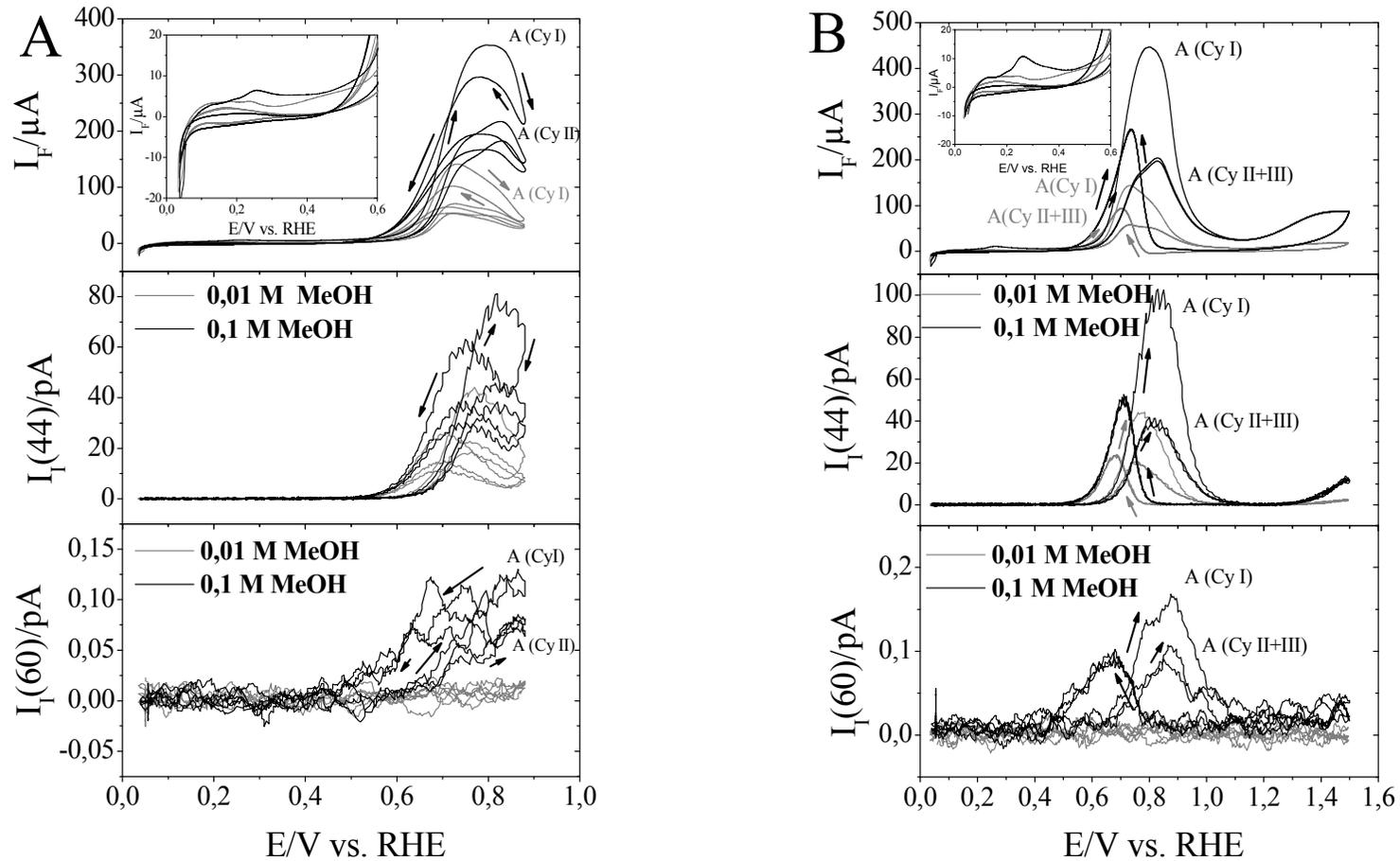


Abb. 6.1 Faradaysche Ströme und ionische Ströme der Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ für die Elektrooxidation von Methanol an glatten polykristallinen Platinoberflächen in 0,5 M H_2SO_4 mit einer Methanolkonzentration von 0,1 M (schwarz) und 0,01 M MeOH (grau) in den Potentialgrenzen von (A) 0,05-0,9 V_{RHE} und (B) 0,05-1,5 V_{RHE} für eine Elektrolytdurchflussrate von 5 $\mu l/s$, einer Temperatur von 23 °C und einer Vorschubrate von 10 mV/s. Das erste anodische Strommaximum ist mit A und der Nummer des Zyklus gekennzeichnet. Der Bildausschnitt zeigt die Vergrößerung des Potentialbereiches 0,05-0,6 V_{RHE} .

In den Bildausschnitten von Abb. 6.1 A und B ist der Potentialbereich von 0,05-0,6 V_{RHE} vergrößert dargestellt. Für die beiden Konzentrationen ergeben sich unterschiedlich stark unterdrückte Bereiche der Wasserstoffdesorption im ersten Zyklus. Die anodischen Ströme im Bereich der Wasserstoffdesorption bis zum großen Anstieg des Stroms im ersten Durchlauf sind in der Messung mit einer MeOH-Konzentration von 0,01 M deutlich niedriger als bei den Messungen mit einer höher konzentrierten MeOH-Lösung. Dieser zusätzliche anodische Strom, der nicht im MSCV detektierbar ist, lässt sich durch die Oxidation von Methanol zu Kohlenstoffmonoxid erklären.[125, 144, 262] Diese Oxidationsreaktion ist in Gl. 6-1 dargestellt.



Gl. 6-1

Aus dem Konzentrationsunterschied zwischen den beiden Messungen erklärt sich auch die Beobachtung, dass bei der höheren MeOH-Konzentration die Ströme für diesen Prozess höher sind als bei der geringeren MeOH-Konzentration. Für die darauffolgenden Zyklen ist der Wasserstoffbereich in beiden Konzentrationen gleich stark unterdrückt. Die weitere Reduzierung des Wasserstoffbereiches lässt sich durch das im vorherigen kathodischen Durchlauf gebildete MeOH-Adsorbat erklären, das die Adsorptionsplätze blockiert.

Im weiteren Verlauf des anodischen Zyklus steigt der faradaysche Strom an und führt wie in Abb. 6.1 B dargestellt zu einem Strommaximum. Das Potential des Strommaximums ist bei den Messungen in 0,1 M MeOH für den ersten Zyklus bei 0,8 V_{RHE} und für die weiteren Zyklen bei 0,83 V_{RHE}. Für den verdünnten MeOH-Elektrolyten wird ein Potential von 0,73 V_{RHE} für das Strommaximum gemessen. Die Strommaxima sind in der Darstellung in Abb. 6.1 mit dem Buchstaben A und der Anzahl der Zyklen gekennzeichnet.

Das Maß für die katalytische Aktivität der Pt-Oberfläche ist das Startpotential für die MeOH-Oxidation bzw. der Vergleich der Stromdichten bei einem bestimmten Potential. Für die beiden MeOH-Konzentrationen in Abb. 6.1 beginnt die MeOH-Oxidation im ersten anodischen Durchlauf bei ca. 0,57 V. Für die nächsten Durchläufe steigt das Potential in Richtung positiver Potentiale um 30 mV.

Die Potentialverschiebung in den MSCVs, um ca. 20 mV, ist der zeitlichen Verschiebung zwischen elektrochemischer Bildung und der Detektion der Produkte geschuldet. Eine Korrektur wurde in den Abbildungen nicht vorgenommen.

Für die Messung über den kompletten Potentialbereich ist ein weiteres anodisches Strommaximum bei einem Potential von $1,5 V_{\text{RHE}}$ im CV zu erkennen.[122, 127, 263] Die Ionenströme der MSCVs für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ zeigen, dass sich die Produkte wieder ab einem Potential von $1,3 V_{\text{RHE}}$ bilden. Im kathodischen Durchlauf wird ein oxidatives Strommaximum bei einem Potential von $0,74 V_{\text{RHE}}$ gemessen. Dieser Oxidationsstrom wird erst detektiert, wenn die Oxidschicht von der Oberfläche desorbiert. In den MSCVs zeigt sich, dass dieser Strom mit der Bildung von CO_2 und CH_3OOCH einhergeht.

In Abb. 6.1 A wird bei den Messungen die obere Potentialgrenze auf ein Potential von $0,9 V_{\text{RHE}}$ eingestellt. Dabei wird das Potential der Sauerstoffadsorption an polykristallinem Platin nicht erreicht. Im anodischen Zyklus werden, analog zu Abb. 6.1 B, dieselben Potentiale für die Strommaxima gemessen. Im Gegensatz zum gesamten Potentialfenster zeigt sich eine fortlaufende Verringerung der Aktivität der Elektrode mit der Anzahl der Potentialzyklen. Während in Abb. 6.1 B die Ströme für den zweiten und dritten Zyklus gleich sind, nimmt der Strom für die Zyklen in Abb. 6.1 A ab. Die Vermutung liegt nahe, dass nur durch die Adsorption von Sauerstoff bei höheren Potentialen eine gleichbleibende Aktivität der Elektrode erreicht werden kann, während die Elektrode durch Zyklen bis zu einer Potentialgrenze von $0,9 V_{\text{RHE}}$ die Aktivität durch die nicht vollständige Oxidation des Methanol-Adsorbates verliert. Der Abfall der Stromdichte für das anodische Maximum auf einen konstanten Wert für die weiteren Zyklen in Abb. 6.1 B lässt sich mit der Bedeckung der Oberfläche mit Adsorbaten erklären, die bei einem Potential von $0,83 V_{\text{RHE}}$ bzw. $0,73 V_{\text{RHE}}$ für einen 0,01 M MeOH-Elektrolyten oxidiert werden.[144, 148] Der starke Stromabfall nach Erreichen des Maximums wird mit der starken Adsorption von Wassermolekülen und Anionen auf der Oberfläche erklärt.[137, 150, 157]

Durch Erhöhung der Methanolkonzentration von 0,01 M auf 0,1 M steigen sowohl die faradayschen Ströme als auch die Ionenströme für $m/z = 44$ an. Die Bildung von Ameisensäuremethylester lässt sich erst bei der höheren Methanolkonzentration detektieren.

Für höhere Methanolkonzentrationen von 0,2 M zeigen frühere Messungen, dass durch die schnellere Vergiftung der katalytisch aktiven Pt-Oberfläche die faradayschen Ströme und die Ionenströme der CO₂-Bildung für den ersten Zyklus abnehmen. Für die weiteren Zyklen wurde kein Einfluss durch die Verdopplung der MeOH-Konzentration beobachtet. Im Gegensatz dazu verdoppeln sich die Ionenströme für m/z = 60 bei der Verdopplung der Methanolkonzentration.[133]

Abd-El-Latif et al. haben die Reaktionsordnung von Ameisensäuremethylester unter der Berücksichtigung der faradayschen und ionischen Ströme bei MeOH-Konzentrationen von 0,1-0,2 M bestimmt. Für das Peakpotential im MSCV ergeben sich Werte, die größer als 1,5 sind. Aus den Ionenstromtransienten ergibt sich eine Reaktionsordnung von ungefähr 1,3. Die höhere Reaktionsordnung von Ameisensäuremethylester ist möglich, da bei der Bildung zwei Moleküle involviert sind. Für die Bildung von CO₂ wird eine Reaktionsordnung für die faradayschen Ströme und die Ionenströme im CV und Stromtransienten von unter eins sowohl im Konzentrationsbereich von 10⁻³-0,1 M[130] als auch von 0,1 - 0,2 M[133] gemessen.

Die Stromausbeute der einzelnen Produkte der elektrochemischen Oxidation des Methanols lässt sich, wie in Gl. 6-2 gezeigt, additiv aus den detektierten faradayschen Strömen bestimmen.

$$I_F^{ges} = I_F^{CO_2} + I_F^{HCOH} + I_F^{HCOOH} + I_F^{HCOOCH_3} \quad \text{Gl. 6-2}$$

Der Anteil des Stroms, der durch die Bildung des CO₂ entsteht, wird mit Gl. 6-3 ermittelt.

$$A_{CO_2} = \frac{z \cdot I_I(44)}{K^* \cdot I_F^{ges}} \quad \text{Gl. 6-3}$$

Dabei ist z gleich sechs und ergibt sich aus der Anzahl der Elektronen, die bei der vollständigen Oxidation des Methanols zu CO₂ umgesetzt werden.

Des Weiteren gehen der Ionenstrom $I_I(44)$ des Massenfragments $m/z = 44$ und der faraday-sche Gesamtstrom der Reaktion I_F^{ges} in die Gleichung ein. Der Anteil an Ameisensäuremethylester, der bei der Methanoxidation entsteht, wird durch die Gl. 6-4 dargestellt.

$$A_{\text{CHOOCH}_3} = \frac{I_I(60) \cdot z \cdot F \cdot u}{K^\circ \cdot I_F^{\text{ges}}} \quad \text{Gl. 6-4}$$

Die Zahl der Elektronen z beträgt für diese Reaktion vier. Weitere Parameter der Gleichung sind die Faradaykonstante F , der Elektrolytdurchfluss u , der Ionenstrom $I_I(60)$ und die Kalibrierkonstante K° , die aus der Kalibriermethode in Kapitel 5.2.1.2 erhalten wird. Die Gl. 6-4 gilt nicht mehr bei der unvollständiger Vermischung der entstandenen Produkte in der dualen Durchflusszelle bei Elektrolytdurchflussraten von $u > 1 \mu\text{l/s}$. [26] Im Gegensatz dazu ist Gl. 6-3 bei hohen Elektrolytdurchflussraten gültig, da die Kalibrierkonstante K^* für die verschiedenen Durchflussraten ermittelt wird.

Die Stromausbeuten für das Peakmaximum der in den MSCVs der Abb. 6.1 gezeigten Produkte sind für die ersten drei Zyklen in Tabelle 6.1 dargestellt. Die Werte für die in Abb. 6.1 A gezeigten Messungen sind mit dem Spaltenindex (A) gekennzeichnet, während die Messungen in Abb. 6.1 B den Zusatz (B) haben. Für die 0,01 M MeOH-Konzentration wurden die Messungen für die drei Elektrolytflussraten $2 \mu\text{l/s}$, $5 \mu\text{l/s}$ und $10 \mu\text{l/s}$ durchgeführt. Während die scheinbaren Stromausbeuten für CO_2 bei Änderung der Flussrate im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert bleiben, nehmen diese mit Erhöhung der Konzentration ab. Dieses Verhalten wurde auch bei früheren Messungen beobachtet. [133, 148]

Bei höheren Flussraten werden, wie schon erwähnt, die löslichen Intermediate wie Ameisensäure und Formaldehyd von der Elektrode wegtransportiert. Damit ist eine Weiteroxidation der Produkte zu CO_2 nicht mehr möglich.

Die Reaktionsgeschwindigkeit *via* den indirekten Reaktionsweg hängt zum größten Teil von der Oxidationsgeschwindigkeit des CO_{Ads} ab. Dieses gilt insbesondere für niedrigere Potentiale.

Diese Oxidationsgeschwindigkeit ist unabhängig von der Methanolkonzentration, während die Geschwindigkeit der MeOH-Oxidation *via* direktem Reaktionsweg bei Erhöhung der MeOH-Konzentration ansteigt. Wie Wang et al. schon gezeigt haben, nimmt deswegen die Stromausbeute, *current efficiency*, mit der Erhöhung der MeOH-Konzentration ab.[144]

Tabelle 6.1 Stromausbeuten für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ der MeOH-Oxidation für das Potential des maximalen Stroms der ersten drei Zyklen bei den Elektrolytflussraten $2 \mu\text{l/s}$, $5 \mu\text{l/s}$ und $10 \mu\text{l/s}$ an Pt(pc). Dabei beziehen sich die Werte für (A) auf Zyklen im Potentialbereich von $0,05\text{-}0,9 V_{\text{RHE}}$ und (B) auf Zyklen im Potentialbereich von $0,05\text{-}1,5 V_{\text{RHE}}$.

u/ $\mu\text{l/s}$	CV-Nr.	0,01 M MeOH		0,1 M MeOH			
		A _{c.e.} (44)/ % (A)	A _{c.e.} (44)/ % (B)	A _{c.e.} (44)/ % (A)	A _{c.e.} (60)/ % (A)	A _{c.e.} (44)/ % (B)	A _{c.e.} (60)/ % (B)
2	1	49	49	n. b. ^{XII}	n. b.	n. b.	n. b.
	2	47	51	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	3	50	50	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
5	1	51	50	36	0,2	36	0,2
	2	53	59	33	0,2	32	0,3
	3	57	58	33	0,2	32	0,3
10	1	49	51	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	2	53	42	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
	3	54	58	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

Ein Vergleich der Stromausbeuten für $m/z = 44$ bei einer $0,1 \text{ M}$ MeOH-Konzentration und einer Flussrate von $5 \mu\text{l/s}$ zeigen gute Übereinstimmungen mit den Messungen von Abd el Latif et al..[133] Ebenfalls erkennbar ist die Abnahme der Stromausbeute vom ersten Zyklus zu den weiteren Zyklen bei höheren MeOH-Konzentrationen. Im Fall der geringeren MeOH-Konzentration konnte dieser Effekt der Abnahme der Stromdichte vom ersten Zyklus zu den weiteren Zyklen nicht beobachtet werden.

Ein Einfluss der Potentialgrenze auf die Stromausbeuten des anodischen Strommaximums konnte nicht beobachtet werden. Die Faradayströme und Ionenströme für das anodische

^{XII} n. b. (Abk.) für nicht bestimmt.

Strommaximum nehmen dementsprechend im gleichen Verhältnis zueinander ab, sodass der Anteil des Stromes an der Entstehung von CO_2 gleich bleibt. Die Stromausbeute für die Reaktion zu Ameisensäuremethylester hängt ebenfalls nicht von der Potentialgrenze ab. Für die Messungen aus Abb. 6.1 A und B ergeben sich Stromausbeuten von 0,2-0,3 %. Ein Vergleich der Stromausbeuten von Ameisensäuremethylester mit Werten aus der Literatur für die gleiche Methanolkonzentration und Durchflussrate ergeben Stromausbeuten für die verschiedenen Potentiale im Bereich von 1-1,14 %, während bei 0,2 M MeOH *current efficiencies* von 2,3-2,7 % erreicht werden.[134] Für Messungen an kohlegetragtem Platin in 0,2 M MeOH für Schwefelsäurekonzentrationen von 0,1-2 M werden in der Literatur Stromausbeuten im Bereich von 1-1,3 % erhalten.[156] Für präparierte und aufgeraute Pt(331) liegen die Stromausbeuten von $m/z = 60$ aus den CV- und MSCV-Messungen bei 0,2-0,5 %.[135]

Im Gegensatz zu den Stromausbeuten für $m/z = 60$ aus den Peakpotentialen der CVs und MSCVs werden aus den Stromtransienten der Potentialsprungexperimente in Kapitel 6.2.1 Stromausbeuten von ca. 1 % gemessen. Frühere Messungen zeigen keine Diskrepanz der *current efficiencies* zwischen den beiden Experimenten an Pt(pc)[133], während bei Pt(331) eine Verdopplung der Stromausbeuten für Ameisensäuremethylester bei den Potentialexperimenten gemessen wurden.[135] Aus der Übersicht der Literaturwerte für die unterschiedlichen Messungen lässt sich folgern, dass die Stromausbeute für Ameisensäuremethylester in erster Näherung im Bereich von ca. 1 % liegt. Dabei sind die unterschiedlichen Messbedingungen, wie z.B. die Rauigkeit der polykristallinen Platinoberfläche, ein Grund für die unterschiedlichen Werte.

6.1.2 Bulk-Oxidation von Methanol an basalen Pt-Einkristalloberflächen

Die Oxidation von Methanol an den beiden basalen Platineinkristalloberflächen Pt(100) und Pt(110) ist in Abb. 6.2 dargestellt. Aufgrund der präparativen Bedingungen handelt es sich bei der Pt(110)-Oberfläche, wie in Kapitel 3.5.1 erwähnt, um eine Oberfläche mit großen Pt(110)-(1×1) Bereichen auf der Oberfläche und geringen Anteilen der (1×2)-Rekonstruktion.[62]

Die CVs der Pt(100)- und Pt(110)-Oberfläche in der H-Zelle und DEMS-Zelle im Grundelektrolyten sind in Abb. 3.8 dargestellt. Die Messungen in Abb. 6.2 sind mit den beiden Methanolkonzentrationen 0,1 M (A) und 0,01 M (B) in 0,5 M H_2SO_4 durchgeführt worden.

Wie für das polykristalline Platin steigen durch Erhöhung der Methanolkonzentration die faradayschen und ionischen Ströme für die Einkristalloberflächen an. Ebenfalls vergleichbar ist, dass erst bei der höheren Konzentration die Bildung von Ameisensäuremethylester detektiert werden kann. Deswegen wird in Abb. 6.2 B und den folgenden Darstellungen bei der Methanolkonzentration von 0,01 M auf die grafischen Auftragungen der ionischen Massenströme $m/z = 60$ verzichtet. Die CVs der beiden Oberflächen im Grundelektrolyten sind in Abb. 3.8 für die Messung in der H-Zelle und in der dualen Dünnschichtzelle dargestellt.

Im ersten anodischen Durchlauf sind die charakteristischen Stromsignale der Wasserstoffdesorption der CVs im Bildausschnitt der Abb. 6.2 A und B zu sehen. In den darauffolgenden Zyklen ist der Wasserstoffbereich durch die Bedeckung der Adsorptionsplätze mit adsorbierter MeOH-Spezies unterdrückt.

Der Vergleich der Faradayströme der basalen Pt-Oberflächen in Abb. 6.2 zeigt, dass die maximalen Ströme von Pt(100) um das 1,8-fache höher sind als die maximalen faradayschen Ströme für die Pt(110)-Oberfläche. Im Verlauf von mehreren Zyklen nimmt der Strom für die Pt(110)-Oberfläche ab. Die Deaktivierung der Oberfläche könnte aus der unvollständigen Oxidation des MeOH-Adsorbates herrühren. Dagegen bleibt der Faradaystrom für Pt(100) über mehrere Zyklen konstant. Die Ionenströme für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ sind ebenfalls für Pt(100) viermal bzw. dreimal so groß wie für die Pt(110)-Oberfläche.

Das Anfangspotential der MeOH-Oxidation ist abhängig von der kristallographischen Orientierung der Pt-Oberfläche. Während die Oxidation von MeOH an der Pt(110)-Oberfläche bei $0,57 V_{\text{RHE}}$ startet, ist ein Potential von $0,67 V_{\text{RHE}}$ nötig um MeOH elektrochemisch an Pt(100) zu oxidieren. Die in Abb. 6.2 gezeigten Messungen zeigen, dass aufgrund der geringeren Überspannung die Aktivität für die Elektrooxidation von MeOH in der Reihenfolge $\text{Pt}(100) < \text{Pt}(110)$ ansteigt.

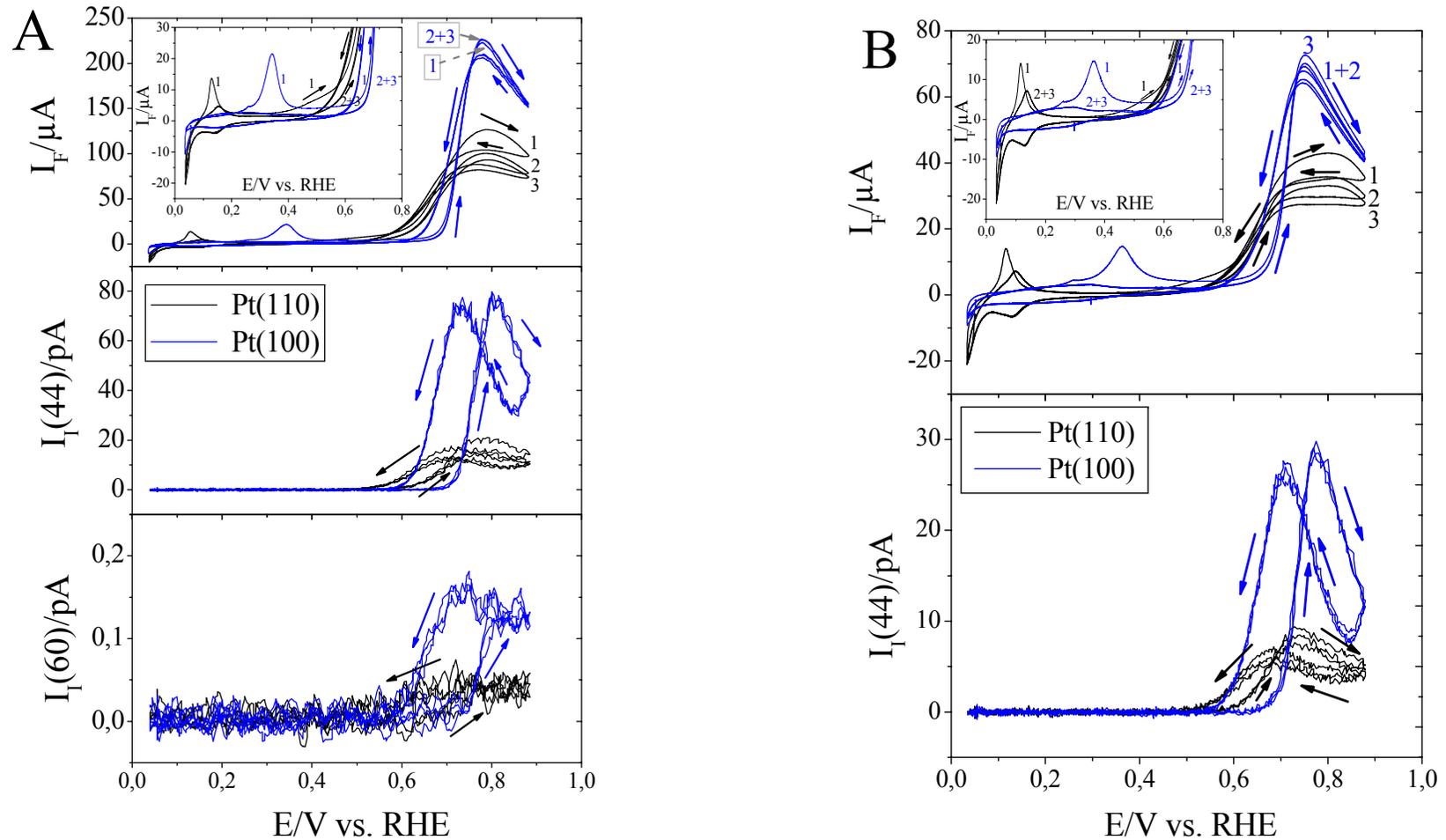


Abb. 6.2 Simultan gemessene CVs und MSCVs der Methanoloxidation an den Einkristalloberflächen Pt(100) (blau) und Pt(110) (schwarz) in **(A)** 0,1 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 und **(B)** 0,01 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 -Lösung bei einer Vorschubrate von 10 mV/s und einer Elektrolytdurchflussrate von 5 $\mu\text{l/s}$. Die Temperaturen während der Messungen liegen bei 23 °C. Die geometrische Oberfläche beträgt 0,283 cm^2 .

Die Reihenfolge der Aktivität der basalen Einkristalloberflächen wird in wissenschaftlichen Abhandlungen diskutiert. Während große Einigkeit darüber herrscht, dass die Pt(111)-Oberfläche die geringste Aktivität bei der elektrochemischen Oxidation von MeOH zeigt, werden die Aktivitäten der beiden anderen basalen Oberflächen, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, unterschiedlich bewertet. Housmans et al. zeigen, dass Pt(110)-(1×1) eine geringere katalytische Aktivität der MeOH-Oxidation im Vergleich zur Pt(100)-Oberfläche hat.[65] Die Messungen von Herrero et al. legen eine umgekehrte Reihenfolge der katalytischen Aktivität von Pt(100) und Pt(110) nahe.[66] Dabei vermuten Housmans et al., dass es sich bei der von Herrero et al. präparierten Oberfläche um die (1×2)-Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche handelt. Diese zeigt eine höhere Aktivität gegenüber der Pt(110)-(1×1)-Oberfläche für die CO-Oxidation.[57] Die Reihenfolge der katalytischen Aktivität für die Messungen in Abb. 6.2 lässt sich damit erklären, dass die Ursache für die große Aktivität der Pt(110)-Oberfläche bei der MeOH-Oxidation der geringe Anteil an Pt(110)-(1×2)-Domänen ist.

Nachdem auf den unterschiedlichen Pt-Oberflächen die Anfangspotentiale der elektrochemischen Oxidation des Methanols erreicht sind, steigt der Strom, wie in Abb. 6.2 dargestellt, an. Das Potential der Strommaxima liegt für Pt(100) und Pt(110) bei 0,78 bzw. 0,79 V_{RHE}. Der absinkende Strom bei Erhöhung des Potentials wird mit der Adsorption von Wasser und Anionen erklärt, wie in Kapitel 6.1.1 bei Pt(pc) und anderen in der Literatur verwendeten Pt-Einkristalloberflächen beschrieben.[137, 150, 157]

Für den ersten anodischen Durchlauf an Pt(110) korrespondiert der Anstieg des faradayschen Stroms bei 0,37 V_{RHE} nicht mit den Strömen in den MSCVs. Als Erklärung für diesen zusätzlichen faradayschen Strom wird, wie auch bei Pt(pc), die oxidative Adsorption von MeOH angenommen. Für die Pt(100)-Oberfläche ist der Anstieg der faradayschen Ströme bei niedrigeren Potentialen nicht so stark ausgeprägt.

In den Bildausschnitten von Abb. 6.2 für die Oberfläche Pt(100) erkennt man, dass bei Potentialen oberhalb der Wasserstoffadsorption Ströme gemessen werden. Diese sind nicht nur auf die Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht zurückzuführen, sondern auch auf die oxidative Adsorption von MeOH.

Für Pt(110) ist die Hysterese des faradayschen Stroms zwischen anodischem und kathodischem Zyklus klein und weist auf die Bildung von kleinen Mengen CO_{Ads} hin.[150] Dagegen ist die Hysterese zwischen anodischem und kathodischem Durchlauf bei der Pt(100)-Oberfläche groß. Durch hohe Bedeckungsgrade von adsorbierten CO wird die Oberfläche passiviert und im anodischen Durchlauf startet die Elektrooxidation bei höheren Potentialen. Im kathodischen Durchlauf ist die Oberfläche mehr oder weniger frei von Adsorbaten und somit endet die elektrochemische Oxidation bei niedrigen Potentialen.

In Tabelle 6.2 sind für die basalen Pt-Einkristalle die Stromausbeuten der Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ der ersten drei Zyklen bei den MeOH-Konzentrationen 0,01 M und 0,1 M aufgelistet. Für die Messungen wird die Zeitverschiebung zwischen Bildung und Detektion der Produkte durch die Bestimmung der Potentialverschiebung an den Strommaxima im CV und MSCV bestimmt. Bei einer Flussrate von 5 $\mu\text{l/s}$ ergeben sich typische Zeitverschiebungen in der dualen Dünnschichtzelle von ca. zwei Sekunden. In den grafischen Auftragungen wird diese Zeitverschiebung nicht korrigiert.

Eine starke Abhängigkeit von der Struktur der Einkristalloberfläche kann aus den Stromausbeuten für die elektrochemische Bildung von CO_2 für Pt(100) und Pt(110) beobachtet werden. Für Pt(100) werden maximale Stromausbeuten von 62 % und 55 % für die MeOH-Konzentrationen 0,01 M und 0,1 M erhalten. Bei der Pt(110)-Oberfläche ergeben die Messungen maximale Stromausbeuten von 41 % bzw. 33 % bei 0,01 M und 0,1 M methanolhaltigen Elektrolyten. Dementsprechend wird bei einem Potential von 0,7 V_{RHE} für die Elektrooxidation von MeOH an Pt(100) die Mehrheit des Stroms für die Bildung von CO_2 verwendet. Für andere bisher gemessene Oberflächen sind Stromausbeuten für $m/z = 44$ von bis zu 50 % gemessen worden. Die Stromausbeute für die nicht detektierbaren Produkte wie Formaldehyd und Ameisensäure ist bei Pt(100) im Gegensatz zu den anderen untersuchten Pt-Oberflächen sehr gering. Für die Pt(110)-Oberfläche liegt die Stromausbeute für die beiden Produkte HCOOH und H_2CO bei einem Potential von 0,7 V, zusammen bei über 60 %.

Tabelle 6.2 Berechnete Stromausbeuten für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ aus der Elektrooxidation von MeOH für Pt(100) und Pt(110) für die ersten drei Zyklen und bei Potentialen im Bereich der Elektrooxidation des Methanols. Die Messparameter sind äquivalent zu denen in Abb. 6.2.

E/ V_{RHE}	CV Nr.	Pt(100)			Pt(110)		
		0,01 M	0,1 M		0,01 M	0,1 M	
		$A_{c.e.}(44)/\%$	$A_{c.e.}(44)/\%$	$A_{c.e.}(60)/\%$	$A_{c.e.}(44)/\%$	$A_{c.e.}(44)/\%$	$A_{c.e.}(60)/\%$
0,60	1	(0)	(0)	(0)	15	19	0,8
	2	(0)	(0)	(0)	29	30	0,5
	3	(0)	(0)	(0)	34	20	n.d
0,65	1	27	15	2,2	37	30	0,04
	2	22	6	0,4	44	33	0,3
	3	22	24	2,5	39	31	0,3
0,7	1	62	38	0,4	41	33	0,3
	2	53	43	0,2	39	30	0,1
	3	53	34	0,6	40	29	0,4
E@I_{max}	1	68 (0,75 V)	56 (0,78 V)	0,3	29 (0,78 V)	26 (0,79 V)	0,2
	2	68 (0,75 V)	55 (0,78 V)	0,3	30 (0,78 V)	26 (0,79 V)	0,3
	3	67 (0,75 V)	54 (0,78 V)	0,4	28 (0,78 V)	25 (0,79 V)	n. b. ^{XIII}
0,8	1	62	55	0,4	25	24	0,2
	2	58	50	0,4	26	24	0,2
	3	58	50	0,3	27	22	0,4

Für das Potential $0,6 V_{RHE}$ sind bei Pt(100) durch die erst später einsetzende Oxidation zu CO_2 keine Stromausbeuten bestimmbar. Dieses gilt ebenfalls für die Stromausbeuten von $m/z = 60$. Im Gegensatz dazu können für die Pt(110)-Elektrode Stromausbeuten für dieses Potential bestimmt werden.

^{XIII} Aufgrund eines messtechnischen Artefakts (kurzfristig absinkender Ionenstrom) kann die Stromausbeute nicht korrekt bestimmt werden.

Die Stromausbeuten nehmen, wie schon bei den Messungen für Pt(pc) beschrieben, mit Erhöhung der MeOH-Konzentration ab. Ein Effekt der Zyklenanzahl auf die Stromausbeute ist nicht eindeutig ersichtlich. Während für die Pt(100) bei einer MeOH-Konzentrationen von 0,01 M die Stromausbeute für $m/z = 44$ für den ersten Zyklus höher ist und für die beiden anderen dargestellten Zyklen gleich bleibt, zeigt sich bei Konzentrationen von 0,1 M dieser Effekt nicht. Für die Pt(110)-Oberfläche ändern sich die Stromausbeuten ebenfalls mit der Anzahl der Zyklen, unterliegen aber keinem klaren Trend. Dieses hängt wahrscheinlich mit der zunehmenden Deaktivierung der Oberfläche mit Zunahme der Zyklenanzahl zusammen.

Um den Effekt des Aufrauens und des Einbringens von Defekten auf die elektrochemische Oxidation von MeOH zu studieren, werden die Pt-Einkristallelektroden in methanolhaltigen Elektrolyten bis zu einem Potential von $1,5 V_{\text{RHE}}$ gezykelt. Die CVs und MSCVs der Elektrooxidation in 0,1 M und 0,01 M methanolhaltiger 0,5 M H_2SO_4 von Pt(100) und Pt(110) sind in Abb. 6.3 A bzw. Abb. 6.3 B dargestellt. Wie schon für die Messungen im Potentialbereich von $0,05\text{-}0,9 V_{\text{RHE}}$ erwähnt, steigen die faradayschen und ionischen Ströme bei Erhöhung der Methanolkonzentration an.

Bis zu einem Potential von $0,9 V_{\text{RHE}}$ besitzen die Elektrodenoberflächen im ersten Zyklus noch einkristallinen Charakter. Somit sollten die Startpotentiale der MeOH-Oxidation und die Potentiale des maximalen Stromes für das anodische Stromsignal vergleichbar mit den Werten aus Abb. 6.2 sein. Dieses ändert sich durch die Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche und dem Einbringen von Defekten in die Elektrodenoberfläche.

Ebenso wie für die Messungen an den einkristallinen Pt-Elektroden bis $0,9 V_{\text{RHE}}$ zeigen sich auch für die Messungen bis $1,5 V_{\text{RHE}}$ für die aufgerauten Pt(100)- und Pt(110)-Oberfläche charakteristische Unterschiede, die auf die verschiedenen elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten einkristallinen Oberflächen zurückzuführen sind.

Das Startpotential der MeOH-Oxidation verschiebt sich für die Pt(110) Oberfläche nach dem Aufrauen zu höheren Potentialen und liegt bei $0,59 V_{\text{RHE}}$. Im Gegensatz dazu verändert der Prozess des Aufrauens das Startpotential bei Pt(100) zu negativen Potentialwerten und wird bei $0,65 V_{\text{RHE}}$ gemessen. Die katalytische Aktivität für die MeOH-Oxidation nimmt bei der Pt(110)-Oberfläche durch das Einbringen von weiteren Defekten ab, während sie bei einer defektreichen Pt(100)-Oberfläche ansteigt. Die Verschiebung der *onset*-Potentiale ist im experimentellen Anhang in Abb. 10.1 grafisch dargestellt.

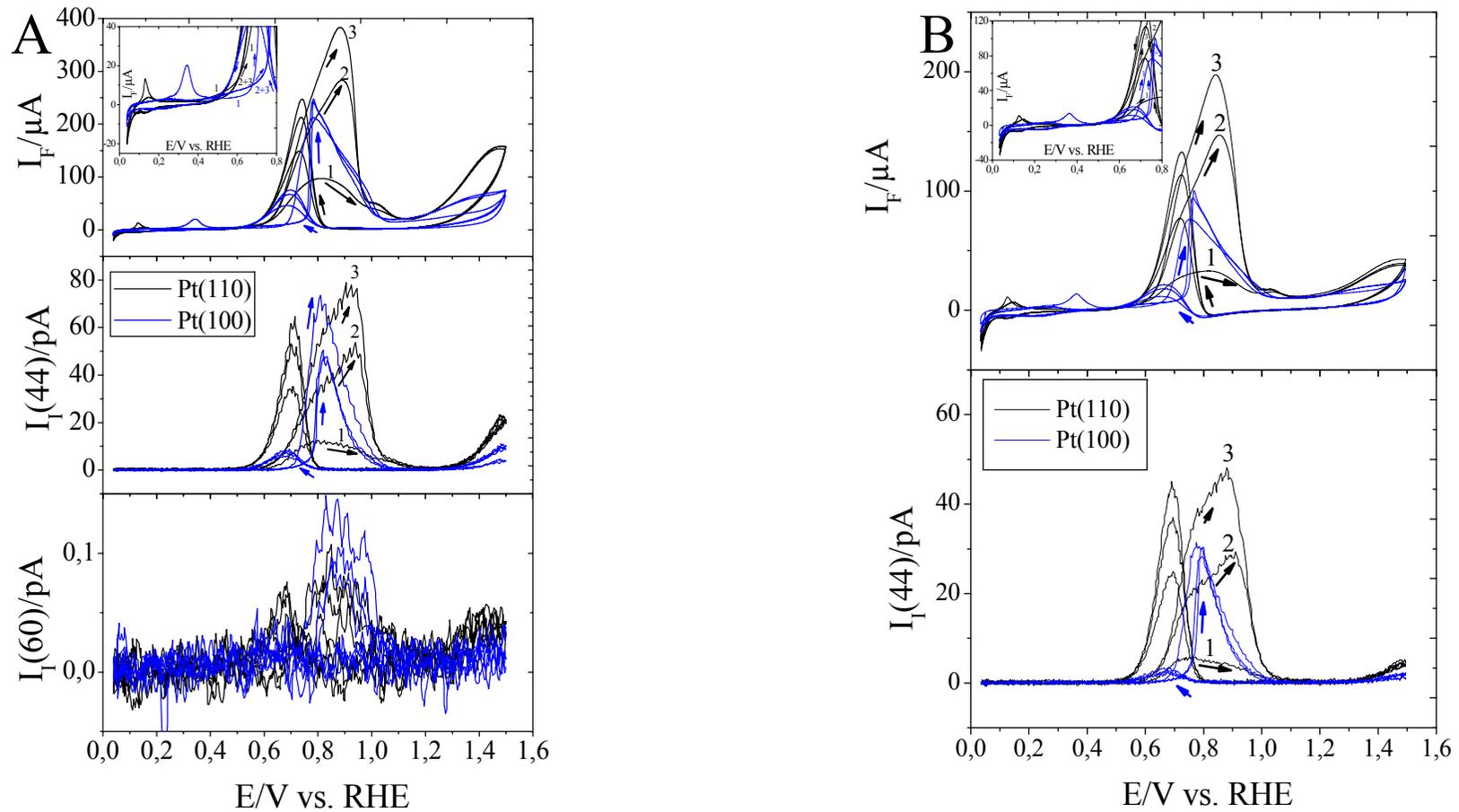


Abb. 6.3 Simultan gemessene CVs und MSCVs der Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ für die elektrochemische Umsetzung von (A) 0,1 M und (B) 0,01 M methanolhaltiger Lösung in 0,5 M H_2SO_4 für die Pt(100)- (blau) und Pt(110)-Oberflächen (schwarz) bei einer Vorschubrate von 10 mV/s und einer Elektrolytflussrate von 5 $\mu\text{l/s}$. Die Messtemperaturen betragen 23 °C.

Für die Pt(100)-Oberfläche wird in allen drei Zyklen ein Potential von $0,78 V_{\text{RHE}}$ für das Maximum des Stromsignales gemessen. Die Form des ersten anodischen Stromsignales zeichnet sich für die aufgeraute Oberfläche durch einen steilen Anstieg und einen relativ dazu flachen Abfall aus. Die Potentialdifferenzen zwischen den Messungen in $0,1 \text{ M}$ und $0,01 \text{ M}$ Lösungen sind nicht auf einen Konzentrationseffekt zurückzuführen. Diese rühren eher aus einer Potentialverschiebung der Referenzelektrode von wenigen Millivolt zwischen den beiden Messungen. Ebenfalls keinen Einfluss hat der Aufrauprozess auf das Potential des Maximums des oxidativen Stromes im kathodischen Zyklus. Dieses liegt bei den drei Zyklen bei einem Potential von $0,69 V_{\text{RHE}}$.

Vergleicht man die Zyklen in den MSCVs von Pt(100) miteinander, so fällt auf, dass für den ersten Zyklus höhere Ionenströme für die Massfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ erreicht werden, obwohl der faradaysche Strom für diesen Zyklus kleiner ist als für die weiteren Zyklen. Dieses lässt vermuten, dass auf der aufgerauten Oberfläche der direkte Reaktionsweg und die Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure bevorzugt sind und auf der einkristallinen Oberfläche mehr CO_2 gebildet wird.

Beim Aufrauen der Pt(110)-Oberfläche ändern sich die Form und das Potential des Maximums für das erste faradaysche anodische Stromsignal. Während im ersten Zyklus für das Maximum ein Potential von $0,82 V_{\text{RHE}}$ gemessen wird, verschiebt sich dieses bei den nachfolgenden Zyklen zu $0,89 V_{\text{RHE}}$. Die faradayschen und ionischen Ströme für $m/z = 44$ des anodischen Stromsignals steigen während des Aufrauens mit jedem Zyklus an. Der Anstieg der Ströme zeigt sich weiterhin im vierten und fünften Zyklus, die aufgrund der Übersichtlichkeit der Darstellung nicht in Abb. 6.3 dargestellt sind.

Dieses kann aber im experimentellen Anhang der Arbeit in Abb. 10.2 nachvollzogen werden. Dabei steigen die ionischen Ströme für $m/z = 60$ nicht mit jedem Potentialdurchlauf an. An der Pt(100)-Oberfläche bleiben die ionischen und faradayschen Ströme des ersten anodischen Stromsignals nach dem Aufrauen der Oberfläche bei konstanten Werten. Die Tabelle 6.3 zeigt die aus den Messungen in Abb. 6.3 berechneten Stromausbeuten für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ für die ersten drei Zyklen und für Potentiale im Bereich der Elektrooxidation von MeOH.

Tabelle 6.3 Berechnete Stromausbeuten für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ für die Pt(100)- und Pt(110)-Oberflächen, die im Verlauf des ersten Durchlaufs durch die Sauerstoffadsorption aufgeraut werden. Die Messparameter sind äquivalent zu denen in Abb. 6.3.

E/V _{RHE}	CV-Nr.	Pt(100)			Pt(110)		
		0,01 M	0,1 M		0,01 M	0,1 M	
		A _{c.e.} (44)/%	A _{c.e.} (44)/%	A _{c.e.} (60)/%	A _{c.e.} (44)/%	A _{c.e.} (44)/%	A _{c.e.} (60)/%
0,6	1	(0)	(0)	(0)	9	10	0,8
	2	(0)	(0)	(0)	34	39	(0)
	3	(0)	(0)	(0)	37	25	(0)
0,7	1	54	42	0,1	33	21	0,2
	2	35	24	n.d	38	30	0,1
	3	22	21	0,1	41	30	0,1
E@I_{max}	1	68 (0,75 V)	55 (0,78 V)	0,3	25 (0,8 V)	19 (0,81 V)	0,2
	2	49 (0,76 V)	33 (0,78 V)	0,1	31 (0,85 V)	27 (0,89 V)	0,1
	3	50 (0,77 V)	26 (0,78 V)	0,1	39 (0,84 V)	30 (0,9 V)	0,1
0,8	1	61	53	0,4	25	20	0,2
	2	48	33	0,2	31	26	0,2
	3	46	33	0,1	40	30	0,1

Durch das Einbringen von Defekten in die Pt(100)-Oberfläche sinkt die Stromausbeute für $m/z = 44$ mit der Anzahl der gemessenen Zyklen. Dieser Effekt ist für die beiden MeOH-Konzentrationen von 0,01 M und 0,1 M zu beobachten. Die starke Abnahme des Anteils des Stroms für die Entstehung von CO₂ lässt vermuten, dass durch die Einführung von Defekten die Bildung der nicht detektierbaren Produkte begünstigt wird.

Die Stromausbeuten für CO₂ steigen für die Pt(110)-Oberfläche mit der Anzahl der Zyklen an. Vergleicht man die Werte für die aufgeraute Pt(110)-Oberfläche mit denen aus der Tabelle 6.2, so wird ersichtlich, dass die Stromausbeute auf den Wert für den ersten Zyklus in Tabelle 6.2 ansteigt. Die Stromausbeuten für $m/z = 60$ sind für die beiden Oberflächen im Bereich von unter einem Prozent und liegen damit im Bereich der Messwerte für die in Kapitel 6.1.1 dargestellte polykristalline Pt-Oberfläche.

Wie ebenfalls schon angemerkt, zeigen frühere Messungen von Abd el Latif et al. höhere Stromausbeuten für Pt(pc). Die Messungen der Stromausbeuten für $m/z = 60$ zeigt somit eine gewisse Anfälligkeit für Fehler. Dabei entsprechen die Stromausbeuten am Maximum des Stromsignals am ehesten der realen Stromausbeute.

6.1.3 Bulk-Oxidation von Methanol an gestuften Pt(311)

Die Besonderheit der Pt(311)-Oberfläche ist, dass diese, wie in Abb. 3.11 gezeigt, auf der Mitte der Kante des kristallographischen Einheitsdreiecks zwischen Pt(100) und Pt(111) liegt. Die beiden möglichen Betrachtungsweisen in der LJS-Notation sind Pt(s)[2(100)×(111)] oder Pt(s)[2(111)×(100)]. Der Einfluss der hohen Stufendichte der Pt(311)-Oberfläche auf die katalytische Aktivität der MeOH-Oxidation ist dabei von besonderem Interesse. Mit Pulsvoltammetrie konnte Grozovski et al. zeigen, dass (100)-Stufen und (111)-Stufen die katalytische Aktivität nicht erhöhen, während an (110)-Stufen die katalytischen Aktivität ansteigt.[150]

Die Abb. 6.4 zeigt die Elektrooxidation von MeOH an einer Pt(311)-Oberfläche in einem 0,1 M und 0,01 M MeOH-Elektrolyten. Dabei ist in Abb. 6.4 A die höher konzentrierte schwefelsaure MeOH-Lösung dargestellt und in Abb. 6.4 B der 0,01 M MeOH-Elektrolyt. Für Pt(311) sind die Stromstärken für das anodische Strommaximum im Vergleich zu den Messungen an den basalen Einkristallen und der polykristallinen Pt-Oberfläche geringer. Die Elektrooxidation des Methanols startet an Pt(311) bei einem Potential von $0,50 V_{RHE}$ im ersten Zyklus und $0,52 V_{RHE}$ für die nächsten Zyklen. Beim Faradaystrom ist das Maximum des Stromsignals für die Messung in der 0,1 M MeOH-Lösung bei einem Potential von $0,83 V_{RHE}$ erreicht.

Im Elektrolyten mit der geringeren MeOH-Konzentration ist das Strommaximum bei einem Potential von $0,8 V_{RHE}$ erreicht. Im MSCV für die Messung bei einer MeOH-Konzentration von 0,1 M MeOH zeigt sich, dass die Form von Ionenstrom und Faradaystrom nicht übereinstimmt, während für die niedrigere Konzentration MSCV und CV den gleichen Kurvenverlauf zeigen. Diese Auffälligkeit des Ionenstroms für die Messung in der höheren MeOH-Konzentration zeigt sich minimal schon im ersten anodischen Durchlauf. Das kleine Maximum im MSCV für $m/z = 44$ ist mit einem grauen Pfeil und einem Index [A (Cy I)] in Abb. 6.4 A gekennzeichnet. Für die weiteren Zyklen zeigt sich ein Maximum im Ionenstrom bei einem Potential von $0,7 V_{RHE}$ [A (Cy II + III)].

Dieser Wert liegt real, aufgrund der Potentialverschiebung durch die zeitliche Verzögerung von Bildung und Detektion, einige Millivolt niedriger. Nach diesem Maximum sinkt der Ionenstrom für die Bildung von CO_2 im anodischen Zyklus ab. Ein ähnliches Verhalten, allerdings nur für den Faradaystrom, konnte an Pt(311) in einem 0,1 M MeOH + 0,1 M HClO_4 -Elektrolyten beobachtet werden.[150]

Weiterhin ist zu erkennen, dass der Ionenstrom im anodischen Zyklus für $m/z = 44$ einen sehr schnellen Anstieg erfährt. Im Gegensatz dazu flacht der Ionenstrom im kathodischen Durchlauf langsam ab. Vergleicht man dieses Verhalten mit den anderen untersuchten Pt-Oberflächen so fällt auf, dass in den kathodischen Verläufen die Stromkurven meist flacher sind als bei den anodischen Durchläufen. Jedoch ist dieses Verhalten bei der Pt(311)-Oberfläche sehr ausgeprägt. Für die geringere MeOH-Konzentration ist dieses Verhalten bei Pt(311) nicht beobachtet worden. Der schnelle Anstieg des anodischen Stroms und das Strommaximum bei $0,7 V_{\text{RHE}}$ können durch die Oxidation von CO_{Ads} erklärt werden. Für eine vollständige Oxidation von CO_{Ads} werden zwei Elektronen benötigt, dabei wird die plötzlich gebildete Menge an CO_2 im MSCV für $m/z = 44$ detektiert. Der Faradaystrom ändert sich aufgrund der überlagernden elektrochemischen Prozesse, die mehr Elektronen benötigen, nicht. Daraus ergibt sich eine steigende Stromausbeute für CO_2 , da der faradaysche Strom nahezu unverändert bleibt, während der Ionenstrom für $m/z = 44$ im Potentialbereich von $0,7 V_{\text{RHE}}$ ansteigt. Für den ersten Zyklus ist die Menge an CO_{Ads} geringer, da nur im anodischen Zyklus oberhalb eines bestimmten Potentials das Kohlenstoffmonoxid adsorbiert. Für die weiteren Zyklen findet die Adsorption von CO auch im kathodischen Rücklauf statt. Somit kann die ausgeprägte Form des Ionenstromsignals bei $0,7 V_{\text{RHE}}$ erklärt werden.

Durch die Erweiterung des Potentialfensters in den Bereich der Sauerstoffadsorption werden die in Abb. 6.5 A und B gezeigten CVs und MSCVs für die MeOH-Konzentrationen von 0,1 M und 0,01 M erhalten. Der einkristalline Charakter der Pt(311)-Oberfläche bleibt im ersten anodischen Zyklus bis zu einem Potential von ca. $0,9 V_{\text{RHE}}$ erhalten. Durch das Aufrauen der Oberfläche ändert sich das Startpotential der MeOH-Oxidation nicht, dieses liegt bei einem Potential von $0,53 V_{\text{RHE}}$. Das anodische Strommaximum verschiebt sich um ca. 20 mV auf ein Potential von $0,85 V_{\text{RHE}}$ zu positiven Werten. Das Maximum des oxidativen Stroms im kathodischen Durchlauf wird bei einem Potential von $0,71 V_{\text{RHE}}$ gemessen und erfährt keine Verschiebung im Verlauf der Messung.

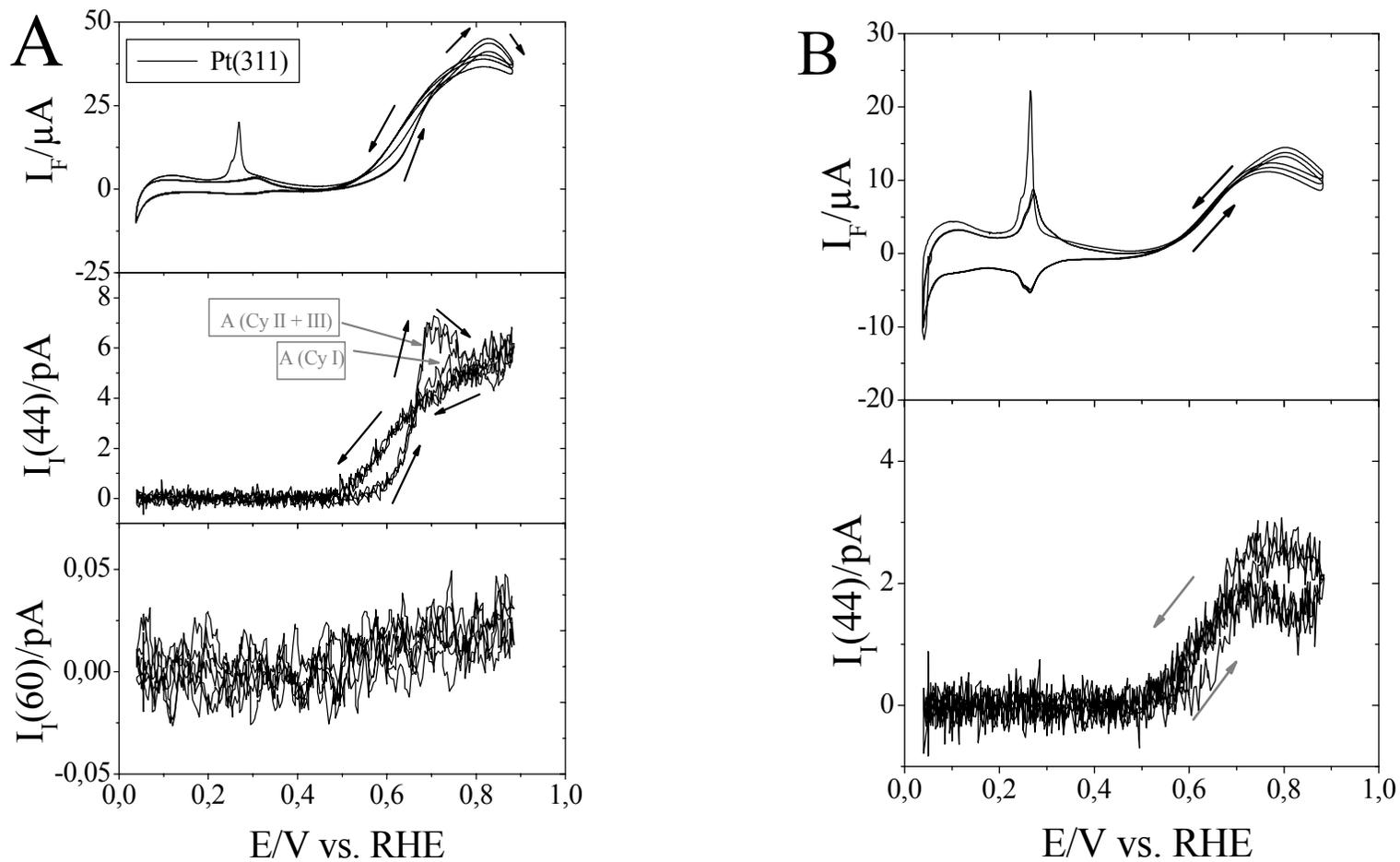


Abb. 6.4 Simultan gemessene CVs und MSCVs der Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ der Methanoloxidation an Pt(311) in (A) 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄ und (B) 0,01 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄-Lösung bei einer Vorschubrate von 10 mV/s und einer Flussrate von 5 $\mu\text{l/s}$. Die Messtemperaturen betragen 23 °C.

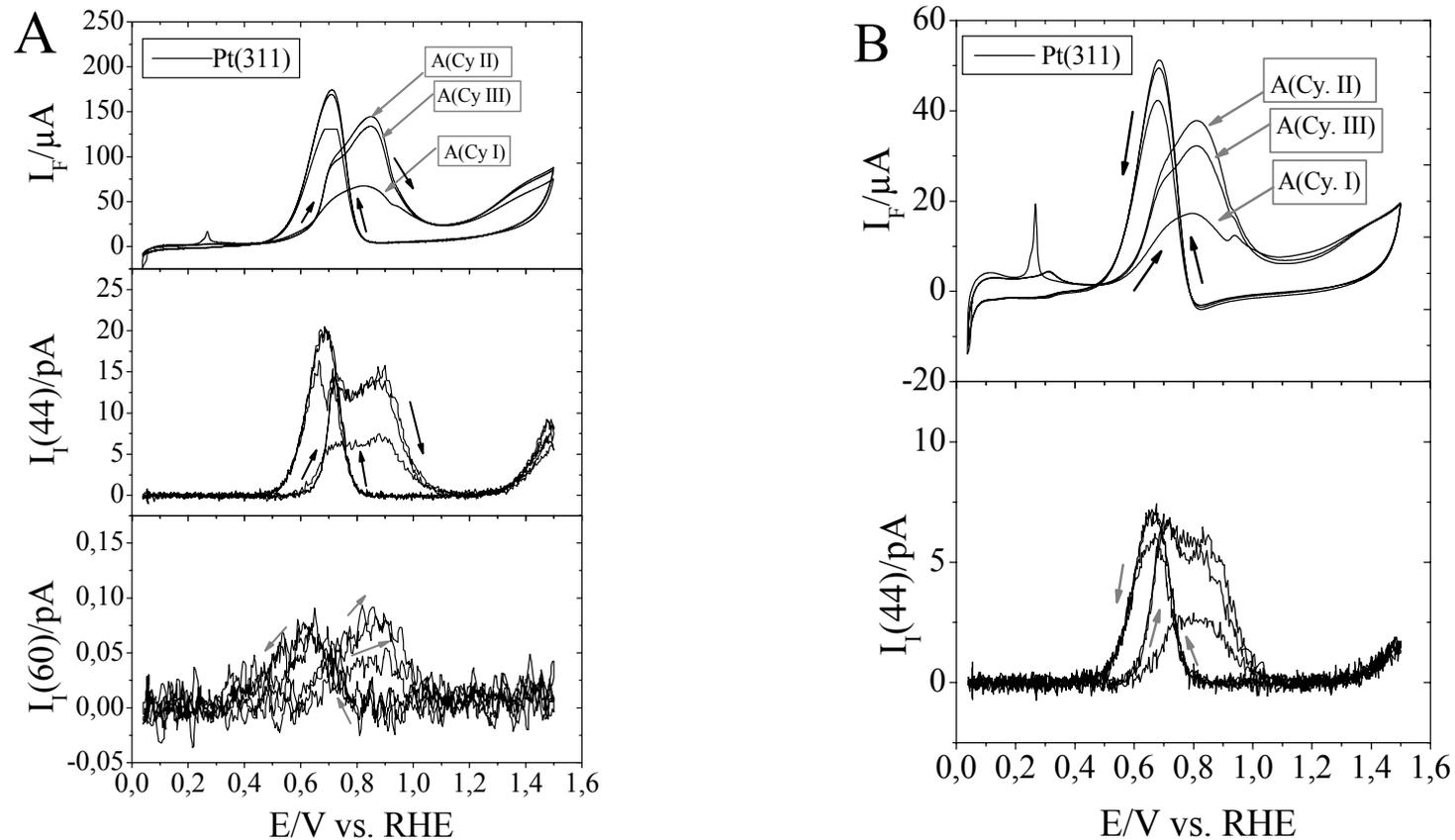


Abb. 6.5 Simultan gemessene CVs und MSCVs der Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ für die elektrochemische Umsetzung von **(A)** 0,1 M und **(B)** 0,01 M methanolhaltiger Lösung in 0,5 M H_2SO_4 für die Pt(311)-Oberfläche bei einer Vorschubrate von 10 mV/s und einer Elektrolytflussrate von 5 $\mu\text{l/s}$. Die Temperaturen während der Messungen betragen 23 °C. (Der zu kleine Strombereich führt im faradayschen Strom und in den MSCVs des ersten kathodischen Zyklus in Abb. 6.5 A zu einem „Abschneiden“ des Signals. Weiterhin sind die kathodischen Ströme für die Betrachtung der katalytischen Aktivität der Oberfläche in Bezug auf die Methanoloxidation in der Brennstoffzelle nicht relevant.)

Wie bei den Messungen für die aufgeraute Pt(110)-Oberfläche zeigen Faraday- und Ionenströme der aufgerauten Pt(311)-Oberfläche in 0,1 M MeOH-Elektrolyten ein Oxidationssignal mit einer zusätzlichen Schulter. Im Faradaystrom des ersten anodischen Durchlaufs ist diese Schulter noch nicht so markant wie in den weiteren Zyklen. Dennoch ist schon im MSCV des ersten Zyklus ein Ionenstromsignal für die Bildung von CO_2 mit zwei Maxima erkennbar. Für die aufgeraute Oberfläche sind die beiden Strommaxima deutlich zu erkennen. Das Potential für die Stromschulter liegt im CV bei $0,7 V_{\text{RHE}}$ und das erste Strommaximum des Ionenstroms im MSCV für $m/z = 44$ ist bei $0,72 V_{\text{RHE}}$. Vergleicht man dieses mit den Ionenstromsignalen der nicht aufgerauten Pt(311)-Oberfläche aus Abb. 6.4, so zeigt sich ein Anstieg des Ionenstroms zu einem Maximum mit anschließend Abfall des Stroms. Für den 0,01 M Methanol-Elektrolyten ist dieses Verhalten erst nach dem Aufrauen des Kristalls ersichtlich, jedoch nicht so stark ausgeprägt.

Während die Faradayströme und die Ionenströme von $m/z = 44$ für das erste anodische Stromsignal vom ersten (A(Cy.I)) zum zweiten (A(Cy.II)) Zyklus stark ansteigen, nehmen diese für den dritten Zyklus (A(Cy.III)) wieder ab. Die Ionenströme für $m/z = 60$ für den 0,1 M MeOH-Elektrolyten folgen der Form des Faradaystromes. Dabei sind die ionischen Ströme für die Bildung von Ameisensäuremethylester im ersten Zyklus geringer als für die darauffolgenden aufgerauten Zyklen. Im kathodischen Durchlauf sind die Ionenströme für den oxidativen Strom für die drei dargestellten Zyklen konstant. Die Stromausbeuten für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ werden in Tabelle 6.4 für den gestuften Pt(311) und den aufgerauten Pt(311) bei den MeOH-Konzentrationen 0,01 M und 0,1 M für die ersten drei Zyklen zusammengefasst.

Die Stromausbeute für die Bildung von CO_2 steigt mit Erhöhung des Potentials an. Ebenfalls werden höhere Stromausbeuten von A(44) bei niedrigerer Methanolkonzentration erhalten. Für den ersten Zyklus, bei dem die Oberfläche noch einkristallin ist, sind die Stromausbeuten für die CO_2 -Bildung geringer als für die weiteren Zyklen. Für die Stromausbeuten der aufgerauten Zyklen ist aber kein klarer Trend zu erkennen.

Tabelle 6.4 Berechnete Stromausbeuten für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ für die Pt(311)- und die aufgeraute Pt(311)-Oberfläche, die Messparameter sind äquivalent zu denen in Abb. 6.4 und Abb. 6.5.

E/V_{RHE}	CV-Nr.	Pt(311)			aufgerauter Pt(311)		
		0,01 M	0,1 M		0,01 M	0,1 M	
		$A_{c.e.}(44)/\%$	$A_{c.e.}(44)/\%$	$A_{c.e.}(60)/\%$	$A_{c.e.}(44)/\%$	$A_{c.e.}(44)/\%$	$A_{c.e.}(60)/\%$
0,60	1	15	21	0,6	10	11	0
	2	37	33	0,1	19	6,4	0,8
	3	55	32	1,5	19	6,9	0,3
0,65	1	27	38	0,3	21	20	0,1
	2	44	60	0,6	39	20	0,7
	3	42	54	0	55	20	0,6
0,7	1	31	30	0,7	26	20	0,7
	2	38	39	0,2	37	27	0,4
	3	32	36	0,3	40	28	0,3
0,8	1	31	21	0,2	23	14	0,3
	2	29	22	0,2	24	16	0,4
	3	30	21	0,4	24	17	0,4
$E@I_{max}$	1	31 (0,8V)	23 (0,83 V)	0,5	23 (0,8 V)	17 (0,83 V)	0,5
	2	29 (0,8 V)	22 (0,83 V)	0,7	26 (0,81 V)	17 (0,85 V)	0,3
	3	30 (0,8 V)	20 (0,83 V)	0,4	26 (0,81 V)	17 (0,85 V)	0,4

6.2 Potentialsprungexperimente und Adsorptionskinetik an Pt(pc)

6.2.1 Stromausbeuten für die chronoamperometrischen Messungen

Für die Messungen der Adsorptionsisothermen von Methanol an verschiedenen Pt-Oberflächen werden Potentialsprünge zu unterschiedlichen Adsorptionspotentialen mit unterschiedlicher Dauer durchgeführt. Das resultierende Potentialprogramm wird in Abb. 6.6 dargestellt. Beim Anfangspotential von $0,05 V_{RHE}$ wird der Grundelektrolyt gegen methanolhaltige Elektrolyte ausgetauscht. Der Potentialsprung startet bei einem Potential, an dem weder das Startpotential der Oxidation erreicht noch die Oberfläche durch Adsorbate der chemischen Reaktion bedeckt sind.[261]

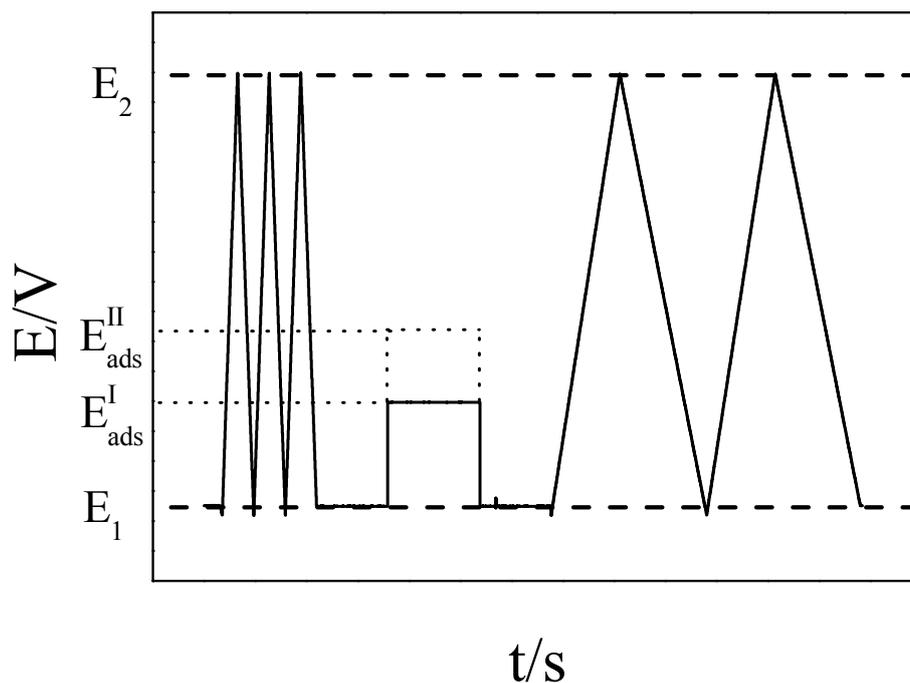


Abb. 6.6 Potentialprogramm für die chronoamperometrische Messung im methanolhaltigen Elektrolyten und die anschließende Elektrooxidation von adsorbiertem CO im methanolfreien Elektrolyten. Die Potentiale E_1 und E_2 markieren die Potentialgrenzen, während E_{ads}^I und E_{ads}^{II} für typische Adsorptionspotentiale stehen.

Durch Erhöhung des Sprungpotentials findet die Adsorption von Methanol auf der Pt-Elektrode statt. Nach Beendigung der Adsorption erfolgt der Sprung zum Anfangspotential von $0,05 V_{\text{RHE}}$ und wiederum der Wechsel in den Grundelektrolyten. Durch das anschließend aufgenommene CV und MSCV kann der Bedeckungsgrad von Kohlenstoffmonoxid, welches bei der Adsorption von Methanol gebildet wird, bestimmt werden.

Des Weiteren können die Stromausbeuten für die detektierbaren Produkte der Elektrooxidation von MeOH aus den Stromtransienten ermittelt werden. Diese können vor allem bei Potentialsprüngen von langen Adsorptionszeiten und somit nahe an den potentialabhängigen Sättigungsbedeckungsgraden bestimmt werden. Der Potentialsprung erfolgt zu einem konstanten Potential, an dem Methanol elektrochemisch oxidiert wird. Dabei werden, wie in Abb. 6.7 dargestellt, simultan die Stromtransienten des faradayschen Stroms und der Ionenströme der Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ detektiert. Für die in Abb. 6.7 gezeigte, oxidative elektrochemische Umsetzung an polykristallinem Platin bei den Potentialen $0,6 V_{\text{RHE}}$, $0,65 V_{\text{RHE}}$ und $0,7 V_{\text{RHE}}$ wird eine Methanolkonzentration von $0,1 \text{ M MeOH}$ in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und ein Elektrolytdurchfluss von (A) $2 \mu\text{l/s}$ und (B) $10 \mu\text{l/s}$ verwendet. Im Anhang unter Abb. 10.3 befinden sich die faradayschen Stromtransienten für den kompletten Strombereich der in Abb. 6.7 gezeigten Potentialsprünge. Ebenso sind in Abb. 10.3 die faradayschen und ionischen Stromtransienten für die Messung bei einer Elektrolytdurchflussrate von $5 \mu\text{l/s}$ dargestellt. Die Werte für die Stromausbeuten der einzelnen Produkte der Reaktion sind bei kleineren Durchflussraten, wie $2 \mu\text{l/s}$, zuverlässiger.[26]

Die Tabelle 6.5 und Tabelle 6.6 zeigen die Strom- und Ladungsausbeuten für CO_2 und Ameisensäuremethylester bei den Potentialen $0,6 \text{ V}$, $0,65 \text{ V}$ und $0,7 \text{ V}$ und den Elektrolytdurchflussraten $2 \mu\text{l/s}$, $5 \mu\text{l/s}$ und $10 \mu\text{l/s}$ an Pt(pc). Die Werte für die Strom- und Ladungsausbeuten werden aus chronoamperometrischen Messungen in Abb. 6.7, Abb. 10.3 und Abb. 10.6 entnommen. Die Messung der Temperaturen erfolgt über ein Thermoelement, das an der Rückseite der Arbeitselektrode anliegt. Die Ladungsausbeuten werden dabei analog wie die Stromausbeuten in Gl. 6-3 und Gl. 6-4 bestimmt. Dabei werden anstelle der Ströme die gemessenen Ladungen in die Gleichungen eingesetzt.

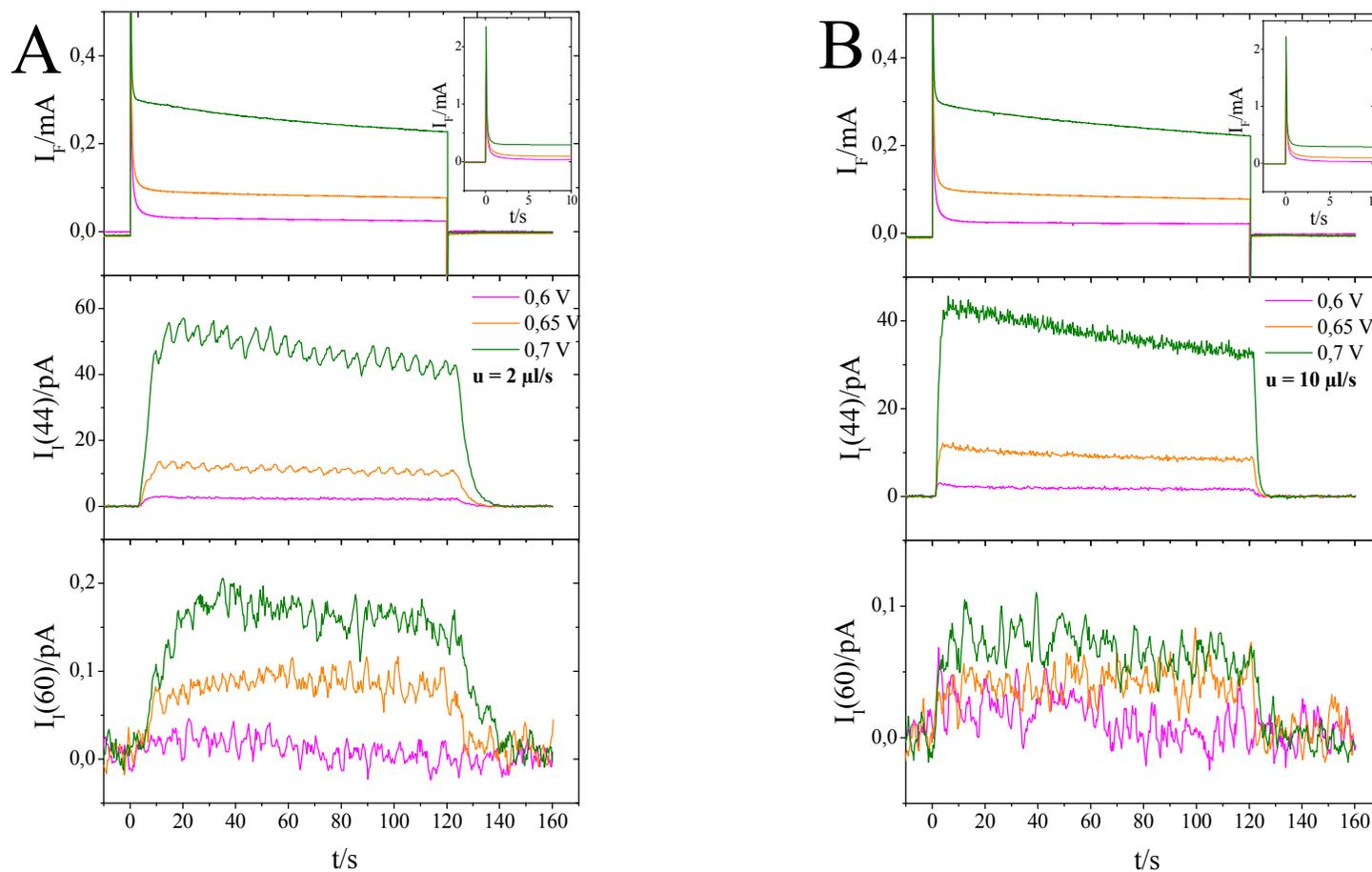


Abb. 6.7 Transienten der faradayschen und ionischen Ströme für $m/z = 44$ und $m/z = 60$ auf glatten Pt(pc) in 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄-Lösung nach einem Potentialsprung von 0,05 V zu 0,6 V (magenta), 0,65 V (orange) und 0,7 V (grün) und Elektrolytdurchflüssen von (A) 2 µl/s und (B) 10 µl/s. Die Bildauschnitte zeigen die Stromverläufe während der Potentialsprünge zum Adsorptionspotential.

Tabelle 6.5 Strom- und Ladungsausbeuten (kursiv) sowie die ionischen Ladungen für $m/z = 44$ und $m/z = 60$ bei unterschiedlichen Potentialen und Elektrolytdurchflussraten an Pt(pc) bei einer Methanolkonzentrationen von 0,1 M.

	u/ μl/s	E_{Ads}/V_{RHE}	0,6 V	T/° C	0,65 V	T/° C	0,7 V	T/° C
Pt(pc) 0,1 M MeOH	2	I _{F,120Sek} /μA	24	23,3	84	23,9	229	23,7
		A _{c.e.(44)} /%	14		16		25	
		A _{c.e.(60)} /%	1,2		0,9		0,7	
		Q _F /mC	3,8		10,5		31,0	
		Q _{i(44)} /nC	0,3		1,4		5,7	
		Q _{i(60)} /pC	1,4		10,4		19,9	
		A _{q.e.(44)} /%	<i>10^{XIV}</i>		<i>19^{XIV}</i>		<i>26^{XIV}</i>	
		A _{q.e.(60)} /%	<i>0,4^{XIV}</i>		<i>1,2^{XIV}</i>		<i>0,8^{XIV}</i>	
	5	I _{F,120Sek} /μA	23	23,9	88	24,3	239	24,2
		A _{c.e.(44)} /%	13		17		25	
		A _{c.e.(60)} /%	(4)		(1,3)		(0,8)	
		Q _F /mC	3,4		11,8		32,8	
		Q _{i(44)} /nC	0,3		1,7		6,0	
		Q _{i(60)} /pC	3,1		7,7		14,2	
		A _{q.e.(44)} /%	<i>12^{XIV}</i>		<i>17^{XIV}</i>		<i>24^{XIV}</i>	
		A _{q.e.(60)} /%	<i>1,8^{XIV}</i>		<i>1,2^{XIV}</i>		<i>0,9^{XIV}</i>	
	10	I _{F,120Sek} /μA	24	23,9	84	23,8	227	23,7
		A _{c.e.(44)} /%	12		17		24	
		A _{c.e.(60)} /%	(4,7)		(2,5)		(0,1)	
		Q _F /mC	3,2		10,7		30,7	
		Q _{i(44)} /nC	0,2		1,1		4,5	
		Q _{i(60)} /pC	2,0		5,1		8,3	
		A _{q.e.(44)} /%	<i>13^{XIV}</i>		<i>18^{XIV}</i>		<i>26^{XIV}</i>	
		A _{q.e.(60)} /%	<i>0,3^{XIV}</i>		<i>0,2^{XIV}</i>		<i>0,1^{XIV}</i>	

^{XIV} Die Integration des Faraday- und Ionenstroms erfolgt über die gesamte Dauer des Potentialsprungs (120 Sek.).

In Tabelle 6.6 sind die Strom- und Ladungsausbeuten für den 0,01 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄-Elektrolyten gezeigt. Die Potentialsprünge sind in Abb. 10.6 dargestellt.

Tabelle 6.6 Strom- und Ladungsausbeuten (kursiv) sowie die ionischen Ladungen für $m/z = 44$ bei 0,6 V_{RHE} und 0,7 V_{RHE} an Pt(pc) mit einer Elektrolytdurchflussrate von 5 $\mu\text{l/s}$ bei einer Methanolkonzentrationen von 0,01 M.

	u/ $\mu\text{l/s}$	E_{Ads}/V_{RHE}	0,6 V	T/° C	0,65 V	T/° C	0,7 V	T/° C
Pt(pc) 0,01 M MeOH	5	<i>I_{F,120Sek}/μA</i>	20	25,1	n. b.	n. b.	133	23,0
		<i>A_{c.e.(44)}/%</i>	23		n. b.		41	
		<i>A_{c.e.(60)}/%</i>	0		n. b.		0	
		<i>Q_F/mC</i>	2,5		n. b.		20,2	
		<i>Q_{I(44)}/nC</i>	0,3		n. b.		4,3	
		<i>A_{q.e.(44)}/%</i>	21 ^{XV}		n. b.		44 ^{XV}	

Der Reaktionsweg *via* CO_{Ads} wird bei höheren Potentialen aufgrund der schnelleren Oxidation des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids begünstigt. Eine nicht so große Abhängigkeit vom Potential hat der Reaktionspfad *via* der löslichen Intermediate (direkter Reaktionsweg).[144] Deswegen steigen die Stromausbeuten für $m/z = 44$ bei Erhöhung des Potentials, während diese für $m/z = 60$ nahezu konstant bleiben.

Die Änderung der Durchflussrate hat bei der Konzentration von 0,1 M MeOH keinen großen Effekt auf die Stromausbeute für CO₂. Aus dieser Unabhängigkeit der Stromausbeute vom Elektrolytfluss und damit der Verweilzeit in der Nähe der Elektrode folgt nach Wang et al. der duale Reaktionsweg der elektrochemischen Methanoloxidation.[144, 148]

Im Vergleich zu den Messungen mit einer Konzentration von 0,1 M erhöhen sich die Stromausbeuten für CO₂ bei den Messungen im 0,01 M MeOH-Elektrolyten. Für die Sprungpotentiale 0,6 V_{RHE} und 0,7 V_{RHE} und die Flussrate 5 $\mu\text{l/s}$ erhöhen sich die Stromausbeuten von CO₂ um das 1,7-fache bei Reduzierung der MeOH-Konzentration.

^{XV} Die Integration des Faraday- und Ionenstroms erfolgt über die gesamte Dauer des Potentialsprungs.

Frühere Messungen von Wang et al. zeigen ebenfalls, dass die Stromausbeute von CO_2 ansteigt, wenn das Potential ansteigt und die Konzentration von MeOH abnimmt.[130]

In Übereinstimmung mit Wang et al. sinken die Stromausbeuten von Ameisensäuremethylester mit Erhöhung des Sprungpotentials und steigen mit zunehmender Konzentration von MeOH.[130] Für die höheren Durchflussraten steigen die Stromausbeuten für $m/z = 60$ ebenfalls an. Diese Werte sind aber aufgrund der erwähnten inhomogenen Vermischung stark fehlerbehaftet und deswegen in Tabelle 6.5 in Klammern gesetzt. Das Verhältnis der Stromausbeuten von Ameisensäuremethylester zu denen von CO_2 liegen bei einer Durchflussrate von $2 \mu\text{l/s}$ für die Sprungpotentiale von $0,6\text{-}0,7 \text{ V}$ zwischen $9\text{-}3\%$. Vergleicht man die Stromausbeuten für $m/z = 60$ der Potentialsprungmessungen mit denen aus den CVs, so fällt auf, dass die Stromausbeuten aus den Stromtransienten größer sind. Des Weiteren ergeben sich Stromausbeuten, die mit den Werten von Wang et al. und Abd El Latif et al. vergleichbar sind.[130, 134, 144] Die Werte der Stromausbeuten aus den Stromtransienten der Potentialsprungexperimente sind realistischer als die Stromausbeuten aus den CV-Messungen. Dieses liegt vor allem daran, dass sich das Potential bei den CV-Messungen und die faradayschen und ionischen Ströme kontinuierlich ändern. So sind potentialaufgelöste Stromausbeuten schwieriger zu bestimmen und werden in der Regel nur für das Maximum des Stromsignals angegeben, da am Maximum des Stromsignals die Änderungen der faradayschen und ionischen Ströme null sind.

6.2.2 Bedeckungsgrad des Adsorbats bei der Elektrooxidation des Methanols

Durch Verwendung der beiden Methoden *DEMS* und cyclische Voltammetrie kann die quantitative Analyse des Bedeckungsgrades der Adsorbate aus der MeOH-Oxidation erfolgen. Der Einfluss von unterschiedlichen Versuchsparametern, wie MeOH-Konzentration und Zeit, wird hierbei ebenfalls bestimmt. Die Abb. 6.8 A zeigt die faradayschen und ionischen Stromtransienten für Messungen in $0,1 \text{ M MeOH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei einer Sprungdauer von 5 Sek. und einem Elektrolytdurchfluss von $5 \mu\text{l/s}$ an Pt(pc). Dabei werden die Sprungpotentiale im Bereich der MeOH-Adsorption und Elektrooxidation des Methanols von $0,3\text{-}0,7 \text{ V}_{\text{RHE}}$ variiert.

Des Weiteren wird in Abb. 6.8 B die Oxidation des MeOH-Adsorbates durch die cyclischen Voltammogramme gezeigt, die in 0,5 M H_2SO_4 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s im Anschluss an die Potentialsprungexperimente gemessen worden.

Bei den faradayschen Stromtransienten in Abb. 6.8 A steigt der Strom instantan als Antwort auf den Potentialsprung an und nimmt schnell wieder ab. Dieses Stromsignal ist mit der Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht und der Oxidation von adsorbiertem Wasserstoff verbunden. Im Bereich der Elektrooxidation des Methanols, also bei Potentialen oberhalb von $0,6 V_{\text{RHE}}$, sinkt der Strom nicht auf „null“ ab. Dieser verbleibende Strom ist der oxidative Strom der elektrochemischen Methanol-Umsetzung. Bei steigendem Sprungpotential nimmt der Strom durch die schneller werdende Oxidation des Methanols zu. Am Ende der Potentialsprungdauer springt das Potential zurück zu $0,05 V_{\text{RHE}}$. Dieses zeigt sich ebenfalls in einem negativen Stromanstieg durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht. Die Stromwerte sind durch die Adsorption von MeOH-Adsorbat deutlich geringer als beim Potentialsprung zum Adsorptionspotential.

Im ionischen Stromtransienten wird der zeitliche Verlauf der Detektion des Massenfragmentes $m/z = 44$ gezeigt. Die Detektion des CO_2 , das nur bei höheren Potentialen gebildet wird, startet aus den erwähnten Gründen um zwei Sek. zeitversetzt. Auch im ionischen Stromtransienten wird die schnellere Oxidation von MeOH bei Erhöhung des Potentials durch die höheren Ionenströme ersichtlich.

Nach Beendigung des Potentialsprungs wird immer noch CO_2 im MSCV detektiert. Je höher die Menge an CO_2 ist, die an der Elektrode gebildet wird, desto länger dauert auch die Abnahme der CO_2 -Konzentration in der Zelle. Diese Zeiten wirken außergewöhnlich lange. Vergleicht man die Messungen in Abb. 6.8 mit Abb. 6.7, so wird ersichtlich, dass nach Beendigung des Potentialsprungs zu $0,7 V_{\text{RHE}}$ noch ca. 7-10 Sek. ein Ionenstrom für $m/z = 44$ zu detektieren ist.

Der Verlauf des Ionenstromtransienten für das Sprungpotential $0,7 V_{\text{RHE}}$ in Abb. 6.8 zeigt einen kleinen Stromabfall. Dieser lässt sich durch ein messtechnisches Artefakt erklären, das durch die Verwendung der Schlauchpumpe als Durchflusskontrolle entsteht. Dabei ist, wie in Abb. 6.7 und Abb. 10.3 zu sehen, eine Verstärkung des Artefaktes bei hohen Ionenströmen und bei geringen Durchflussraten zu beobachten.

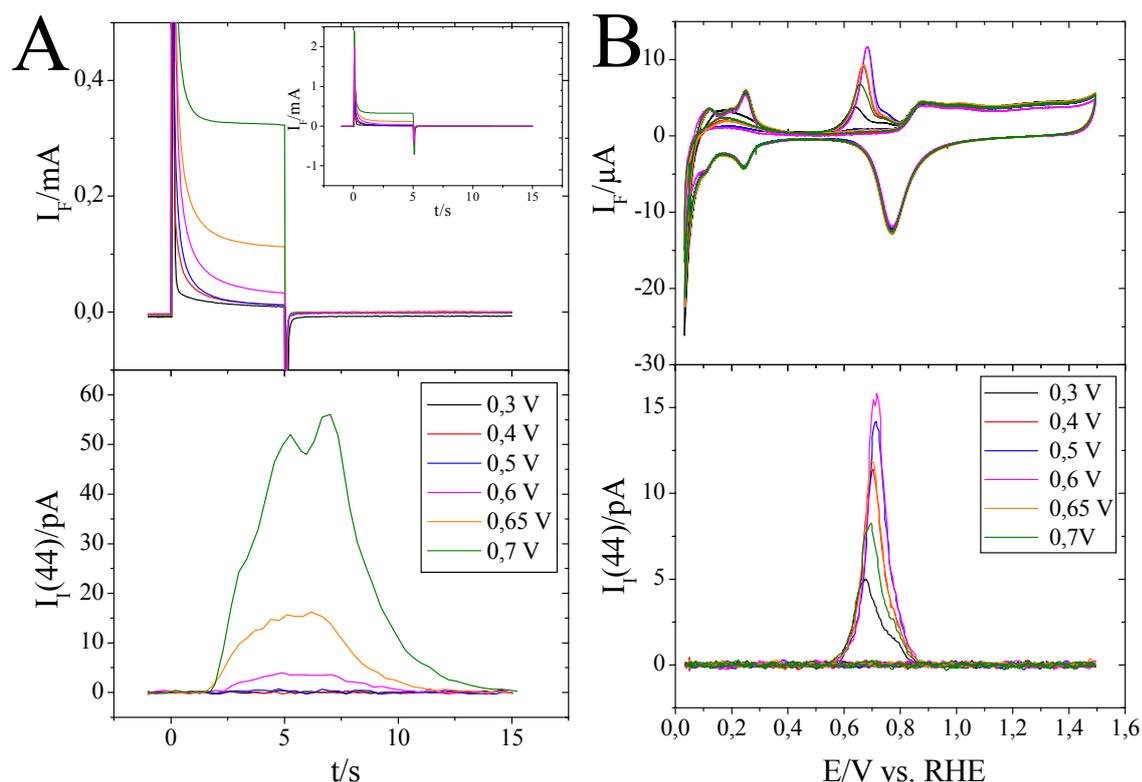


Abb. 6.8 (A) Faradaysche Stromtransienten und ionische Stromtransienten für das Massenfragment $m/z = 44$ während der Adsorption von Methanol auf Pt(pc) aus einer 0,5 M H_2SO_4 + 0,1 M MeOH-Lösung. Potentialsprünge zu 0,3 V, 0,4 V, 0,5 V, 0,6 V, 0,65 V und 0,7 V bei einer Adsorptionszeit von $t_{\text{Ads}} = 5$ Sek. (B) CV und MSCV nach der Methanoladsorption in 0,5 M H_2SO_4 bei einer Vorschubrate von 10 mV/s und einem Elektrolytdurchfluss von 5 μ l/s (die in der Legende aufgelisteten Potentiale beziehen sich auf die Adsorptionspotentiale des vorherigen Experiments). Der Bildausschnitt zeigt den kompletten Strombereich des Potentialsprungs.

In Tabelle 6.7 sind die Ladungsausbeuten für die Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ aus den faradayschen und ionischen Ladung für die Potentialsprünge in Abb. 6.8 zusammengestellt. Zur Bestimmung der Ladungsausbeuten werden die ionischen und faradayschen Ladungen für den kompletten Potentialsprung ermittelt und ins Verhältnis gesetzt. Zur Korrektur der Doppelschichtaufladung wird ebenfalls die Ladung des Potentialsprungs zum Ausgangspotential berücksichtigt. Dabei wird die Änderung der Doppelschichtkapazität durch die Adsorption des MeOH-Adsorbats vernachlässigt. Die Ladungsausbeuten für $m/z = 44$ sind mit den Strom- und Ladungsausbeuten für die Potentialsprünge von 120 Sek. in Tabelle 6.5 vergleichbar. Ebenfalls sind die faradayschen Ströme am Ende der Potentialsprünge in Tabelle 6.7 aufgelistet. Für höhere Adsorptionspotentiale wird ein größer faradayscher Strom aufgrund der schnelleren Elektrooxidation des Methanols gemessen.

Wie schon im Stromtransienten in Abb. 6.7 gezeigt, nimmt der faradaysche Strom mit Dauer des Potentialsprungs ab. Deswegen sind die Werte für $I_{F, 5\text{Sek.}}$ größer als für $I_{F, 120\text{Sek.}}$. Die Bedeckungsgrade des MeOH-Adsorbats werden aus den CVs und MSCVs in Abb. 6.8 B bestimmt und sind für die unterschiedlichen Adsorptionspotentiale tabelliert.^{XVI}

Tabelle 6.7 Tabellierte Ladungsausbeuten (kursiv) und ionische Ladungen für $m/z = 44$ sowie finale faradaysche Ströme und Bedeckungsgrade des MeOH-Adsorbates für die Potentialsprünge von 5 Sek. zu den gemessenen Adsorptionspotentialen in Abb. 6.8. Die Potentialsprünge erfolgen in 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄ an Pt(pc) mit einer Elektrolytdurchflussrate von 5 $\mu\text{l/s}$.

E_{Ads} / V_{RHE}	$I_{F,5\text{ Sek.}}$ / μA	$Q_{\text{F/mC}}$	$Q_{\text{I(44)}}$ / μC	$Q_{\text{I(60)}}$ / μC	$A_{q.e.(44)}/$ %	$A_{q.e.(60)}/$ %	ϑ_{CO}	Θ_{CO}
0,3	17	n. b.	n. b.	n. b.	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	0,17	0,28
0,4	13	n. b.	n. b.	n. b.	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	0,34	0,57
0,5	16	0,29	n. b.	n. b.	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>	0,41	0,68
0,6	35	0,52	20,2	0,32	<i>5^{XVII}</i>	<i>1,2^{XVII}</i>	0,42	0,7
0,65	114	0,91	84,8	0,28	<i>11^{XVII}</i>	<i>0,5^{XVII}</i>	0,33	0,55
0,7	323	1,85	295,7	0,41	<i>21^{XVII}</i>	<i>0,4^{XVII}</i>	0,27	0,45

Die im Anschluss an die Potentialsprünge aufgenommenen cyclischen Voltammogramme zeigen den Einfluss des Sprungpotentials auf die Menge an adsorbierten MeOH-Spezies. Schon an der Unterdrückung der Ströme im Wasserstoffbereich zeigt sich, dass die Bedeckungsgrade an MeOH-Adsorbat für die gleiche Adsorptionsdauer mit dem Sprungpotential variieren. Die Faradayströme und Ionenströme des Oxidationssignals nehmen für die Adsorptionspotentiale von 0,3-0,6 V_{RHE} zu. Da bei höheren Potentialen simultan zur Adsorption von MeOH auch die Oxidation der adsorbierten MeOH-Spezies erfolgt, nehmen die Ströme für diese Potentiale wieder ab. Aus den Ionenströmen werden die Bedeckungsgrade ermittelt.

^{XVI} Die Bestimmung der Bedeckungsgrade wird im Verlauf des Kapitels behandelt. Für Θ_{CO} wird bei Pt(pc) angenommen, dass folgender Zusammenhang gilt: $\vartheta_{\text{CO}}/0,6$. [264, 267]

^{XVII} Die Integration des Faraday- und Ionenstroms erfolgt über die gesamte Dauer des Potentialsprungs.

Die Maxima der Oxidationsströme verschieben sich mit steigendem Bedeckungsgrad zu höheren Potentialen, während im Anfangsbereich der Oxidation die Ströme unabhängig vom Bedeckungsgrad sind. Hinsichtlich des Bedeckungsgrades ergibt sich daraus eine Reaktionsordnung von null.[154] Der relative Bedeckungsgrad des Adsorbates ϑ_{CO} in Bezug auf die Anzahl der Pt-Oberflächenatome lässt sich durch Integration des Ionenstroms für die Bildung des Kohlenstoffdioxids aus der Oxidation des Adsorbates bestimmen. Die Definition des Bedeckungsgrades des Adsorbates in Bezug auf die Pt-Oberflächenatome ist in Gl. 6-5 gezeigt.

$$\vartheta_{CO} = \frac{\Gamma_{CO}}{\Gamma_H^0} \quad \text{Gl. 6-5}$$

Dabei ist Γ_H^0 die Anzahl der Pt-Oberflächenatome und Γ_{CO} die Anzahl der CO-Moleküle, die während der Methanoloxidation an der Pt-Oberfläche adsorbieren. Durch Gl. 6-6 kann die Anzahl an Adsorbat-Teilchen bestimmt werden.

$$\Gamma_{CO} = \frac{Q_I(44)}{K^* \cdot F} \quad \text{Gl. 6-6}$$

Die Ladung $Q_I(44)$ wird durch Integration des Ionenstroms des Massenfragments $m/z = 44$ bestimmt. Die Kalibrierkonstante K^* wird, wie in Kapitel 5.2.1.1 beschrieben, erhalten.

Die Anzahl der Pt-Oberflächenatome wird unter der Annahme bestimmt, dass jedes Platinatom jedem Wasserstoffatom einen Adsorptionsplatz zu Verfügung stellt. Somit kann, wie in Gl. 6-7 gezeigt, durch Integration des Wasserstoffbereiches die Anzahl der Pt-Oberflächenatome bestimmt werden. Dabei ist die Anzahl der transferierten Elektronen z pro Wasserstoffatom eins.

$$\Gamma_H^0 = \frac{Q_H^0}{z \cdot F} \quad \text{Gl. 6-7}$$

Die Ladung der adsorbierten Wasserstoffatome Q_H^0 wird durch Integration des Wasserstoffbereiches des CVs im Grundelektrolyten bestimmt. Nach Biegler et al. ist an glatten polykristallinen Platin-Oberflächen bei der unteren Potentialgrenze von 0,08 V_{RHE} ein Bedeckungsgrad mit adsorbiertem Wasserstoff von 0,77 erreicht.[250] Mit der Ladungsdichte für eine Monolage Wasserstoff von 210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ kann die reale Oberfläche und die Anzahl der Oberflächenatome bestimmt werden.[250]

Eine weitere Möglichkeit ist, den Bedeckungsgrad über die maximale Anzahl an adsorbierter Spezies zu definieren. Dieses wird in Gl. 6-8 gezeigt.

$$\Theta = \frac{\vartheta_{CO}}{\vartheta_{CO}^{max}} = \frac{\Gamma_{CO}/\Gamma_H^0}{\vartheta_{CO}^{max}} \quad \text{Gl. 6-8}$$

Dabei ist ϑ_{CO} der CO-Bedeckungsgrad bezogen auf die Oberflächenatome und ϑ_{CO}^{max} der maximale Bedeckungsgrad der Spezies, die auf dem Substrat adsorbieren kann. Für die unterschiedliche Pt-Oberflächen liegt der maximale Bedeckungsgrad für CO bei $\vartheta_{CO}^{max} = 0,5-0,68$. [85, 98, 100-103] Dabei muss erwähnt werden, dass Pt(110) und Pt(100) höhere maximale Bedeckungsgrade erreichen können. In den folgenden Kapiteln werden beide Definitionen des Bedeckungsgrades verwendet.

Da ϑ_{CO}^{max} für die verwendeten Oberflächen auf Grund der unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheit variiert, wird bei der Umrechnung von ϑ_{CO} zu Θ^{CO} das ϑ_{CO}^{max} der Oberfläche angegeben. Der Bedeckungsgrad Θ kann auch, wie in Kapitel 7.2.1 in Gl. 7-1 gezeigt, für die Unterdrückung des Wasserstoffbereiches definiert werden.

6.2.3 Adsorptionskinetik von Methanol auf Pt(pc)

Durch Änderung der Adsorptionszeiten und der Sprungpotentiale werden Serien von chronoamperometrischen Messungen mit anschließender Oxidation des Methanol-Adsorbats durchgeführt. Aus den Messreihen lassen sich die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades und die Geschwindigkeit der Adsorption des Methanol-Adsorbats für verschiedene Adsorptionspotentiale auf glatten Pt(pc) bestimmen.

Die Adsorptionsgeschwindigkeiten des Adsorbats und die zeitlichen Verläufe des Bedeckungsgrades werden für die MeOH-Konzentrationen 0,1 M und 0,01 M in 0,5 M H₂SO₄ gemessen. Für die chronoamperometrischen Messungen werden Potentialsprünge von 0,2-0,7 V_{RHE} und einer Dauer von 0,05-120 Sek. durchgeführt. Die Adsorptionsgeschwindigkeiten werden bei kurzen Adsorptionszeiten $t \leq 1$ Sek. und somit auch bei geringen Bedeckungsgraden bestimmt. Zur Bestimmung des maximalen Bedeckungsgrades werden die längeren Adsorptionszeiten verwendet. In den Abb. 6.9 und Abb. 6.10 sind für die Adsorption aus Elektrolyten mit den MeOH-Konzentrationen 0,1 M und 0,01 M die Bedeckungsgrade gegen die Adsorptionszeit für unterschiedliche Sprungpotentiale aufgetragen. Die oberen Darstellungen Abb. 6.9 A und Abb. 6.10 A zeigen den zeitlichen Verlauf des Bedeckungsgrades bis zu Adsorptionszeiten von zwei Minuten. Die unteren Grafiken in Abb. 6.9 B und Abb. 6.10 B stellen einen Ausschnitt der ersten zwei Sekunden dar.

Im Anhang sind in tabellarischer Form die Bedeckungsgrade und die während der Messung aufgezeichneten Temperaturen für die Messpunkte aufgelistet. Dabei zeigt Tabelle 10.2 die Messdaten für den 0,1 M MeOH-Elektrolyten, während in Tabelle 10.3 die Temperaturen und die Bedeckungen für die 0,01 M MeOH-Lösung aufgelistet sind.

Bei kleinen Bedeckungsgraden ist ein Großteil der Adsorptionsplätze noch nicht durch Adsorbat belegt. Das führt zu einer schnelleren Methanoladsorption. Daher wird die Anfangsgeschwindigkeit der Methanoladsorption ($v_{\text{Ads}} = d\theta/dt$ bei $t = 0$) aus den Bedeckungsgraden für kurze Adsorptionszeiten $t_{\text{Ads}} < 1$ Sek. bestimmt. Dennoch ist die Oberfläche bei den kurzen Adsorptionszeiten von 0,1 Sek. bei einer MeOH-Konzentration von 0,1 M schon mit 10 % an MeOH-Adsorbat bedeckt. Dieses lässt sich durch die gewählten Adsorptionspotentiale und der hohen MeOH-Konzentration erklären.

Bei höheren Bedeckungsgraden nehmen die Steigungen der Regressionsgeraden ab und führen somit zu kleineren experimentell ermittelten Adsorptionsgeschwindigkeiten. Zur Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeiten können, aufgrund der relativ hohen Bedeckungsgrade bei kurzen Adsorptionszeiten, nur der erste Datenpunkt und der Grafenursprung^{XVIII} verwendet werden. Dieses führt zu einer relativ großen Messungenauigkeit und zu einer Streuung bei den ermittelten Adsorptionsgeschwindigkeiten.

Im Potentialbereich von 0,4-0,5 V_{RHE} , in dem das Adsorbat noch nicht oxidiert wird, führt die Adsorbatbedeckung für hohe Adsorptionszeiten an Pt(pc) zu einem Sättigungsbedeckungsgrad ϑ^{CO} von 0,4 - 0,45. Dieser wird bei der Adsorption aus der höher konzentrierten Methanollösung (0,1 M) bei einer Adsorptionszeit von ca. 5-10 Sek. erreicht, während bei der Adsorption aus 0,01 M MeOH-Lösung für gleiche Werte des Sättigungsbedeckungsgrades ungefähr die zehnfache Zeit gemessen wird.

Bei niedrigeren Adsorptionspotentialen im Bereich von 0,2-0,3 V_{RHE} ist die Geschwindigkeit der Methanoladsorption stark gehemmt.[135, 151, 154, 265, 266] Bei 0,3 V_{RHE} wird auch nach dreiminütiger Adsorption in 0,1 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 ein Bedeckungsgrad ϑ^{CO} von nur 0,36 erreicht.

Bei einem Potential von 0,6 V_{RHE} startet die Oxidation des Adsorbates. Wie in den Abb. 6.9 und Abb. 6.10 dargestellt, nimmt der Bedeckungsgrad des Adsorbates, nach einem Maximum bei einigen Sekunden, mit steigender Adsorptionszeit ab. Parallel zur Adsorption des MeOH-Adsorbates erfolgt die Oxidation zu CO_2 , so dass sich keine Absättigung mit Adsorbat auf der Oberfläche einstellt und sich keine stabilen Bedeckungsgrade ausbilden.

^{XVIII} Grafenursprung ist hier gleichbedeutend mit der Koordinate $x = 0$ und $y = 0$.

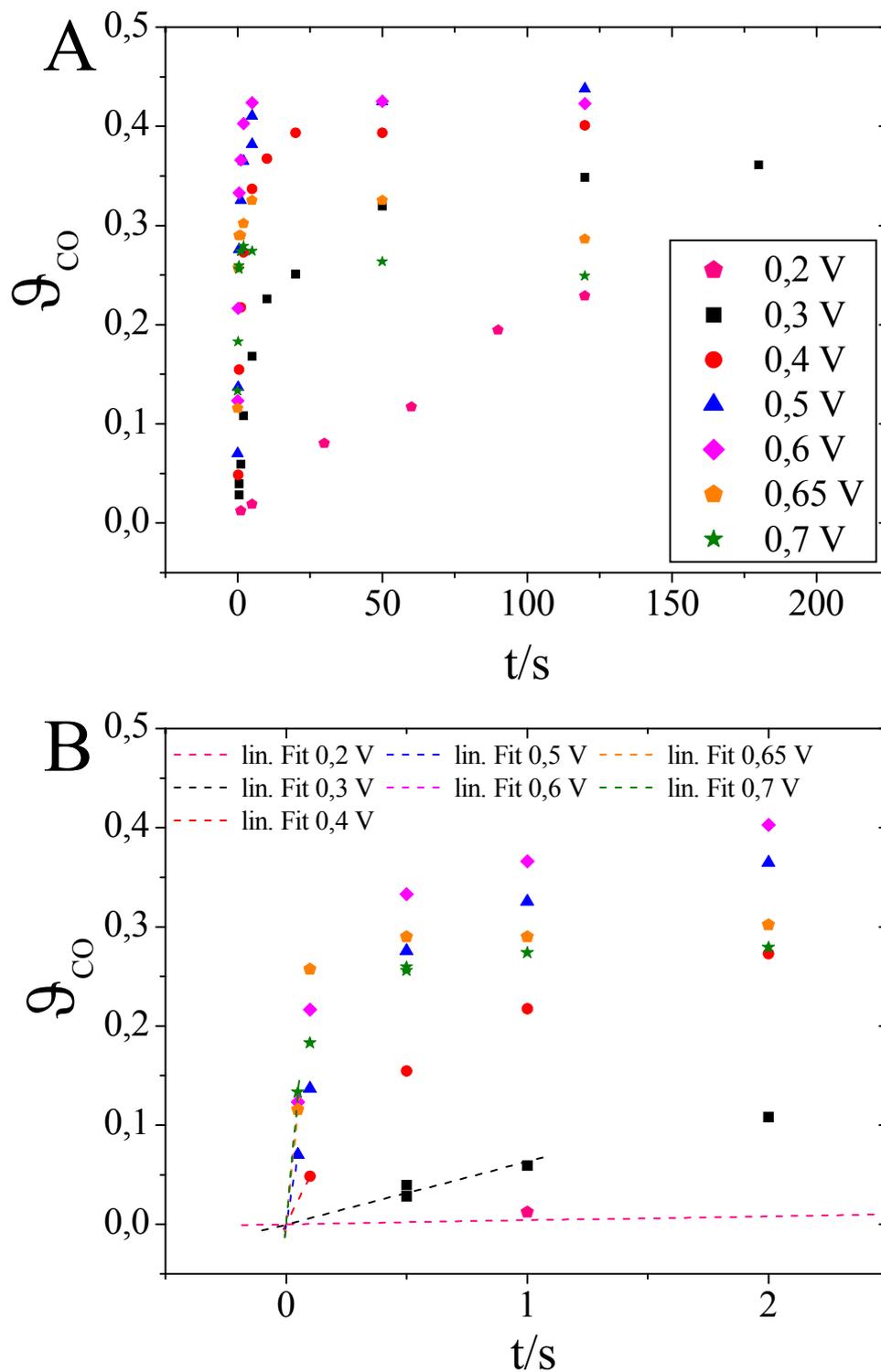


Abb. 6.9 (A) Experimentell bestimmte zeitliche Änderung des Adsorbat-Bedeckungsgrades aus einer 0,1 M MeOH-Lösung auf Pt(pc) für unterschiedliche Adsorptionspotentiale; (B) Bildausschnitt aus (A) für kurze Adsorptionszeiten. Aus den Steigungen der gestrichelten Linien werden die Adsorptionsgeschwindigkeiten bestimmt.

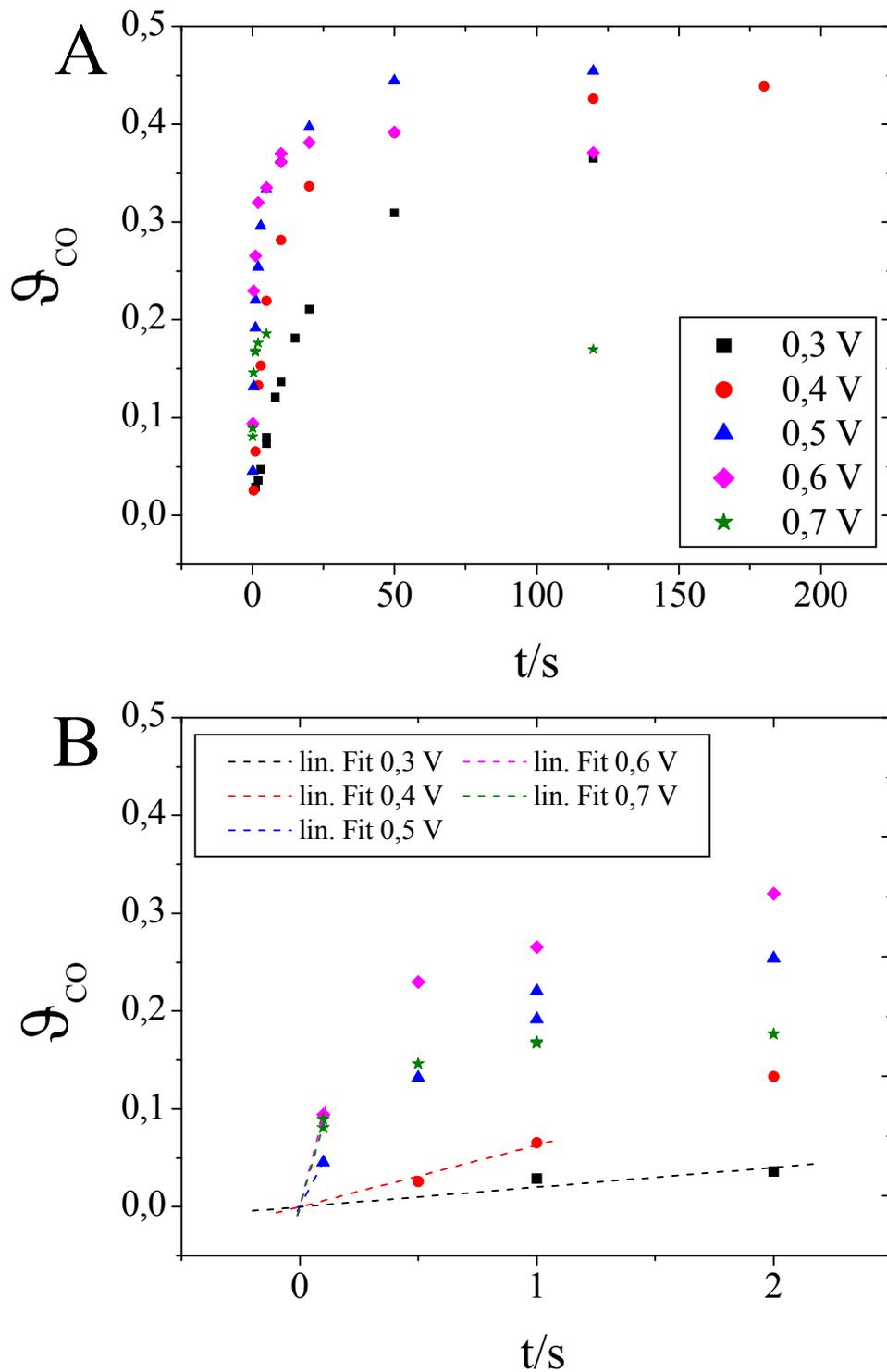


Abb. 6.10 (A) Experimentell bestimmte zeitliche Änderung des Adsorbat-Bedeckungsgrades aus einer 0,01 M MeOH-Lösung auf Pt(pc) für unterschiedliche Adsorptionspotentiale; (B) Bildausschnitt aus (A) für kurze Adsorptionszeiten. Aus den Steigungen der gestrichelten Linien werden die Adsorptionsgeschwindigkeiten bestimmt.

In Tabelle 6.8 sind die maximalen Bedeckungsgrade für die Adsorptionspotentiale von 0,2-0,7 V_{RHE} bzw. 0,3-0,7 V_{RHE} bei den MeOH-Konzentrationen von 0,1 M und 0,01 M aufgelistet.

Tabelle 6.8 Maximale Bedeckungsgrade und Adsorptionsgeschwindigkeit für die Methanoladsorption aus 0,1 M und 0,01 M MeOH-Lösungen auf Pt(pc) für verschiedene Adsorptionspotentiale.

	E_{Ads}/V_{RHE}	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,65	0,7
0,1 M MeOH 0,5 M H ₂ SO ₄	ϑ_{CO}	0,23	0,36	0,40	0,44	0,42	0,29	0,25
	Θ_{CO}^{XIX}	0,38	0,60	0,67	0,73	0,70	0,48	0,42
	v_{ads}/MLs^{-1}	0,004	0,057	0,485	1,40	2,47	2,32	2,66
0,01 M MeOH 0,5 M H ₂ SO ₄	ϑ_{CO}	n. b.	0,37	0,44	0,45	0,37	n. b.	0,17
	Θ_{CO}^{XVI}	n. b.	0,62	0,73	0,75	0,62	n. b.	0,28
	v_{ads}/MLs^{-1}	n. b.	0,029	0,051	0,454	0,940	n.b	0,849

Aufgrund der höheren Konzentration der aktiven Spezies vor der Elektrodenoberfläche nimmt die Adsorptionsgeschwindigkeit mit steigender Methanolkonzentration zu. Wie auch in der Literatur beschrieben, steigt die Geschwindigkeit der Adsorption mit höherem Adsorptionspotential an.[64, 151, 266, 268, 269] Wie in Gl. 6-9 gezeigt, kommt der stromabhängige Ausdruck aus der Butler-Volmer-Gleichung.

$$v_{Ads} = \frac{d\theta}{dt} = k \cdot \exp\left[\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right] = k \cdot \exp\left[\frac{\eta}{b}\right] \quad \text{Gl. 6-9}$$

Dabei ist α der Durchtrittsfaktor und z die Zahl der Elektronen für den reaktionsbestimmenden Schritt (*rds*). Die Tafelsteigung $b = 2,3 \times RT/\alpha z F$ lässt sich aus der Auftragung des Logarithmus für die Adsorptionsgeschwindigkeit gegen die Adsorptionspotentiale in Abb. 6.11 bestimmen.

^{XIX} Der Bedeckungsgrad Θ_{CO} ist durch das Verhältnis von ϑ_{CO} zu ϑ_{CO}^{max} gegeben. Bei Pt(pc) wird ein ϑ_{CO}^{max} von 0,6 angenommen.[264, 267]

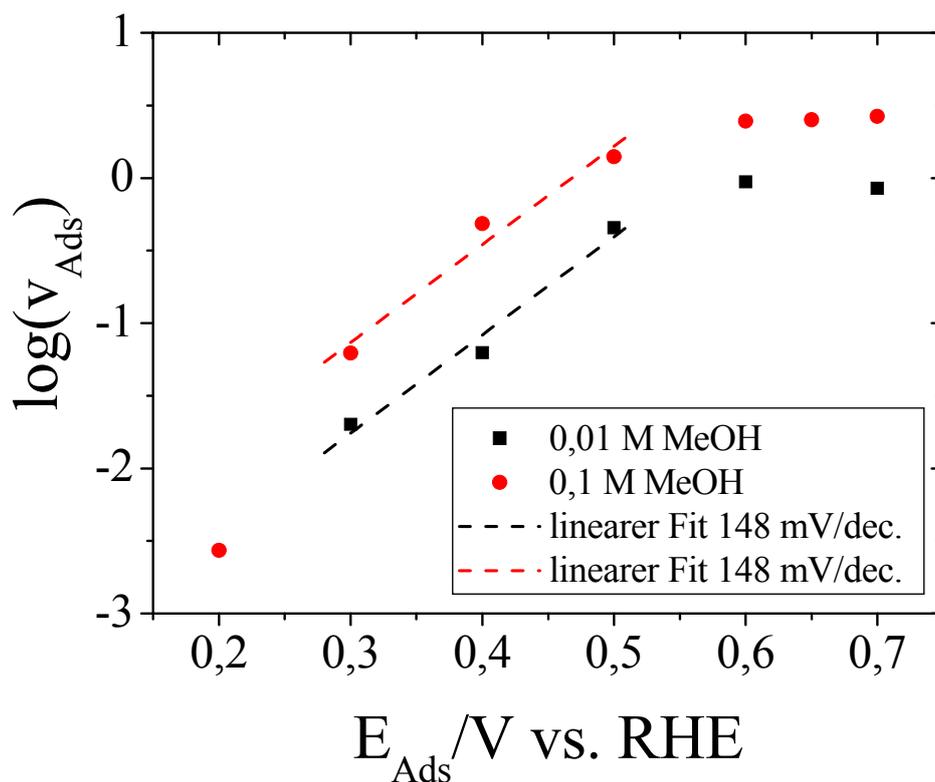


Abb. 6.11 Logarithmische Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeiten gegen die Adsorptionspotentiale bei Methanolkonzentrationen von 0,1 M MeOH (schwarze Quadrate) und 0,01 M MeOH (rote Punkte) auf Pt(pc). Aus den linearen Fits werden die Tafelsteigungen bestimmt.

Zur Ermittlung der Tafelsteigungen werden nur die Potentiale unterhalb der Oxidation des Adsorbates verwendet. Die Messwerte oberhalb von $0,5 V_{\text{RHE}}$ werden somit nicht berücksichtigt. Für die Methanolkonzentrationen von 0,1 M und 0,01 M ergeben sich aus den linearen Regressionen Tafelsteigungen von 148 mV/dec. Für einen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, bei dem ein Elektron transferiert wird und der Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$ ist, wird eine Tafelsteigung von 118 mV/dec. erwartet. Somit stimmen die experimentell bestimmten Tafelsteigungen mit den theoretisch erwarteten Steigungen für einen Einelektronen-transfer als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt überein.

Da die Tafelsteigung von der Reaktionskinetik und von den unterschiedlichen Adsorptionsgeschwindigkeiten abhängt, können für unterschiedliche Oberflächenstrukturen auch andere Werte für die Tafelsteigung erhalten werden.

Mit der ATR-Infrarotspektroskopie haben Liu et al. eine Tafelsteigung von 440 ± 30 mV in einer 0,1 M perchlorsauren MeOH-Lösung der Konzentration 2 M für einen auf ein Siliciumprisma aufgebrachten Platinfilm bestimmt.[268] Für die Bestimmung der Tafelsteigung wurden Adsorptionspotentiale von 0,3-0,7 V verwendet. Durch Verwendung der Potentiale im Bereich der Oxidation des Adsorbates werden die Tafelsteigungen sichtlich vergrößert. Wenn man für die gemessenen Werte nur den Potentialbereich unterhalb der Oxidation betrachtet, ergibt sich für die Werte von Liu et al. eine korrigierte Tafelsteigung von ca. 200 mV/dec.[135] Dabei erhalten Mostafa et al. für die Messungen an Pt(331) mit einer Methanolkonzentration von 0,1 M in 0,5 M H₂SO₄ ebenfalls eine Tafelsteigung von 200 mV/dec.[135] An Pt(pc) werden für die Methanolkonzentrationen 0,1 M und 0,01 M Tafelsteigungen von 237 mV/dec bzw. 250 mV/dec gemessen.[264] Liu et al. erklären die ermittelte Tafelsteigung mit einem offensichtlich kleinen Durchtrittsfaktor α von 0,13 beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Dieser Reaktionsschritt ist die Dehydrierung von Methanol durch heterolytische Spaltung der C-H-Bindung, bei der ein Elektron übertragen wird. Das bedeutet, nur ein kleiner Teil der Differenz des Grenzflächenpotentials trägt zur Reduzierung der Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts bei und steht somit in Übereinstimmung mit *DFT*-Rechnungen.[270, 271] Eine weitere Erklärung für die gemessene Tafelsteigung ist, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die homolytische Spaltung der C-H-Bindung ist, gefolgt von einer schnellen Entladung des adsorbierten Wasserstoffes (H_{Ads}). Damit würde kein Ladungstransfer beim *rds* stattfinden.

6.2.3.1 Einfluss des Elektrolytdurchflusses auf die Adsorptionsgeschwindigkeit

Um einen möglichen Einfluss der Elektrolytdurchflussrate auf die Adsorptionsgeschwindigkeit zu untersuchen, sind chronoamperometrische Messungen bei Elektrolytdurchflussraten von 2 μ l/s, 5 μ l/s und 10 μ l/s durchgeführt worden. Die Abb. 6.12 zeigt die zeitliche Änderung des Bedeckungsgrades bei den Potentialen 0,6-0,7 V_{RHE}. In Abb. 6.12 A ist der zeitliche Verlauf des Bedeckungsgrades bis zu Adsorptionszeiten von zwei Minuten dargestellt, während Abb. 6.12 B den Bildausschnitt für die ersten Sekunden zeigt. Für kurze Adsorptionszeiten ergeben sich, wie in Abb. 6.12 B gezeigt, kaum Unterschiede im Bedeckungsgrad des Adsorbats bei der Variierung der Elektrolytdurchflussrate. Damit kann vermutet werden, dass die Elektrolytdurchflussrate keinen Einfluss auf die Adsorptionsgeschwindigkeit hat. Beim Adsorptionspotential von 0,6 V_{RHE} und einer Adsorptionszeit von

120 Sek. zeigen sich dagegen größere Unterschiede im Bedeckungsgrad bei den gemessenen Durchflussraten. So scheint es, dass der Bedeckungsgrad des MeOH-Adsorbates für schnellere Durchflussraten größer ist. Bei höheren Adsorptionspotentialen zeigt sich eine deutliche Minimierung der Bedeckungsgraddifferenzen zwischen den Elektrolytdurchflüssen. Jedoch kann bei diesen Potentialen kein klarer Trend für den Bedeckungsgrad in Bezug auf die Durchflussraten festgestellt werden. Dieses liegt daran, dass die Differenzen für die Bedeckungsgrade im Bereich der Messfehler für diese elektrochemische Messtechnik liegen. Die ansteigende Reaktionsgeschwindigkeit der Adsorbat-Oxidation bei höheren Potentialen und der sinkende Einfluss der MeOH-Adsorptionsreaktion können dabei als Erklärung für die sinkende Differenz der Bedeckungsgrade bei den Potentialen $0,65 V_{\text{RHE}}$ und $0,7 V_{\text{RHE}}$ gelten. Weiterhin könnten die katalytische Aktivität von Platin und damit die besondere Empfindlichkeit für Verunreinigungen den Einfluss bei hohen Adsorptionszeiten erklären, da bei höheren Adsorptionszeiten die Wahrscheinlichkeit, dass die Pt-Oberfläche verunreinigt wird, größer ist.

Die ermittelten Adsorptionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 6.9 für die Elektrolytdurchflussraten und die Adsorptionspotentiale aufgelistet. Dabei zeigen die Adsorptionsgeschwindigkeiten bei $0,7 V_{\text{RHE}}$ eine größere Streuung als bei dem Adsorptionspotential $0,6 V_{\text{RHE}}$.

Tabelle 6.9 Aus Abb. 6.12 B ermittelte Adsorptionsgeschwindigkeiten bei den Potentialen von $0,6$ - $0,7 V_{\text{RHE}}$ und für die Elektrolytdurchflussraten von $2 \mu\text{l/s}$; $5 \mu\text{l/s}$ und $10 \mu\text{l/s}$.

$E_{\text{Ads}}/V_{\text{RHE}}$	$u/\mu\text{l/s}$	$v_{\text{Ads}}/\text{MLs}^{-1}$
0,6	2	2,23
	5	2,23
	10	2,27
0,65	2	2,67
	5	2,52
	10	<i>n.d.</i>
0,7	2	2,75
	5	2,66
	10	2,54

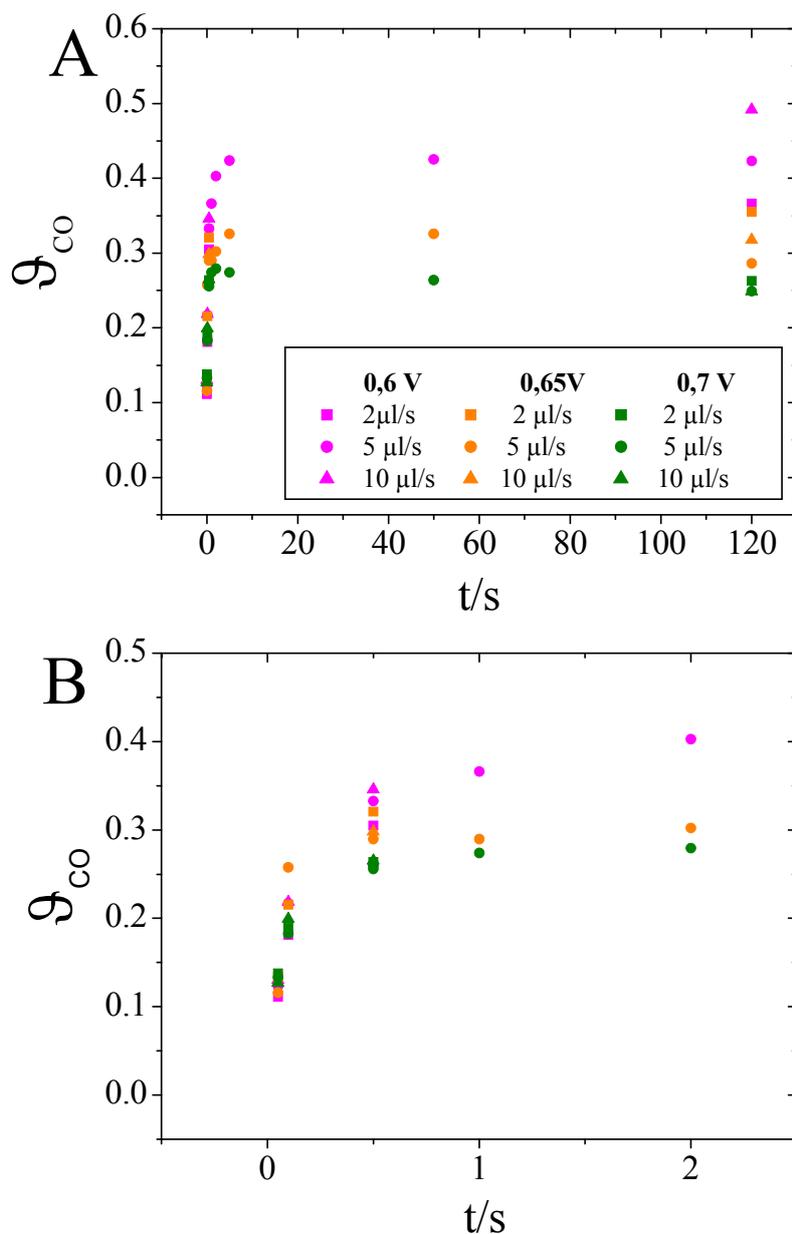


Abb. 6.12 Zeitliche Änderung des Adsorbat-Bedeckungsgrades aus 0,1 M MeOH-Lösung auf Pt(pc) für die Adsorptionspotentiale 0,6 V, 0,65 V und 0,7 V bei Elektrolytdurchflüssen von 2 $\mu\text{l/s}$, 5 $\mu\text{l/s}$ und 10 $\mu\text{l/s}$. (A) zeigt den zeitlichen Verlauf bis zu einer Adsorptionszeit von 120 Sek. und (B) ist ein Bildausschnitt von (A) für die ersten Sekunden.

Der Anstieg der Adsorptionsgeschwindigkeit mit steigendem Potential ist beim Vergleich der tabellierten Werte ersichtlich. Des Weiteren zeigen die Adsorptionsgeschwindigkeiten bei den Potentialen, an denen die MeOH-Spezies schnell auf der Oberfläche adsorbiert, dass die Elektrolytdurchflussraten keinen Effekt auf diese haben.

Somit kann die Adsorption des MeOH-Adsorbates nicht über ein im Elektrolyt gelöstes Intermediat erfolgen, da sonst ein Abtransport des Intermediates bei höheren Durchflussraten erfolgen würde.

Die Potentiale von 0,3-0,5 V_{RHE}, an denen die Adsorptionsgeschwindigkeit relativ klein ist, sind nicht untersucht worden. Dabei könnten solche Messungen den möglichen Einfluss verifizieren, da bei diesen niedrigeren Potentialen die MeOH-Adsorptionsschicht stabil ist. Des Weiteren könnte man die Adsorption der MeOH-Spezies mit geringeren MeOH-Konzentrationen durchführen, um kleinere Bedeckungsgrade und damit eine größere Anzahl an Messdaten zu bekommen.

6.3 Adsorptionsgeschwindigkeit auf basalen Pt-Oberflächen

Wie schon im Kapitel 6.1.2 für die *bulk*-Oxidation beschrieben, gibt es große Unterschiede bei der elektrochemischen Oxidation von MeOH zwischen der Pt(100)-Oberfläche und der Pt(110)-Oberfläche. Diese sollen in diesem Abschnitt hinsichtlich der Stromausbeute für die flüchtigen Produkte der MeOH-Oxidation und der Vergiftung der Pt-Oberfläche mit MeOH-Adsorbat weiter untersucht werden.

6.3.1 Methanoladsorption auf Pt(100)

Zur Bestimmung der Stromausbeuten der flüchtigen Produkte der Elektrooxidation des Methanols an Pt(100) werden die Potentialsprünge bei MeOH-Konzentrationen von 0,1 M und 0,01 M durchgeführt. Für die höhere MeOH-Konzentration zeigt die Abb. 6.13 A Stromtransienten für die Sprungpotentiale im Bereich 0,5-0,8 V_{RHE}. Die Stromtransienten für die MeOH-Konzentration von 0,01 M für die Potentiale 0,5-0,7 V_{RHE} sind in Abb. 6.13 B dargestellt. Die Dauer der Potentialsprünge beträgt 120 Sek. und die Elektrolytdurchflussrate ist 5 µl/s. In Abb. 6.14 sind die Stromtransienten für die Potentialsprünge und die MeOH-Konzentrationen für die Adsorptionszeit von einer Sekunde dargestellt.

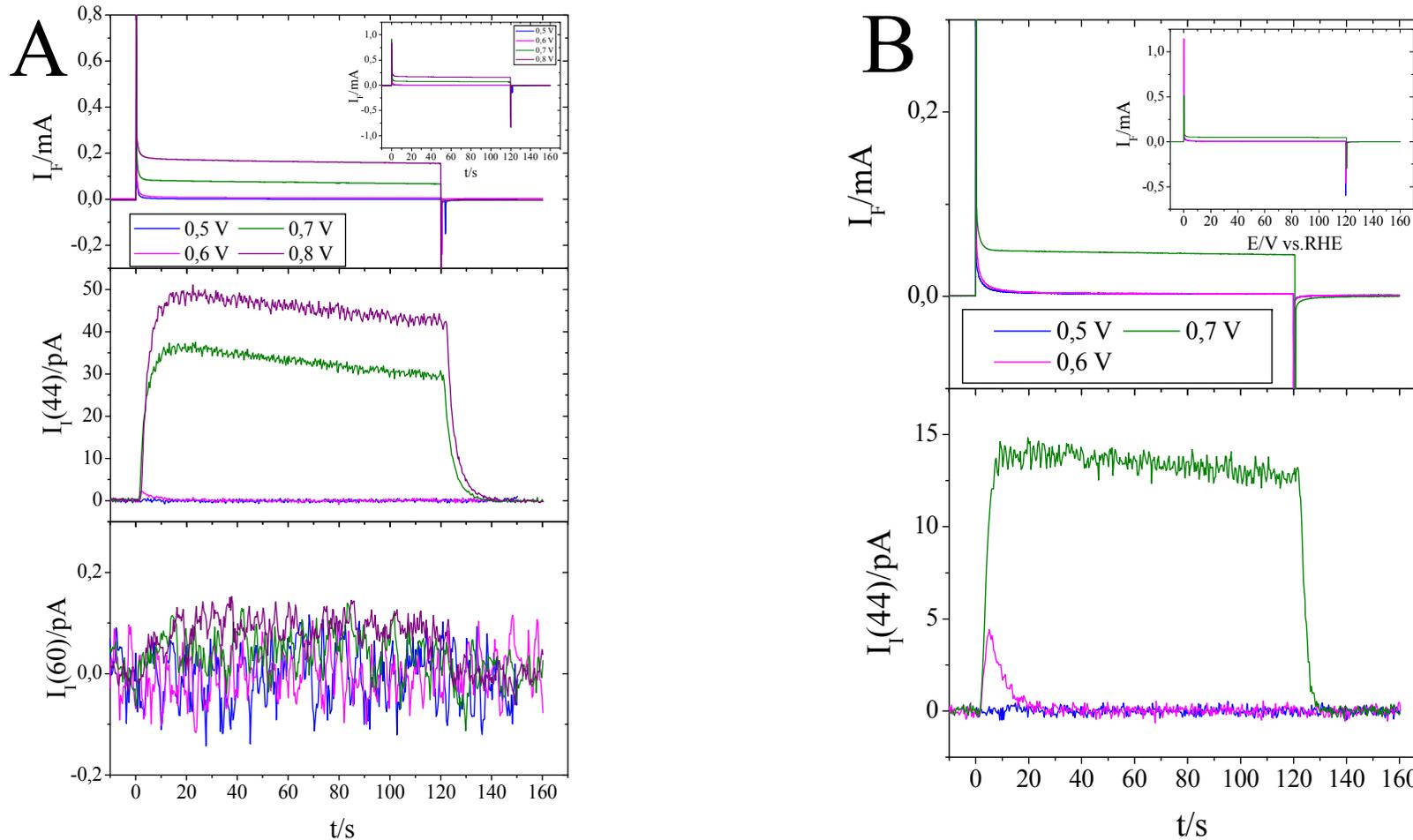


Abb. 6.13 Faradaysche und ionische Stromtransienten für die chronoamperometrischen Messungen mit einer Adsorptionszeit von 120 Sek. an Pt(100) in **(A)** 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄ und **(B)** 0,01 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄-Lösung bei einem Elektrolytdurchfluss von 5 μ l/s und Sprungpotentialen zwischen 0,5-0,8 V_{RHE}. Die Bildausschnitte zeigen die kompletten Strombereiche der Potentialsprünge.

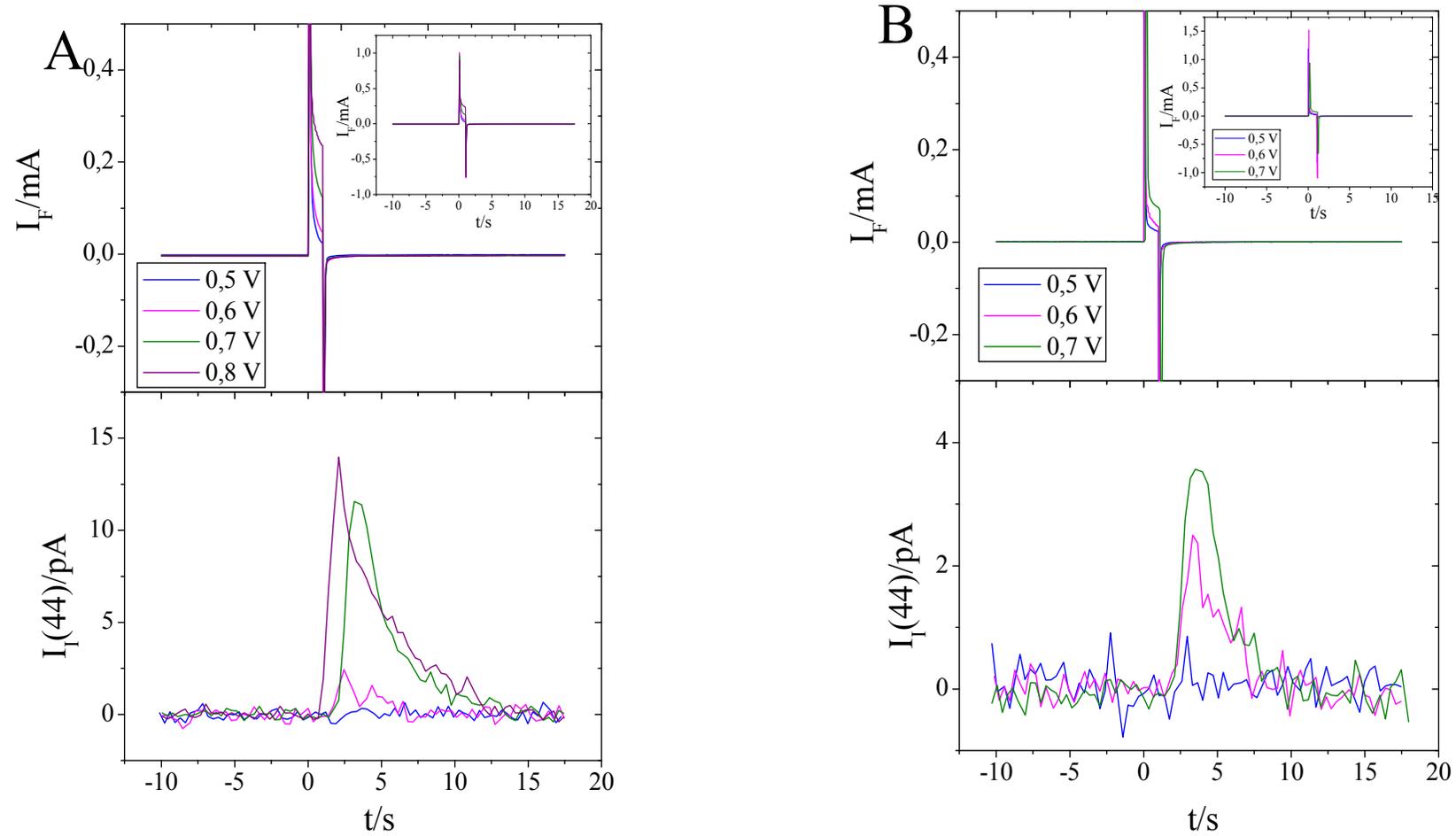


Abb. 6.14 Faradaysche und ionische Stromtransienten für die chronoamperometrischen Messungen mit einer Adsorptionszeit von 1 Sek. an Pt(100) in **(A)** 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄ und **(B)** 0,01 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄-Lösung bei einem Elektrolytdurchfluss von 5 μ l/s und Sprungpotentialen zwischen 0,5-0,8 V_{RHE}. Die Bildausschnitte zeigen die kompletten Strombereiche der Potentialsprünge.

Bei einem Potentialsprung zu $0,5 V_{\text{RHE}}$ werden nach der Aufladung der Doppelschicht keine faradayschen Ströme gemessen. Die Ionenströme für $m/z = 44$ und $m/z = 60$ ändern sich ebenfalls nicht bei diesem Potential. Für die chronoamperometrische Messung bei einem Potential von $0,5 V_{\text{RHE}}$ haben die Elektrooxidation von MeOH und die damit verbundene Bildung von CO_2 noch nicht begonnen. Für ein Sprungpotential von $0,6 V_{\text{RHE}}$ wird in Abb. 6.13 ein Anstieg des Ionenstroms des Massenfragmentes $m/z = 44$ für die ersten 20 Sek. detektiert. Nach dieser Zeit kann keine elektrochemische Entwicklung von CO_2 erfasst werden. Bei kurzen Adsorptionszeiten von einer Sekunde ist ebenfalls, wie in Abb. 6.14 zu sehen, die Oxidation des Adsorbats zu CO_2 bei einem Adsorptionspotential von $0,6 V_{\text{RHE}}$ im MSCV zu beobachten.

Für die in Abb. 6.2 dargestellte *bulk*-Oxidation an Pt(100), erfolgt der Anstieg des CO_2 -Ionenstroms für Potentiale weit positiver als $0,6 V_{\text{RHE}}$. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass durch die cyclische Änderung des Potentials und der längeren Adsorptionszeit die Oberfläche bei der *bulk*-Oxidation zu einem großen Anteil mit Adsorbat bedeckt ist. Durch den hohen Adsorbat-Bedeckungsgrad verschiebt sich das Anfangspotential der Elektrooxidation zu höheren Potentialen. Im Gegensatz dazu sind die Adsorptionsplätze am Anfang des Potentialsprungs und somit beim Erreichen des Sprungpotentials nicht belegt. Somit kann die elektrochemische Bildung von CO_2 in der chronoamperometrischen Messung bis zu einer bestimmten Adsorptionszeit und somit bis zu einem bestimmten Bedeckungsgrad detektiert werden. Die weitere Ausbildung der Adsorbatschicht passiviert die Oberfläche.

Für die ionischen Ströme der *bulk*-Oxidation von Pt(100) in Abb. 6.2 ist zu sehen, dass bei einem Potential von $0,6 V_{\text{RHE}}$ ein leichter Anstieg des Ionenstroms für $m/z = 60$ detektiert wird. Die Bildung von HCOOCH_3 beginnt bei diesem Potential. Für die Messung bei einer MeOH-Konzentration von $0,1 \text{ M}$ konnte für den ionischen Stromtransienten kein signifikanter Anstieg detektiert werden. Da die Ionenströme für $m/z = 60$ generell sehr klein sind, lässt sich nicht ausschließen, dass der Stromanstieg im hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis untergeht.

Für die höheren Sprungpotentiale ist bei langen Adsorptionszeiten die Bestimmung der Stromausbeuten für $m/z = 44$ und $m/z = 60$ möglich. Die Tabelle 6.10 fasst die Strom- und Ladungsausbeuten für die Bildung der detektierbaren Produkte $m/z = 44$ und $m/z = 60$ zusammen. Dabei wird bei $0,6 V_{\text{RHE}}$ nicht die Stromausbeute $A_{\text{c.e.}}$ für lange Adsorptionszeiten von 120 Sek., sondern die Ladungsausbeute $A_{\text{q.e.}}$, die aus der Integration des ionischen und fara-

dayschen Stroms für die Dauer des gesamten Potentialsprungs ermittelt wird, angegeben. Die Integration über den kompletten Potentialsprung erfolgt zur Korrektur der Doppelschichtaufladung. Dabei wird die Änderung der Doppelschichtkapazität durch die Adsorption des Methanol-Adsorbats nicht berücksichtigt. Zum Vergleich mit den Stromausbeuten für die höheren Potentiale sind auch die Ladungsausbeuten tabelliert. Dabei wird ersichtlich, dass die Ladungsausbeuten $A_{q.e.}$ und Stromausbeuten $A_{c.e.}$ ähnliche Werte annehmen, wobei die Ladungsausbeuten größer als die Stromausbeuten sind.

Tabelle 6.10 Berechnete Stromausbeuten und Ladungsausbeuten (kursiv) der Massenfragmente $m/z = 44$ und $m/z = 60$ für die in Abb. 6.13 dargestellten Messungen an Pt(100). Die MeOH-Konzentrationen betragen 0,1 M und 0,01 M und die Elektrolytdurchflussrate ist 5 $\mu\text{l/s}$.

	$u/\mu\text{l/s}$	E_{Ads}	$0,6 V_{\text{RHE}}$	$T/^{\circ}\text{C}$	$0,7 V_{\text{RHE}}$	$T/^{\circ}\text{C}$	$0,8 V_{\text{RHE}}$	$T/^{\circ}\text{C}$
Pt(100) 0,1 M MeOH +0,5 M H₂SO₄	5	$I_{\text{F},120\text{Sek}}/\mu\text{A}$	9	24,5	72	24,2	162	23,2
		Q_{F}/mC	1,0		9,0		19,8	
		$Q_{\text{i}}(44)/\text{nC}$	0,01		4,0		5,5	
		$Q_{\text{i}}(60)/\text{pc}$	n. b.					
		$A_{c.e.}(44)/\%$	n. b.		63		41	
		$A_{q.e.}(44)/\%$	1,8 ^{XX}		70 ^{XX}		44 ^{XX}	
		$A_{c.e.}(60)/\%$	n. b.		1,8		1,6	
Pt(100) 0,01 M MeOH +0,5 M H₂SO₄	5	$I_{\text{F},120\text{Sek}}/\mu\text{A}$	2,3	22,1	46	23,8	n. b.	n. b.
		Q_{F}/mC	0,6		5,8		n. b.	
		$Q_{\text{i}}(44)/\text{nC}$	0,04		1,6		n. b.	
		$A_{c.e.}(44)/\%$	n. b.		70		n. b.	
		$A_{q.e.}(44)/\%$	5,7 ^{XX}		74 ^{XX}		n. b.	

Bei chronoamperometrischen Messungen an Pt(100) bei einem Potential von $0,7 V_{\text{RHE}}$ liegt der Anteil des Stroms an der Bildung von CO_2 bei 63 bzw. 70 % für die beiden MeOH-Konzentrationen von 0,1 M und 0,01 M. Die Stromausbeuten für die Messungen unter quasista-

^{XX} Die Integration des Faraday- und Ionenstroms erfolgt über die gesamte Dauer des Potentialsprungs (120 Sek).

tionären Bedingungen in Abb. 6.2 an Pt(100) sind mit 38 % und 62 % geringer als die Werte für die Potentialsprungexperimente. Zumindestens bei den Potentialsprungexperimenten für ein Potential von $0,7 V_{\text{RHE}}$ fließt der Hauptanteil des Stroms in die Bildung des Kohlenstoffdioxids. Die Bildung der anderen nicht detektierbaren Produkte sowie die Reaktion zu Ameisensäuremethylester sind bei der Elektrooxidation des MeOHs an Pt(100) bei $0,7 V_{\text{RHE}}$ nur Nebenreaktionen. Bei Potentialen bis $0,6 V_{\text{RHE}}$ findet die Adsorption des MeOH-Adsorbats statt. Dabei wird kein CO_2 unterhalb von $0,6 V_{\text{RHE}}$ gebildet.

Nach den chronoamperometrischen Messungen erfolgt die Oxidation des MeOH-Adsorbates in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ an der Pt(100)-Oberfläche. Beispielhaft sollen die in Abb. 6.15 dargestellten CVs und MSCVs die Oxidation des Adsorbates zeigen. Vor den in Abb. 6.15 A und B gezeigten Messungen wurden Potentialsprünge zu $0,4 V_{\text{RHE}}$ und $0,6 V_{\text{RHE}}$ in einem $0,01 \text{ M MeOH}$ -Elektrolyten durchgeführt. Das Potential beträgt bei Start der CV- und MSCV-Messung $0,05 V_{\text{RHE}}$ und wird bis zu der oberen Potentialgrenze von $0,9 V_{\text{RHE}}$ mit konstanter Vorschubrate von 10 mV/s verändert. Im ersten anodischen Zyklus ist der Wasserstoffbereich je nach Dauer des Potentialsprungs mehr oder weniger stark unterdrückt. Bei einem Potential von $0,61 V_{\text{RHE}}$ startet die Oxidation der Adsorbatschicht und hat ein Maximum je nach Höhe des Bedeckungsgrades bei $0,68\text{-}0,70 V_{\text{RHE}}$. Im zweiten anodischen sowie in den kathodischen Zyklen ist der Wasserstoffbereich nicht unterdrückt und die für Pt(100) typischen Stromsignale bilden sich aus. Die Serien an CV-Messungen zeigen, dass das faradaysche und das ionische Oxidationssignal des MeOH-Adsorbates mit Zunahme der Sprungdauer ansteigt und bei hohen Zeiten sich einem Grenzwert nähert. Aus der Integration des Ionenstroms für $m/z = 44$ und Gl. 6-6 kann die Anzahl der adsorbierten CO-Moleküle bestimmt werden. Daraus lassen sich unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Definitionen für die Monolage die Bedeckungsgrade für CO_{ads} ermittelt. Diese sind in Abb. 6.16 und Abb. 6.17 gegen die Dauer des Potentialsprungs für die Adsorptionspotentiale von $0,3\text{-}0,8 V_{\text{RHE}}$ aufgetragen. Während die Adsorption bei den Messungen in Abb. 6.16 aus einem $0,1 \text{ M MeOH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten erfolgt, sind die Messungen in Abb. 6.17 bei einer MeOH-Konzentration von $0,01 \text{ M}$ durchgeführt worden. In den Abb. 6.16 A und Abb. 6.17 A sind die zeitlichen Verläufe der Bedeckungsgrade bis zur Sprungdauer von 120 Sek. dargestellt. Darunter befinden sich in Abb. 6.16 B und Abb. 6.17 B ein Bildausschnitt für Potentialsprünge bis zu zwei Sekunden. Die im Anhang befindlichen Tabelle 10.4 und Tabelle 10.5 listen die Bedeckungsgrade und Temperaturen während der Messungen auf.

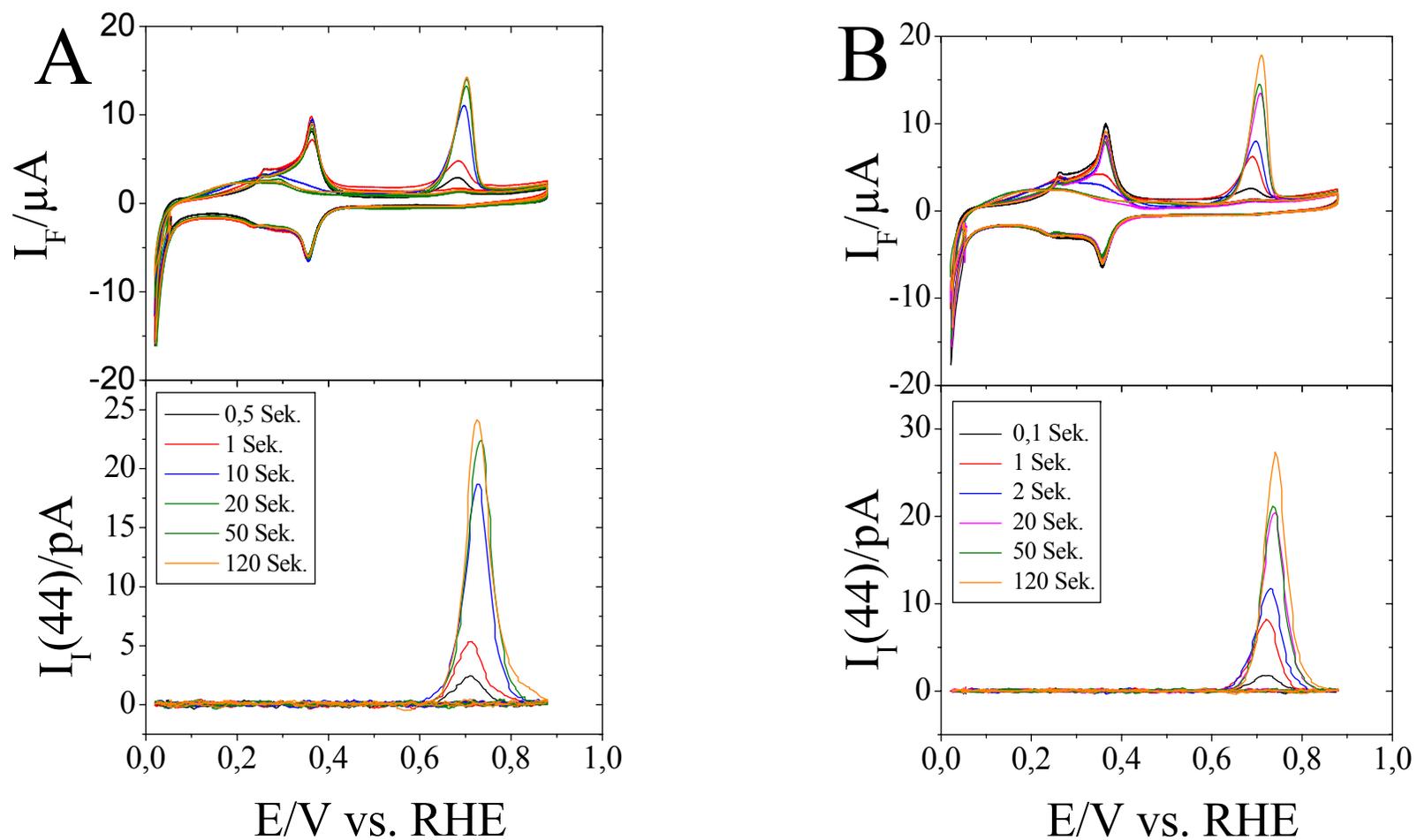


Abb. 6.15 Nach der Methanoladsorption und den chronoamperometrischen Messungen aufgenommene CVs und MCVs von $m/z = 44$ für die Oxidation des MeOH-Adsorbates an Pt(100) in 0,5 M H_2SO_4 und einer Vorschubrate von 10 mV/s. Die Potentialsprünge erfolgen bei Potentialen von **(A)** 0,4 V_{RHE} und **(B)** 0,6 V_{RHE} für eine MeOH-Konzentration von 0,01 M. Die Elektrolytdurchflussrate beträgt für die Potentialsprung- und die CV-Experimente 5 $\mu\text{l/s}$.

Aus den ersten Messpunkten wird, wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben, durch lineare Regression die Geschwindigkeit der MeOH-Adsorption ermittelt. Die Regressionsgerade wird durch den Grafenursprung geführt. Die ermittelten Adsorptionsgeschwindigkeiten und die maximalen Bedeckungsgrade für die Adsorption mit MeOH auf Pt(100) sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst.

Tabelle 6.11 Maximale Bedeckungsgrade von CO und Adsorptionsgeschwindigkeiten für die MeOH-Adsorption aus den MeOH-Konzentrationen 0,1 M und 0,01 M an Pt(100).

	$E_{\text{Ads}}/V_{\text{RHE}}$	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
0,1 M MeOH +0,5 M H₂SO₄	ϑ_{CO}	0,36	0,36	0,43	0,36	0,19	0,04
	$\Theta_{\text{CO}}^{\text{XXI}}$	0,46	0,46	0,54	0,46	0,24	0,05
	$v_{\text{ads}}/\text{MLs}^{-1}$	0,015	0,259	0,592	0,664	0,565	0,023
0,01 M MeOH +0,5 M H₂SO₄	ϑ_{CO}	0,12	0,42	0,36	0,31	0,14	n. b.
	$\Theta_{\text{CO}}^{\text{XVII}}$	0,15	0,53	0,46	0,39	0,18	n. b.
	$v_{\text{ads}}/\text{MLs}^{-1}$	0,004	0,094	0,193	0,240	0,257	n. b.

Wie schon für die Pt(pc)-Oberfläche beobachtet, nehmen die maximalen Bedeckungsgrade und die Geschwindigkeit, mit denen diese erreicht werden, mit Erhöhung des Potentials bis ca. $0,5 V_{\text{RHE}}$ zu. Bis zu diesem Punkt liegt eine stabile Adsorbatschicht vor. Erhöht man das Potential weiter, verläuft parallel zur Adsorption die oxidative Desorption des Kohlenstoffmonoxids. Es stellt sich kein Sättigungsbedeckungsgrad bei den Potentialen oberhalb der stabilen Adsorbatschicht ein.

Für die höhere MeOH-Konzentration werden schon bei Adsorptionszeiten von 0,5 Sek. Bedeckungsgrade von ca. 0,2 erreicht. Um die Anfangsgeschwindigkeit der MeOH-Adsorption, wie in Kapitel 6.2.3 für Pt(pc) beschrieben, bestimmen zu können, werden kurze Adsorptionszeiten und geringe Bedeckungsgrade benötigt. Deswegen werden bei den MeOH-Konzentrationen von 0,1 M und 0,01 M Messungen durchgeführt.

^{XXI} Θ_{CO} gibt den Bedeckungsgrad in Bezug auf den maximalen CO-Bedeckungsgrad auf Pt(100) an. Der maximale CO-Bedeckungsgrad $\vartheta_{\text{max}}^{\text{CO}}$ auf Pt(100) ist 0,79.[104] Somit ist $\Theta_{\text{CO}} = \vartheta^{\text{CO}}/0,79$.

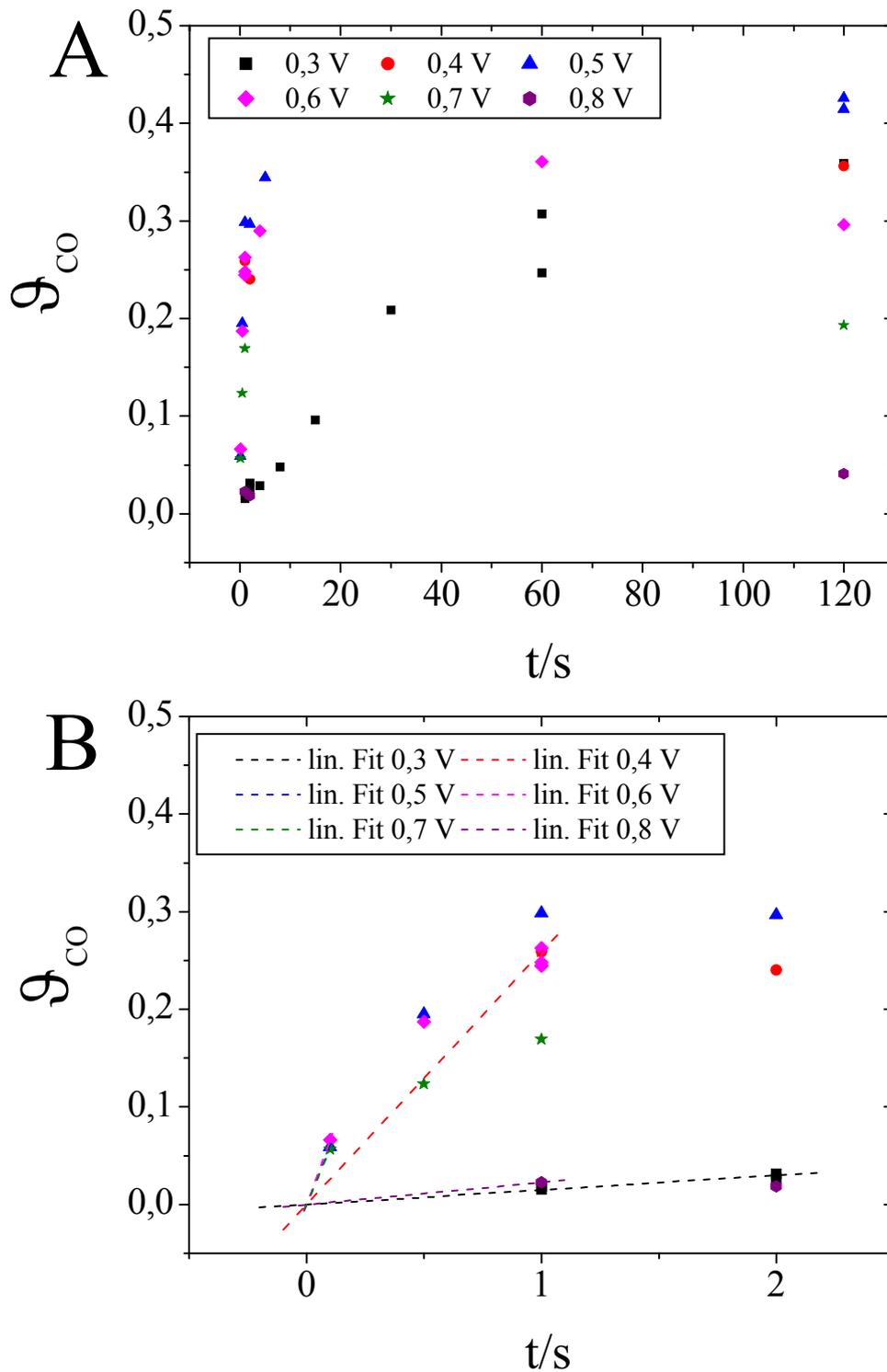


Abb. 6.16 Experimentell bestimmte zeitliche Änderung des Adsorbat-Bedeckungsgrades aus einer 0,1 M MeOH-Lösung auf Pt(100) für unterschiedliche Adsorptionspotentiale (A) bis zu einer Adsorptionszeit von 120 Sek. und (B) Bildausschnitt aus (A) für kurze Adsorptionszeiten.

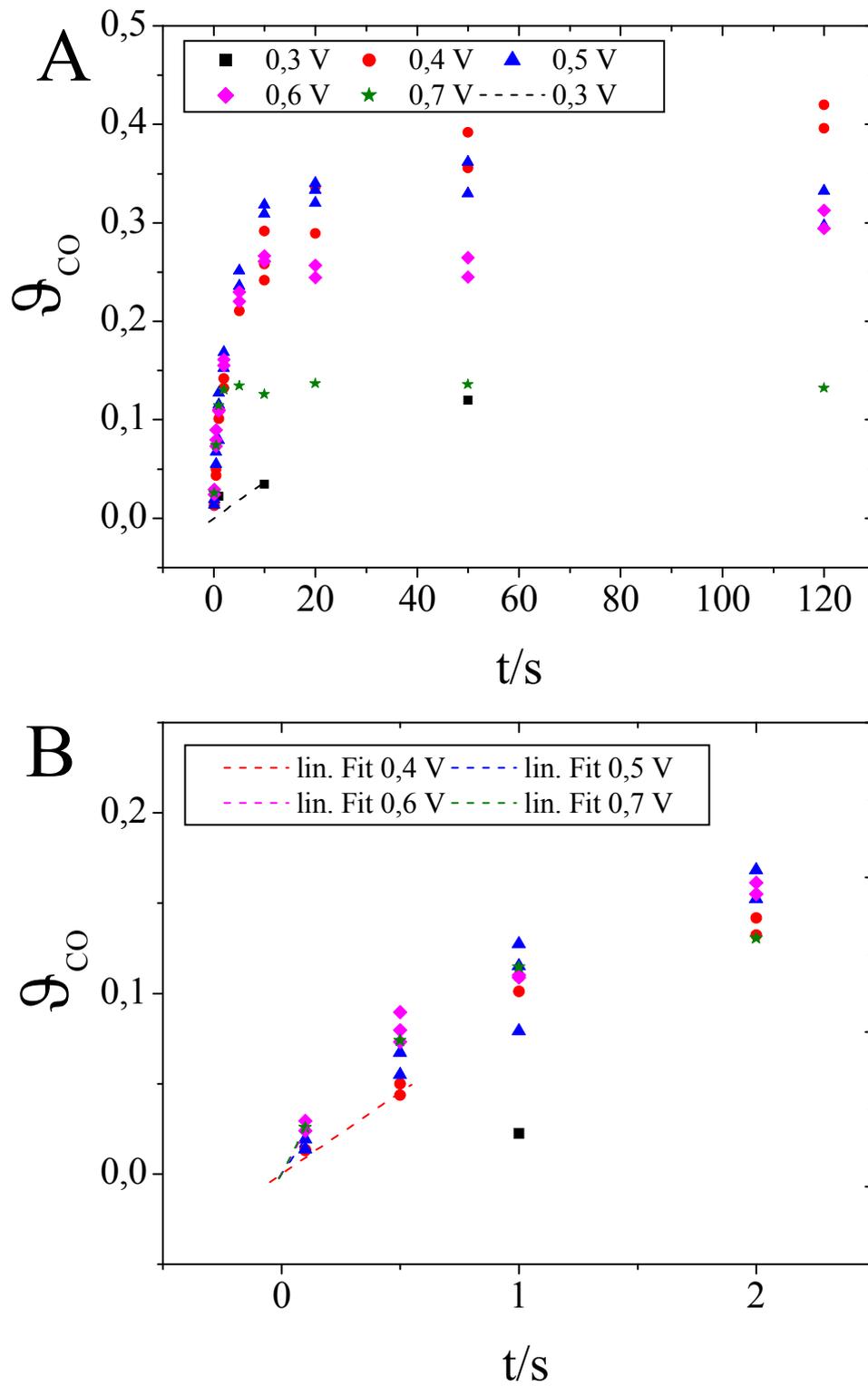


Abb. 6.17 **(A)** Experimentell bestimmte zeitliche Änderung des Adsorbat-Bedeckungsgrades aus einer 0,01 M MeOH-Lösung auf Pt(100) für unterschiedliche Adsorptionspotentiale; **(B)** Bildausschnitt aus **(A)** für kurze Adsorptionszeiten.

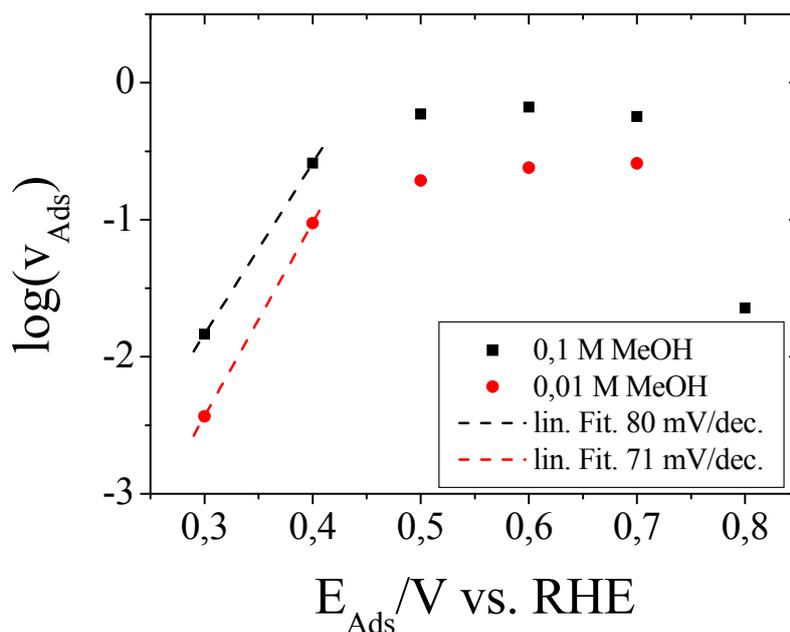


Abb. 6.18 Logarithmische Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeiten gegen die Adsorptionspotentiale bei Methanolkonzentrationen von 0,1 M MeOH (schwarze Quadrate) und 0,01 M MeOH (rote Punkte) auf Pt(100).

Die Tafelauftragung der beiden MeOH-Konzentrationen ist in Abb. 6.18 gezeigt. Für die Bestimmung der Tafelsteigung werden nur die Potentiale berücksichtigt, an denen eine stabile MeOH-Adsorbatschicht vorhanden ist. Bei den MeOH-Konzentrationen von 0,1 M und 0,01 M betragen die Tafelsteigungen an der Pt(100)-Oberfläche 80 mV/dec. bzw. 71 mV/dec.. Die chronoamperometrischen Messungen des Momentanstroms $I_{t=0}$ von Herrero et al. ergeben eine Tafelsteigung an Pt(100)-Oberflächen im Potentialbereich von 0,05-0,20 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ in 0,2 M MeOH + 0,1 M H_2SO_4 von 60 mV/dec..[157] Der postulierte Reaktionsmechanismus für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei einer Tafelsteigung von 60 mV/dec. ist in Gl. 4-3 und Gl. 4-4 dargestellt. Für die Potentiale von 0,2 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ und 0,4 $V_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ werden aus den Momentanströmen Geschwindigkeitskonstanten der methanolischen CO-Adsorption von $0,037 \text{ ms}^{-1}$ bzw. $0,056 \text{ ms}^{-1}$ bestimmt.[157] In Tabelle 6.11 sind für diesen Potentialbereich Anfangsgeschwindigkeiten von 0,015 ML/s (0,3 V_{RHE}) und 0,259 ML/s (0,4 V_{RHE}) aus den Bedeckungsgraden für das MeOH-Adsorbat an Pt(100) in 0,1 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 tabelliert. Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten aus den Messungen von Herrero et al. mit den Anfangsgeschwindigkeiten aus Tabelle 6.11 ist dabei aufgrund der verschiedenen Methoden und der untersuchten Messgrößen Momentanstrom und Bedeckungsgrad von MeOH-Adsorbat nicht sinnvoll.

6.3.1.1 Effekt des Aufrauens des Pt(100)

Nach den Messungen an der einkristallinen Pt(100)-Oberfläche wird die Oberfläche durch Erweiterung des Potentialfensters in den Bereich der Sauerstoffadsorption aufgeraut. Die dabei mit einer Vorschubrate von 50 mV/s gemessenen CVs sind exemplarisch in Abb. 6.19 dargestellt. Danach erfolgen die Potentialsprungexperimente und die potentiometrische Oxidation des MeOH-Adsorbates, die in Abb. 6.20 dargestellt sind.

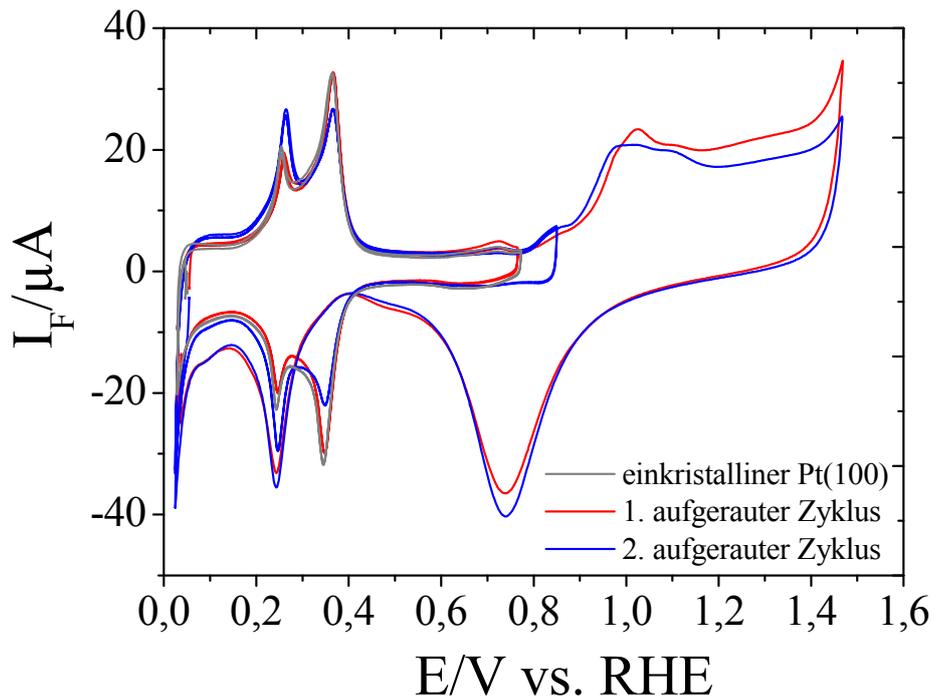


Abb. 6.19 CVs der Pt(100)-Oberfläche im einkristallinen Zustand (grau), für den ersten aufrauenden Zyklus (rot) und den zweiten aufrauenden Zyklus (blau). Die Vorschubgeschwindigkeiten betragen 50 mV/s bei einer Elektrolytdurchflussrate von 5 μ l/s in der dualen Dünnschichtzelle (verbunden mit der DEMS-Technik)

Der Wasserstoffbereich im CV der Pt(100)-Oberfläche ändert sich durch die wiederholte Sauerstoffadsorption und das Einbringen von Defekten in die Oberfläche.

Die Strommaxima bei 0,365 V_{RHE} (anod.) bzw. 0,344 V_{RHE} (kathod.), die mit der Wasserstoffdesorption bzw. -adsorption auf Pt(100)-Flächen assoziiert werden, verschwinden im kathodischen Zyklus nach der Desorption des Sauerstoffes vollständig. Dabei werden die Stromsignale bei den gleichen Potentialen im anodischen und kathodischen Zyklus für die CV-Durchläufe an der aufgerauten Elektrode bis zu einem Potential von 0,85 V_{RHE} lediglich kleiner.

Die Strommaxima bei $0,262 V_{\text{RHE}}$ (anod.) bzw. $0,241 V_{\text{RHE}}$ (kathod.) steigen durch das Aufrauen an. Hierbei wird nach der Desorption des Sauerstoffs ein viel höheres Stromsignal beobachtet, als bei den Messungen bis zu einer Potentialgrenze von $0,85 V_{\text{RHE}}$.

Für den ersten aufrauenden Zyklus in Abb. 6.19 wird ein höherer anodischer Strom im sogenannten „Sauerstoffbereich“ gemessen. Dieser zusätzliche oxidative Strom wird zum einen durch den Aufrauprozess verursacht. Eine Messung einer Pt(100)-Oberfläche bei der zum Vergleich das Potential der Elektrode in der H-Zelle in den Bereich Sauerstoffadsorption gezykelt wird, ist im Anhang in Abb. 10.7 dargestellt. Hierbei zeigen die Strom-Spannungskurven einen ähnlichen Verlauf wie in der DEMS-Zelle. Dabei sind die faradayschen Ströme aufgrund der größeren Elektrodenoberfläche in H-Zelle erhöht.

Die CVs in Abb. 6.19 werden nach den chronoamperometrischen und potentiometrischen Messungen in Abb. 6.20 gemessen. Somit könnte ein Teil des zusätzlichen anodische Stroms auch durch die Oxidation des verbleibenden Methanols in der Lösung erklärt werden. Durch den Elektrolytwechsel wird zwar ein großer Anteil der 0,1 M MeOH-Lösung aus der Zelle entfernt, dieses geschieht jedoch allein durch den Verdünnungseffekt. Die Desorption des Sauerstoffes im kathodischen Zyklus zeigt, dass eine geringere Menge an Sauerstoffspezies im Vergleich zum zweiten aufrauenden Zyklus auf der Oberfläche ist. Die Oxidation des Methanols verbraucht den adsorbierten Sauerstoff, dieses ist ebenfalls ein Hinweis auf MeOH, der nach dem Elektrolytwechsel in der Zelle verbleibt. Die Vermutung liegt nahe, dass die Menge an verbleibendem MeOH und die Adsorptionsgeschwindigkeit so gering sind, dass man keine MeOH-Adsorption im Wasserstoffbereich detektieren kann.

Der Strom der Wasserstoffentwicklung in Abb. 6.19 nimmt mit dem Grad des Aufrauens höhere Werte an. Eine Potentialverschiebung der Referenzelektrode könnte dieses Verhalten erklären. Gegen diese Änderung des Referenzpotentials spricht jedoch, dass die Stromsignale im Wasserstoffbereich und Sauerstoffbereich keine Potentialverschiebung erfahren. Somit ist die Stromerhöhung der Wasserstoffentwicklung im Verlauf des Aufrauprozesses auf die Erhöhung der katalytischen Aktivität der aufgerauten Oberflächen zurückzuführen.

Dem Aufrauen des Pt(100) folgen chronoamperometrische Messungen bei verschiedenen Adsorptionspotentialen und unterschiedlichen Adsorptionszeiten. Nach dem Potentialsprung wird durch CV und MSCV der Bedeckungsgrad des MeOH-Adsorbates bestimmt.

Anschließend wird die Pt(100)-Oberfläche durch einen weiteren Durchlauf des Sauerstoffbereiches (siehe Abb. 6.19) weiter aufgeraut. Die Änderungen, die sich durch das sukzessive Aufrauen der Pt(100)-Oberfläche ergeben, sind in Abb. 6.20 dargestellt. Die Stromtransienten für die 120 sekundigen Potentialsprünge zu $0,3 V_{\text{RHE}}$ bzw. $0,6 V_{\text{RHE}}$ sind in Abb. 6.20 A und C dargestellt. Die anschließend gemessenen CVs und MSCVs sind in Abb. 6.20 B und D gezeigt. Die Stromtransienten sind in $0,1 \text{ M}$ (Abb. 6.20 A) und in $0,01 \text{ M}$ (Abb. 6.20 C) methanolhaltigen Elektrolyten gemessen worden. Zusätzlich zu den in Abb. 6.20 C und D dargestellten ersten drei Zyklen sind im Anhang in Abb. 10.8 weitere Zyklen der Messung dargestellt. Außerdem befinden sich im Anhang in Abb. 10.9 Stromtransienten für das Adsorptionspotential von $0,8 V_{\text{RHE}}$, sowie die anschließend gemessene CVs und MSCVs.

Für die in Abb. 6.20 dargestellten Stromtransienten im Verlauf des Aufrauprozesses ergeben sich aufgrund der gewählten Potentiale keine großen Änderungen des Stromverlaufs. Während bei einem Potential von $0,3 V_{\text{RHE}}$ kein zusätzlicher faradayscher Strom nach der Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht fließt, kann auch kein ionischer Strom für $m/z = 44$ detektiert werden. Für die Stromtransienten bei einem Adsorptionspotential von $0,6 V_{\text{RHE}}$ sind die anfänglichen detektierbaren ionischen Ströme ebenfalls für die unterschiedlichen aufgerauten Zyklen zu beobachten. Dieses bedeutet, dass auch beim Einbringen von Oberflächendefekten das Startpotential während der MeOH-Oxidation durch die Adsorption von MeOH-Adsorbat zu höheren Potentialen verschoben wird.

Für die im Anhang in Abb. 10.9 gezeigten chronoamperometrischen Messungen bei einem Potential von $0,8 V_{\text{RHE}}$ nehmen im Verlauf des Aufrauprozesses die faradayschen Ströme zu. Dagegen nehmen die ionischen Ströme für $m/z = 44$ ab. Somit sinkt mit dem Einbringen von Defekten die Stromausbeute für CO_2 ab. Für die einkristalline Oberfläche in Abb. 10.9 ergibt sich eine Stromausbeute $A_{\text{c.e.}}(44)$ von 43 %, die für den ersten aufrauenden Zyklus auf 32 % und für den weiteren aufrauenden Zyklus auf 30 % abfällt.

Bei den cyclovoltametrischen Messungen in Abb. 6.20 und Abb. 10.9 werden durch den Aufrauprozess der Oberfläche die Oxidationspeaks des MeOH-Adsorbates zu positiven Potentialen verschoben. Ebenfalls ändert sich Breite und Höhe des faradayschen Oxidationssignales durch das Aufrauen der Pt(100)-Oberfläche. Mit zunehmendem Grad der Aufrauung wird das Stromsignal schmaler und höher.

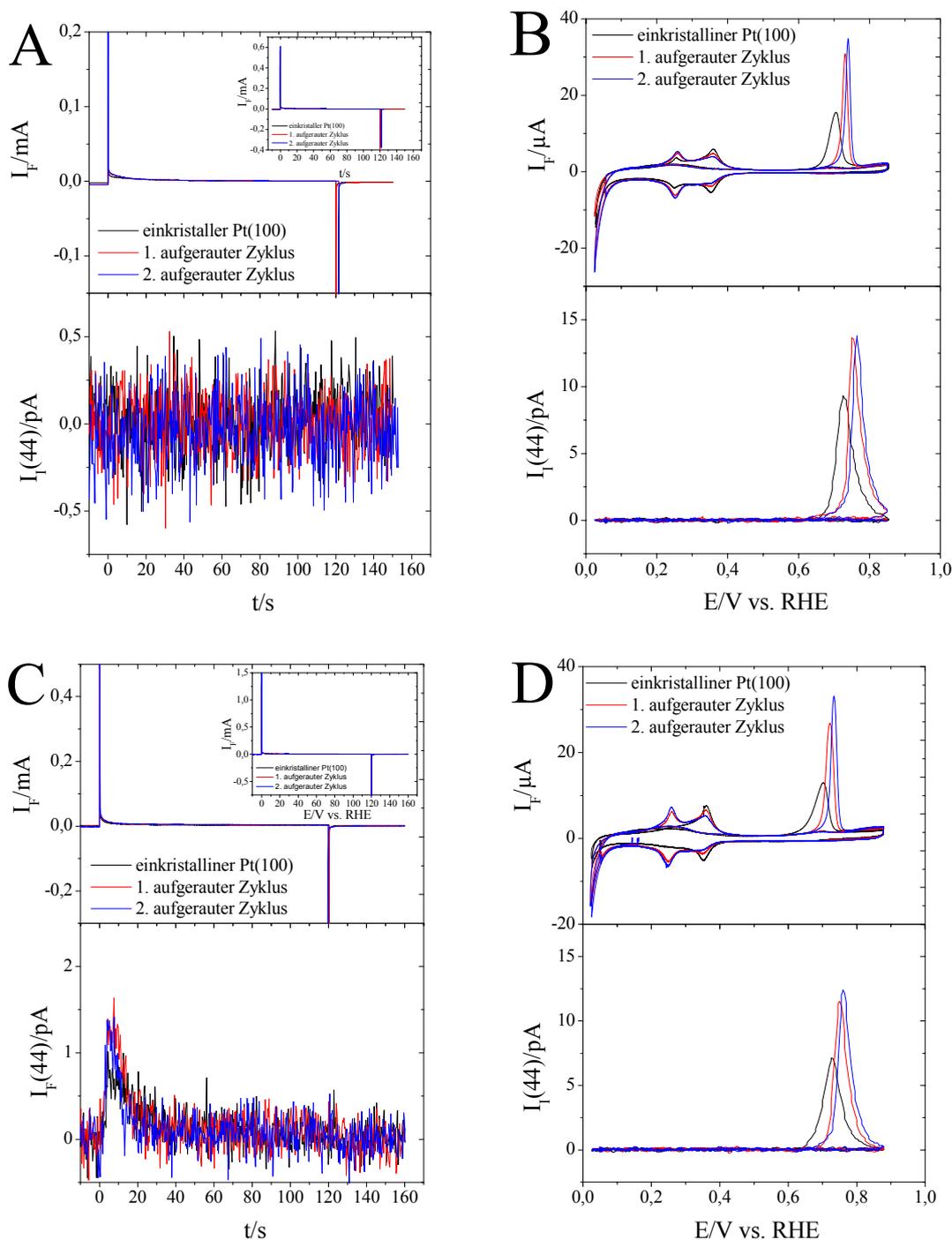


Abb. 6.20 Stromtransienten für die Potentialsprünge von 120 Sek. zu **(A)** $0,3 V_{RHE}$ in $0,5 M H_2SO_4 + 0,1 M MeOH$ und **(C)** $0,6 V_{RHE}$ in $0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M H_2SO_4$ sowie die anschließend gemessenen CVs und MSCVs des Massenfragmentes $m/z = 44$ für die Pt(100)-Oberfläche. Die Farbkodierung bezieht sich auf die einkristalline Oberfläche (schwarz), den ersten (rot) und den zweiten (blau) aufrauenden Zyklus. **(B)** CVs in $0,5 M H_2SO_4$ nach Potentialsprüngen von **(A)**; **(D)** CVs in $0,5 M H_2SO_4$ nach Potentialsprüngen von **(C)**. Vorschubraten in den CVs sind $10 mV/s$. Die Bildauschnitte zeigen die kompletten Strombereiche der Potentialsprünge.

Die Maxima der Stromsignale verschieben sich im Laufe des Aufräuprozesses in Richtung positiver Potentiale von $0,70 V_{\text{RHE}}$ über $0,73 V_{\text{RHE}}$ auf ein Potential von $0,74 V_{\text{RHE}}$. Die Verschiebung des oxidativen Stromsignals zu höheren Potentialen zeigt, dass die Adsorbatschicht auf der aufgerauten Pt(100)-Oberfläche erst mit höherem Energieaufwand oxidiert werden kann. Somit wird durch Einbringen von Defekten die Oxidation von Adsorbaten erschwert.

Vergleicht man die Ladungen, die aus der Integration des faradayschen Stromsignals für die CO-Oxidation erhalten werden, von einkristalliner Oberfläche und erstem aufgerauten Zyklus, so nehmen diese um ca. 15-20 % zu. In ähnlichem Umfang, um ca. 10-20 %, steigt die Ladung der Wasserstoffdesorption beim Aufräuen. Da beide Ladungen im gleichen Maß zunehmen, kann dieses nur durch die Vergrößerung der Oberfläche um ca. 20 % erklärt werden. Die Oberfläche kann durch den Aufräuprozess des Kristalls oder durch die Entfernung von adsorbierten Verunreinigungen im oxidativen Strom des Sauerstoffbereiches vergrößert werden. Zum Vergleich, wie groß die Zunahme der elektrochemisch aktiven Oberfläche ist, kann man einen Einkristall mit einem Rauigkeitsfaktor $\underline{R} = 1$ einer polykristallinen Probe mit einem $\underline{R} = 1,2$ (typischerweise noch höher) gegenüberstellen. Der Rauigkeitsfaktor R ist das Verhältnis von wahrer Oberfläche zu geometrischer Oberfläche. Wie schon bei Abb. 6.19 diskutiert, steigen auch in Abb. 6.20 B und D die Ströme der Wasserstoffentwicklung für die aufgerauten Pt(100)-Oberflächen an.

6.3.2 Methanoladsorption auf Pt(110)

Ebenso werden für die Pt(110)-Oberfläche, wie für die anderen Pt-Oberflächen, Serien von chronoamperometrischen Messungen mit anschließender Oxidation des MeOH-Adsorbates durchgeführt. Die Potentialsprungexperimente werden in einem $0,01 \text{ M MeOH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Elektrolyten unter Elektrolytdurchfluss für verschiedene Sprungpotentiale durchgeführt. Die CVs der Pt(110)-Oberfläche in der H-Zelle und der DEMS-Zelle im Grundelektrolyten sind in Abb. 3.8 dargestellt. Die chronoamperometrischen Messungen für die Elektrolytdurchflussraten von $2 \mu\text{l/s}$ und $5 \mu\text{l/s}$ bei den Potentialen $0,5 V_{\text{RHE}}$, $0,6 V_{\text{RHE}}$ und $0,65 V_{\text{RHE}}$ sind in Abb. 6.21 gezeigt. Dabei sind die Messungen der Stromtransienten in Abb. 6.21 A, B und C mit einer Elektrolytdurchflussrate von $5 \mu\text{l/s}$ durchgeführt worden, während Abb. 6.21 D Stromtransienten bei $u = 2 \mu\text{l/s}$ zeigt.

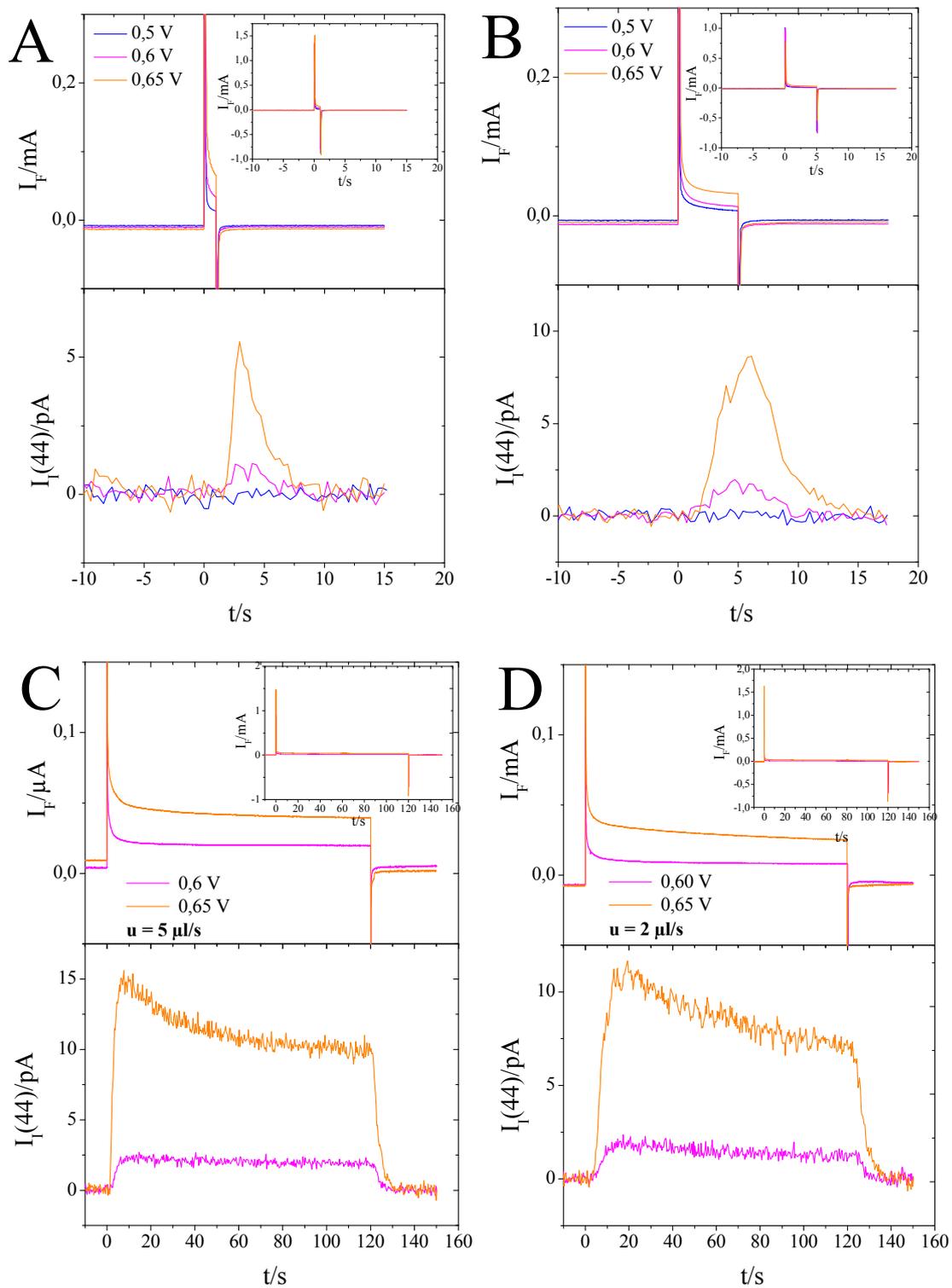


Abb. 6.21 Faradaysche und ionische Stromtransienten für die chronoamperometrischen Messungen in 0,5 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01$ M MeOH für die Elektrolytdurchflussrate (**A**, **B** und **C**) $5 \mu\text{l/s}$ und (**D**) $2 \mu\text{l/s}$ an der Pt(110)-Oberfläche. Die Bildausschnitte zeigen die kompletten Strombereiche der Potentialsprünge.

In Abb. 6.21 A und B werden Potentialsprünge von 1 Sek. bzw. 5 Sek. gemessen. Die Dauer in Abb. 6.21 C und D beträgt 120 Sekunden. Die Messungen für die Elektrolytdurchflussraten von 10 $\mu\text{l/s}$ sind im Anhang in Abb. 10.10 zu finden. In Tabelle 6.12 sind die Strom- und Ladungsausbeuten aus den chronoamperometrischen Messungen für das Produkt $m/z = 44$ der Elektrooxidation des Methanols an Pt(110) tabelliert. Aufgrund der Verwendung einer MeOH-Konzentration von 0,01 M können die Stromausbeuten für $m/z = 60$ nicht bestimmt werden. Die Potentialsprünge erfolgen zu den Potentialen $0,6 V_{\text{RHE}}$ und $0,65 V_{\text{RHE}}$ unter Elektrolytdurchflüssen von 2 $\mu\text{l/s}$, 5 $\mu\text{l/s}$ und 10 $\mu\text{l/s}$.

Tabelle 6.12 Berechnete Strom- und Ladungsausbeuten (kursiv) für $m/z = 44$ an Pt(110) für die Potentiale $0,6 V_{\text{RHE}}$ und $0,65 V_{\text{RHE}}$ bei Elektrolytdurchflussraten von 2 $\mu\text{l/s}$, 5 $\mu\text{l/s}$ und 10 $\mu\text{l/s}$. Der verwendete Elektrolyt ist eine 0,01 M MeOH-Lösung mit 0,5 M H_2SO_4 .

	u/$\mu\text{l/s}$	$E_{\text{Ads}}/V_{\text{RHE}}$	$0,6 V_{\text{RHE}}$	T/$^{\circ}\text{C}$	$0,65 V_{\text{RHE}}$	T/$^{\circ}\text{C}$
Pt(110) 0,01 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4	2	<i>$I_{\text{F},120\text{Sek.}}/\mu\text{A}$</i>	13	22,2	33	22,0
		<i>Q_{F}/mC</i>	1,1		3,6	
		<i>$Q_{\text{I}}(44)/\text{nC}$</i>	0,18		1,04	
		<i>$A_{\text{c.e.}}(44)/\%$</i>	16		34	
		<i>$A_{\text{q.e.}}(44)/\%$</i>	<i>(26,5)^{XXII}</i>		<i>(47,7)^{XXII}</i>	
	5	<i>$I_{\text{F},120\text{Sek.}}/\mu\text{A}$</i>	24	23,4	41	23,1
		<i>Q_{F}/mC</i>	2,6		5,2	
		<i>$Q_{\text{I}}(44)/\text{nC}$</i>	0,24		1,4	
		<i>$A_{\text{c.e.}}(44)/\%$</i>	12		32	
		<i>$A_{\text{q.e.}}(44)/\%$</i>	<i>14^{XXII}</i>		<i>32^{XXII}</i>	
	10	<i>$I_{\text{F},120\text{Sek.}}$</i>	18	22,8	30	23,8
		<i>Q_{F}/mC</i>	1,4		2,4	
		<i>$Q_{\text{I}}(44)/\text{nC}$</i>	0,15		0,40	
		<i>$A_{\text{c.e.}}(44)/\%$</i>	13		n. b.	
		<i>$A_{\text{q.e.}}(44)/\%$</i>	<i>19^{XXII}</i>		<i>31^{XXII}</i>	

^{XXII} Die Integration des Faraday- und Ionenstroms erfolgt über die gesamte Dauer des Potentialsprungs (120 Sek.).

Für die Elektrolytdurchflussraten von 5 und 10 $\mu\text{l/s}$ sind die Werte der Strom- und Ladungsausbeuten vergleichbar. Dabei sind die Ladungsausbeuten größer als die Stromausbeuten. Bei einer Elektrolytdurchflussrate von 2 $\mu\text{l/s}$ sind die Ladungsausbeuten verglichen mit den Stromausbeuten um das 1,5-fache größer. Die Stromausbeuten und Ladungsausbeuten sind generell unabhängig von der Elektrolytdurchflussrate und sind somit ein indirekter Nachweis des dualen Reaktionsmechanismus der Elektrooxidation von MeOH.[144, 148] Somit wird angenommen, dass die Werte der Ladungsausbeuten bei 2 $\mu\text{l/s}$ fehlerbehaftet sind. Die besagten Ladungsdichten werden deswegen in Klammern dargestellt.

Der Anstieg der Stromausbeuten mit Erhöhung des Potentials ist aus den tabellierten Stromausbeuten ersichtlich. Dieses gilt insbesondere für die niedrigen Durchflussraten des Elektrolyten. Die Stromausbeute bei einem Potential von $0,65 V_{\text{RHE}}$ für eine Durchflussrate von 10 $\mu\text{l/s}$ konnte aufgrund von fehlender Güte der Einkristallpräparation und Kontamination nicht einwandfrei bestimmt werden. Die bestimmte Stromausbeute von $m/z = 44$ ($A_{\text{c.e.}}(44) = 11\%$) ist nicht zu erklären und deswegen nicht in der Tabelle 6.12 berücksichtigt. Bei einem Potential von $0,6 V_{\text{RHE}}$ liegen die Stromausbeuten zwischen 12-16 % und ändern sich mit der Elektrolytdurchflussrate kaum. Mit Ausbeuten von 32-34 % am Gesamtstrom, bei einem Potential von 0,65 V und den Durchflussraten 2 $\mu\text{l/s}$ und 5 $\mu\text{l/s}$, ist die Bildung von CO_2 am Pt(110) nicht das Hauptprodukt. Die Gesamtheit der nicht detektierten Produkte wird zu größeren Anteilen gebildet. In Abb. 6.22 sind die CVs und MSCVs der oxidativen Desorption des MeOH-Adsorbates an Pt(110) in einem schwefelsauren Elektrolyten der Konzentration 0,5 M dargestellt. Die Adsorption des Methanols findet während der chronoamperometrischen Messung in einer 0,01 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 -Lösung statt. Die Potentiale, bei denen die MeOH-Spezies auf der Oberfläche adsorbiert werden, betragen für Abb. 6.22 A $0,4 V_{\text{RHE}}$ und für Abb. 6.22 B $0,6 V_{\text{RHE}}$. Die Serie an Potentialsprüngen wird für verschiedene Adsorptionszeiten durchgeführt. Die CVs in Abb. 6.22 zeigen die typische Form der Pt(110)-Oberfläche im Wasserstoffbereich. Das Stromsignal, das mit den Adsorptionsplätzen der (110)-Ebene in Verbindung gebracht wird, befindet sich im anodischen Zyklus bei einem Potential von $0,130 V_{\text{RHE}}$ und für den kathodischen Zyklus bei $0,117 V_{\text{RHE}}$. Aufgrund des höheren Elektrolytwiderstandes in der dualen Durchflusszelle und der daraus resultierenden Widerstandsgerade sind die Potentiale der anodischen und kathodischen Strommaxima minimal verschoben. Die Wasserstoffbereiche für die CVs der Pt(110)-Oberfläche werden je nach Menge der adsorbierten Spezies stark unterdrückt.

Bei zwei- und dreiminütiger Adsorption fällt auf, dass das Stromsignal für die (110)-Ebene nicht völlig unterdrückt ist. Die Form des Wasserstoffbereiches wird während der Adsorption nicht verändert. Bei einer Adsorptionszeit von zwei Minuten hat das faradaysche Stromsignal der Oxidation des MeOH-Adsorbates sein Maximum bei einem Potential von $0,65 V_{RHE}$. Dieses Maximum verschiebt sich mit Zunahme des Bedeckungsgrades in Richtung positiver Ströme. Für die Potentiale von $0,4-0,65 V_{RHE}$ sind die Bedeckungsgrade von CO gegen die Adsorptionszeit in Abb. 6.23 aufgetragen. Der zeitliche Verlauf der Bedeckungsgrade bis zu Adsorptionszeiten von zwei bzw. drei Minuten ist in Abb. 6.23 A gezeigt. Die Bedeckungsgrade für die ersten zwei Sekunden sind in Abb. 6.23 B zu finden. Die Temperaturen und Bedeckungsgrade sind in Tabelle 10.6 aufgelistet.

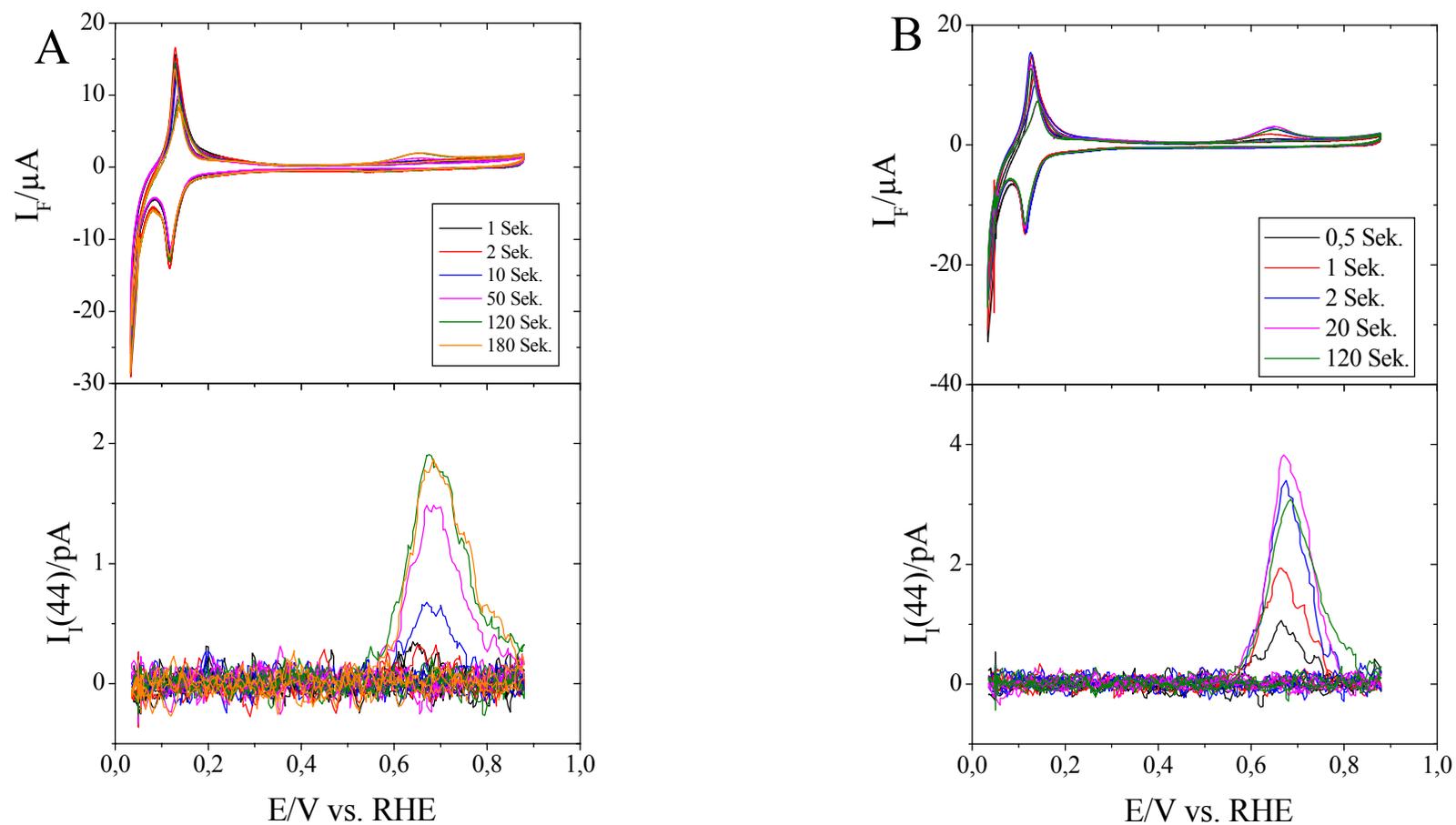


Abb. 6.22 Nach den Potentialsprüngen in einem 0,01 M MeOH-Elektrolyten zu Potentialen von (A) 0,4 V und (B) 0,6 V gemessene CVs und MSCVs für $m/z = 44$. Die Oxidation des MeOH-Adsorbats erfolgt in 0,5 M H_2SO_4 , bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s und einer Elektrolytdurchflussrate von 5 $\mu\text{l/s}$.

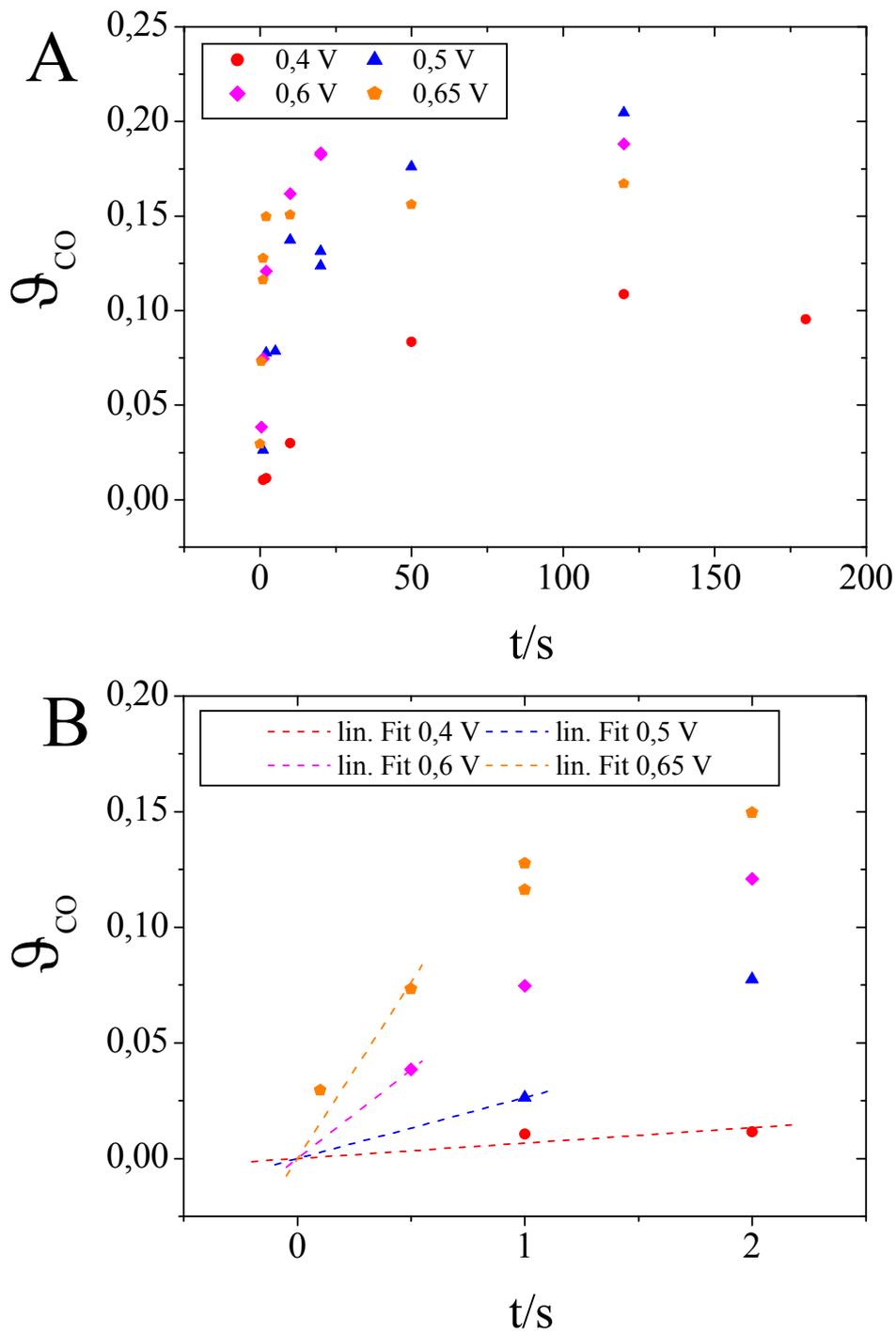


Abb. 6.23 **(A)** Zeitliche Änderung der Adsorbat-Bedeckungsgrade aus einer 0,01 M MeOH-Lösung auf Pt(110) für unterschiedliche Adsorptionspotentiale bei Adsorptionszeiten von bis zu 120 Sekunden. **(B)** Bildausschnitt aus **(A)** für kurze Adsorptionszeiten.

Im Vergleich zu den anderen betrachteten Oberflächen ergibt sich an Pt(110) ein erstaunlich niedriger Sättigungsbedeckungsgrad des MeOH-Adsorbats. Bei $0,5 V_{\text{RHE}}$ wird ein maximaler Bedeckungsgrad von ca. 0,21 nach zwei Minuten erreicht. Die Bedeckungsgrade für die Potentiale $0,6 V_{\text{RHE}}$ und $0,65 V_{\text{RHE}}$ liegen bei gleicher Adsorptionszeit unterhalb von 0,2. Gleiches gilt für das Adsorptionspotential von $0,4 V_{\text{RHE}}$, an dem die Adsorption des MeOH-Adsorbates langsam verläuft, und bei einer Adsorptionszeit von zwei Minuten ein Bedeckungsgrad von 0,11 vorliegt. Die aus den Bedeckungsgraden von Abb. 6.23 B ermittelten Adsorptionsgeschwindigkeiten sowie die maximalen Bedeckungsgrade für CO bei zwei-minütiger Adsorption sind für die Adsorptionspotentiale in Tabelle 6.13 aufgelistet. Ein Grund für die geringen CO-Bedeckungsgrade könnte, die Oberflächengeometrie der Pt(110)-Elektrode sein. Bei der die benötigte Anzahl von benachbarten Pt-Atome möglicherweise zu weit auseinander liegen, damit das MeOH adsorbieren kann.

Tabelle 6.13 Maximale Bedeckungsgrade von CO und Adsorptionsgeschwindigkeiten für die Adsorption aus einer 0,01 molaren MeOH-Lösung an einer Pt(110)-Oberfläche.

	$E_{\text{Ads}}/V_{\text{RHE}}$	0,4	0,5	0,6	0,65
Pt(110)	ϑ_{CO}	0,11	0,21	0,19	0,17
0,01 M MeOH	$\Theta_{\text{CO}}^{\text{XXIII}}$	0,10	0,18	0,17	0,15
+0,5 M H₂SO₄	$v_{\text{ads}}/\text{MLs}^{-1}$	0,007	0,026	0,077	0,152

Die Adsorptionsgeschwindigkeiten steigen auch bei der Pt(110)-Oberfläche mit Erhöhung des Potentials an. Diese sinken jedoch nicht wieder, wie bei Pt(100), bei Einsetzen der oxidativen Desorption der Adsorbatschicht ab. Die langsame Vergiftung der Pt(110)-Oberfläche steht im Widerspruch zu den Messungen von Herrero et al.. Die Geschwindigkeitskonstanten der MeOH-Adsorption von Herrero et al. sind in Tabelle 6.15 für alle basalen Oberflächen zusammengefasst. Dabei hat die Pt(110)-Oberfläche von allen basalen Oberflächen die höchste Geschwindigkeitskonstante der MeOH-Adsorption. Der Grund für die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten könnte die Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche sein. Für die von Herrero et al. präparierte Oberfläche wird eine (1×2)-Rekonstruktion vermutet.[65]

^{XXIII} Der maximale CO-Bedeckungsgrad auf Pt(110) beträgt $\vartheta_{\text{CO}}^{\text{CO}} = 1,15$. [57, 105, 106] $\Theta_{\text{CO}}^{\text{CO}}$ ist gegeben durch das Verhältnis von $\vartheta_{\text{CO}}^{\text{CO}}$ zu $\vartheta_{\text{CO}}^{\text{CO}}_{\text{max}}$.

In dieser Arbeit wird angenommen, dass es sich um eine Mischung aus unrekonstruierter und rekonstruierte Oberfläche mit einem Hauptanteil an (1×1) -Domänen handelt.

Aus der Tafelauftragung in Abb. 6.24 kann die Tafelsteigung der Adsorptionsreaktion bestimmt werden. Diese beträgt für den Potentialbereich, in dem das Adsorbat stabil auf der Oberfläche bleibt, 168 mV/dec. und weist damit auf einen Eielektronenprozess als reaktionsbestimmenden Schritt hin. Da die Tafelauftragung über den gesamten Potentialbereich annähernd linear ist und nicht wie für die anderen betrachteten Oberflächen stark abflacht, ist es sinnvoll die Tafelsteigung auch für den gesamten Potentialbereich zu bestimmen. Die lineare Regression der Datenpunkte ergibt eine Tafelsteigung von 187 mV/dec. über den Potentialbereich von 0,4-0,65 V_{RHE}.

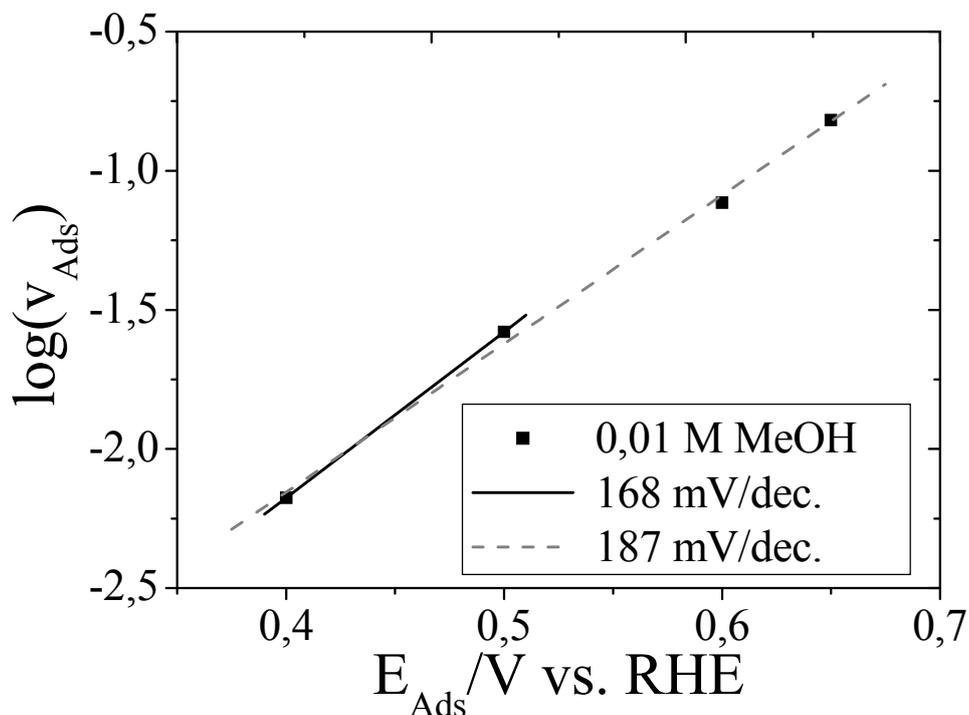


Abb. 6.24 Logarithmische Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeiten gegen die Adsorptionspotentiale bei Methanolkonzentrationen von 0,01 M MeOH auf Pt(110).

Eine Tafelsteigung von 120 mV/dec. an Pt(110) werden von Herrero et al. für den MeOH-Oxidationsprozess an 0,1 M HClO₄, 0,1 M H₂SO₄ und 0,1 M H₃PO₄ durch die chronoamperometrische Bestimmung der Momentanströme $I_{t=0}$ gemessen.

6.4 Modell zur Adsorption von MeOH

Wenn man für die Methanoladsorption eine Adsorptionisotherme nach Langmuir annimmt, so kann für die Geschwindigkeit der Adsorption Gl. 6-10 aufgestellt werden.

$$\frac{d\theta}{dt} = k \cdot (1 - \theta)^n \quad \text{Gl. 6-10}$$

Diese Gleichung gilt jedoch nur unter der Bedingung, dass die Oberflächendiffusion möglich ist. Dabei ist k die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption, θ der Bedeckungsgrad an MeOH-Adsorbat und n die Anzahl der freien Adsorptionsplätze, die das Adsorbat benötigt. Die Auflösung von Gl. 6-10 nach θ ist in Gl. 6-11 dargestellt. Eine ausführliche Betrachtung des Lösungsweges ist im Anhang in Kapitel 10.2.1 zu finden. Dabei gilt die Lösung des Integrals nur wenn $n \neq 1$ ist.

$$\theta = 1 - \sqrt[n-1]{k \cdot t \cdot (n-1) + 1} \quad \text{Gl. 6-11}$$

Für geringe Adsorptionszeiten und kleine Bedeckungsgrade wird angenommen, dass Gl. 6-12 gilt.

$$\left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{t=0} = k \quad \text{Gl. 6-12}$$

Dieses bedeutet, dass die gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten der MeOH-Adsorption gleich der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption k ist. Die Adsorptiongeschwindigkeit nimmt mit Zunahme des Adsorbat-Bedeckungsgrades ab. Schon bei kleinen Adsorptionszeiten kann die Bedeckung mit MeOH-Adsorbat sehr groß sein kann.

Somit können die realen Adsorptionskonstanten größer als die gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten der Adsorption sein. Die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption werden aus der Auftragung des Bedeckungsgrades Θ gegen die Zeit t bestimmt.

Für die Betrachtung der Langmuir-Adsorptionskinetik werden vorrangig die gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeiten und Bedeckungsgrade im 0,01 M MeOH-Elektrolyten betrachtet, da für kurze Adsorptionszeiten bei der geringeren MeOH-Konzentration die Bedeckungsgrade für das Adsorbat kleiner sind. Die Adsorptionskinetik für die Messungen im 0,1 M MeOH-Elektrolyten sind im Anhang in Abb. 10.11 für Pt(pc) und Pt(100) gezeigt. Die gemessenen Bedeckungsgrade und die mit Gl. 6-11 simulierten Adsorptionskinetiken für $n = 2, 3$ und 4 sind für die untersuchten Pt-Oberflächen in den folgenden Grafiken dargestellt. In Abb. 6.25 sind die simulierten Adsorptionskinetik bei verschiedenen Adsorptionspotentialen an der polykristallinen Pt-Oberfläche dargestellt. Für Pt(100) und Pt(110) sind die simulierten Adsorptionsverläufe in Abb. 6.26 bzw. Abb. 6.27 dargestellt.

An der polykristallinen Pt-Elektrode scheinen die gemessenen Bedeckungsgrade bei kurzen Adsorptionszeiten je nach Adsorptionspotentialen den simulierten Adsorptionskinetiken von $n = 2$ und $n = 3$ zu folgen. Die gemessenen Bedeckungsgrade beim Adsorptionspotential von $0,3 V_{\text{RHE}}$ stimmen mit den simulierten Adsorptionskinetik für $n = 4$ überein. Bei den höheren Potentialen von $0,4 V_{\text{RHE}}$ und $0,5 V_{\text{RHE}}$ sind die gemessenen Bedeckungsgrade bei größeren Adsorptionszeiten und größerer Oberflächenkonzentration an MeOH-Adsorbat geringer als die für die Langmuir-Adsorption simulierten Werte. Dieses deutet daraufhin, dass die Oberflächendiffusion limitiert ist.

Für die Adsorption benötigt jedes MeOH-Molekül drei bis vier benachbarte Adsorptionsplätze.[232] Da die Adsorption willkürlich auf der Oberfläche erfolgt, wird es bei gehemmter Oberflächendiffusion und zunehmendem Bedeckungsgrad schwer freie Areale auf der Oberfläche zu finden. Deswegen nimmt die Adsorptionsgeschwindigkeit bei steigendem Bedeckungsgrad ab und nähert sich null an, bevor ein Bedeckungsgrad von eins erreicht werden kann.

Zusätzlich erfolgt bei den Potentialen von $0,6 V_{\text{RHE}}$ und $0,7 V_{\text{RHE}}$ die Oxidation des MeOH-Adsorbates. Diese zusätzliche Reaktion führt dazu, dass kontinuierlich Adsorbat von der Oberfläche desorbiert. Im verwendeten Adsorptionsmodell ist die Desorption des Adsorbats nicht berücksichtigt.

Die Geschwindigkeit der Oxidation erhöht sich bei steigendem Potential. Deswegen ist der Unterschied zwischen gemessenem Bedeckungsgrad und simulierten Adsorptionsverläufen bei $0,7 V_{\text{RHE}}$ größer als bei $0,6 V_{\text{RHE}}$.

An den basalen Oberflächen Pt(100) und Pt(110) stimmen für kurze Adsorptionszeiten die simulierten Adsorptionskinetiken nach Gl. 6-12 für $n = 3$ und $n = 4$ mit den gemessenen Bedeckungsgraden überein. Ebenfalls zu beobachten ist, dass bei langen Adsorptionszeiten das simulierte Adsorptionsmodell nicht den gemessenen Bedeckungsgraden folgt. Hierbei wird ebenfalls angenommen, dass die gehemmte Oberflächendiffusion und die verringerte Wahrscheinlichkeit drei benachbarte Adsorptionsplätze zu finden, die Ursache für die Diskrepanz zwischen simulierten und gemessenen Adsorptionsverläufen ist.

Im Vergleich zur polykristallinen Pt-Oberfläche scheinen die basalen Oberflächen Pt(100) und Pt(110) schneller den Sättigungsbedeckungsgrad des MeOH-Adsorbats zu erreichen. Die Verlangsamung der Adsorptionsgeschwindigkeit wird somit schneller erreicht und nähert sich damit rascher einer Adsorptionsrate von null an. Im simulierten Adsorptionsmodell erfolgt die Reduzierung der Adsorptionsgeschwindigkeit erst bei höheren Bedeckungsgraden und bei längeren Adsorptionszeiten. Somit sind die Diskrepanzen zwischen dem Adsorptionsmodell und den gemessenen Adsorptionsverläufen an den basalen Oberflächen schon bei mittleren Adsorptionszeiten viel größer als bei Pt(pc).

Ab dem Adsorptionspotential von $0,6 V_{\text{RHE}}$ erfolgt auch an den Oberflächen Pt(100) und Pt(110) die Oxidation des MeOH-Adsorbats. Das verwendete Adsorptionsmodell berücksichtigt diese Oxidation und die damit verbundene Desorptionsreaktion nicht. Somit sind bei höheren Potentialen die Unterschiede zwischen simulierten und gemessenen Bedeckungsgrade größer.

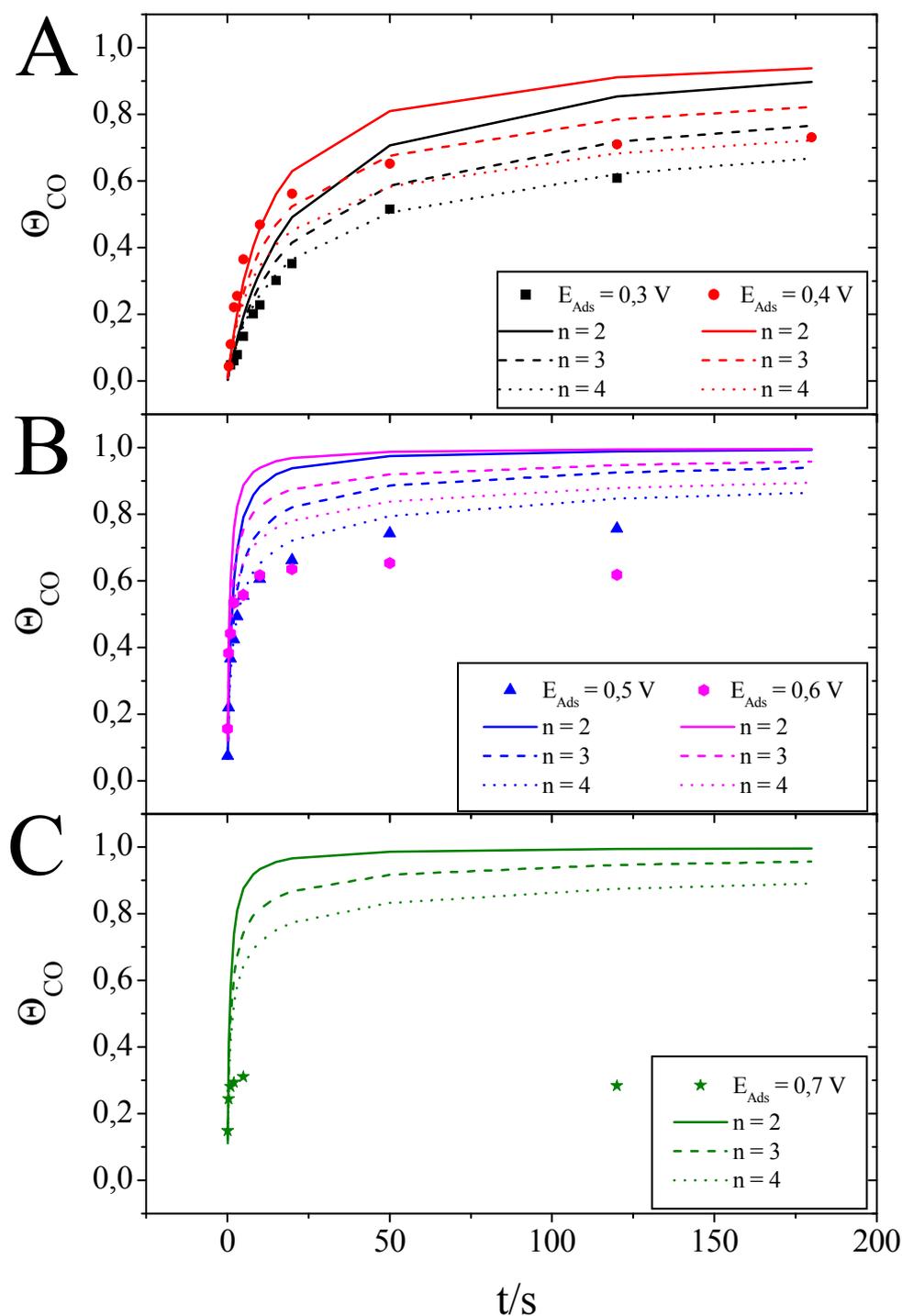


Abb. 6.25 Zeitliche Auftragungen der gemessenen Bedeckungsgrade Θ_{CO} aus einem 0,01 M MeOH-Elektrolyten adsorbiert und der simulierten Adsorptionskinetik nach Langmuir für Pt(pc). Für $n = 2$ (durchgezogene Linie), $n = 3$ (gestrichelte Linie) und $n = 4$ (gepunktete Linie) und der Adsorptionspotentiale 0,3 V_{RHE} (schwarz), 0,4 V_{RHE} (rot), 0,5 V_{RHE} (blau), 0,6 V_{RHE} (magenta) und 0,7 V_{RHE} (oliv).

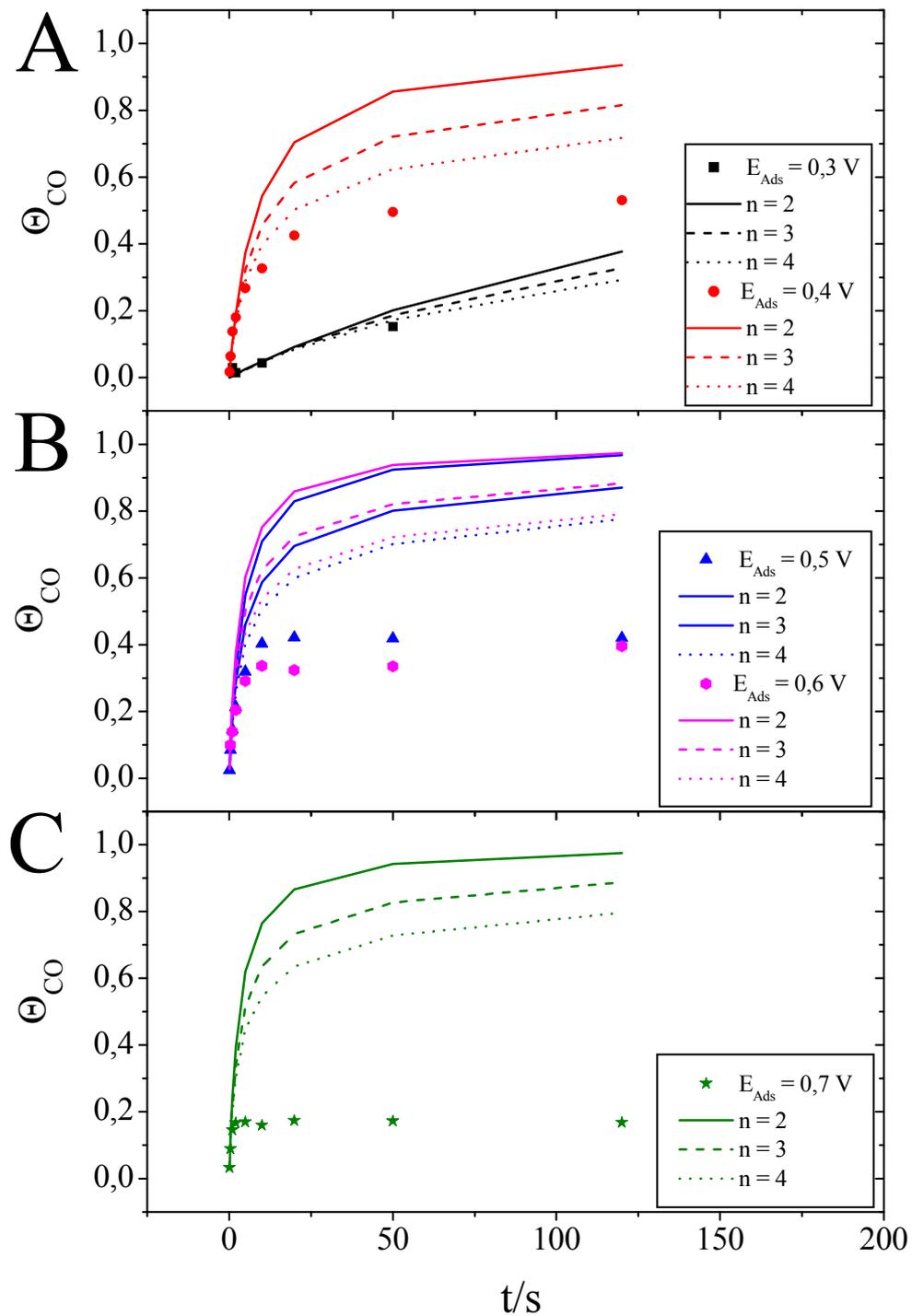


Abb. 6.26 Zeitliche Auftragung der gemessenen Bedeckungsgrade Θ_{CO} aus einem 0,01 M MeOH-Elektrolyten adsorbiert und der simulierten Adsorptionskinetik nach Langmuir für Pt(100). Für $n = 2$ (durchgezogene Linie), $n = 3$ (gestrichelte Linie) und $n = 4$ (gepunktete Linie) und der Adsorptionspotentiale 0,3 V_{RHE} (schwarz), 0,4 V_{RHE} (rot), 0,5 V_{RHE} (blau), 0,6 V_{RHE} (magenta) und 0,7 V_{RHE} (oliv).

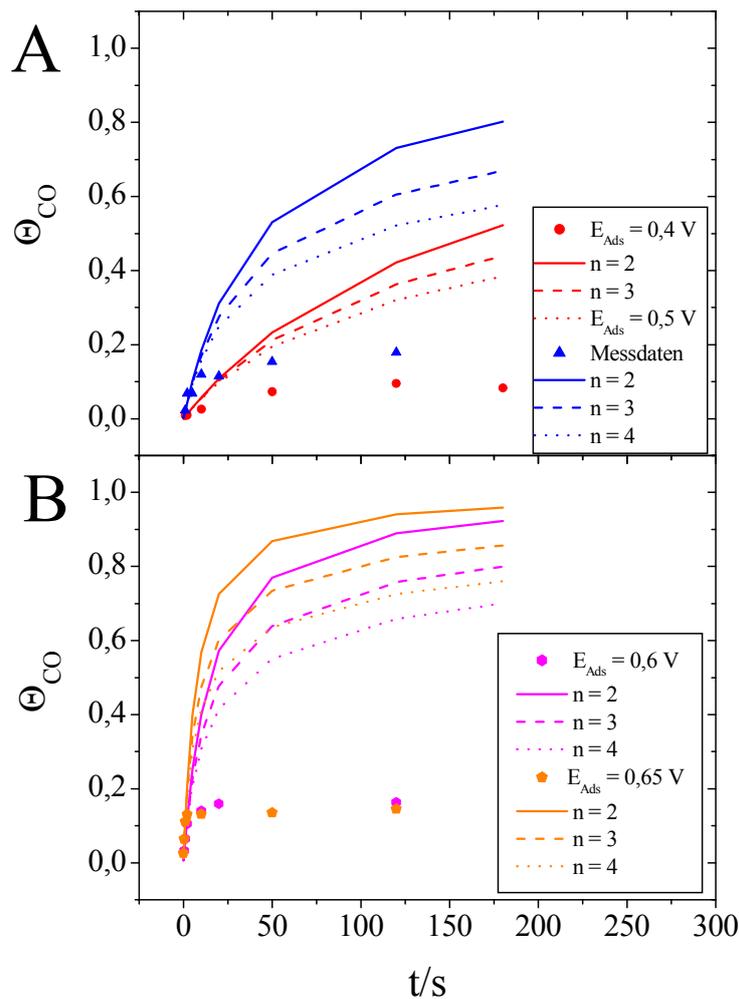


Abb. 6.27 Zeitliche Auftragung der gemessenen Bedeckungsgrade Θ_{CO} aus einem 0,01 M MeOH-Elektrolyten adsorbiert und der simulierten Adsorptionskinetik nach Langmuir für Pt(110). Für $n = 2$ (durchgezogene Linie), $n = 3$ (gestrichelte Linie) und $n = 4$ (gepunktete Linie) und der Adsorptionspotentiale $0,4\text{ V}_{RHE}$ (rot), $0,5\text{ V}_{RHE}$ (blau), $0,6\text{ V}_{RHE}$ (magenta) und $0,65\text{ V}_{RHE}$ (orange).

In Abb. 6.28 werden die Bedeckungsgrade des MeOH-Adsorbats gegen die reziproke Wurzel der Zeit aufgetragen. Diese Auftragung wird verwendet, um beim *RSA*-Modell nach Gl. 4-6 den Sättigungsbedeckungsgrad zu bestimmen. Dabei beschreibt das *RSA*-Modell die Adsorptionskinetik von großen Molekülen bei denen die Oberflächendiffusion gehemmt ist. Da die Oberflächendiffusion der Adsorbate bei der MeOH-Adsorption ebenfalls eingeschränkt ist, sind zum Vergleich mit der Langmuir-Adsorption die Auftragungen nach dem *RSA*-Modell für die Oberflächen Pt(pc), Pt(100) und Pt(110) dargestellt.

Die Messungen für die polykristalline Pt-Oberfläche in Abb. 6.28 A und B zeigen im Bereich des Sättigungsbedeckungsgrades bei den Potentialen $0,4 V_{\text{RHE}}$ und $0,5 V_{\text{RHE}}$ einen linearen Zusammenhang.

Durch lineare Regression werden maximale Sättigungsbedeckungsgrade von 0,81 bzw. 0,83 in Abb. 6.28 A für die 0,01 M MeOH-Lösung ermittelt. Für die 0,1 M MeOH-Lösung in Abb. 6.28 B werden maximale Bedeckungsgrade bei den Adsorptionspotentialen $0,4 V_{\text{RHE}}$ und $0,5 V_{\text{RHE}}$ von 0,71 bzw. 0,75 bestimmt. Die Messwerte bei einem Potential von $0,6 V_{\text{RHE}}$ zeigen keinen linearen Zusammenhang. Der Grund dafür könnte die einsetzende Oxidation des Adsorbats bei diesem Potential sein.

Für Pt(100) in Abb. 6.28 C wird ein linearer Zusammenhang nur bei $0,4 V_{\text{RHE}}$ beobachtet. Für dieses Potential wird nach dem *RSA*-Modell ein maximaler Bedeckungsgrad von 0,61 bestimmt. Bei den weiteren Auftragungen Θ_{CO} gegen $1/\sqrt{t}$ können keine linearen Zusammenhänge ermittelt werden. Auch bei Pt(110) in Abb. 6.28 (D) sind die linearen Zusammenhänge bei den unterschiedlichen Potentialen nicht eindeutig. Eine Aussage, dass die Adsorptionskinetik von MeOH nach dem *RSA*-Modell verläuft kann aber bei keinen der verwendeten Oberflächen getroffen werden.

Die MeOH-Adsorption kann somit aufgrund der gehemmten Oberflächendiffusion weder mit dem einfachen Adsorptionsmodell nach Langmuir noch mit dem *RSA*-Modell vollständig beschrieben werden. Hierbei liegt die Vermutung nahe, dass die Mobilität der MeOH-Adsorbat, wie bei der Adsorption von CO im Elektrolyten an Pt(111) bzw. Pt(pc) von Feliu et al. und Becedelièvre et al. mit der cyclischen Voltammetrie gezeigt, gering ist.[272, 273] Bei der CO-Adsorption aus der Gasphase wird im Gegensatz dazu eine hohe Mobilität des Kohlenstoffmonoxids gemessen.[274] Mit Monte-Carlo-Simulationen für die Adsorption von CO zeigt Koper et al., dass die Oberflächendiffusion für das Verständnis der CO-Adsorption und CO-Oxidationsprozesse an der Oberfläche wichtig ist. Jedoch können die Simulation keinen direkten Nachweis für eine langsame Oberflächendiffusion des Kohlenstoffmonoxids liefern.[275]

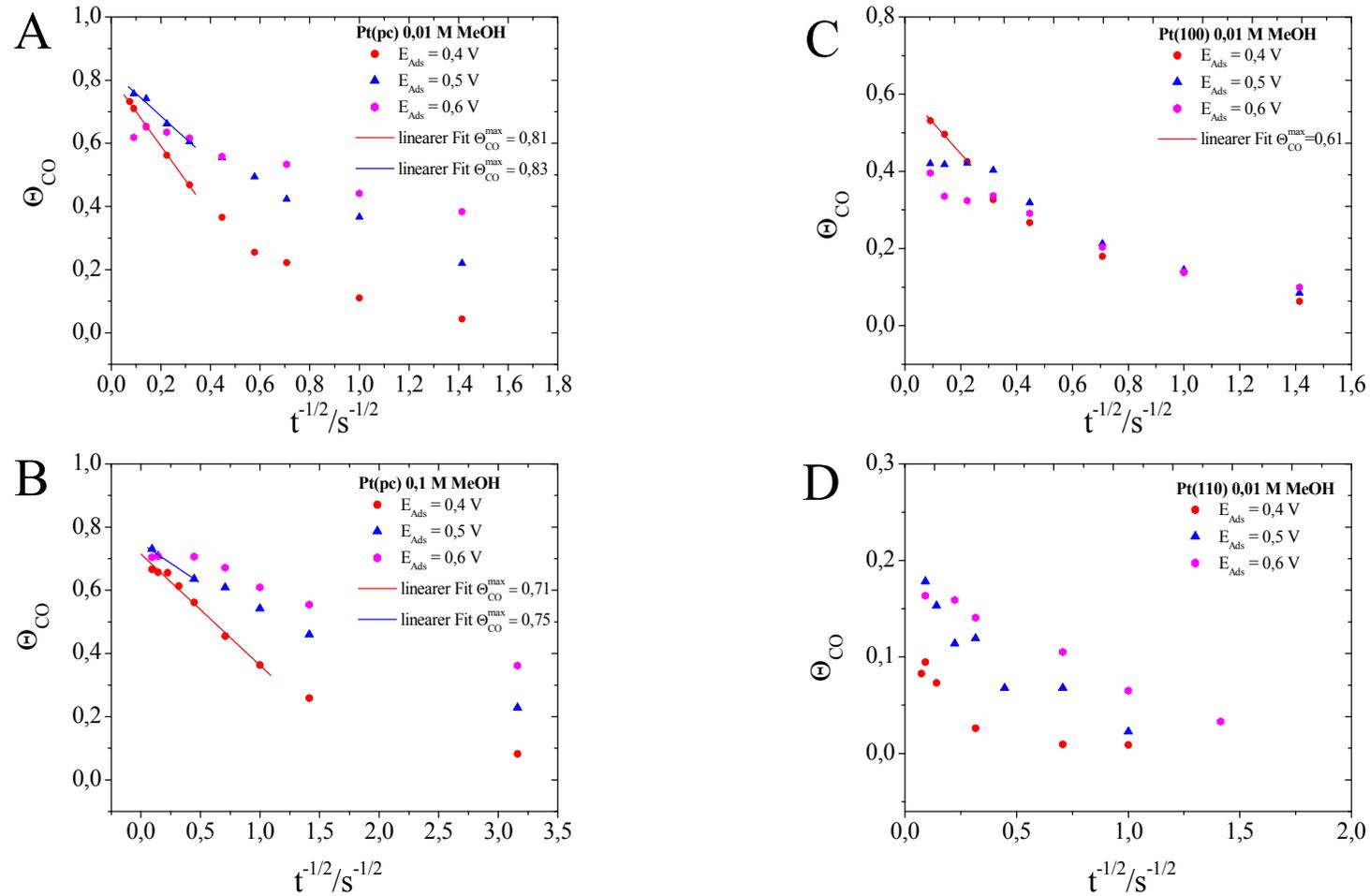


Abb. 6.28 Auftragung der Bedeckungsgrade Θ_{CO} gegen die reziproke Wurzel der Zeit für Pt(pc) bei **(A)** 0,01 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 und **(B)** 0,1 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 . Die Auftragungen der beiden basalen Oberflächen sind in **(C)** Pt(100) bzw. **(D)** Pt(110) für die Adsorption aus einer 0,01 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 dargestellt. Die verwendeten Adsorptionspotentiale sind 0,4 V_{RHE} (rot), 0,5 V_{RHE} (blau) und 0,6 V_{RHE} (magenta).

6.5 Kapitelzusammenfassung der MeOH-Adsorption

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen katalytisch aktiven Platinoberflächen zeigen sich sowohl in den potentiostatischen *bulk*-Oxidationen, als auch bei den Potentialsprungexperimenten mit anschließender Oxidation des MeOH-Adsorbates.

Aufgrund des hohen Bedeckungsgrades an MeOH-Adsorbat an der Pt(100)-Oberfläche steigt das Startpotential der MeOH-Oxidation zu positiven Potentialen und damit sinkt die katalytische Aktivität der Elektrodenoberfläche. Die Verschiebung des Startpotentials für die Elektrooxidation des Methanols durch die Bedeckung der Elektrode mit MeOH-Adsorbat wird in den Ionenstromtransienten für $m/z = 44$ bei einem Potential von $0,6 V_{\text{RHE}}$ ersichtlich. So wird zu Beginn des Potentialsprungs an der sauberen Pt(100)-Oberfläche CO_2 gebildet. Im Verlauf der Zeit bzw. mit der Adsorption von MeOH-Adsorbat wird kein Massensignal $m/z = 44$ mehr detektiert. Somit nimmt die katalytische Aktivität mit der Adsorption von MeOH-Adsorbat ab.

Die unter den experimentellen Bedingungen dargestellte Pt(110)-Oberfläche hat im Gegensatz dazu eine höhere katalytische Aktivität. Die MeOH-Oxidation startet auf der Pt(110)-Oberfläche bei $0,57 V_{\text{RHE}}$ und somit 100 mV früher als auf der Pt(100)-Oberfläche. Da bei der Präparation, wie im Kapitel 3.5.1 dargestellt, auch anteilig Oberflächenbereiche mit der (1×2) -Rekonstruktion entstehen, wird angenommen, dass diese Bereiche für die verbesserte katalytische Aktivität verantwortlich sind. Diese Annahme stützt sich auf die Erkenntnis, dass für die (1×2) -Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche eine höhere Aktivität für die CO-Oxidation gemessen wurde.[57] Des Weiteren zeigen die von Housmans et al. durchgeführten Messungen für eine reine Pt(110)- (1×1) -Oberfläche eine verringerte katalytische Aktivität gegenüber der Pt(100)-Oberfläche.[65]

Die beiden basalen Oberflächen bevorzugen unterschiedliche Reaktionswege des in Kapitel 4.1.2 dargestellten Mechanismus der Methanoloxidation. Bei der Pt(100)-Oberfläche wird der indirekte Reaktionsweg über adsorbiertes CO favorisiert. Bei einem Potential von $0,7 V_{\text{RHE}}$ wird aus 70% des Stromes CO_2 gebildet.

Des Weiteren zeigt eine im Vergleich zur Pt(110)-Oberfläche schnellere Adsorptionsgeschwindigkeit des MeOH-Adsorbats und ein Sättigungsbedeckungsgrad von 0,45 im Potentialbereich, bei dem das Adsorbat stabil auf der Oberfläche verbleibt, dass der Reaktionsweg über adsorbiertes CO bevorzugt wird.

Für die präparierte Pt(110)-Oberfläche wird eine Stromausbeute von $m/z = 44$ von 32 % gemessen. Somit entstehen hauptsächlich bei der Elektrooxidation von MeOH an Pt(110) die durch den direkten Reaktionsweg gebildeten Produkte. Mit einem Sättigungsbedeckungsgrad von 0,2 im Potentialbereich, bei dem die MeOH-Adsorbatschicht nicht desorbiert, zeigt sich, dass die Affinität zum Katalysatorgift CO im Vergleich zu Pt(100) geringer für die in dieser Arbeit präparierten Pt(110)-Oberfläche ist. Dieses könnte an der Oberflächengeometrie der Pt(110)-Oberfläche liegen, bei der die benachbarten Pt-Atome, die für die Adsorption des Methanols benötigt werden, möglicherweise zu weit voneinander entfernt sind. Aufgrund der höheren CO-Toleranz und der höheren katalytischen Aktivität ist die Pt(110)-Oberfläche somit ein besserer Katalysator für die Elektrooxidation des Methanols als die Pt(100)-Oberfläche.

Die Anfangsgeschwindigkeit der MeOH-Adsorption für Pt(pc), Pt(100) und Pt(110) für die Adsorptionspotentiale bei den MeOH-Konzentrationen 0,1 M und 0,01 M werden aus den Steigungen der Anfangsbedeckungsgrade ermittelt. In Abb. 6.29 ist eine Übersicht der gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeiten in logarithmischer Form gegen die Adsorptionspotentiale dargestellt. Generell ist bei höheren Methanolkonzentrationen eine höhere Adsorptionsgeschwindigkeit zu beobachten. Ebenso steigt bei höherem Adsorptionspotential bis ca. $0,6 V_{\text{RHE}}$ die Geschwindigkeit der MeOH-Adsorption. Bei Adsorptionspotentialen oberhalb von $0,6 V_{\text{RHE}}$ führt die gleichzeitige Oxidation des MeOH-Adsorbats zum Absinken der Bedeckungsgrade und somit zum Abfall der gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeit. An Pt(pc) werden im Vergleich zu den anderen untersuchten Oberflächen die höchsten Anfangsgeschwindigkeiten der MeOH-Adsorption gemessen. Bei den beiden basalen Oberflächen ist die Geschwindigkeit der MeOH-Adsorption für die Pt(100)-Oberfläche höher als für die Pt(110)-Oberfläche.

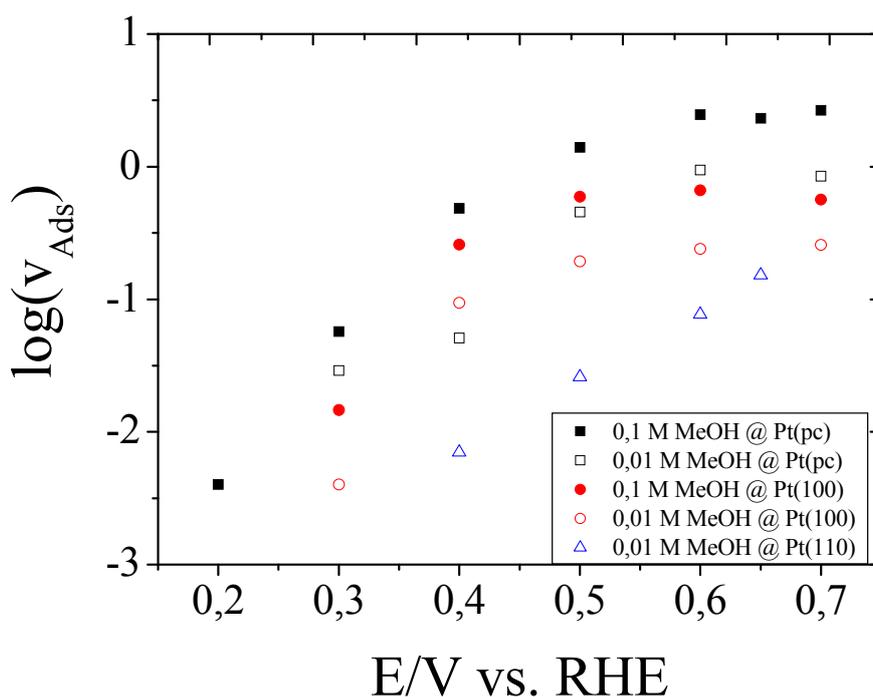


Abb. 6.29 Grafische Übersicht der logarithmischen Auftragung der Anfangsgeschwindigkeit der MeOH-Adsorption an Pt(pc), Pt(100) und Pt(110) bei unterschiedlichen Adsorptionspotentialen.

In Tabelle 6.14 werden die Anfangsadsorptionsgeschwindigkeiten des MeOH-Adsorbats an verschiedenen Pt-Oberflächen bei den MeOH-Konzentrationen von 0,1 M und 0,01 M aus der Literatur den Messungen dieser Arbeit gegenübergestellt.

Für die Pt(pc)-Oberfläche im Potentialbereich von 0,4-0,6 V_{RHE} zeigen die Messungen von Lanova et al. und Mostafa et al. geringere Adsorptionsgeschwindigkeiten. Der Grund für die höheren Adsorptionsgeschwindigkeiten in den Messungen dieser Arbeit im Vergleich zu den Messungen von Lanova et al. sind die kürzeren Potentialsprünge bei denen die Bedeckungsgrade des MeOH-Adsorbats und somit die Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt werden. In den Messungen von Lanova et al. werden zur Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeiten Potentialsprünge von 1-5 Sek. verwendet, während für die chronoamperometrischen Messungen in dieser Arbeit Potentialsprünge von unter 0,5 Sek. verwendet werden. Da die Adsorptionsgeschwindigkeit mit der Zunahme der Adsorptionsdauer abnehmen, zeigen sich für die Messungen von Lanova et al. geringere Adsorptionsgeschwindigkeiten. Die Adsorptionsraten von Mostafa et al. an Pt(pc) sind ebenfalls für Adsorptionszeiten von unter 1 Sek. bestimmt worden.

Die Diskrepanz der Adsorptionsgeschwindigkeit zwischen den Messungen von Mostafa et al. und den Messungen in dieser Arbeit sind geringer als bei Lanova et al.. Dennoch zeigt sich, dass die Adsorptionsraten bei den Potentialen von 0,5-0,6 V_{RHE} in dieser Arbeit doppelt bis dreifach so groß sind wie in den Messungen von Mostafa et al.. Im Gegensatz dazu sind bei Potentialen von 0,3-0,4 V_{RHE} die gemessenen Adsorptionsraten dieser Arbeit geringer als bei Mostafa et al., dieses kann mit der geringen Datendichte bei kurzen Adsorptionszeiten in dieser Arbeit erklärt werden. Generell lässt sich die polykristalline Pt-Oberfläche nicht gut definieren, somit sind der Rauigkeitsfaktor und die kristallographische Orientierung der Oberflächenatome von Oberfläche zu Oberfläche unterschiedlich. Daher können die Adsorptionsgeschwindigkeiten für polykristalline Pt-Oberflächen sehr unterschiedlich sein.

An Pt(100) zeigt sich bei einem Potential von 0,3 V_{RHE} eine gute Übereinstimmung des Wertes von Mostafa et al. mit den gemessenen Werten dieser Arbeit, wobei in dieser Arbeit gezeigt wird, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit bei 0,3 V_{RHE} sehr langsam im Vergleich zu den Adsorptionsraten bei höheren Potentialen ist. Dabei steigt der Bedeckungsgrad, wie in Abb. 6.16 zu sehen, für die ersten 10 Sek. linear an.

Die Adsorptionsrate bei einem Potential von 0,3 V_{RHE} an der gestuften Pt(11,1,1)-Oberfläche ist vergleichbar mit der Geschwindigkeit der Adsorption bei Pt(100). Hierbei zeigt sich für den Pt(11,1,1), der in der LJS-Notation mit Pt(s)[6(100)×(111)] beschrieben wird, dass die Adsorption von MeOH für eine (100)-Terrasse von 6 Atomen ähnlich schnell ist wie für eine ideal nahezu unendlich große (100)-Terrasse.

Für Pt(331) ist die Adsorptionsrate des MeOH-Adsorbats in der gleichen Größenordnung wie für die Pt(100)-Oberfläche, während für die Pt(332)-Oberfläche geringere Adsorptionsgeschwindigkeiten bestimmt wurden. Mostafa et al. zeigt, dass die Verdopplung der Stufendichte von Pt(332) auf Pt(331) die Verdopplung der Adsorptionsgeschwindigkeit verursacht.

Für die Pt(110)-Oberfläche sind die Adsorptionsraten im Vergleich zu den anderen Oberflächen in Tabelle 6.14 sehr gering. Der Grund für die geringen Geschwindigkeiten der MeOH-Adsorption könnte die Rekonstruktion der Pt(110)-Oberfläche sein. Dabei könnte die benötigte Anzahl an benachbarten Oberflächenatomen zu weit auseinander sein, um die Adsorption des Methanols zu ermöglichen.

Tabelle 6.14 Vergleich von Literaturwerten und gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten der MeOH-Adsorption v_{Ads} für verschiedene Pt-Oberflächen bei den tabellierten MeOH-Konzentrationen und Adsorptionspotentialen.

Oberfläche	Literatur	Elektrolyt	$E_{\text{Ads}}/V_{\text{RHE}}$	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,5 V	0,6 V	0,65 V	0,7 V	0,8 V
Pt(pc)	aus Tabelle 6.8	0,01 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$	n. b.	0,029	0,051	0,454	0,940	n.b	0,849	n. b.
	Mostafa et al. [264]	0,01 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$		n. b	0,08	0,2	0,35			
	aus Tabelle 6.8	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$	0,004	0,057	0,485	1,40	2,47	2,32	2,66	n. b.
	Lanova et al.[154]	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$		0,017	0,038	0,047	0,056			
	Mostafa et al. [264]	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$		0,1	0,26	0,7	1			
Pt(100)	aus Tabelle 6.11	0,01 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$	n. b.	0,004	0,094	0,193	0,240	n. b.	0,257	n. b.
	aus Tabelle 6.11	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$	n. b.	0,015	0,259	0,592	0,664	n. b.	0,565	0,023
	Mostafa et al. [135]	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$		0,022						
Pt(110)	aus Tabelle 6.13	0,01 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$	n. b.	n. b.	0,007	0,026	0,077	0,152	n. b.	n. b.
Pt(331)	Mostafa et al. [135]	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$		0,01 @0,35 V _{RHE}	0,03 @0,45 V _{RHE}			0,06		
Pt(332)	Mostafa et al. [135]	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$			0,01 @0,45 V _{RHE}					
Pt(11,1,1)	Mostafa et al. [135]	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$		0,018						
PtOx/Vulcan XC-73	Lanova et al.[154]	0,1 M MeOH + 0,5 M H ₂ SO ₄	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$		0,014	0,015	0,021	0,036			

Für die basalen Pt-Oberfläche in unterschiedlichen Grundelektrolyten zeigen Herrero et al., dass die Geschwindigkeitskonstante der MeOH-Adsorption für die Potentiale $0,2 V_{AgCl}$ und $0,4 V_{AgCl}$ in der Reihenfolge $Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)$ ansteigt. Die Geschwindigkeitskonstanten die aus chronoamperometrischen Messungen der Momentanströme $I_{t=0}$ von Herrero et al. bestimmt wurden, sind in Tabelle 6.15 dargestellt. Dabei vermuten Herrero et al., dass je höher die katalytische Aktivität der Oberfläche ist, desto größer ist die Vergiftungsrate der Oberfläche.[157]

Tabelle 6.15 Geschwindigkeitskonstanten k_{Ads} (ms^{-1}) aus der methanolischen CO-Adsorption. Die Methanolkonzentration in den unterschiedlichen Elektrolyten beträgt $0,2 M$. [157]

	$E = 0,2 V_{Ag/AgCl}$			$E = 0,4 V_{Ag/AgCl}$		
	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)	Pt(111)	Pt(110)	Pt(100)
0,1 M HClO₄	0,26	2,9	0,3	1,3	n. b.	0,051
0,1 M H₂SO₄	0,070	0,16	0,037	0,18	0,25	0,056
0,1 M H₃PO₄	0,0057	0,019	0,041	0,022	0,033	0,013

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu den gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeiten des MeOH-Adsorbates in dieser Arbeit. Hierbei zeigt sich, dass die MeOH-Adsorption am katalytisch aktiven Pt(110) sehr langsam ist, während die Vergiftung der Oberfläche mit MeOH-Adsorbat am katalytisch inaktiveren Pt(100) schneller verläuft. Die Diskrepanz der beiden Ergebnisse ist vermutlich auf die unterschiedliche Präparation der Pt(110)-Oberfläche zurückzuführen. Hierbei wird von Housmans et al. vermutet, dass es sich bei der von Herrero et al. präparierten Pt(110)-Oberfläche um eine (1×2) -Rekonstruktion handelt.[65]^{xxiv} Für die in dieser Arbeit präparierten Pt(110)-Oberfläche wird, wie von Attard et al. gezeigt,[62] angenommen, dass die Oberfläche hauptsächlich aus (1×1) -Domänen besteht, wobei eine geringe Anzahl an (1×2) -Domänen für die hohe katalytische Aktivität verantwortlich sind.^{xxv}

^{xxiv} Bei Herrero et al. erfolgt die Präparation der Oberflächen durch die Wasserstoff-Luft *flame annealing* Methode. Der Einkristall wird in Stickstoff/Wasserstoffatmosphäre auf $200\text{ }^{\circ}C$ abgekühlt, bevor dieser mit Millipore-Wasser in Kontakt gebracht wird.[65]

^{xxv} In dieser Arbeit wird die Pt(110)-Oberfläche im oxidativen Kegel einer Propan/Butan-Gasflamme für ca. 1 min getempert. Der Einkristall wird anschließend in einer Argon/Wasserstoffatmosphäre über Reinstwasser für ca. 5 min abgekühlt.

Mit Pulsvoltammetrie zeigt Grozovski et al., dass die höchsten Adsorptionskonstante in einem 0,1 M + 0,1 M HClO₄-Elektrolyten von Pt-Einkristallen mit einer Pt(s)[n(100) × (111)]-Oberfläche erhalten werden. Hierbei zeigt sich, dass Pt(100) eine der höchsten Geschwindigkeitskonstanten bei einem Potential von 0,65 V_{RHE} mit $k_{\text{Ads}} = 60\text{s}^{-1}$ hat.

Nur für die Oberflächen Pt(39,1,1) und Pt(15,1,1) ist die Geschwindigkeitskonstanten der MeOH-Adsorption noch höher. An Pt(s)[n(111) × (100)] und Pt(s)[(n-1)(111) × (100)] zeigen Grozovski et al., dass die Geschwindigkeitskonstante der MeOH-Adsorption ähnlich groß sind. So sollen (110)- und (100)-Stufen ähnliche Verhalten gegenüber der CO-Bildung und der Oxidation haben. Für die CO-Oxidation an diesen Pt(s)[n(100) × (111)]-Oberflächen zeigt sich, dass diese an schmalen Terrassen schneller ist als an großen.[150]

Beim Aufrauen der Pt(100)-Oberfläche verschiebt sich der Oxidationspeak des MeOH-Adsorbates zu höheren Potentialen. Dabei wird die Form des Stromsignales schmaler. Die MeOH-Adsorbate lassen sich durch die Einführung von Defekten in die Oberflächenstruktur schlechter von dieser desorbieren. Dabei ist noch nicht geklärt, welche Mechanismen hinter dem Potentialshift des Oxidationspeaks liegen.

Die Unterschiede der verschiedenen Pt-Oberflächen werden ebenso durch die gemessenen Tafelsteigungen deutlich. Für polykristallines Platin wird eine Tafelsteigung von 148 mV/dec. gemessen. Für einen geschwindigkeitsbestimmenden Einelektronenprozess wird eine Tafelsteigung von 118 mV/dec. angenommen. Somit wird für die Adsorption des MeOH-Adsorbates ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen, bei dem ein Elektron umgesetzt wird. Im Vergleich dazu werden für Pt(100) eine Tafelsteigung von 80 mV/dec. und für Pt(110) eine Steigung von ca. 170 - 190 mV/dec. beobachtet. Für Pt(100) wird eine Tafelsteigungen von 60 mV/dec. und für Pt(110) eine Tafelsteigung von 120 mV/dec. von Herrero et al. postuliert.[157] Beim dazugehörigen Reaktionsmechanismus für eine Tafelsteigung von 60 mV/dec. wird ein reversibler elektrochemischer Einelektronentransfer gefolgt von einem C-H-Bindungsbruch angenommen (siehe Gl. 4-3 und Gl. 4-4). Für eine Tafelsteigung von 120 mV/dec. wird ein gleichzeitiger C-H-Bindungsbruch und Einelektronentransfer angenommen (siehe Gl. 4-5).

Für das polykristalline Platin ergeben sich Stromausbeuten für $m/z = 44$ von 41 % für eine Methanolkonzentration von 0,01 M und 25 % für eine MeOH-Konzentration von 0,1 M bei einem Potential von 0,7 V_{RHE}.

Somit scheint das Pt(pc) im Vergleich der Stromausbeuten von $m/z = 44$ zwischen Pt(110) und Pt(100) zu liegen. Zumindestens bei der geringeren MeOH-Konzentration sind die Reaktionswege *via* adsorbiertes CO und *via* flüchtige Intermediate nahezu gleichbedeutend. An Pt(pc) liegt der Sättigungsbedeckungsgrad für das MeOH-Adsorbat bei ca. 0,4–0,45 für Potentiale, an denen das Adsorbat noch nicht desorbiert. Damit werden an Pt(pc)-Oberflächen ähnlich große CO-Bedeckungsgrade, wie auf der basalen Pt(100)-Oberfläche, erreicht.

Für die vicinal gestufte Oberfläche Pt(311) liegt das Startpotential für die Oxidation des Methanols bei $0,52 V_{\text{RHE}}$. Damit ist die Pt(311)-Oberfläche in der Reihe der untersuchten Oberflächen diejenige mit der höchsten katalytischen Aktivität für die Elektrooxidation von MeOH. Die Stromausbeute für $m/z = 44$ liegt für die Pt(311)-Oberfläche bei einem Potential von $0,7 V_{\text{RHE}}$ je nach Zyklus bei ca. 30-38 %. Die Erhöhung der Stromausbeute innerhalb eines Zyklus wird mit der plötzlichen Oxidation der Adsorbatschicht erklärt. Im MSCV für das Massenfragment $m/z = 44$ der *bulk*-Oxidation von Methanol in der 0,1 M MeOH-Lösung führt dieses zu einem Strommaximum bei $0,7 V_{\text{RHE}}$.

Mit den gemessenen Adsorptionsgeschwindigkeiten und Bedeckungsgraden wird gezeigt, dass die MeOH-Adsorption an Pt(pc), Pt(100) und Pt(110) nicht nach dem aufgestellten Modell der Langmuir-Adsorptionskinetik verläuft. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmendem Bedeckungsgrad und länger Adsorptionszeit das Adsorptionsmodell die gemessenen Adsorptionsverläufe nicht beschreiben kann. In der Modellvorstellung können sich die Adsorbate auf der Oberfläche bewegen. Nach dem Modell nähert sich der Bedeckungsgrade somit einem Wert von eins an, da die Adsorbate weiteren adsorbierenden Molekülen belegte Oberflächenplätze freigeben können. Die gemessenen Adsorptionsverläufe lassen jedoch vermuten, dass die Oberflächendiffusion der Adsorbate gehemmt ist. Somit wird die Adsorptionskinetik des Methanols nicht vollständig vom einfachen Adsorptionsmodell nach Langmuir beschrieben. Das *RSA*-Modell kann die Adsorptionskinetik der MeOH-Adsorption ebenfalls nicht vollständig beschreiben.

7 Adsorption von Porphyrin auf Metalleinkristalloberflächen

Die Adsorption von Porphyrin wird in diesem Kapitel an unterschiedlichen Metalleinkristalloberflächen untersucht. Das Adsorptionsverhalten von TPyP wird sowohl mit der cyclischen Voltammetrie als auch mit dem *EC-STM* analysiert. Zunächst sollen in einem Exkurs in Kapitel 7.1 die in der Diplomarbeit erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst werden. Anschließend werden weitere Messungen auf den Metalloberflächen Pt(111), Pt(100) und Rh(111) entsprechend der Analysemethoden dargestellt. Die Abb. 7.1 zeigt die Strukturformel des Porphyrin-Moleküls in der Gasphase.

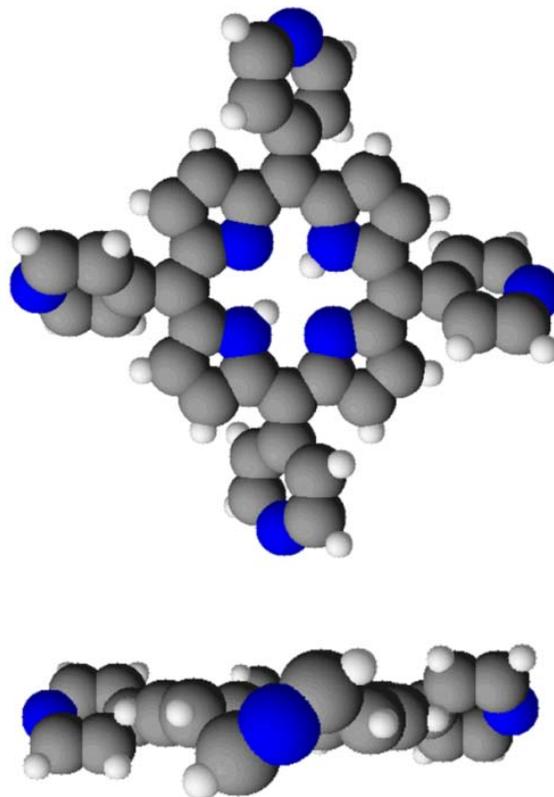


Abb. 7.1 Kalottenmodell des TPyP-Moleküls in der Gasphase. Stickstoff (blau), Kohlenstoff (grau) und Wasserstoff (weiß).

Neben der Variation der Konzentration des TPyPs wird für Rh(111) der Einfluss des sulfathaltigen Elektrolyten untersucht. Zum Vergleich erfolgen hierzu Messungen in Perchlorsäure. Die Messungen an den verschiedenen Substraten Pt(111), Pt(100) und Rh(111) werden miteinander verglichen. Mit den experimentell gewonnenen Daten wird die Gültigkeit der Modellvorstellung des *Random Sequential Adsorption Model* (RSA-Modell), das die Adsorption von Makrozyklen auf Oberflächen beschreibt, für die Adsorption des TPyPs überprüft.

7.1 Exkurs: Ergebnisse aus der Diplomarbeit

Im Rahmen der Diplomarbeit ist die Adsorption von TPyP an Pt(111) mit der cyclischen Voltammetrie und dem *EC-STM* untersucht worden. Aufgrund der Tatsache, dass bei Porphyrinkonzentrationen von 10^{-5} M in 0,1 M H_2SO_4 der maximale Bedeckungsgrad sehr schnell erreicht wird, sind ebenfalls Messungen bei 10^{-7} M TPyP durchgeführt worden. Dabei zeigt sich, dass das Porphyrin in einem Potentialbereich von 0,05-0,8 V_{RHE} auf der Oberfläche adsorbiert und stabil auf der Oberfläche verbleibt.

Der maximale Bedeckungsgrad von TPyP auf Pt(111) konnte über die Unterdrückung des Wasserstoffbereiches, die Koadsorption von CO_{Ads} sowie die Koadsorption von Cu(UPD) bestimmt werden. Aus der Ladung der Wasserstoffdesorption konnten für die 10^{-5} M TPyP-Lösung bei zehnminütiger Adsorption bei 0,35 V_{RHE} ein maximaler Bedeckungsgrad von ca. $\Theta_{\text{TPyP}} = 0,78$ in TPyP-haltigen Elektrolyten erreicht werden. Nach dem Transfer in 0,1 M H_2SO_4 konnte ein Bedeckungsgrad von $\Theta_{\text{TPyP}} = 0,64$ gemessen werden. Bei 30-minütiger Adsorption in 10^{-7} M TPyP konnten Bedeckungsgrade von 0,46 in TPyP-haltigen Elektrolyten ermittelt werden. Die Bedeckungsgrade, die anhand der Wasserstoffladung bestimmt werden, sind fehlerbehaftet, da sich der Wasserstoffbereich im Verlauf der Adsorption des Porphyrins zu niedrigeren Potentialen verschiebt. Dieses zeigt sich im CV der Abb. 7.2 durch die Veränderung der Form des Wasserstoffbereiches während der Porphyrinadsorption.

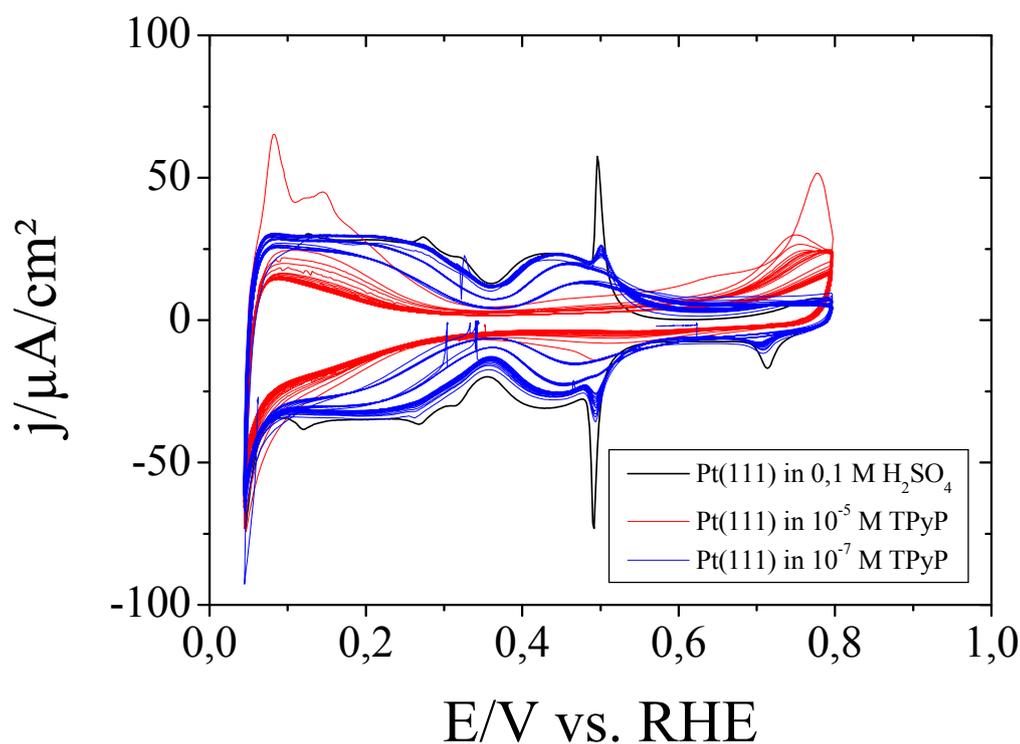


Abb. 7.2 CVs von Pt(111) in 0,1 M H_2SO_4 (schwarz), in 10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 und in 10^{-7} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 mit den Vorschubraten von 50 mV/s.

Die Abb. 7.2 zeigt die CVs von einer präparierten Pt(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 sowie Messungen in 10^{-5} M bzw. 10^{-7} M TPyP mit einem Grundelektrolyten aus 0,1 M H_2SO_4 . Neben der schon erwähnten Veränderung des Wasserstoffbereiches hinsichtlich der Form und der Unterdrückung der Stromdichte zeigt sich, dass auch die Sulfat-Adsorption durch die Porphyrinadsorption unterdrückt wird. Die Änderung der Polarität der Oberfläche zeigt keinerlei Einfluss auf das Adsorptionsverhalten des Porphyrins, somit kann davon ausgegangen werden, dass das adsorbierte Molekül keine überschüssige Ladung trägt. Die zeitlichen Verläufe der Bedeckungsgrade für die verschiedenen TPyP-Konzentrationen sind in Kapitel 7.2.1 in Abb. 7.9 gezeigt.

Um die Adsorption auf der Oberfläche genauer zu erforschen und Aussagen über die Wechselwirkungen zwischen Substrat und adsorbiertem Porphyrin treffen zu können, sind *STM*-Messungen an freien Pt(111)-Oberflächen und mit TPyP-modifizierten Pt(111)-Oberflächen durchgeführt worden.

Ein typisches CV und *STM*-Bild einer nicht modifizierten Oberfläche ist in Abb. 7.3 dargestellt. Im CV sind sowohl die Stromspitzen für die auf Pt(111)-Oberflächen typische Ausbildung der Sulfatdomäne zu erkennen als auch der typische Stromverlauf im Wasserstoffbereich. Durch die Verwendung der Quasireferenzelektrode Pt/PtO sind die Potentiale gegenüber der RHE um ca. -0,9 V verschoben. Die *STM*-Aufnahme zeigt einen großen Oberflächenausschnitt mit einatomaren Stufen und relativ breiten Terrassen. Des Weiteren sind die Terrassen der Pt(111)-Elektrode atomar glatt.

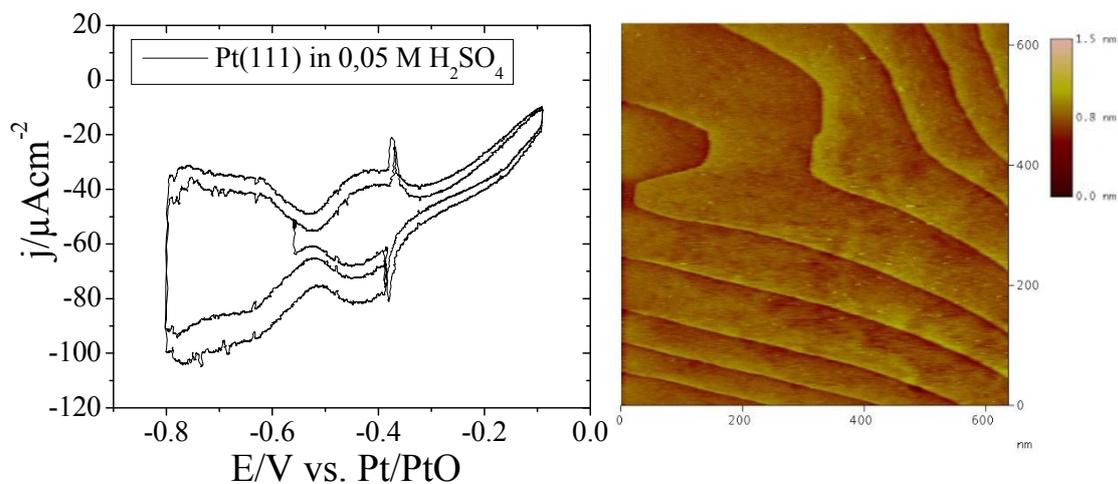


Abb. 7.3 Typisches CV in der *STM*-Zelle und *STM*-Aufnahme einer Pt(111)-Oberfläche in 0,05 M H_2SO_4 . Das Potential der Arbeitselektrode ist gegen Pt/PtO gemessen und die Vorschubrate beträgt 50 mV/s. Im *STM*-Bild ist eine Pt(111)-Oberfläche in 0,05 M H_2SO_4 dargestellt bei einer $v_{\text{scan}} = 5,09$ Hz; $I_T = 1,95$ nA; $E_{\text{bias}} = 30,5$ mV und $E_{\text{Probe}} = -415$ mV_{Pt/PtO}.

Zum Vergleich werden in Abb. 7.4 CVs und *STM*-Bilder einer mit TPyP-modifizierten Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Die beiden CVs sind nach der Injektion einer 10^{-5} M TPyP in 0,05 M H_2SO_4 gemessen worden. Dabei zeigt sich, dass während der Messung der Wasserstoffbereich und die Sulfatadsorption weiter unterdrückt werden.

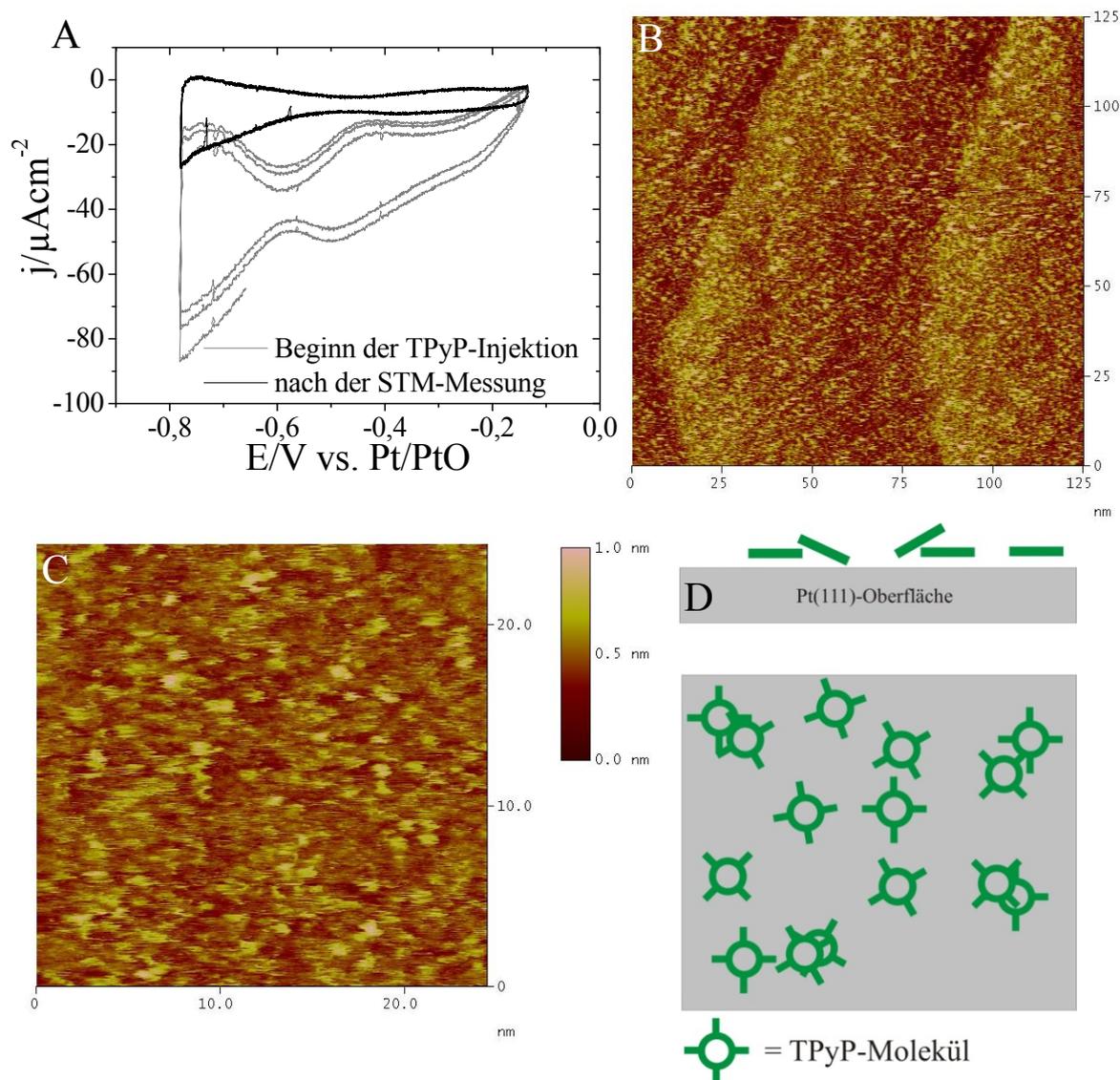


Abb. 7.4 (A) CVs einer mit TPyP-bedeckten Pt(111)-Oberfläche in der STM-Zelle gegen Pt/PtO bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s gemessen.

(B) und (C) STM-Bilder der TPyP-modifizierten Oberfläche in 5×10^{-6} M TPyP + 0,05 M H_2SO_4 , $I_T = 500$ pA; $v_{\text{scan}} = 5,09$ Hz; $E_{\text{Probe}} = -500$ mV_{RHE}; $E_{\text{Tip}} = -400$ mV; $E_{\text{bias}} = 100$ mV; (B) 125×125 nm²; (C) 25×25 nm². (D) Vereinfachte Modellvorstellung der Adsorption des Porphyrins (grün) auf dem Pt(111)-Substrat (grau). Der obere Teil der Grafik (D) zeigt einen Schnitt durch den Kristall, während der untere Teil eine Aufsicht auf die Elektrodenoberfläche darstellt.

Zu Beginn der Messung befindet sich noch Sauerstoff im Elektrolyten, der im Verlauf der Messung durch kontinuierliche Zufuhr von Argon in die Einhäusung des STMs aus der Lösung entfernt wird. Die STM-Aufnahmen (B) und (C) zeigen, dass die Oberfläche des Pt(111)-Substrates fast vollständig mit Adsorbat bedeckt ist.

Dabei ergeben sich keine geordneten Strukturen, wie sie für andere Metalloberflächen und vor allem für die mit Halogenen passivierten Oberflächen in Kapitel 4.2.1 beschrieben worden sind. Im *STM*-Bild (B) sind die einatomaren Stufen des Pt(111)-Substrates durch die Adsorbatschicht zu erkennen, wobei die visuelle Auflösung der Stufenkante im Vergleich zur reinen Pt(111)-Oberfläche in Abb. 7.3 deutlich vermindert ist. Die *STM*-Aufnahme (C) zeigt einen Teil der Oberfläche aus dem *STM*-Bild (B) und verdeutlicht die ungeordnete Struktur des Adsorbates. Des Weiteren zeigt die *STM*-Aufnahme, dass einige Adsorbate einen helleren Kontrast aufweisen als andere. Die Annahme liegt nahe, dass wie in dem vereinfachten Modell in Abb. 7.4 D dargestellt, die Porphyrin-Moleküle auch teilweise aufeinander adsorbieren. Diese nicht planare Anordnung der Porphyrine bewirkt unterschiedliche Entfernungen von der Elektrodenoberfläche und führt zu den verschiedenen Kontrasten im *STM*-Bild. Aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Porphyrin-Molekül und Substrat wird angenommen, dass die Moleküle an den Adsorptionsplätzen, an denen diese auf die Oberfläche treffen, adsorbiert bleiben. Dieses gilt auch für die Porphyrine, die teilweise aufeinander adsorbieren. Die Oberflächendiffusion ist somit gehemmt. Somit ergeben sich auch keine Möglichkeiten für energetisch günstigere Anordnungen wie z.B. geordnete oder selbstorganisierende Adsorbatstrukturen.

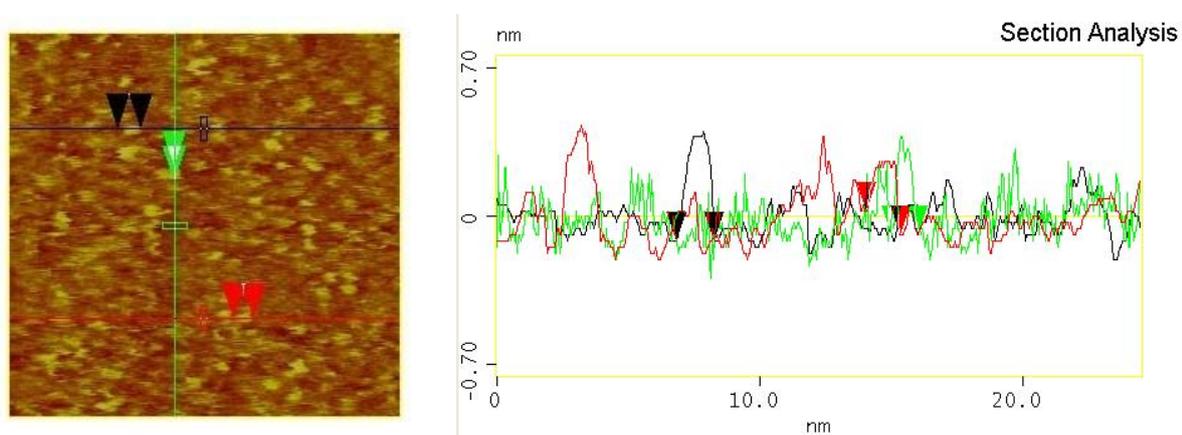


Abb. 7.5 *STM*-Bild aus Abb. 7.4 mit Querschnitten durch das *STM*-Bild (C) zur Abschätzung der Ausmaße des Adsorbates. Die Abstände der Pfeile ergeben die Größe des Adsorbates. Die Abstände betragen 1,63 nm (rot), 1,58 nm (grün) und 1,93 nm (schwarz).

Für die Abschätzung der Ausmaße des Adsorbates wird ein Höhenprofil durch das *STM*-Bild in Abb. 7.4 C erstellt. Dieses ist in Abb. 7.5 dargestellt und zeigt, dass die Adsorbate eine Größe von ca. 1,6 - 1,9 nm haben und damit mit dem Literaturwert von 1,6 nm für die Größe des TPyPs auf der Oberfläche in guter Übereinstimmung liegen.[163, 179]

Durch die Koadsorption von Kohlenstoffmonoxid kann der Bedeckungsgrad des Porphyrins ermittelt werden. Nach erfolgter Adsorption des TPyPs aus 10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 wird das CO, unter Potentialkontrolle der Pt(111)-Elektrode bei einem Potential von 0,1 V_{RHE} , in die Gasphase der H-Zelle injiziert. Das CO gelangt über den Elektrolyten an die Pt-Oberfläche.[276] Nach der ca. dreiminütigen Adsorption des Kohlenstoffmonoxids und dem Spülen der Gasphase mit Argon wird ein CV im Grundelektrolyten aufgenommen. Die CO-Oxidationsladung der mit TPyP-modifizierten Oberfläche wird mit der Ladung auf der freien Pt(111) verglichen. Die beiden CVs für die CO-Oxidation an der reinen Pt(111)-Oberfläche und an der mit Porphyrin modifizierten Oberfläche sind in Abb. 7.6 dargestellt.

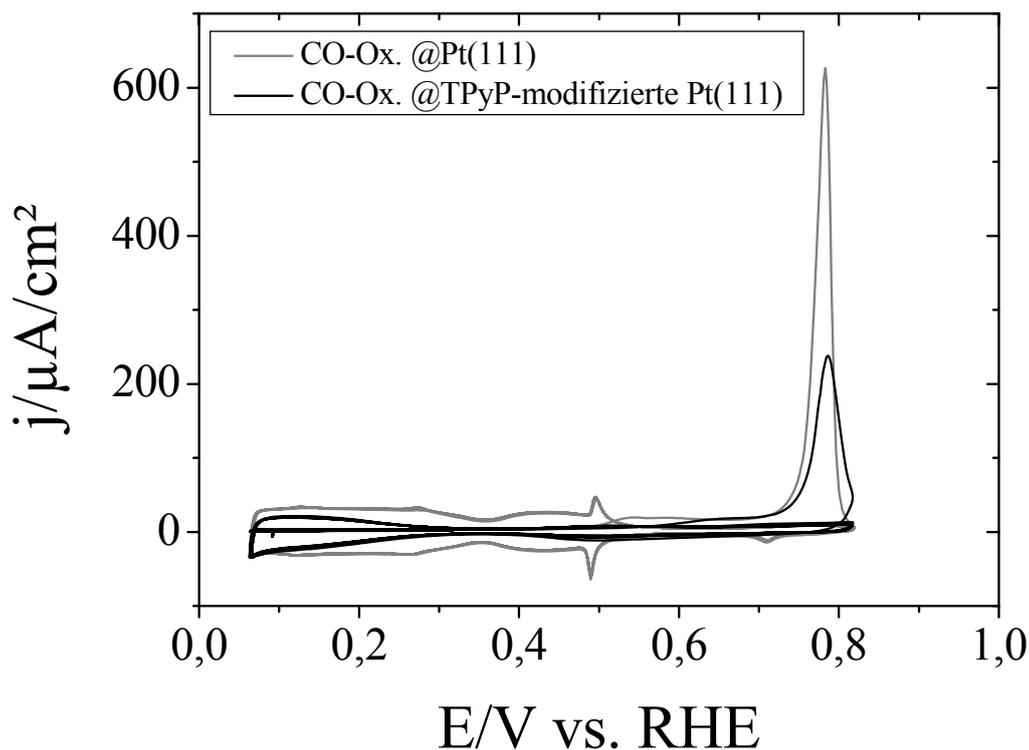


Abb. 7.6 Oxidation von CO_{Ads} an Pt(111) (grau) und an einer mit TPyP-modifizierten Pt(111)-Oberfläche (schwarz) in 0,1 M H_2SO_4 mit Vorschubraten von 50 mV/s.

Der Bedeckungsgrad von TPyP, der über den Vergleich der Ladungen des koadsorbierten CO an der freien Oberfläche und der TPyP-modifizierten Oberfläche bestimmt wird, liegt bei $\Theta_{\text{TPyP}} = 0,45$. Vergleicht man diesen Wert des TPyP-Bedeckungsgrades mit dem aus der Wasserstoffladung von ca. 0,61, so wird ersichtlich, dass zwischen diesen Methoden eine große Diskrepanz besteht. Eine mögliche Ursache ist die Verschiebung der Wasserstoffadsorption zu negativen Potentialen. Die Wasserstoffatome, die bei negativeren Potentialen adsorbieren, werden im CV nicht mehr erfasst. Darüber hinaus überlagert der Strom der Wasserstoffentwicklung den Strom, der bei der Wasserstoffadsorption fließt. Eine weitere Möglichkeit für die hohe Diskrepanz zwischen den Bestimmungsmethoden des Bedeckungsgrades aus der Wasserstoffladung und der CO-Oxidation könnte die unterschiedliche Zugänglichkeit der Adsorptionsplätze für Wasserstoff und CO sein. Einen kleineren Anteil an der Diskrepanz der Bedeckungsgrade der beiden Methoden hat die nicht abgeschlossene Oxidation des Kohlenstoffmonoxids im anodischen Zyklus an der TPyP-modifizierten Oberfläche. Im CV für die CO-Oxidation an der TPyP-modifizierten Oberfläche ist am Umkehrpotential noch ein positiver Oxidationsstrom zu erkennen. Dieser Strom impliziert, dass weitere CO-Moleküle beim Umkehrpotential auf der Oberfläche verbleiben und erst im anschließenden kathodischen Zyklus oxidiert werden können. Der Anteil an der Diskrepanz zwischen den beiden Bestimmungsmethoden des Bedeckungsgrades durch die nicht oxidierten CO-Moleküle im anodischen Zyklus gegenüber der Verschiebung der Wasserstoffadsorption ist aber zu vernachlässigen.

Im Rahmen der Diplomarbeit wurde die Koadsorption von Cu(UPD) als weitere Methode zur Bestimmung des Bedeckungsgrades getestet. Bei hohen Porphyrin-Bedeckungsgraden sind die Stromsignale für die Cu(UPD)-Schicht nahezu vollständig unterdrückt. Im Gegensatz zur reinen Pt(111)-Oberfläche sind die Cu(UPD)-Peaks an der TPyP-modifizierten Pt(111)-Oberfläche stark verbreitert. Bei Bedeckungsgraden Θ_{TPyP} von ca. 0,37, die aus der Unterdrückung der Wasserstoffadsorption bestimmt worden sind, steigt die Stromdichte für die Cu(UPD)-Peaks beim Zykeln in 4×10^{-4} M CuSO₄-Lösung mit der Anzahl der Durchläufe an. In Abb. 7.7 sind die Messungen der Koadsorption von Cu(UPD) bei hohen und niedrigen TPyP-Bedeckungsgraden zu sehen.

Der niedrigere TPyP-Bedeckungsgrad ermöglicht die Bildung einer Cu(UPD)-Schicht, die von Zyklus zu Zyklus anwächst. Dabei könnte das Kupfer die adsorbierte Porphyrinschicht immer weiter zusammenschieben.

Diesem ständen dann immer größere Areale mit zusammenhängenden Adsorptionsplätzen zur Verfügung. Der Vergleich der Wasserstoffladung vor und nach der Koadsorption von Cu(UPD) in Abb. 10.14 zeigt, dass die Porphyrinmoleküle nicht von der Oberfläche desorbieren.

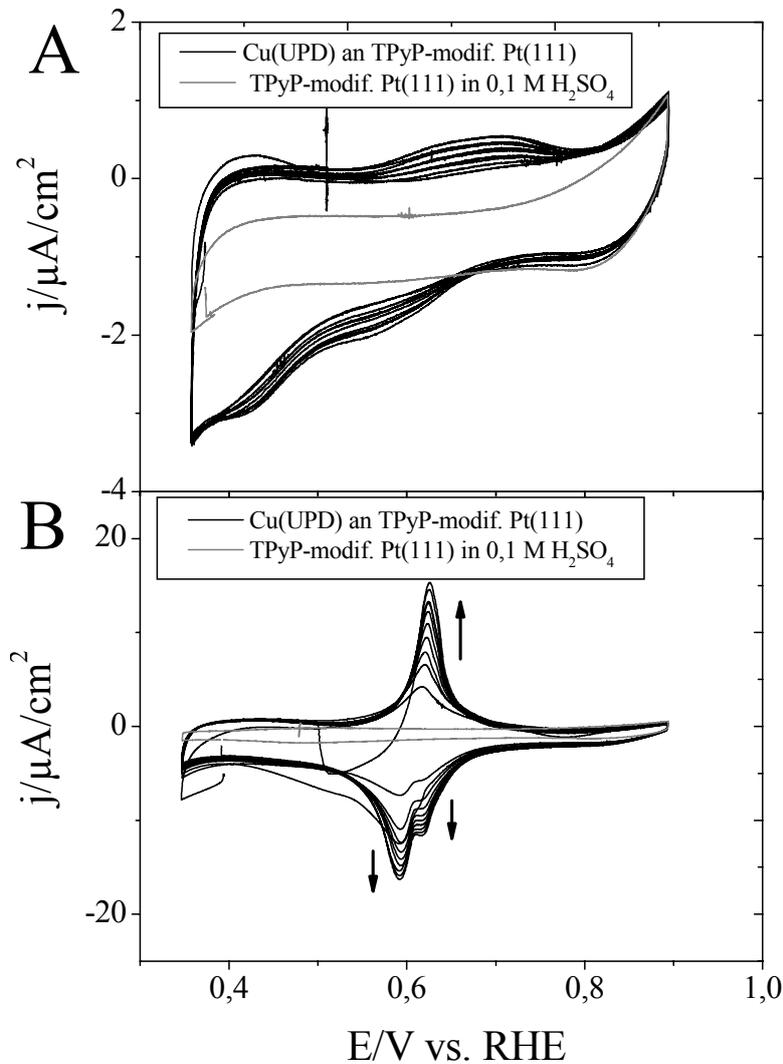


Abb. 7.7 CVs von koadsorbierten Cu(UPD) auf TPyP-modifizierten Pt(111)-Elektroden in 4×10^{-4} M CuSO_4 + $0,1$ M H_2SO_4 (schwarz) mit Bedeckungsgraden von **(A)** $\Theta_{\text{TPyP}} = 0,60$ und **(B)** $\Theta_{\text{TPyP}} = 0,37$ gemessen im Grundelektrolyten. Die Vorschubraten betragen 5 mV/s. Die CVs für die Pt(111)-Oberfläche im $0,1$ M H_2SO_4 (grau) zeigen die kapazitiven Ströme der Aufladung der elektrochemischen Doppelschicht.

7.2 Adsorption von TPyP an einkristallinen Pt-Oberflächen

Weiterführend wurden in dieser Arbeit Untersuchungen zur Adsorption von TPyP an Pt(111) durchgeführt. Dazu zählen Messungen zur TPyP-Konzentration und zu Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten, sowie die Überprüfung der Gültigkeit des *RSA*-Modells. Die Messung zur Adsorption von TPyP an Pt(100)-Oberflächen ist ebenfalls Teil dieses Kapitels.

7.2.1 Pt(111)-Oberfläche

Um den Konzentrationseffekt der Adsorption weiter zu erforschen, sind in weiterführenden Studien neben den in der Diplomarbeit durchgeführten Messungen in TPyP-Konzentrationen von 10^{-5} M und 10^{-7} M auch Messungen für Porphyrinkonzentrationen bei 10^{-6} M durchgeführt worden. Ein typisches CV in 10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 ist in Abb. 7.8 dargestellt.

Wie in Abb. 7.2 für die 10^{-5} M und 10^{-7} M TPyP-Elektrolyten wird auch für die 10^{-6} M TPyP-Lösung die Adsorption durch die Unterdrückung des Wasserstoffbereiches ersichtlich. In den ersten Zyklen der CVs ist der Sulfatspike für die Ausbildung der Sulfat/Bisulfatüberstruktur zu sehen. Dabei zeigt sich auch hier wie für die anderen Messungen in den TPyP-Elektrolyten mit unterschiedlichen Konzentrationen, dass die Bedeckung mit TPyP die Sulfatadsorption zu positiven Potentialen verschiebt. Während bei geringen TPyP-Bedeckungsgraden die Sulfatadsorption erschwert wird, scheint bei höheren Bedeckungen mit TPyP das Sulfat fast vollständig von der Oberfläche verdrängt zu werden. Eine ausführlichere Betrachtung der Sulfatadsorption befindet sich in Kapitel 7.2.1.1.

Die zeitlichen Verläufe der Bedeckungsgrade für die verschiedenen TPyP-Konzentrationen des Elektrolyten sind in Abb. 7.9 dargestellt. Die Bedeckungsgrade werden aus der Ladung der Wasserstoffdesorption ermittelt. Der Quotient aus unterdrückter Wasserstoffladung und der Ladung der präparierten Oberfläche ergibt dabei den Bedeckungsgrad des verbliebenen Wasserstoffes. Die Bedeckung mit Porphyrin lässt sich durch die Definition des maximalen Bedeckungsgrades von eins bestimmen.

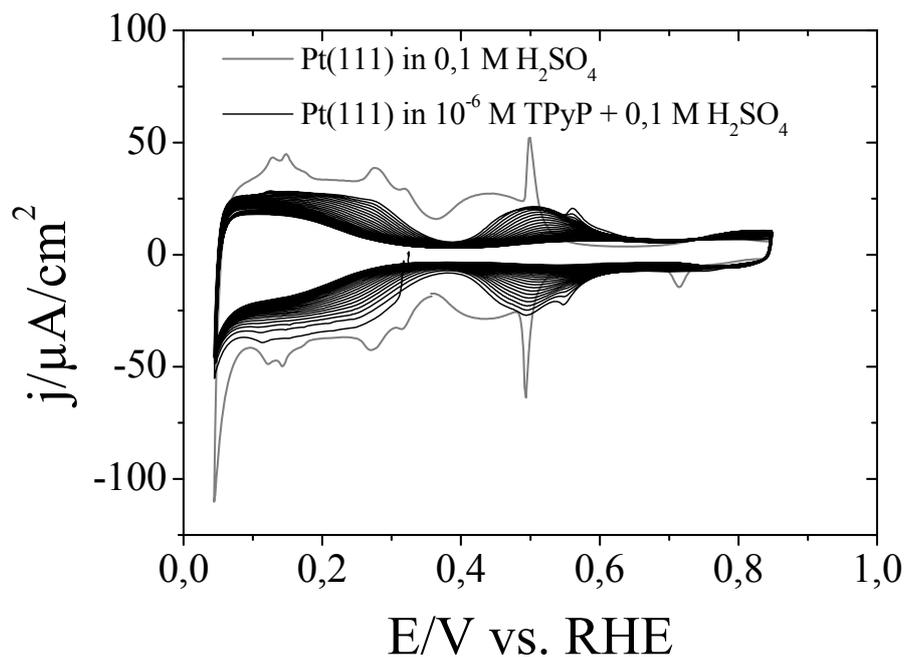


Abb. 7.8 CVs des präparierten Pt(111)-beads in 0,1 M H_2SO_4 (grau) und in 10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 (schwarz) bei Vorschubraten von 50 mV/s.

Der Bedeckungsgrad Θ ist in Gl. 7-1 dargestellt und gilt nur, wenn man die mögliche Verschiebung der Wasserstoffadsorption zu negativen Potentialen aufgrund der Adsorption von TPyP nicht berücksichtigt.

$$\theta_{Ads} = \frac{Q_H^0 - Q_H^{Ads}}{Q_H^0} = 1 - \frac{Q_H^{Ads}}{Q_H^0} \quad \text{Gl. 7-1}$$

Dabei ist Q_H^0 die Wasserstoffladung einer freien Oberfläche und Q_H^{Ads} die Wasserstoffladung einer mit Adsorbaten bedeckten Oberfläche in den Integrationsgrenzen von 70-390 mV_{RHE}.

Wie in Abb. 7.9 gezeigt wird, steigen die Bedeckungsgrade mit der Erhöhung der Porphyrinkonzentrationen schneller an. Somit kann für die Messung in 10^{-5} M TPyP-Elektrolyten ein maximaler Bedeckungsgrad aus der Wasserstoffdesorption von 0,78 bestimmt werden.

Für die Messung mit einer TPyP-Konzentration von 10^{-6} M ist nach einer 13-minütigen Messung der maximale Bedeckungsgrad noch nicht erreicht. Das Gleiche gilt für die 10^{-7} M TPyP-Lösung nach einer Messzeit von 35 Minuten.

Bei der Messung mit einer TPyP-Konzentration von 10^{-7} M wird der Potentialzyklus gestoppt und das Potential der Arbeitselektrode für 7,5 bzw. 15 Minuten auf $0,34 V_{\text{RHE}}$ angehalten. Die Unterdrückung der Wasserstoffadsorption konnte in diesen Zeiträumen nicht gemessen werden, somit fehlen die Datenpunkte für den TPyP-Bedeckungsgrad für diese Zeiten. Jedoch wird ersichtlich, dass die Adsorption des Porphyrins durch die Potentialstopps nicht behindert wird. Vergleicht man die Bedeckungsgrade vor und nach den Potentialstopps, so kann eine lineare Adsorptionsrate angenommen werden, die sich im Wesentlichen nicht von der Adsorptionsrate während der Potentialzyklen unterscheidet. Der erste Wert für den TPyP-Bedeckungsgrad im 10^{-7} M TPyP + $0,1$ M H_2SO_4 ist aufgrund von negativen Strömen durch Spuren von Sauerstoff im Elektrolyten zu hoch und wird deswegen nicht berücksichtigt. Für den ersten Datenpunkt nach dem Potentialstopp bei $0,34 V_{\text{RHE}}$ scheint eine fehlerhafte Baselinekorrektur der Daten, für den zeitlichen Verlauf des Stroms, die zu hohen TPyP-Bedeckungsgrade zu erklären. Für die Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeit aus einem 10^{-6} M TPyP-Elektrolyten werden die ersten Datenpunkte nicht berücksichtigt.

Die Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen TPyP-Konzentrationen erfolgt wie in Kapitel 6.2.3 durch die lineare Regression des in Abb. 7.9 dargestellten zeitlichen Verlaufs der Bedeckungsgrade. Dabei wird die lineare Regression durch den 0,0-Ursprung des Koordinatensystems gezwungen. Die Adsorptionsgeschwindigkeiten sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Tabelle 7.1 Tabellierte Adsorptionsgeschwindigkeiten für die untersuchten TPyP-Elektrolytkonzentrationen an Pt(111).

c_{TPyP}	$v_{\text{Ads}}/(\text{ML/s})$
10^{-7} M TPyP	$3,26 \times 10^{-4}$
10^{-6} M TPyP	$2,7 \times 10^{-3}$
10^{-5} M TPyP	$7,9 \times 10^{-3}$

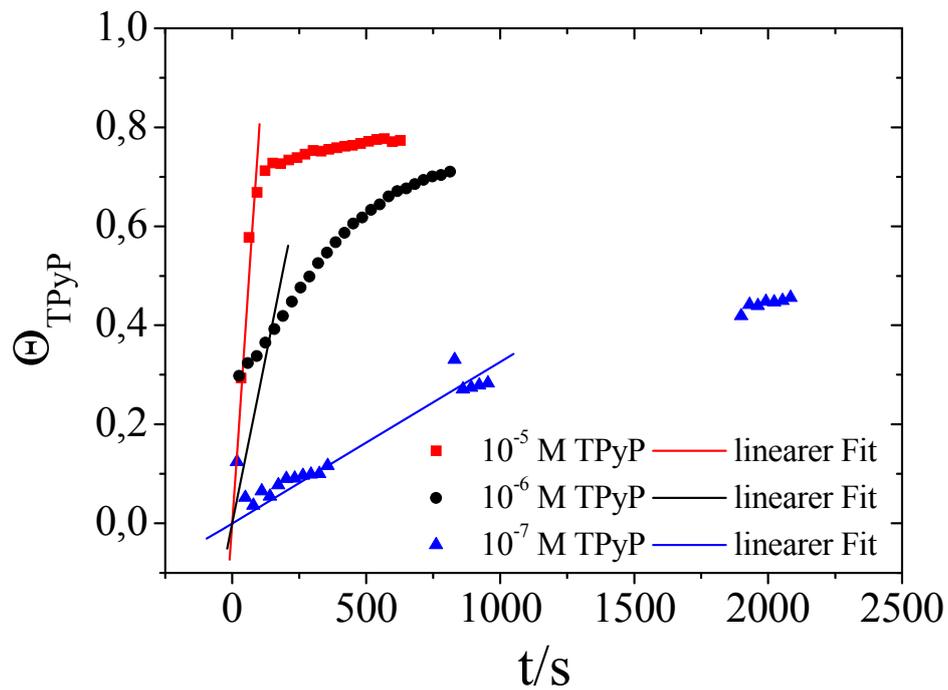


Abb. 7.9 Zeitlicher Verlauf der Bedeckung mit TPyP auf der Pt(111)-Oberfläche für TPyP-Konzentration von 10^{-5} M (rote Quadrate), 10^{-6} M (schwarze Punkte) und 10^{-7} M (blau Dreiecke). Die Daten der Auftragung sind aus den Abb. 7.2 und Abb. 7.8 entnommen.

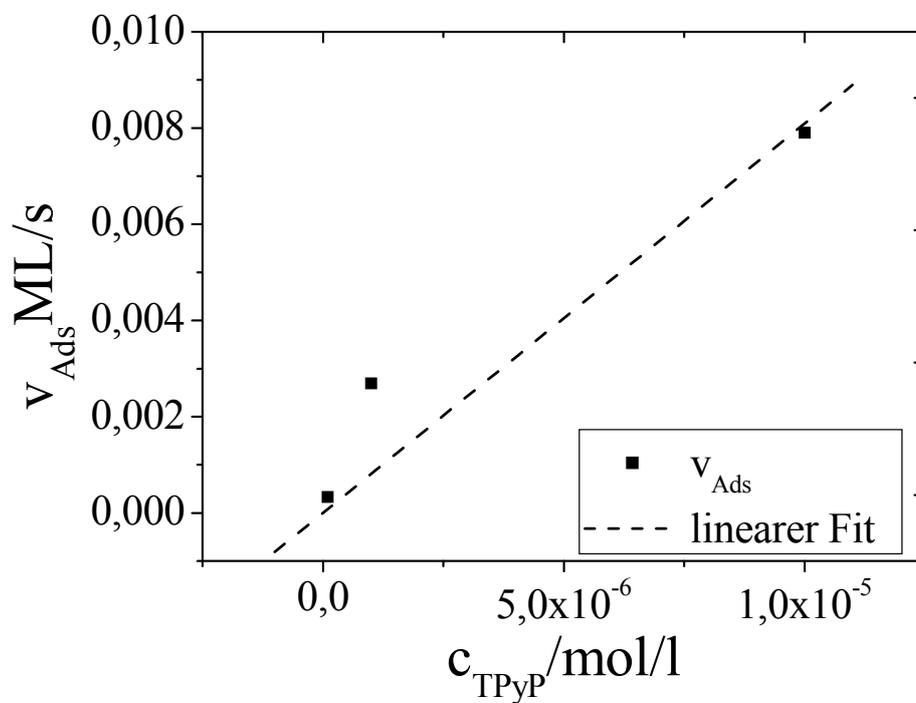


Abb. 7.10 Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeit gegen die TPyP-Konzentration des Elektrolyten. Die Daten der Auftragung sind aus Tabelle 7.1 entnommen.

Mit steigender TPyP-Konzentration nimmt die Adsorptionsrate zu. Diese Zunahme ist nahezu linear und in Abb. 7.10 dargestellt. Damit gibt es näherungsweise eine direkte Proportionalität zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit und der Elektrolytkonzentration des Porphyrins. Die Steigung ist die Proportionalitätskonstante mit einem Wert von $809 \text{ ML} \times 1 \times (\text{mol s})^{-1}$.

Der Einfluss der TPyP-Konzentration auf die Adsorptionskinetik wird ebenso in Abb. 7.11 ersichtlich. Hierbei ist auf der Abszisse der Auftragung das Produkt aus Elektrolytkonzentration und der Zeit ($t \times c_{\text{TPyP}}$) aufgetragen. Dabei zeigt sich, dass die drei unter ähnlichen Bedingungen durchgeführten Adsorptionsexperimente nach derselben Kinetik verlaufen. In der Auftragung ist ebenfalls dargestellt, dass bei Beendigung der Messungen mit verschiedenen TPyP-Konzentrationen die Adsorptionsverläufe unterschiedlich weit voran geschritten sind.

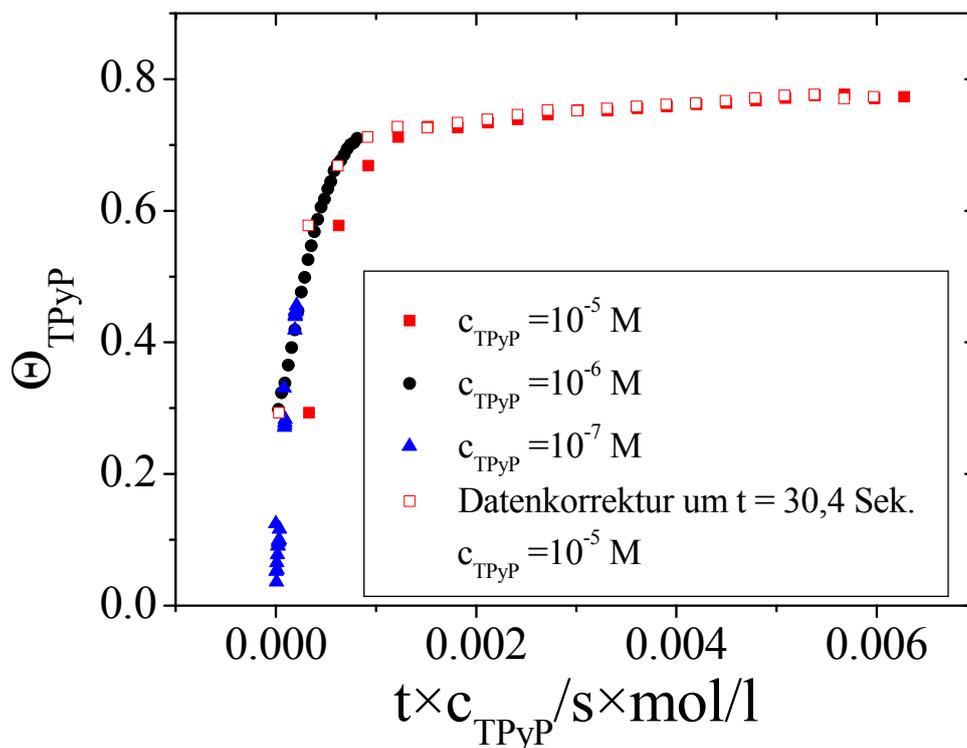


Abb. 7.11 Auftragung des Bedeckungsgrades gegen $t \times c_{\text{TPyP}}$ bei TPyP-Konzentrationen von 10^{-5} - 10^{-7} M sowie die koorigierten Daten für die TPyP-Konzentration von 10^{-5} M (rote-nicht-gefüllte Quadrate). Die Daten der Auftragung sind aus den Abb. 7.2 und Abb. 7.8 entnommen.

Für den Verlauf der TPyP-Bedeckungsgrade in 10^{-5} M TPyP zeigt sich eine konstante Verschiebung der Messdaten in Abb. 7.11 um 30,4 Sekunden. Diese zeitliche Verschiebung ist durch den schlecht zu definierenden zeitlichen Nullpunkt der Messung und durch die Bestimmung der Bedeckungsgrade während des Potentialdurchlaufs zu erklären. Durch Korrektur der Zeit ergeben sich die in Abb. 7.11 gezeigten Messdaten (roten-nicht gefüllten Quadrate). Ebenfalls verändert sich durch die zeitliche Korrektur der in Abb. 7.9 dargestellte zeitliche Verlauf der Bedeckungsgrade sowie die Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeit in Abb. 7.10. Im Anhang in Abb. 10.12 ist der korrigierte zeitliche Verlauf dargestellt. Aus diesem wird eine koorigierte Adsorptionsgeschwindigkeit für den 10^{-5} M TPyP-Elektrolyten von $1,84 \times 10^{-2}$ ML/s ermittelt. In Abb. 10.13 ist die koorigierte Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeiten gegen die Konzentration dargestellt. Eine Auflistung der Adsorptionsgeschwindigkeit ist in Tabelle 10.7 gezeigt. Für Abb. 10.13 ergibt sich ein linearer Verlauf mit einer Steigung von $1852 \text{ ML} \times 1 \times (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$. Die koorigierte Steigung der linearen Zunahme der Adsorptionskonstante mit der TPyP-Konzentration ist somit doppelt so groß wie für die Steigung in Abb. 7.10. Aus Abb. 7.11 ergibt sich eine konzentrationsunabhängige Adsorptionskonstante von $3663 \text{ ML} \times 1 (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

Falls die Adsorption des Porphyrins nach dem *RSA*-Modell und nach Gl. 4-6 verläuft, welches in Kapitel 4.2.3 beschrieben wird, kann der Sättigungsbedeckungsgrad durch die Auftragung des Bedeckungsgrades Θ_{TPyP} gegen $1/\sqrt{t}$ bestimmt werden. Dabei gilt die Gl. 4-6 nur im Bereich des Sättigungsbedeckungsgrades. [239, 240] Die Auftragung des Bedeckungsgrades gegen die reziproke Wurzel der Zeit ist in Abb. 7.12 dargestellt. Ein linearer Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und $1/\sqrt{t}$ ist dabei nur in der Nähe des Sättigungsbedeckungsgrades vorhanden.

Aus dem Achsenabschnitt der linearen Regression kann nach Gl. 4-6 der Sättigungsbedeckungsgrad ermittelt werden, während sich aus der Steigung die Proportionalitätskonstante ergibt. Für die unterschiedlichen TPyP-Konzentrationen werden unterschiedliche Achsenabschnitte gemessen. Somit ergeben sich für die Messungen in unterschiedlichen TPyP-Konzentrationen unterschiedliche Sättigungsbedeckungsgrade. Diese differieren von 0,69 (10^{-7} M TPyP) über 0,83 (10^{-5} M TPyP) bis hin zu 1,0 (10^{-6} M TPyP). In der Literatur werden für das *RSA*-Modell Sättigungsbedeckungsgrade von 0,54-0,56 ermittelt.[240]

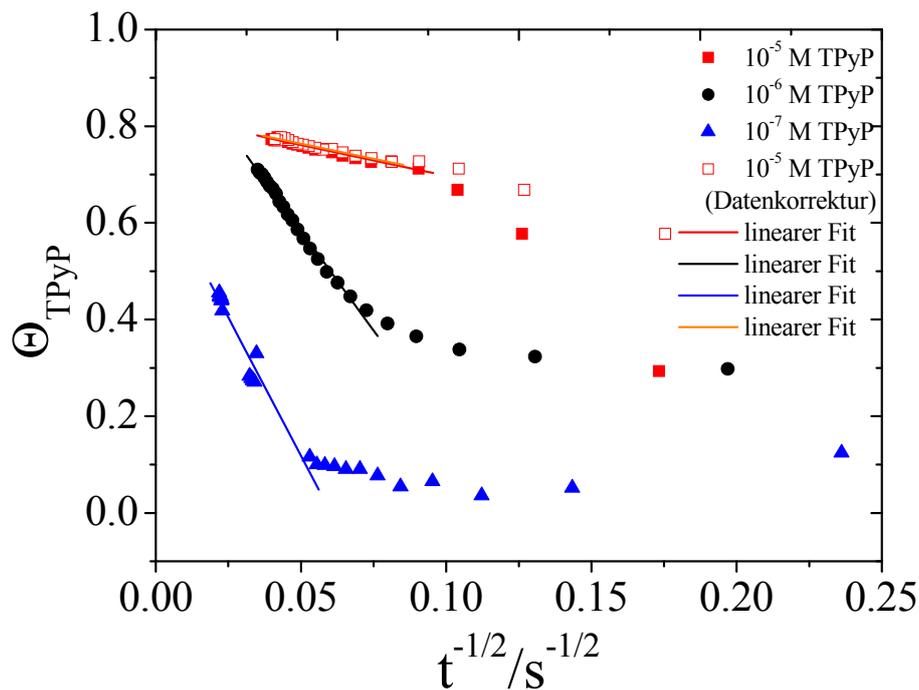


Abb. 7.12 Auftragung des TPyP-Bedeckungsgrades auf Pt(111) gegen $1/\sqrt{t}$ zur Quantifizierung des *RSA*-Modells. Die Adsorption des TPyPs erfolgt aus den Konzentrationen 10^{-5} M (rote Quadrate), 10^{-6} M (schwarze Punkte), 10^{-7} M (blaue Dreiecke). Ebenso dargestellt sind die zeitkoorigierten Daten (rote-nicht-gefüllte Quadrate) der TPyP-Konzentration 10^{-5} M. Die Daten der Auftragung sind aus den Abb. 7.2 und Abb. 7.8 entnommen.

Die Steigungen für die linearen Regressionen sowie die Achsenabschnitte sind in Tabelle 7.2 angegeben. Nach dem *RSA*-Modell ist in der Proportionalitätskonstante die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption enthalten.

Tabelle 7.2 Tabellierte Steigungen und Achsenabschnitte für die linearen Regressionen aus Abb. 7.12. Nach Gl. 4-3 ist die Steigung der Proportionalitätsfaktor und der Achsenabschnitt der Sättigungsbedeckungsgrad. Ebenfalls aufgelistet sind die Werte für die zeitkoorigierten Daten.

TPyP-Konzentration	Steigung/ $\text{ML} \cdot \sqrt{s}$	Achsenabschnitt/ ML
10^{-5} M TPyP	-1,28	0,83
Datenkorrektur	-1,25	0,83
10^{-6} M TPyP	-8,29	1
10^{-7} M TPyP	-11,44	0,69

In Abb. 7.13 wird die Auftragung des TPyP-Bedeckungsgrades gegen den Term $(t \times c_{\text{TPyP}})^{-1/2}$ dargestellt. Dabei wird die Abhängigkeit der TPyP-Konzentration im Elektrolyten auf das *RSA*-Modell überprüft. Im Bildausschnitt ist der Verlauf der Bedeckungsgrade bei hohen Adsorptionszeiten dargestellt. Hierbei zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Messdaten für unterschiedliche TPyP-Konzentrationen in der Nähe des Sättigungsbedeckungsgrades. Mit der koorigierten Zeit für die Messungen bei einer TPyP-Konzentration von 10^{-5} M zeigt sich ein linearer Anstieg am Sättigungsbedeckungsgrad an dem laut *RSA*-Modell die Gl. 4-3 gilt. Dieses deutet darauf hin, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit proportional zur Konzentration des Porphyrins im Elektrolyten ist.

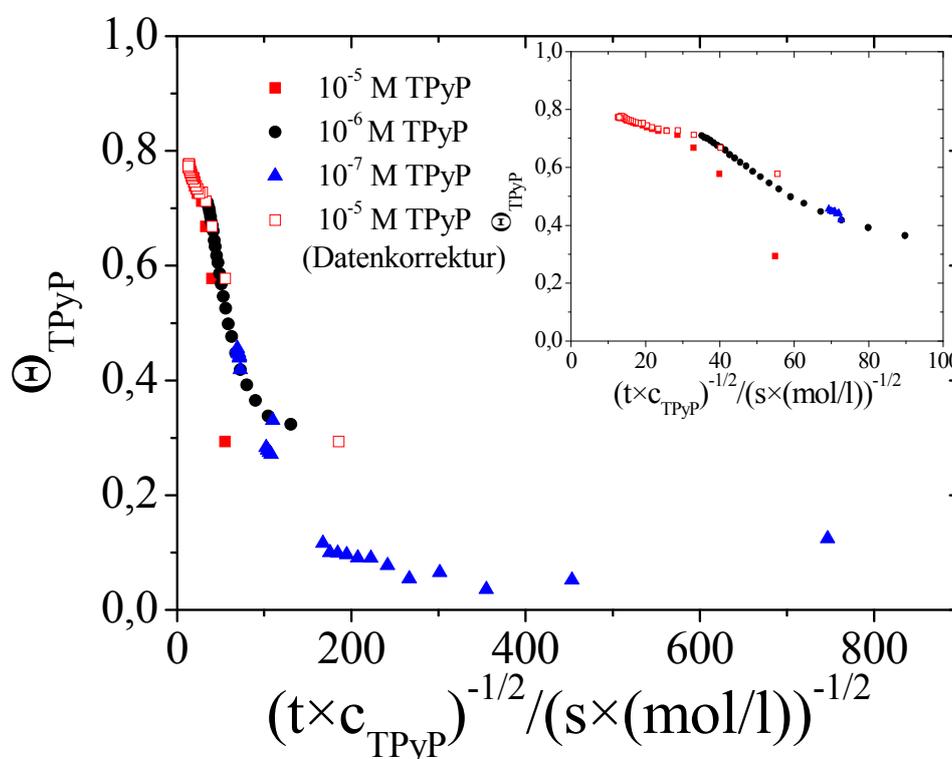


Abb. 7.13 Auftragung des TPyP-Bedeckungsgrades auf Pt(111) gegen $1/(t \times c)^{1/2}$. Der Bildausschnitt zeigt die Daten für lange Adsorptionszeiten. Die Daten der Auftragung sind aus den Abb. 7.2 und Abb. 7.8 entnommen.

Das *RSA*-Modell kann die Adsorption von TPyP nicht vollständig beschreiben. Für den Sättigungsbedeckungsgrad von TPyP werden je nach Konzentration des TPyPs unterschiedliche Werte ermittelt. Weiterhin wird der in der Literatur ermittelte maximale Bedeckungsgrad von 0,54-0,56[240] überschritten.

Ein Grund dafür könnte die in den *STM*-Bildern und im Modell in Abb. 7.4 gezeigte Adsorption der Porphyrine übereinander sein. Durch diese Adsorption der Moleküle werden Adsorptionsplätze bedeckt, die im klassischen *RSA*-Modell unbesetzt bleiben würden. Weiterhin verschiebt sich die Wasserstoffadsorption bei der Bedeckung mit TPyP zu negativen Potentialen und damit in den Bereich der Wasserstoffentwicklung. Somit werden erhöhte TPyP-Bedeckungsgrade gemessen. Des Weiteren ist die Größe der TPyPs im Vergleich zu den anderen Makromolekülen, die nach *RSA*-Modell adsorbieren, relativ klein. Somit könnte die Inhomogenität der Oberfläche durch unterschiedliche Defekte und Adsorptionsplätze wieder für die Adsorptionskinetik wichtig werden.

Alternativ könnte die Adsorptionskinetik nach dem Langmuir-Modell in Gl. 7-2 erfolgen. Die simulierten zeitlichen Verläufe von TPyP an Pt(111) sind im Anhang in Abb. 10.15 dargestellt.

$$\frac{d\theta}{dt} = k \cdot (1 - \theta)^n \quad \text{Gl. 7-2}$$

Die simulierten Langmuir-Adsorptionskinetiken folgen den gemessenen Bedeckungsgraden nur für kleine *n*-Werte von ca. 2. Dieses würde bedeuten, dass ein Porphyrinmolekül mit einer Länge von 1,6 nm[163, 179] nur zwei Adsorptionsplätze blockiert. Dieses könnte auf eine gestackte Adsorption der Porphyrine hinweisen. Da Platin-Atome einen interatomaren Abstand von 2,77 Å[64]^{xxvi} haben, ist die Bedeckung von zwei Adsorptionsplätzen pro TPyP-Molekül sonst nicht realistisch.

Nach den Geschwindigkeitsgesetz in Gl. 7-2 können sich die Adsorbate auf der Oberfläche bewegen. Die Oberflächendiffusion wird dabei nicht vernachlässigt. Dieses würde für die Adsorption des TPyPs bedeuten, dass adsorbierte Porphyrinmoleküle durch die Beweglichkeit auf der Oberfläche anderen Porphyrinen Platz machen könnten um zu adsorbieren. Für den Grenzfall wird angenommen, dass die Oberfläche komplett mit Porphyrinmolekülen bedeckt ist.

^{xxvi} Bei dem interatomaren Abstand von Platin handelt es sich um den Literaturwert für die Volumenphase.

Die *STM*-Aufnahmen lassen jedoch vermuten, dass die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen so stark sind, dass sich die TPyP-Moleküle nicht auf der Oberfläche bewegen können. Somit kann die Adsorptionskinetik nach Langmuir die Adsorption der TPyP-Moleküle nicht ganzheitlich beschreiben. Im Gegensatz dazu wird das in Gl. 4-6 gezeigte lineare Verhalten nach dem *RSA*-Modell bei der Adsorption der TPyP-Moleküle gut beschrieben.

7.2.1.1 Unterdrückung der Sulfatadsorption

Durch die Adsorption des Porphyrins wird neben der Wasserstoffadsorption auch die Sulfatadsorption an Pt(111) unterdrückt. Bei hohen TPyP-Bedeckungsgraden ist das Stromsignal für die Sulfatadsorption komplett unterdrückt. Die Sulfatadsorption unterteilt sich im CV in zwei Stromsignale. Das breite Stromsignal bei $0,44 V_{\text{RHE}}$ entsteht durch die ungeordnete Adsorption von Sulfat und Bisulfat. Der scharfe Stromspike zeigt die Umorientierung des Adsorbats in eine geordnete $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ Sulfat/Bisulfat-Überstruktur an und ist nur sichtbar, wenn sich Domänen in entsprechender Größe ausbilden können.

Ross et al. zeigen, dass durch systematisches Einbringen von Defekten an Pt(111) durch schneiden des Kristalls mit einem Fehlwinkel zur (111)-Ebene und durch das Bombardieren der Oberfläche mit Ionen (willkürlich verteilte Defekte) die Adsorption und Desorption der Sulfat-Adsorption beeinflusst werden kann.[277] Durch den Vergleich von experimentell gemessenen und mit Monte-Carlo simulierten CVs zeigt Koper et al. für die Einkristallobereflächen Pt(554), Pt(15 15 14) und Pt(111), dass mindestens eine Terrassenbreite von über 10 Atomen vorhanden sein muss, damit man das scharfe Stromsignal im CV detektieren kann. Für eine Terrassenbreite von 30 Atomen ist der scharfe Spike der Umorientierung in die geordnete Überstruktur sehr ausgeprägt. Die Adsorbate ordnen sich zwar auch auf schmalen Terrassen an. Dabei können aber aufgrund der gestörten Fernordnung keine sichtbaren Signale im CV beobachtet werden. Die Verschiebung der Sulfatadsorption hin zu positiven Potentialen wird für die untersuchten Oberflächen ebenfalls beobachtet. Dabei verbreitert sich das Stromsignal und verschiebt sich zu höheren Potentialen mit der Anzahl der Stufen bzw. mit der Reduzierung der Terrassenbreite.[278]

Aus dem CV in Abb. 7.14 ergibt sich eine Ladung für die Sulfatadsorption der reinen Pt(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 nach Korrektur der Doppelschichtladung von $72 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Integrationsgrenzen liegen hierbei bei $0,36 V_{\text{RHE}}$ und $0,61 V_{\text{RHE}}$. In der Literatur beträgt der Wert für die Ladung der Sulfatadsorption $80 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. [46, 67]

In Abb. 7.14 ist die zeitliche Abnahme des Sulfatbedeckungsgrades bei Messungen in unterschiedlich konzentrierten TPyP-Elektrolyten mit 0,1 M H₂SO₄ als Grundelektrolyt gezeigt.

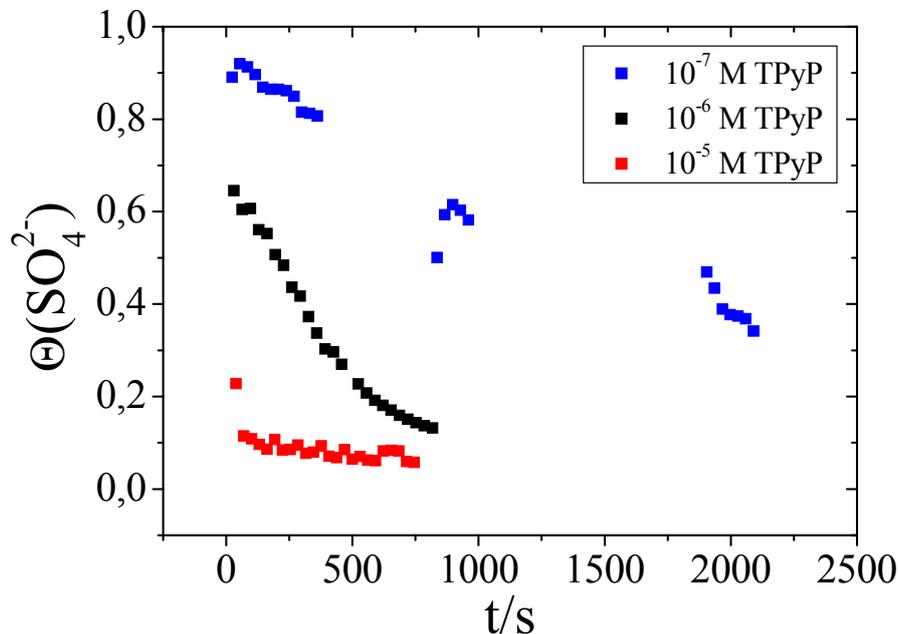


Abb. 7.14 Zeitlicher Verlauf des Sulfat-Bedeckungsgrades auf Pt(111) bei gleichzeitiger Adsorption von TPyP in verschieden konzentrierten TPyP-Elektrolyten mit 0,1 M H₂SO₄. Die Daten für die Auftragung sind aus Abb. 7.2 und Abb. 7.8 entnommen.

Bei der Annahme, dass für die Ladungen der Sulfatadsorption ebenfalls Gl. 7-1 gilt, ergeben sich TPyP-Bedeckungsgrade bei Beendigung der einzelnen Messungen für die TPyP-Konzentrationen von 10⁻⁵ M bis 10⁻⁷ M von 0,94; 0,87 und 0,66. Diese sind im Vergleich zu den Porphyrinbedeckungsgraden, die aus der Wasserstoffdesorption ermittelt werden, viel höher. Da der Platzbedarf auf der Oberfläche für ein Sulfatanion viel größer ist als für ein adsorbiertes Wasserstoffatom, sind für die Wasserstoffatome größere Bereiche der Oberfläche zugänglicher. Koper et al. nehmen bei ihren Messungen an, dass wenn ein adsorbiertes Sulfatanion einen Adsorptionsplatz blockiert, weder Wasserstoff noch andere Sulfatanionen die nächsten sechs benachbarten Adsorptionsplätze besetzen können. Im Gegensatz dazu können zwei adsorbierte Wasserstoffatome zwei benachbarte Adsorptionsplätze besetzen.[278] Somit kann der Wasserstoff noch an Adsorptionsplätzen adsorbieren, an denen das Sulfatanion aufgrund des erhöhten Platzbedarfes nicht mehr adsorbieren kann. Dieses beeinflusst ebenfalls die Bestimmung des TPyP-Bedeckungsgrades und erklärt somit die hohen Werte für die Porphyrinbedeckung.

7.2.1.2 Desorption von TPyP an Pt(111)

Die Stabilität des adsorbierten Porphyrin-Moleküls auf der Pt(111)-Oberfläche unter elektrochemischen Bedingungen wird im Folgenden experimentell untersucht. Dabei wird das Potentialfenster in 0,1 M H₂SO₄ sowohl in positiver als auch in negativer Richtung vergrößert und der Potentialbereich bestimmt, an dem das TPyP-Molekül nicht mehr stabil auf der Pt(111)-Oberfläche verbleibt.

Bei der Änderung der Potentialgrenzen zu positiven Werten wird das Potential in 50 mV-Schritten von 0,82-1,02 V_{RHE} (die CVs in den Potentialbereichen sind mit einer entsprechenden Farbkodierung versehen) verändert. Die CVs in Abb. 7.15 A zeigen den Anstieg des Stromes im „Wasserstoffbereich“ bei Erhöhung des Potentials und der Dauer des Zykeln in diesem Potentialbereich. Ebenfalls ist eine Zunahme des oxidativen Stroms oberhalb von 0,8 V_{RHE} bei den anodischen Durchläufen zu beobachten. Der zeitliche Verlauf des Porphyrin-Bedeckungsgrades ist ebenfalls in Abb. 7.15 B gezeigt. Der Anfangsbedeckungsgrad des Porphyrins, der aus einem 10⁻⁵ M TPyP + 0,1 M H₂SO₄-Elektrolyten adsorbiert wurde, beträgt 0,73. Bei Potentialen von 0,82 V_{RHE} zeigt sich schon eine leichte Abnahme des TPyP-Bedeckungsgrades.

Die Abnahme der Bedeckung mit der Zeit ist für den Potentialbereich von 0,87-0,97 V_{RHE} linear. Aus der Auftragung in Abb. 7.15 B ergibt sich für diesen Potentialbereich eine Desorptionsrate von 1,7×10⁻⁴ ML/s. Obwohl das Potential erhöht wird, das Porphyrin leichter zu oxidieren sein sollte und die Zeit für die Oxidation der TPyP-Moleküle um eine Sekunde pro Potentialerhöhung um 50 mV steigt, wird bei dieser Vorschubgeschwindigkeit kein großer Effekt der Erhöhung des Potentialbereiches sichtbar. Eine nur leicht erhöhte Desorptionsrate bei einem Potential von 1,02 V_{RHE} ist bis zu einem Bedeckungsgrad von ca. 0,2 ebenfalls linear. In diesem Bereich ergibt sich eine Desorptionsrate von 1,9×10⁻⁴ ML/s.

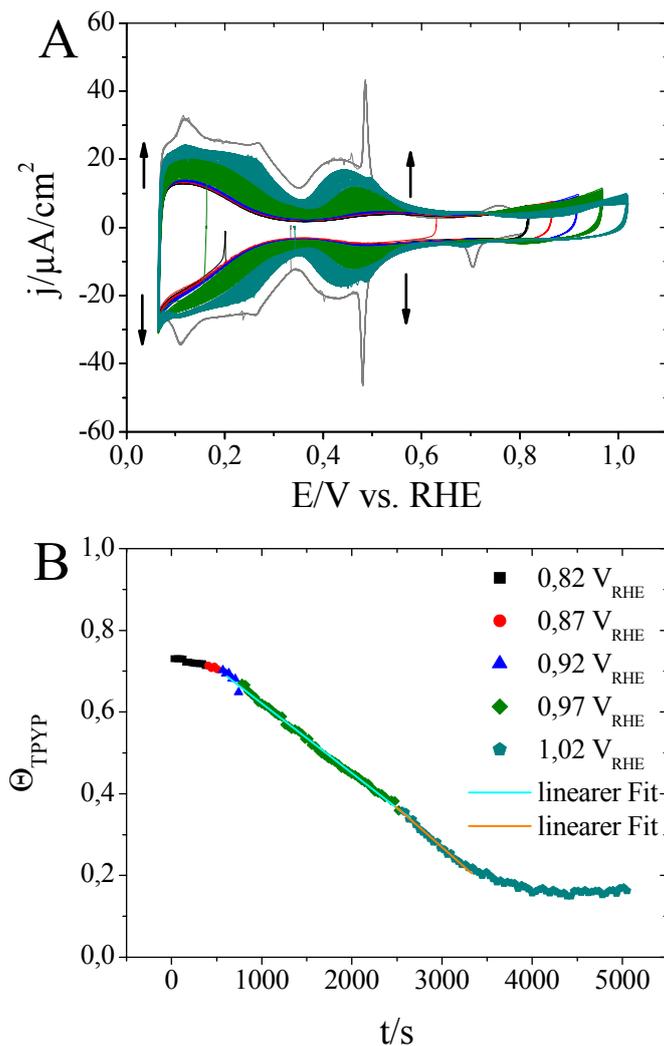


Abb. 7.15 (A) CVs einer präparierten Pt(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 (grau) und von TPyP-modifizierten Pt(111) bei den oberen Umkehrpotentialen von 0,82 V_{RHE}; 0,87 V_{RHE}; 0,92 V_{RHE}; 0,97 V_{RHE} und 1,02 V_{RHE}. Die Vorschubrate beträgt 50 mV/s.

(B) Zeitlicher Verlauf des Bedeckungsgrades bei den dargestellten oberen Umkehrpotentialen. Daraus werden durch lineare Regression Desorptionsgeschwindigkeiten ermittelt.

Unterhalb eines Bedeckungsgrades von ca. 0,2 nehmen simultan zur Desorptionsrate auch die oxidativen Ströme ab. Am Ende der Messung zeigt sich ein konstanter zeitlicher Verlauf mit einem TPyP-Bedeckungsgrad von 0,15. Anscheinend besteht eine höhere Wechselwirkung zwischen dem Substrat und den auf der Oberfläche verbliebenen Porphyrinmolekülen. Ein Teil der Moleküle könnte durch die Adsorption an Defekten, wie z.B. Stufenkanten, eine zusätzliche Stabilisierung erfahren und damit stärker an der Oberfläche gebunden sein.

Aufgrund der Adsorption von Sauerstoff bei höheren Potentialen und der dadurch möglichen Zerstörung der Einkristallpräparation, die in Kapitel 5.1.2 erwähnt wurde, kann das Potential nicht weiter erhöht werden.

Für die Messung der Stabilität des TPyP-Adsorbats bei der Änderung des unteren Umkehrpotentials wird das Porphyrin aus einem 10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 -Elektrolyten adsorbiert. Durch die enormen oxidativen Ströme, die im anodischen Durchlauf nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung entstehen, ist eine kontinuierliche Messung des TPyPs-Bedeckungsgrades als Funktion von Zeit und Potential nicht möglich. Diese anodischen Ströme überlagern, wie in Abb. 7.16 zu sehen, die Ströme der Wasserstoffdesorption. Um trotzdem das Potential zu ermitteln, an dem die Desorption des TPyPs stattfindet, wird der Wert der unteren Potentialgrenze für 2 bis 3 Potentialdurchläufe soweit erniedrigt, dass sich dieser in der Wasserstoffentwicklung befindet. Der gebildete Wasserstoff, der sich in der Nähe der Elektrode befindet, wird bei höheren Potentialen wieder oxidiert. Dieses führt zu den hohen positiven Strömen, die in Abb. 7.16 A zu sehen sind und die die Ströme der Wasserstoffdesorption überlagern. Für die Messung der Desorption des TPyPs wird das untere Umkehrpotential im Anschluss zur Messung im Bereich der Wasserstoffentwicklung auf 0,04 V_{RHE} erhöht. In diesem Potentialfenster von 0,04-0,8 V_{RHE} ist die Bestimmung der Wasserstoffladung durch die Integration des Stroms in den Grenzen von 0,07-0,37 V_{RHE} möglich. Für diesen Potentialbereich werden 2 bis 3 CVs aufgenommen, bevor durch das Potentialprogramm eine Einstellung von negativeren Werten für das untere Umkehrpotential erfolgt.

Die CVs in Abb. 7.16 B zeigen die Messungen im Potentialbereich von 0,04-0,8 V_{RHE} . Die Farbkodierung zeigt an, dass bevor das CV aufgenommen wurde, das Potential zu unterschiedlichen negativen Werten erniedrigt wurde. Je weiter das untere Umkehrpotential in Richtung negativer Potentiale verringert wird, desto größer werden bei dem anschließenden CV im Potentialbereich von 0,04-0,8 V_{RHE} die Ströme im Wasserstoffbereich. Dieses bedeutet, dass wieder mehr Wasserstoff auf der Oberfläche adsorbiert werden kann und dass Teile der Adsorbatschicht durch die Erniedrigung des Potentials in den Bereich der Wasserstoffentwicklung desorbieren.

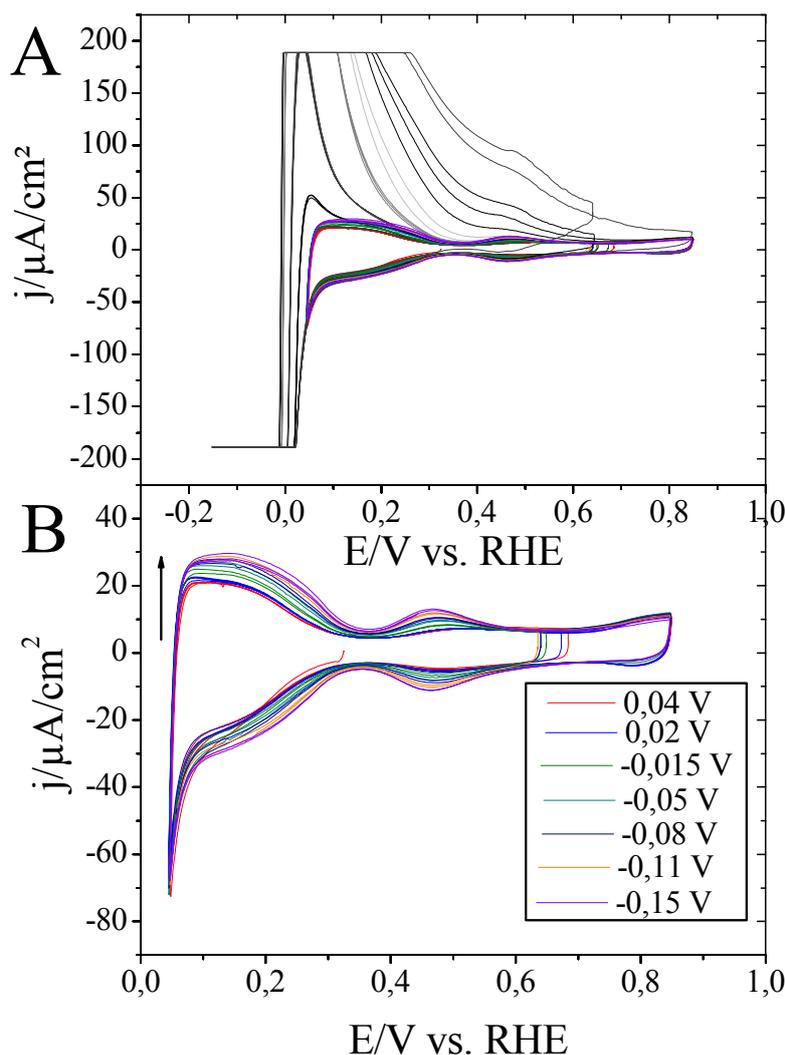


Abb. 7.16 (A) CVs einer TPYP-modifizierten Pt(111)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 bei unterschiedlichen unteren Umkehrpotentialen 0,04 V_{RHE} ; 0,02 V_{RHE} ; -0,015 V_{RHE} ; -0,05 V_{RHE} ; -0,08 V_{RHE} ; -0,11 V_{RHE} und -0,15 V_{RHE} .

(B) CVs der TPYP-modifizierten Pt(111)-Oberfläche nachdem das Potential der Elektrode in die Wasserstoffentwicklung gezykelt worden ist. Die Vorschubrate beträgt für die beiden Darstellungen 50 mV/s.

In Abb. 7.17 werden die Bedeckungsgrade von zwei unterschiedlichen Messungen gegen das untere Umkehrpotential aufgetragen. Durch die unterschiedlichen Bedeckungsgrade in den Messungen ergeben sich unterschiedliche Kurvenverläufe. Die beiden Messungen zeigen aber, dass die Porphyrin-Moleküle bei 0,015 V_{RHE} desorbieren und die Adsorptionsplätze dem Wasserstoff wieder zur Verfügung stehen.

Für niedrigere Potentiale sinkt der Bedeckungsgrad weiter ab. Da bei diesen Messungen nur wenige Durchläufe gemessen wurden, zeigen die Messungen bei der Änderung des unteren Umkehrpotentials keine vergleichbare Reduzierung des TPyP-Bedeckungsgrades wie bei der Erhöhung des oberen Umkehrpotentials. Dennoch wird in den beiden Messungen der Bedeckungsgrad um ca. 0,2 verringert.

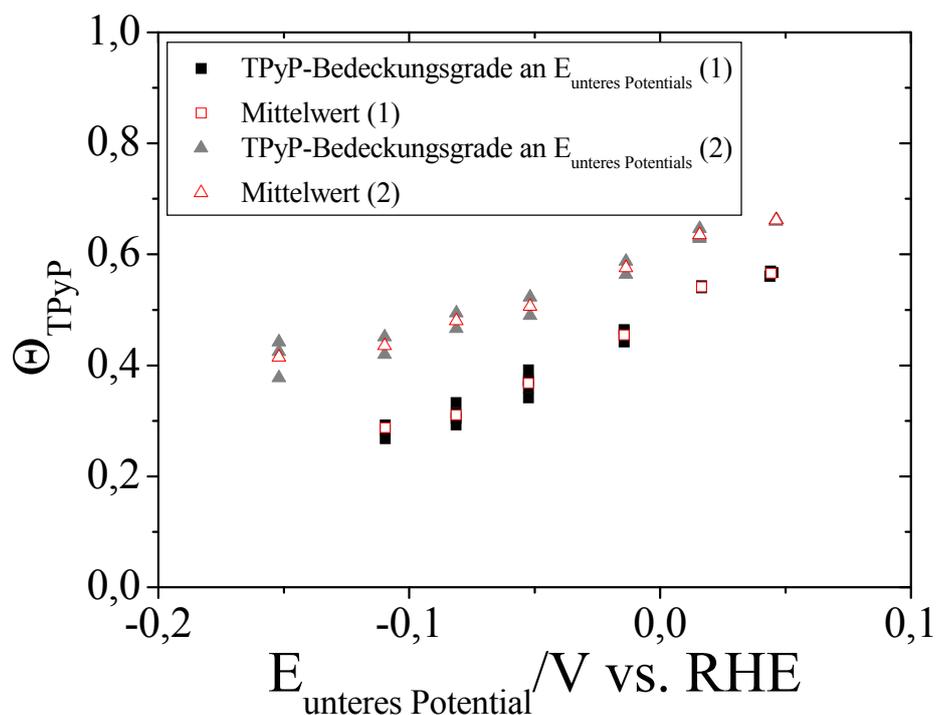


Abb. 7.17 Auftragungen des Bedeckungsgrades gegen das untere Umkehrpotential für zwei Messungen mit unterschiedlichen Bedeckungsgraden am Anfang der Messung. Die Mittelwerte für die Messpunkte sind in rot dargestellt.

Die Zyklen, die nach dem Verringern des unteren Umkehrpotentials in den Grenzen von 0,04-0,8 V_{RHE} aufgenommen werden, zeigen, dass im ersten Durchlauf ein geringer TPyP-Bedeckungsgrad beobachtet wird. In den darauffolgenden Durchläufen steigt der TPyP-Bedeckungsgrad wieder an. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass die desorbierten TPyP-Moleküle, die sich in unmittelbarer Nähe der Elektrode befinden, wieder genügend Zeit haben zu adsorbieren. Da bei den negativeren Umkehrpotentialen eine größere Differenz der Bedeckungsgrade zwischen den Zyklen gemessen wird als bei den positiveren Umkehrpotentialen, scheint es so, dass beim Umkehrpotential von -0,15 V_{RHE} der TPyP-Bedeckungsgrad nicht abnimmt.

Betrachtet man nur die unteren Datenpunkte der Messreihen in Abb. 7.17 und damit nur den jeweils ersten Durchlauf so wird ersichtlich, dass auch bei einem Potential $-0,15 V_{RHE}$ eine Abnahme des Bedeckungsgrades beobachtet werden kann. Die Mittelwerte der Durchläufe sind durch die roten Messwerte dargestellt.

7.2.1.3 Koadsorption von Ag(UPD)

Neben der Koadsorption von Cu(UPD) sind ebenfalls Messungen mit TPyP-modifizierten Pt(111)-Elektroden und koadsorbierten Ag(UPD) durchgeführt worden. Die CVs in Abb. 7.18 zeigen die Bildung der Ag(UPD)-Schicht an einer frisch präparierten Pt(111)-Oberfläche in 1 M H_2SO_4 und einer mit TPyP-bedeckten Pt(111)-Oberfläche. Zusätzlich zu der ersten Monolage bei einem Potential $1,08 V_{RHE}$ bildet sich bei Ag(UPD) auf Pt(111) eine zweite Ag-Schicht bei einem Potential von $0,66 V_{RHE}$ aus. Die Auflösung der zweiten Ag-Lage ist gegenüber der Abscheidung um fast 40 mV zu positiven Potentialen verschoben, während scheinbar die Auflösung der ersten Ag-Schicht vollständig reversibel ist. In der Literatur ergeben sich für die beiden UPD-Stromsignale bei einer Silberkonzentration von $10^{-3} M$ in 0,05 M H_2SO_4 Potentiale von $0,77 V_{RHE}$ und $1,13 V_{RHE}$. [279] Domke et al. geben für die Ladungsdichte der ersten UPD-Schicht bei einem Potential zwischen $0,9-1,15 V_{RHE}$ einen Wert von $253 \mu C/cm^2$ an. Für das Stromsignal bei $0,77 V_{RHE}$, welches der zweiten Silberlage entspricht, wird eine Ladungsdichte von $192 \mu C/cm^2$ gemessen. [280]. Die Ladungsdichte für die zweite UPD-Schicht des Silbers auf der reinen Pt(111)-Oberfläche in Abb. 7.18 beträgt $219 \mu C/cm^2$. Für die erste UPD-Schicht des Silbers wird für die Messung in Abb. 7.18 in den Potentialgrenzen von $0,94-1,09 V_{RHE}$ eine Ladungsdichte von ca. $112 \mu C/cm^2$ ermittelt. Diese ist im Vergleich zum Literaturwert sehr gering und lässt darauf schließen, dass bei diesem Potential keine vollständige Auflösung der ersten UPD-Schicht erfolgt. Für die komplette Auflösung der UPD-Schicht werden in der Literatur um ca. 60 mV höhere Potentiale an die Arbeitselektrode angelegt. [280]. In Abb. 7.18 ist an der reinen Pt(111)-Oberfläche der kathodische Strom für die Volumenabscheidung bei $0,62 V_{RHE}$ sowie die Auflösung der abgeschiedenen OPD-Silberschichten bei einem Potential von $0,64 V_{RHE}$ zu sehen. Um eine Verschiebung in Richtung negativer Potentiale zu erreichen, wurde die Konzentration der Schwefelsäure erhöht und damit verbunden der pH-Wert erniedrigt.

Die reversible Wasserstoffelektrode hat die in Gl. 5-2 gezeigte Abhängigkeit vom pH-Wert. Die negative Potentialverschiebung soll eine mögliche Aufrauung des Kristalls durch adsorbierten Sauerstoff verhindern. Unter den Bedingungen von Domke et al. beginnt die Oxidation des Platins bei $1,17 V_{\text{RHE}}$ und führt zur langsamen Aufrauung der Oberfläche.

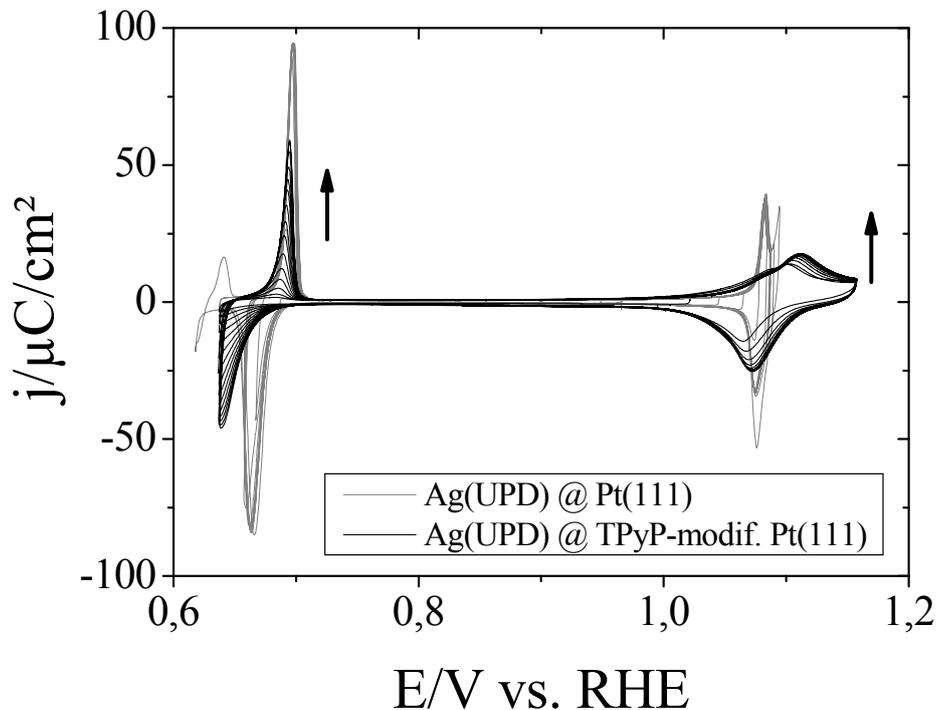


Abb. 7.18 CVs der Unterpotentialabscheidung von Ag auf der freien Pt(111)-Oberfläche (grau) und einer TPyP-modifizierten Pt(111)-Oberfläche mit einem TPyP-Bedeckungsgrad von $\Theta_{\text{TPyP}} = 0,8$ in $10^{-3} \text{ M Ag}_2\text{O} + 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (schwarz) und Vorschubraten von 5 mV/s . Der Porphyrinbedeckungsgrad wird durch die Unterdrückung der Wasserstoffdesorption in der 10^{-6} M TPyP -Lösung bestimmt.

Im CV für die mit TPyP-bedeckte Pt(111)-Oberfläche steigen die UPD-Stromsignale im Verlauf der Messung in den Potentialgrenzen von $0,64\text{-}1,15 V_{\text{RHE}}$ an. Jedoch werden innerhalb der Messung nicht die Stromdichten für die reine Pt(111)-Elektrode erreicht. Weiterhin ist eine Abnahme der Reversibilität der UPD-Abscheidung des Silbers zu beobachten. Die Zunahme der Irreversibilität zeigt sich sowohl für die erste als auch für die zweite UPD-Schicht. Des Weiteren verbreitert sich das Stromsignal für die erste Ag-UPD-Lage im Vergleich zur nicht modifizierten Pt(111)-Elektrode.

Der verwendete TPyP-Bedeckungsgrad von $\Theta_{\text{TPyP}} = 0,8$ liegt für die in Abb. 7.18 gezeigte Messung nahe am maximalen Bedeckungsgrad und ist in einem TPyP-Elektrolyten der Konzentration 10^{-6} M gemessen worden.

Für die Bestimmung des Bedeckungsgrades an koadsorbiertem Silber eignet sich der Auflösungspeak der zweiten UPD-Schicht bei ca. $0,69 V_{\text{RHE}}$, da der größte Teil der Ladungsdichte unter diesem Signal der Auflösung bzw. Abscheidung des Silbers zugeschrieben werden kann. Die Ladungsdichte steigt für dieses Stromsignal, wie in Abb. 7.19 zu sehen, von ca. $17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ auf $160 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ an. Das Stromsignal bei $1,11 V_{\text{RHE}}$ ist im Gegensatz dazu sehr viel breiter. Die maximale Ladungsdichte für dieses Stromsignal beträgt im anodischen Zyklus $295 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Für das kathodische Stromsignal wird eine maximale Ladungsdichte in den Potentialgrenzen von $0,94$ - $1,14 V_{\text{RHE}}$ von $234 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ermittelt. Während die anodische Ladungsdichte über dem Literaturwert von $253 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ liegt, ist der kathodische Wert darunter. Weiterhin könnten zusätzliche elektrochemische Prozesse wie die Oxidation des TPyPs oder die Aufrauung der Oberfläche in diesem Stromsignal kombiniert sein, wodurch eine Berechnung des Silberbedeckungsgrades über die Ladung des ersten UPD-Stromsignales erschwert wird. Die zeitlichen Verläufe der Ladungsdichten für die UPD-Signale des Silbers sind in Abb. 7.19 dargestellt.

Aus den Ladungsdichten für die zweite Ag-UPD-Schicht auf der reinen Pt(111)-Oberfläche und der mit Porphyrin modifizierten Oberfläche lassen sich die Bedeckungsgrade für die zweite Ag-UPD-Schicht bestimmen. Die kathodischen und anodischen Ladungsdichten führen zu fast identischen Bedeckungsgraden und sind in Abb. 7.20 dargestellt. Im ersten Potentialdurchlauf ergibt sich ein Ag-Bedeckungsgrad für die zweite UPD-Schicht von $0,08$. Für den Fall, dass der Gesamtbedeckungsgrad aus der Summe der Bedeckungsgrade für TPyP und Silber ermittelt werden kann, ergibt sich ein TPyP-Bedeckungsgrad von $0,92$. Der Porphyrinbedeckungsgrad, der aus der Unterdrückung der Wasserstoffdesorption im TPyP-Elektrolyten mit der Konzentration 10^{-6} M ermittelt wird, beträgt $0,8$. Die Diskrepanz zwischen den beiden Bedeckungsgraden lässt sich auf den unterschiedlichen Platzbedarf bei der Adsorption zurückführen. So ist zu vermuten, dass das Wasserstoffatom aufgrund seiner Größe leichter Adsorptionsplätze auf der Oberfläche findet als die Silberatome.

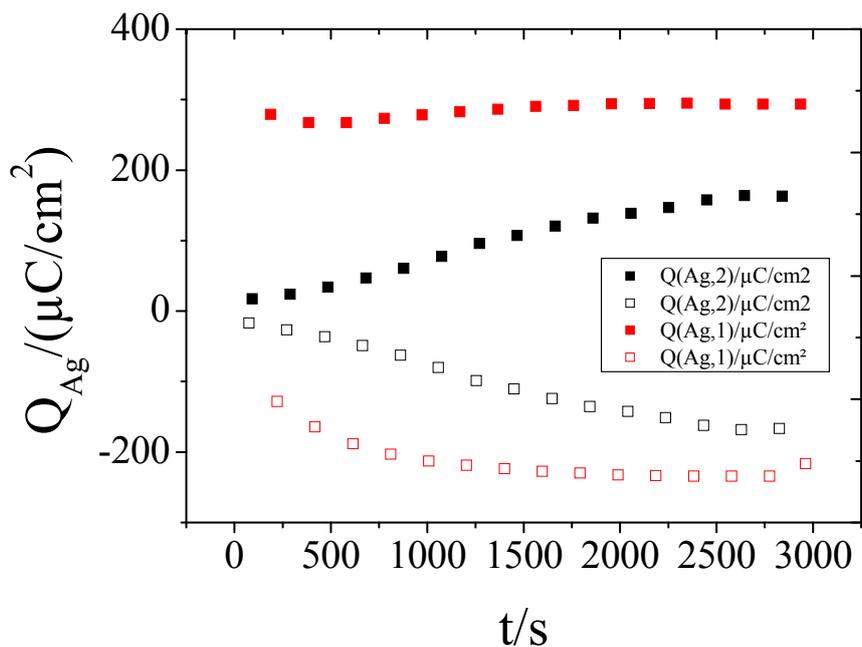


Abb. 7.19 Auftragung der Ladungen der Ag(UPD)-Stromsignale im zeitlichen Verlauf der Messung. Anodische Ladungen haben positive Werte und kathodische Ladungen haben negative Werte. Die Ladungen für das Stromsignal bei $1,11 V_{RHE}$ bzw. $1,07 V_{RHE}$ sind in rot dargestellt (erste Ag(UPD)-Schicht). In schwarz sind die Ladungen für die Stromsignale bei $0,69 V_{RHE}$ bzw. $0,64 V_{RHE}$ dargestellt (zweite Ag(UPD)-Schicht). Die dargestellte Auswertung erfolgt aus den Daten der Abb. 7.18.

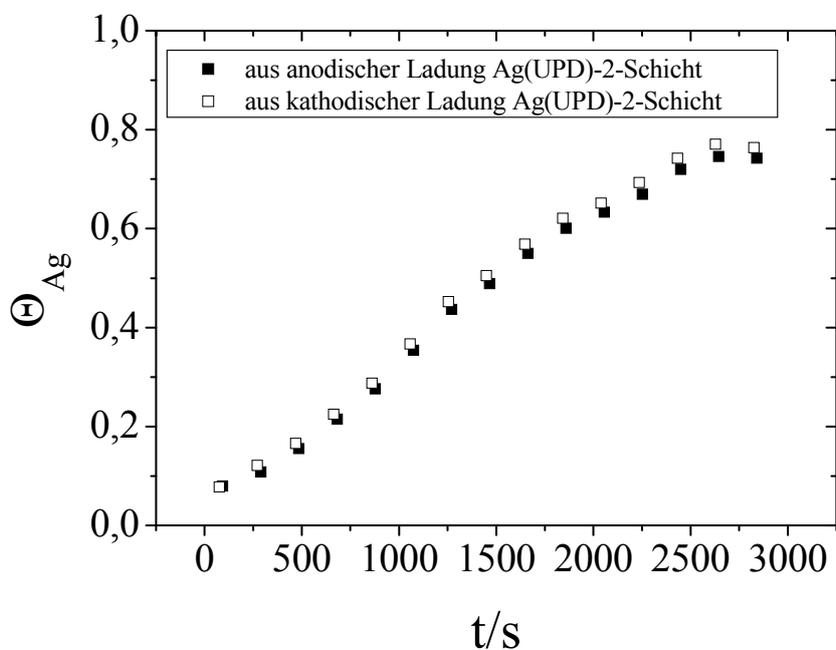


Abb. 7.20 Darstellung der Ag-Bedeckungsgrade im zeitlichen Verlauf der Potentialdurchläufe für die zweite Ag-UPD-Schicht. Die Daten sind aus Abb. 7.18 entnommen.

Die hohen Potentiale bis zu $1,16 \text{ V}_{\text{RHE}}$, die während der Messung in Abb. 7.18 an die TPyP-modifizierte Arbeitselektrode angelegt werden, könnten zur Desorption des Porphyrins führen. Dadurch könnten Bereiche auf der Oberfläche geschaffen werden, auf denen sich das Silber abscheiden kann. Dieses könnte der Grund dafür sein, dass die Stromsignale der Ag-UPD-Schicht ansteigen. Weiterhin besteht ebenso die Möglichkeit, dass wie bei der Kupferabscheidung ein „Zusammenschieben“ der Porphyrinmoleküle durch die Metallabscheidung und -auflösung erfolgt, woraufhin Adsorptionsplätze für das abzuscheidende Metall frei werden.

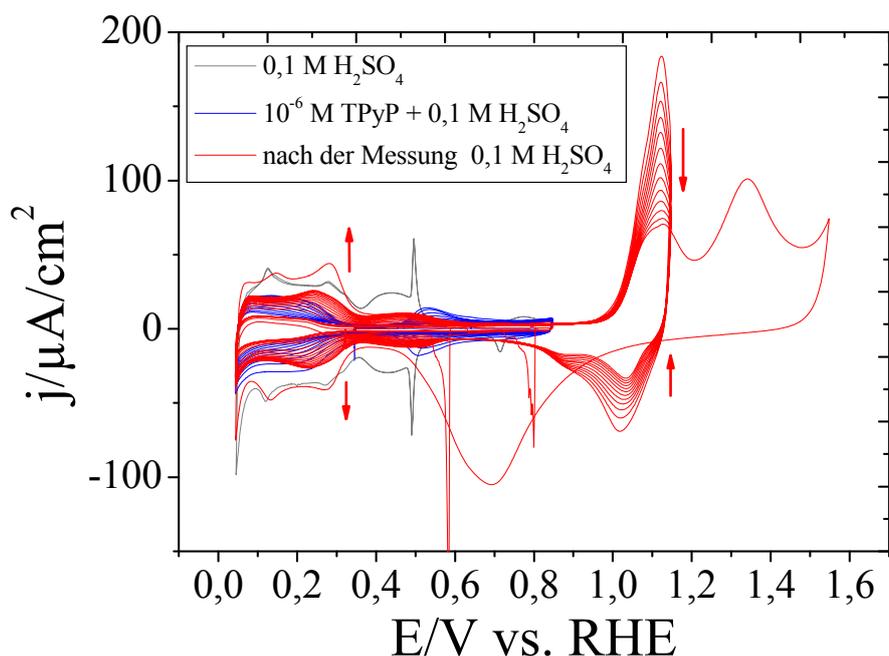


Abb. 7.21 CVs einer präparierten Pt(111)-Oberfläche in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (grau), einer TPyP-modifizierten Pt(111)-Oberfläche in $10^{-6} \text{ M TPyP} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (blau) und einer TPyP-modifizierten Pt(111)-Oberfläche nach der Messung mit koadsorbiertem Ag(UPD) in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bis zu den oberen Umkehrpotentialen $1,15 \text{ V}_{\text{RHE}}$ bzw. $1,55 \text{ V}_{\text{RHE}}$ (rot). Die Vorschubrate beträgt für die CVs 50 mV/s . Die roten Pfeile in der Darstellung symbolisieren die Richtung der Stromzunahme –bzw. abnahme.

Die CVs in Abb. 7.21 zeigen die Präparation der Pt(111)-Oberfläche in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, die Adsorption des Porphyrins in 10^{-6} M TPyP -Lösung und die Messung in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ nach der Koadsorption von Ag(UPD). Das nach der Koadsorption von Ag gemessene CV in Abb. 7.21 unterstützt die Vermutung, dass der Großteil der Porphyrin-Moleküle im Verlauf der Messung von der Oberfläche desorbiert sein könnte.

Jedoch ist ebenfalls nicht auszuschließen, dass die Desorption erst im Verlauf der Messung in Abb. 7.21 erfolgt. Die Stromdichten des Wasserstoffbereiches steigen während der Messung an, dieses liegt zum größten Teil an der Auflösung der Ag-Schicht, die nicht innerhalb von einem Zyklus erfolgt. Dennoch könnte auch unter der oxidativen Ladung die Desorption des TPyPs erfolgen. Das anodische Stromsignal für den ersten aufgerauten Zyklus bei $1,34 V_{RHE}$ impliziert, dass die Pt(111)-Elektrode während der Messung mit koadsorbierten Ag nicht vollständig aufgeraut wurde. Die Erklärung dafür könnte die Silberlage sein, die die Pt-Oberfläche vor der Adsorption des Sauerstoffes und damit vor der Zerstörung der einkristallinen Struktur bewahrt.

Vergleicht man die Koadsorption von Ag(UPD) und Cu(UPD) auf einer TPyP-modifizierten Oberfläche mit hohen Porphyrin-Bedeckungsgraden von 0,8 bzw. 0,6 erkennt man, dass das koadsorbierte Silber einfacher größere Areale des Substrats bedecken kann. Bei einem TPyP-Bedeckungsgrad von 0,6 sind, wie in Abb. 7.7 A gezeigt, die Cu(UPD)-Stromsignale fast vollständig unterdrückt. Im Verlauf der Messung, bei der aufgrund der Änderung des Potentials an der Arbeitselektrode die Abscheidung und Auflösung der UPD-Kupferschicht abwechselnd erfolgt, nehmen die Stromsignale für das koadsorbierte Kupfer nur minimal zu. Bei der Koadsorption von Ag(UPD) auf einer Pt(111)-Oberfläche, die wie in Abb. 7.18 einen TPyP-Bedeckungsgrad von 0,8 hat, sind die UPD-Stromsignale für die zweite Silberschicht zunächst ebenso unterdrückt. Die abwechselnde Auflösung und Abscheidung der Silberschicht bewirkt aber, dass weitere Bereiche der Oberfläche zugänglich für die UPD-Silberschicht werden. Somit steigen die Stromdichten und die Ladungen an. Am Ende der Messung wird eine Ladung für die UPD-Silberschicht von ca. 80 % verglichen mit der Ladung auf einer reinen Pt(111)-Oberfläche erreicht. Eine Zunahme der Stromdichten für das UPD-Stromsignal bei der Koadsorption von Kupfer ist nur bei Porphyrin-Bedeckungsgraden von 0,37 zu beobachten. Diese Stromdichtenerhöhung ist in Abb. 7.7 B dargestellt. Somit wird vermutet, dass im Gegensatz zum Kupfer das Silber einfacher auf der TPyP-modifizierten Oberfläche abgeschieden werden kann. Dabei ist es möglich, dass das Silber kleinere Domänen ausbildet, die im Gegensatz zum Kupfer stabiler sind. So könnten durch die Abscheidung und Auflösung der Ag-UPD-Schichten immer größere Bereiche auf der Oberfläche entstehen, auf denen eine zweite UPD-Schicht Silber abgeschieden werden kann.

Das Porphyrin könnte dabei entweder zusammengeschoben werden oder von der Oberfläche desorbieren. Die gemessenen Bedeckungsgrade für die unterschiedlichen Bestimmungsverfahren sind in Kapitel 7.4 in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

7.2.2 Pt(100)-Oberfläche

Aufgrund der gleichen Symmetrie des TPyPs und der Pt(100)-Oberfläche wird die Adsorption von Porphyrin in der H-Zelle mit Hilfe der cyclischen Voltammetrie untersucht. Die Abb. 7.22 zeigt das CV der präparierten Pt(100)-Oberfläche und das CV während der Adsorption des Porphyrins aus einer 10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 -Lösung.

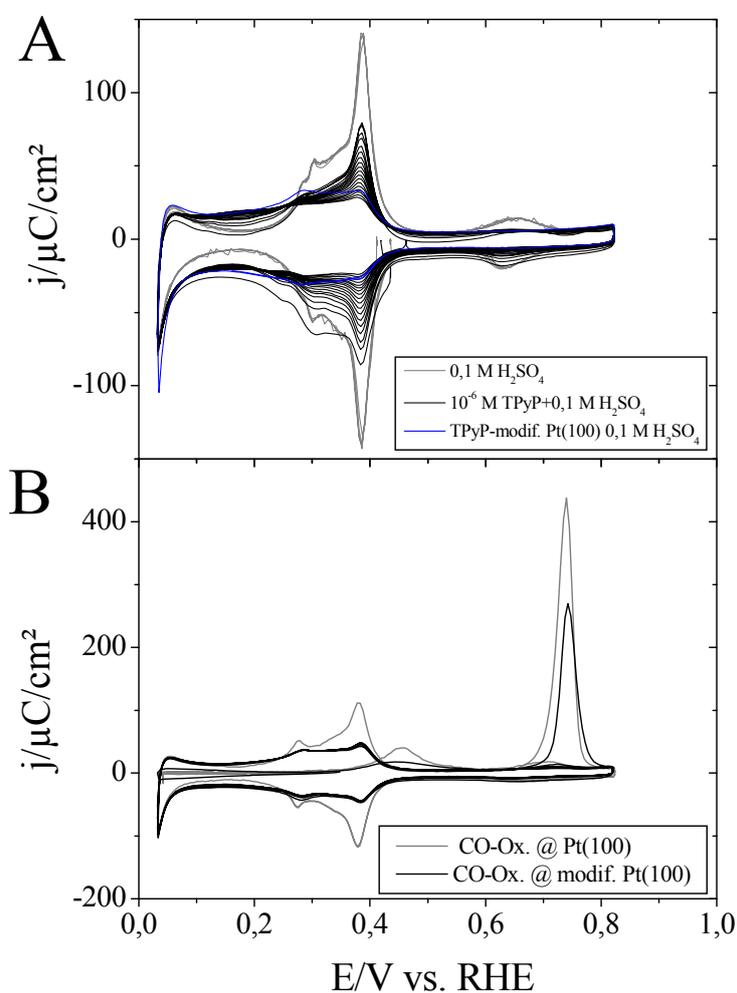


Abb. 7.22 (A) CVs einer präparierten Pt(100)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 (grau), einer Pt(100)-Oberfläche in 10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 (schwarz) und einer mit TPyP modifizierten Pt(100)-Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 (blau). (B) CO-Oxidation an einem reinen Pt(100) (grau) und an einer mit TPyP modifizierten Pt(100)-Oberfläche (grau). Alle Vorschubgeschwindigkeiten betragen 50 mV/s.

Ebenfalls wird ein CV der mit TPyP modifizierten Oberfläche nach Transfer in den 0,1 M H_2SO_4 in Abb. 7.22 A dargestellt. Durch die Zunahme der durch das TPyP belegten Adsorptionsplätze sinken die faradayschen Ströme im Wasserstoffbereich des cyclischen Voltammogramms mit der entsprechenden Dauer der Adsorption. Die Signalform des Stroms im Wasserstoffbereich von 0,05-0,45 V_{RHE} verändert sich ebenfalls. Im Verlauf der TPyP-Adsorption nimmt der Strom im Potentialbereich von 0,3-0,45 V_{RHE} ab, während bei niedrigeren Potentialen bis zum Potential der Wasserstoffentwicklung eine Zunahme der faradayschen Ströme mit fortlaufender Adsorption zu verzeichnen ist. Durch die Adsorption des TPyPs wird das Stromsignal bei 0,38 V_{RHE} sehr stark unterdrückt. In der Literatur wird das Stromsignal bei 0,38 V_{RHE} für eine in Ar/H_2 abgekühlte Pt(100)-Oberfläche im schwefelsauren Grundelektrolyt mit der Adsorption von Wasserstoff an zweidimensionalen (100)-Domänen erklärt. Die Wasserstoffadsorption an Stufen oder an kleinen zweidimensionalen (100)-Domänen soll das kleinere Stromsignal bei 0,30 V_{RHE} erzeugen.[281] Bei der Abkühlung der Pt(100)-Oberfläche in Luft kehren sich die Größenverhältnisse der beiden Stromsignale um. Ebenso ist der Strom unterhalb von 0,2 V_{RHE} an der in Luft abgekühlten Pt(100)-Elektrode höher und wird mit der Adsorption von Wasserstoff an zufällig verteilten Defekten erklärt.[69]

Nart et al. zeigen mit *FTIR*-Messungen an Pt(100)-Oberflächen in 10^{-2} M K_2SO_4 und einem KF/HF -Grundelektrolyten, dass neben der Wasserstoffadsorption ab einem bestimmten Potential auch die Sulfatadsorption beginnt. Die gemessenen IR-Banden bei 1100 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} sollen den symmetrischen SO_2 -Streckschwingungen angehören. Es wird angenommen, dass die Schwingung der tieferen Frequenzmode durch die zweifach koordinierte Sulfatspezies und die höhere Mode durch die nicht koordinierte SO_2 -Gruppe entsteht.[281] Die Sulfatadsorption beginnt an einer in Luft abgekühlten Pt(100)-Oberfläche bei 0,2 V_{RHE} , während für die in Ar/H_2 abgekühlte Oberfläche ein Potential von 0,3 V_{RHE} nötig ist um Sulfat zu adsorbieren. Die Potentialdifferenz zwischen der Sulfatadsorption an den unterschiedlich präparierten Oberflächen soll auf eine geringere Adsorptionsenergie des Sulfats an Defekten hinweisen.[281] Somit ist die gemessene Stromdichte im Wasserstoffbereich nicht nur auf die Adsorption bzw. Desorption des Wasserstoffs zurückzuführen, sondern auch auf die Anionenadsorption. Aus der Integration des anodischen Wasserstoffbereiches erhält man somit die Summe der Ladungen für die Desorption des Wasserstoffes und der Adsorption der Anionen.

Nach dem Transfer in 0,1 M H₂SO₄ zeigt sich, dass ein Teil der Oberfläche wieder der Wasserstoffadsorption zur Verfügung steht. Die Vermutung liegt nahe, dass schwachgebundene TPyP-Moleküle in der Schwefelsäure wieder desorbieren, jedoch der größere Anteil der Moleküle auf der Oberfläche adsorbiert bleibt.

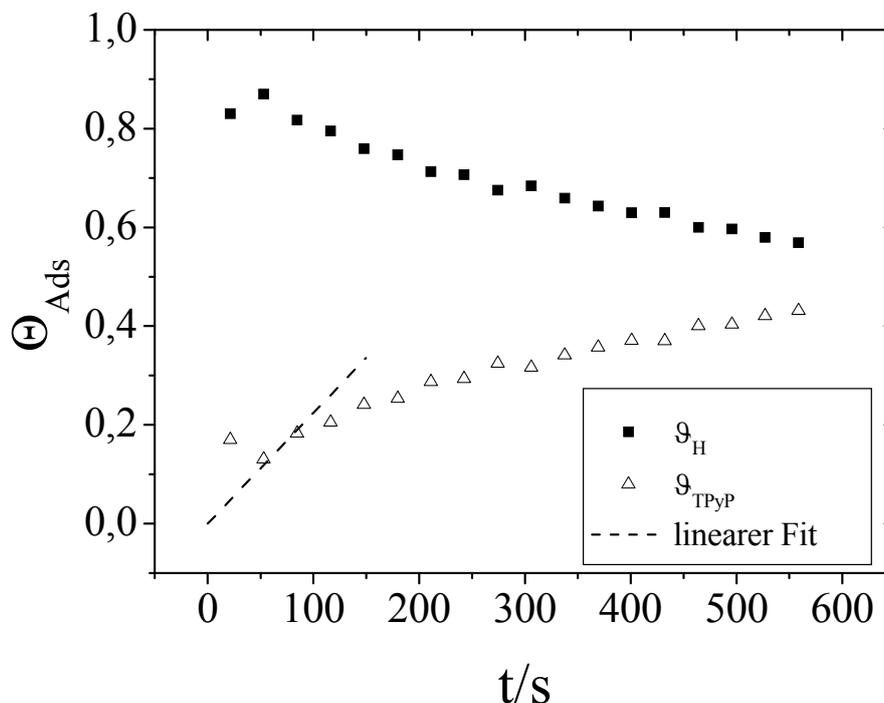


Abb. 7.23 Zeitliche Auftragung der Bedeckungsgrade von Wasserstoff und TPyP an Pt(100). Die Daten für die Bedeckungsgrade der Adsorbate sind aus Abb. 7.22 entnommen. Die Anfangsgeschwindigkeit der TPyP-Adsorption auf Pt(100) in 10⁻⁶ M TPyP-Lösung beträgt von 2,2×10⁻³ ML/s.

Durch Integration der fadayschen Ströme des CVs im 10⁻⁶ M TPyP-Elektrolyten zwischen 0,05-0,45 V_{RHE} kann der Bedeckungsgrad des Porphyrins in Bezug auf die Adsorptionsplätze des Wasserstoffes berechnet werden. Für die Ermittlung des Bedeckungsgrades wird Gl. 7-1 verwendet. Der zeitliche Verlauf der Bedeckungsgrade von Wasserstoff und TPyP ist in Abb. 7.23 dargestellt. Nach ca. zehnminütigen Zykeln der Pt(100)-Elektrode in 10⁻⁶ M TPyP-Elektrolyten wird ein Bedeckungsgrad Θ_{TPyP} von 0,43 erreicht. Durch das Eintauchen der *bead*-Elektrode können kleine Mengen Sauerstoff in den Elektrolyten gelangen. Der eingebrachte Sauerstoff führt zu negativeren Strömen im Wasserstoffbereich und zu einem nicht stabilen ersten Zyklus. Dadurch sind die Werte in Abb. 7.23 für die Ladung des Wasserstoffbereiches und die Bedeckungsgrade von Wasserstoff und Porphyrin für den ersten Durchlauf nicht korrekt bestimmbar.

Als Start der Messung bzw. Zeit $t = 0$ ist der Kontakt zwischen Elektrode und Lösung definiert. Durch die lineare Regression der Anfangsbedeckungsgraden für die TPyP-Adsorption aus einem 10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 -Elektrolyten in Abb. 7.23 wird eine Adsorptionsschwindigkeit von $2,2 \times 10^{-3}$ ML/s ermittelt. Der erste Datenpunkt wird bei der linearen Regression aufgrund der negativen Ströme im Wasserstoffbereich, die durch Spuren von Sauerstoff in der Lösung verursacht werden, vernachlässigt.

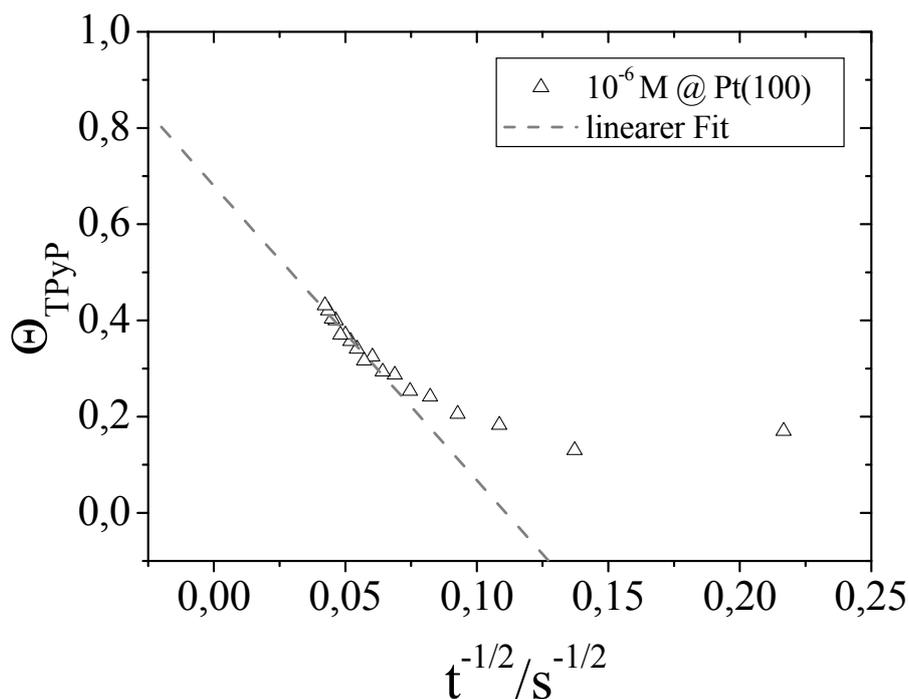


Abb. 7.24 Auftragung zur Bestimmung des maximalen Bedeckungsgrades nach dem *RSA*-Modell für die in Abb. 7.23 dargestellten Werte der TPyP-Adsorption auf Pt(100).

Nach dem *RSA*-Modell erhält man den maximalen Bedeckungsgrad für TPyP durch die Auftragung des TPyP-Bedeckungsgrades gegen die reziproke Wurzel der Zeit. Der lineare Fit aus Abb. 7.24 ergibt einen maximalen Bedeckungsgrad von 0,68 nach dem *RSA*-Modell. Da Gl. 4-6 nur in der Nähe des Sättigungsbedeckungsgrades gilt, wird der lineare Zusammenhang zwischen dem TPyP-Bedeckungsgrad und $1/\sqrt{t}$ in Abb. 7.24 nur bei hohen Adsorptionszeiten beobachtet. Die Steigung der linearen Regression in Abb. 7.24 und somit die Proportionalitätskonstante für die Gl. 4-6 des *RSA*-Modells beträgt $-6,12 \text{ ML} \times \sqrt{\text{s}}$.

Im Anhang in Abb. 10.16 ist der zeitliche Verlauf der Messdaten und die simulierten Adsorptionsverläufe nach Gl. 7-2 für die Langmuir-Adsorption dargestellt.

Die gemessenen Bedeckungsgrade folgen den simulierten Adsorptionskinetiken nach Langmuir in Abb. 10.16 anfänglich für einen Wert von $n = 2$. Bei höheren TPyP-Bedeckung und längeren Adsorptionszeit geben die gemessenen Bedeckungsgrade die simulierten Adsorptionskinetiken für $n = 4$ wieder. Dabei scheint das TPyP für die Blockierung von nur zwei bis drei Adsorptionsplätzen zu groß zu sein. Dieses spricht dafür, dass das TPyP-Molekül in einer gestackten Form adsorbiert.

Im unteren Teil der Abb. 7.22 wird die Adsorption von CO an einer präparierten Pt(100)-Oberfläche mit der an einer mit TPyP modifizierten Pt(100)-Oberfläche verglichen. Das Kohlenstoffmonoxid wird wie bei der Messung mit der Pt(111)-Oberfläche mit einer in 2 ml-Glasspritze in das Gasvolumen der H-Zelle injiziert. Über den Elektrolyten gelangt das Kohlenstoffmonoxid an die Oberfläche.[276] Nach drei Minuten der CO-Adsorption wird das Gasvolumen der Hauptkammer mit Argon gespült, um das nicht adsorbierte CO zu entfernen. Die CO-Adsorption findet bei einem Potential von ca. $0,05 V_{\text{RHE}}$ statt, damit ein hoher CO-Bedeckungsgrad erreicht werden kann. Wie in Abb. 7.22 B zu sehen, wird die Wasserstoffadsorption durch CO vollkommen unterdrückt, so dass im Bereich der Wasserstoffadsorption nur ein kleiner kapazitiver Stromfluss erkennbar ist. Bei Erhöhen des Potentials wird zuerst ein *Prepeak* beobachtet, der sein Maximum bei einem Potential von ca. $0,45 V_{\text{RHE}}$ hat.[104] Die Integration des kleinen oxidativen Stromsignals ergibt eine Ladung von $78 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Ähnlich wie bei der basalen Pt(111)-Oberfläche wird der *Prepeak* nur bei niedrigen Adsorptionspotentialen und somit bei hohen CO-Bedeckungsgraden beobachtet. Dabei resultiert der anodische Strom des *Prepeaks* nach López-Cudero et al. aus der Oxidation des Kohlenstoffmonoxids mit sauerstoffhaltigen Spezies, die an Stufenkanten adsorbiert sind.[104] Ein weiterer oxidativer Strom tritt bei $0,65 V_{\text{RHE}}$ auf und hat sein Maximum bei $0,74 V_{\text{RHE}}$.

Die Ladung des Hauptstromsignals auf der reinen Pt(100)-Oberfläche in Abb. 7.22 beträgt $318 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. In der Literatur werden Werte für die unkorrigierten Ladungsdichten für den *Prepeak* und das anodische Hauptsignal der CO-Oxidation von 80 und $380 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ angegeben.[104] Durch Integration der Stromdichten im ersten anodischen Zyklus in den Grenzen von $0,31$ - $0,78 V_{\text{RHE}}$ wird eine Ladung von $409 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ erhalten. Um den Korrekturfaktor der Doppelschichtladung zu erhalten, benötigt man das Integral des Stroms im darauffolgenden kathodischen Durchlauf von $0,78 V_{\text{RHE}}$ bis zum Ladungsnullpunkt.

Die Bestimmung des Ladungsnullpunktes ist aufgrund der Verschiebung durch die Adsorption des Kohlenstoffmonoxids nicht trivial. Im vereinfachten Verfahren werden in der Literatur für die Aufladung der Doppelschicht 20 % von der Gesamtladung abgezogen.[154, 253, 282] Daraus ergibt sich eine korrigierte Ladung für die CO-Oxidation an Pt(100) von $327 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Eine vollständige Bedeckung der Pt(100)-Oberfläche mit Wasserstoffatomen ergibt eine theoretische Ladung von $208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. [68] Für die Oxidation von CO wird dieser Wert aufgrund der Anzahl der Elektronen verdoppelt. Somit ergibt sich ein Bedeckungsgrad von CO auf der reinen Pt(100)-Oberfläche von 0,79. Der maximale Bedeckungsgrad von CO ist abhängig von der Oberflächengeometrie und dem Adsorptionspotential. Bei vollständiger Unterdrückung des Stroms im Wasserstoffbereich werden maximale CO-Bedeckungsgrade von $\vartheta_{\text{CO}}^{\text{max}} = 0,68$ an Pt(111)[283] bzw. $\vartheta_{\text{CO}}^{\text{max}} = 0,77 \pm 0,04$ an Pt(100)[104, 284] in nicht CO-haltigen Elektrolyten in der Literatur erwähnt.

Bei der CO-Oxidation an der mit TPyP modifizierten Pt(100)-Oberfläche ist das erste oxidative Stromsignal ebenfalls zu erkennen. Jedoch sind der Strom und die Ladung für diesen *Pre-peak* im Gegensatz zur reinen Pt(100)-Oberfläche kleiner. Für die TPyP-modifizierte Oberfläche ergibt sich eine Ladung des *Prepeaks* in Abb. 7.22 von $43 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die oxidativen Ströme des Hauptsignals im CV sind ebenfalls für die modifizierte Oberfläche reduziert. Durch die Integration der Stromdichten wird eine Ladung von $203 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für das anodische Stromsignal bei $0,74 V_{\text{RHE}}$ ermittelt. Für den gesamten Potentialbereich der anodischen Stromsignale von $0,31$ - $0,79 V_{\text{RHE}}$ im ersten Zyklus beträgt die Ladung $250 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Durch den Abzug der Doppelschichtladung von 20 % ergibt sich eine Ladung für die CO-Oxidation von $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Im Verhältnis zur freien Oberfläche beträgt die CO-Ladung der modifizierten Elektrode nur noch 61 %. Somit ergibt sich ein Bedeckungsgrad mit TPyP von 0,39. Aus der Integration des Wasserstoffbereiches nach der CO-Oxidation der TPyP-modifizierten Pt(100)-Oberfläche ergibt sich eine Ladung von $161 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Der Quotient der Ladungen von mit TPyP-modifizierter und reiner Pt(100)-Oberfläche ergibt den Bedeckungsgrad für Wasserstoff von 0,72. Damit liegt der TPyP-Bedeckungsgrad, der aus der Wasserstoffdesorption bestimmt wird, für die in Abb. 7.22 B dargestellte Pt(100)-Oberfläche nach der CO-Oxidation bei 0,28. Aus dem in Abb. 7.22 A dargestellten CV in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ergibt sich eine Ladung im Wasserstoffbereich von $157 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die TPyP-modifizierte Pt(100)-Oberfläche vor der CO-Oxidation.

Somit ist der aus der Wasserstoffdesorption bestimmte TPyP-Bedeckungsgrad vor der CO-Oxidation 0,30. Die geringe Bedeckungsgraddifferenz zeigt, dass bei der Koadsorption von CO und der anschließenden Oxidation kaum TPyP von der Oberfläche desorbiert. Die Diskrepanz zwischen den Bedeckungsgraden aus der Wasserstoffunterdrückung und der CO-Oxidation zeigt, dass die beiden koadsorbierten Moleküle einen unterschiedlichen Platzbedarf auf der Oberfläche haben.

7.3 Adsorption von TPyP an Rh(111)

Rhodium ist aufgrund der einzigartigen katalytischen Eigenschaften ein interessanter Kandidat für elektrochemische Studien.[285] Damit sind auch die elektrokatalytischen Aktivitäten von einkristallinen Rhodiumoberflächen in den Fokus der Betrachtung geraten.[286-288] Messungen von Zelenay et al. zeigen, dass Sulfationen stärker an Rh(111) als an Pt(111) adsorbieren.[287] Deswegen werden Messungen sowohl in 0,1 M HClO₄ als auch in 0,1 M H₂SO₄ durchgeführt um zu klären, ob die Adsorption von TPyP auch in Anwesenheit von Sulfationen möglich ist.

7.3.1 Bedeckungsgrad von TPyP auf Rh(111)

Die Messung in perchlorsäurehaltigen Elektrolyten ist in Abb. 7.25 dargestellt. Dabei fällt auf, dass im Verlauf der Zyklen der Strom im Potentialbereich von 0,05-0,8 V_{RHE} für die Rh(111)-Oberfläche in 0,1 M HClO₄ abnimmt.

Neben den Strömen verändert sich auch die Form des CVs, so dass kein stabiles CV über mehrere Zyklen gemessen werden kann. Die Reduktion des Perchlorats und die Adsorption des entstehenden Chlorids sind für das Verhalten in den Strom-Spannungskurven verantwortlich. Die Geschwindigkeit der Perchlorat-Reduktion auf Rh(111) ist verglichen mit Rh(100) langsam und kann bei Vorschubraten unter 50 mV/s untersucht werden.[289-291]

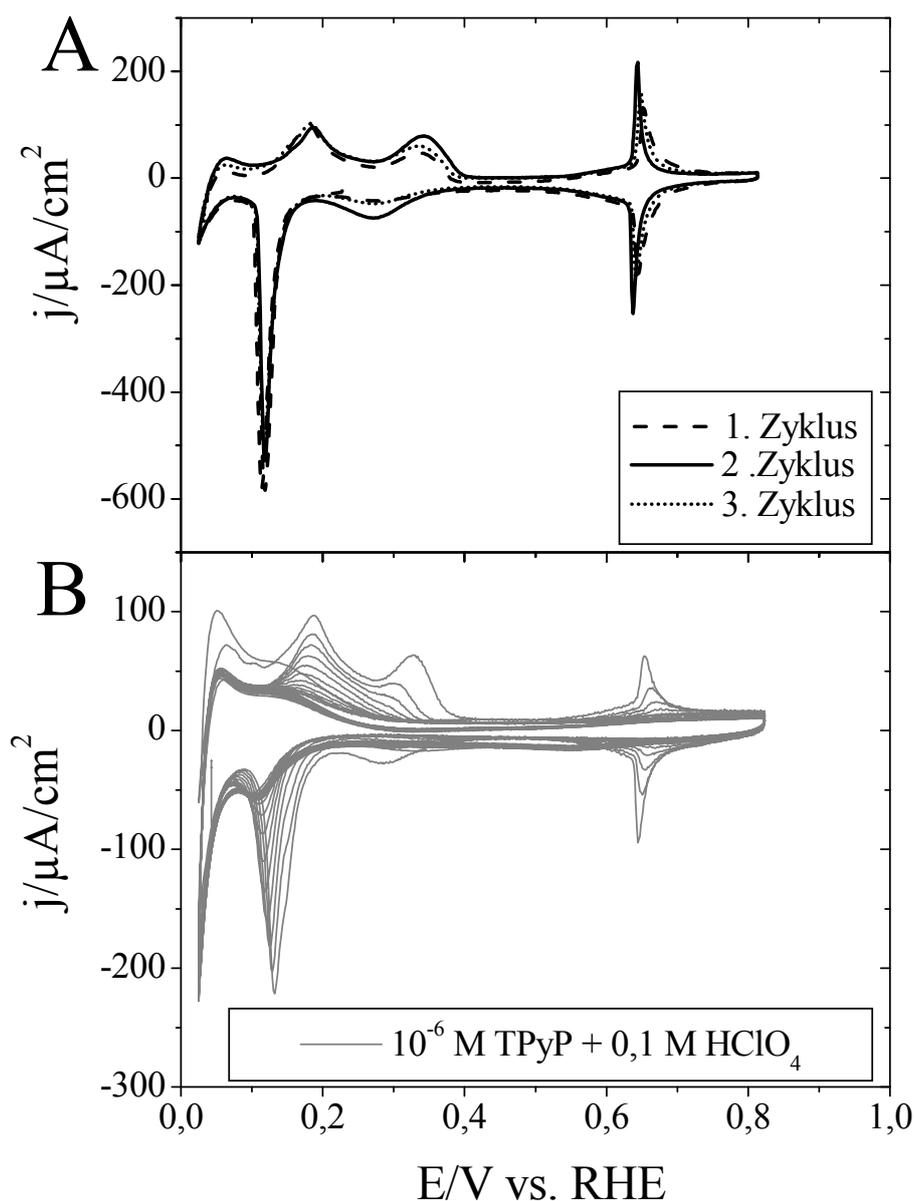


Abb. 7.25 CVs der Rh(111)-Oberfläche in (A) 0,1 M HClO_4 und (B) der Adsorption von Porphyrin aus einem 10^{-6} M TPyP + 0,1 M HClO_4 -Elektrolyten. Die CVs werden mit einer Vorschubrate von 50 mV/s aufgenommen.

Das adsorbierte Chlorid blockiert die Adsorptionsplätze der Oberfläche und ruft die asymmetrische Form des CVs in Abb. 7.25 A hervor.[290] Ein Potentialstopp bei ca. $0,05 V_{\text{RHE}}$ nach dem ersten Zyklus sorgt dafür, dass das Chlorid von der Oberfläche desorbiert, bis bei höheren Potentialen die Reduktion des Perchlorats neues Chlorid an der Oberfläche adsorbieren lässt. Im darauffolgenden Zyklus befinden sich wieder adsorbierte Anionen auf der Oberfläche. Die Ladungsdichten des anodischen Wasserstoffbereiches von $0,05$ - $0,4 V_{\text{RHE}}$ betragen im zweiten Zyklus $326 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ und im darauffolgenden Zyklus $296 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Die Anzahl der Oberflächenatome für eine ideale Rh(111)-(1×1) beträgt $1,6 \times 10^{15}$ Atome/cm². Dieses entspricht einer theoretischen Ladungsdichte von $260 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. [292]

Auffällig für die Rh(111)-Oberfläche ist das scharfe kathodische Stromsignal, dessen Peakpotential und Halbwertsbreite in Abb. 7.25 bei $0,113 V_{\text{RHE}}$ bzw. 25 mV liegen. In der Literatur werden für dieses Stromsignal ein Potential von $0,075 V_{\text{RHE}}$ und eine Halbwertsbreite von 13 mV beschrieben. [292] Neben den Peaks im Wasserstoffbereich sind symmetrische Stromsignale im anodischen und kathodischen Durchlauf zu beobachten, die bei einem Potential von $0,64 V_{\text{RHE}}$ ein Maximum und eine Ladungsdichte von $95 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ haben. Die sogenannten „butterfly“ peaks werden der reversiblen Adsorption und Desorption von Hydroxidionen zugeordnet und haben eine Halbwertsbreite von 25 mV. [287, 288]

Die Strom-Spannungskurven von Rh(111) in porphyrinhaltiger Lösung mit der TPyP-Konzentration von 10^{-6} M und einer $0,1 \text{ M HClO}_4$ ist in Abb. 7.25 B dargestellt. In Gegenwart des Porphyrins werden sowohl die Ströme des Wasserstoffbereiches als auch die Adsorption und Desorption der OH-Ionen unterdrückt. Das Maximum des kathodischen Stromsignals verschiebt sich im Verlauf der Messung und somit mit Zunahme des Adsorbat-Bedeckungsgrades von $0,13 V_{\text{RHE}}$ um 20 mV in negative Richtung. Die Elektrode wird bei einem Potential von $0,03 V_{\text{RHE}}$ mit der Porphyrinlösung in Kontakt gebracht, um bei Beginn der Messung mit einer freien Rh-Oberfläche zu starten, da durch die Reduktion der Perchlorsäure bei höheren Potentialen die Oberfläche durch Chlorid blockiert wird.

Der TPyP-Bedeckungsgrad Θ_{TPyP} bezogen auf die Unterdrückung der anodischen Wasserstoffladung ist in Abb. 7.26 dargestellt. Die Bestimmung der Bedeckungsgrade folgt nach Gl. 7-1. Für den ersten Zyklus wird für Q_{H}^0 ein Wert von $326 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ verwendet, für die darauffolgenden Zyklen ein Wert von $296 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Bei dieser Messung korreliert der Startpunkt der Messung nicht mit dem Eintauchen der Elektrode in die porphyrinhaltige Lösung. Somit ist $t = 0$ vorschoben und die lineare Regression der Adsorptionsgeschwindigkeit wird nicht durch den 0,0-Ursprung gezwungen. Der Bedeckungsgrad des Porphyrins nimmt mit der Adsorptionszeit zu, bis eine Sättigung der Oberflächenkonzentration erreicht ist. Dieser maximale Bedeckungsgrad liegt nach sechsminütiger TPyP-Adsorption aus einem 10^{-6} M TPyP-Elektrolyten bei 0,65.

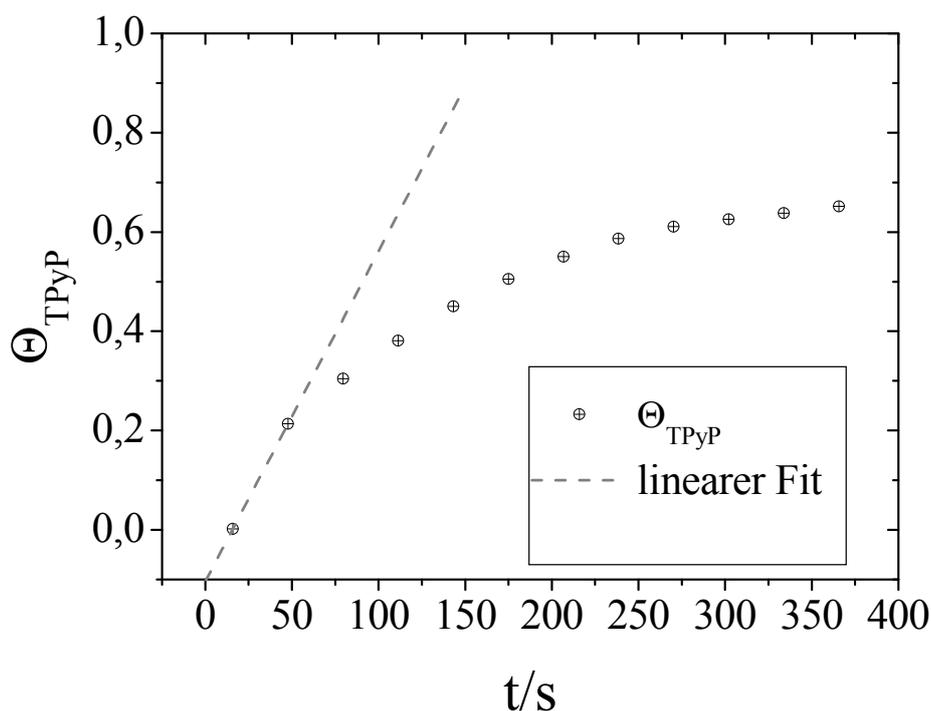


Abb. 7.26 Auftragung des Bedeckungsgrades von TPyP gegen die Zeit in einem Elektrolyten aus 10^{-6} M TPyP und 0,1 M HClO_4 . Die Daten zur Berechnung des TPyP-Bedeckungsgrades sind aus Abb. 7.25 entnommen. Für die Berechnung des Bedeckungsgrades werden die anodischen Stromdichten des Wasserstoffbereiches verwendet.

Die Adsorption von TPyP aus schwefelsauren Elektrolyten der Konzentration 0,1 M erfolgt mit Porphyrin-Konzentrationen von 10^{-5} M und 10^{-6} M. Die CVs der präparierten Rh(111)-Oberfläche, der Adsorption von TPyP auf Rh(111) in den porphyrinhaltigen Elektrolyten, sowie die modifizierten Oberflächen in 0,1 M H_2SO_4 sind in Abb. 7.27 dargestellt. In der oberen Abbildung ist das CV in der 10^{-6} M TPyP-Lösung gezeigt, während das untere CV die Adsorption aus der höher konzentrierten Porphyrinlösung beschreibt. Die Rh(111)-Elektroden werden bei einem Potential von $0,35 V_{\text{RHE}}$ mit den Porphyrinlösungen in Kontakt gebracht.

Im Vergleich zur präparierten Rh(111)-Oberfläche in HClO_4 werden keine „butterfly“ peaks in H_2SO_4 beobachtet.[287, 293] Charakteristisch für das CV in schwefelsaurem Medium ist das scharfe reduktive Stromsignal, das in Abb. 7.27 für 0,1 M H_2SO_4 ein Peakpotential von $0,065 V_{\text{RHE}}$ und eine Halbwertsbreite von ca. 20 mV hat. In der Literatur wird für 0,5 M H_2SO_4 ein Peakpotential von $0,035 V_{\text{RHE}}$ und eine Halbwertsbreite von 10 mV beschrieben.[292] Des Weiteren wird eine Stromdichte von $1,2 \text{ mA/cm}^2$ für eine Vorschubrate von 50 mV/s beobachtet.[292]

In den Messungen in Abb. 7.27 wird eine maximale Stromdichte für dieses Stromsignal von $0,85 \text{ mA/cm}^2$ gemessen. Die unterschiedlichen Werte für die Halbwertsbreite und die Stromdichte sind wahrscheinlich auf die Konzentrationsunterschiede der Elektrolyte zurückzuführen. Jedoch sind die Schärfe des Stromsignals und die Größe der Stromdichte Gütezeichen für eine gut präparierte Rh(111)-Oberfläche.

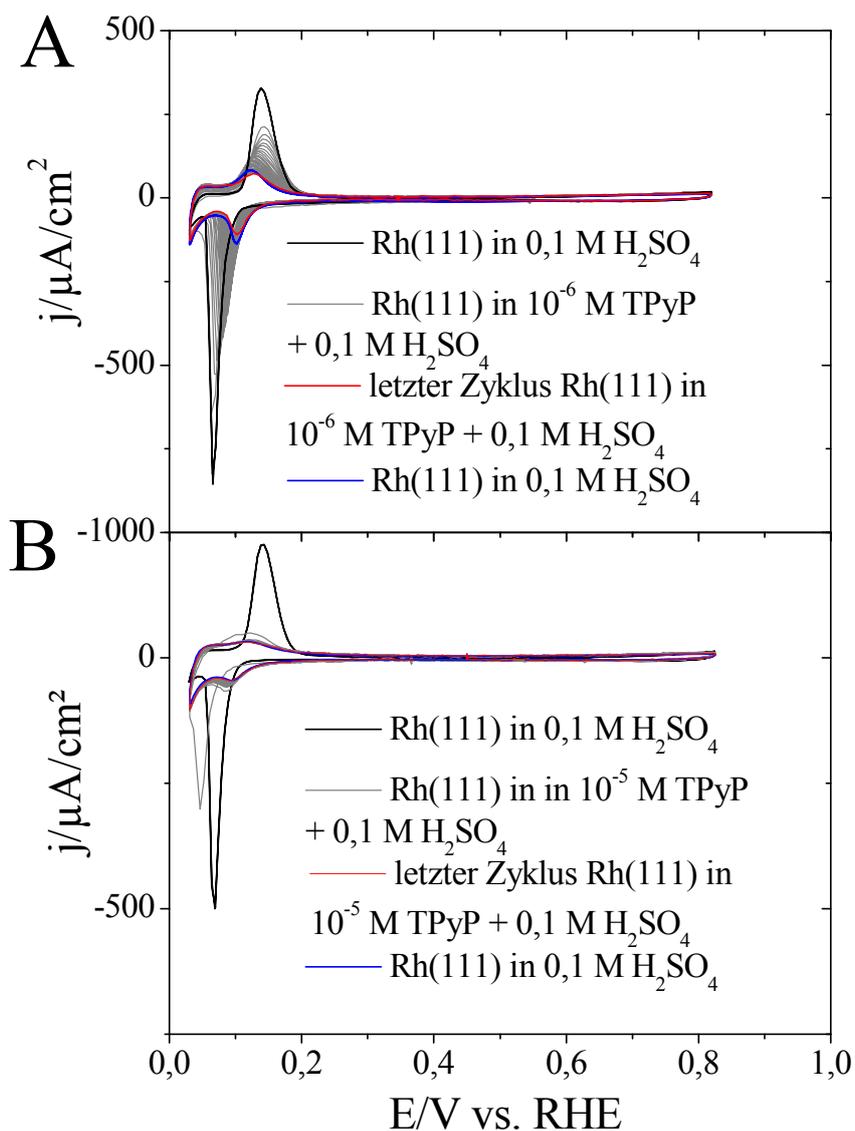


Abb. 7.27 CVs der präparierten Rh(111)-Oberfläche in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (schwarz). Die in grau dargestellten CVs zeigen die Adsorption von Porphyrin aus einer (A) $10^{-6} \text{ M TPyP} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung und einer (B) $10^{-5} \text{ M TPyP} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung. Der letzte Zyklus im porphyrinhaltigen Elektrolyt ist in rot gezeigt. Jeweils nach der Modifikation der Rh(111)-Oberfläche erfolgt die Messung in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (blau).

Für die Messung im niedrigeren konzentrierten TPyP-Elektrolyten sinken die Stromdichten des Wasserstoffbereiches mit Zunahme der Zyklenanzahl. Das Maximum des kathodischen Stromsignals verschiebt sich mit zunehmender Adsorption von TPyP in Richtung positiver Potentiale. Dieses wird ebenfalls aus dem Vergleich des CVs im reinen schwefelsauren Elektrolyten mit dem in der porphyrinhaltigen Lösung ersichtlich. Das Maximum des anodischen Stromsignals im Wasserstoffbereich bewegt sich auf der Potentialskala durch die Bedeckung der Oberfläche mit TPyP-Adsorbat zu negativen Werten. Die Wechselwirkung zwischen Wasserstoff und Substrat nimmt also mit Zunahme des TPyPs auf der Oberfläche ab und somit desorbiert der Wasserstoff im anodischen Durchlauf bei niedrigeren Energien von der Oberfläche. Die Messungen der mit TPyP modifizierten Rh(111)-Oberfläche in 0,1 M H₂SO₄ zeigen, dass der Wasserstoffbereich zum größeren Anteil unterdrückt bleibt. Dennoch steigen die Stromdichten für den Wasserstoffbereich im Vergleich zum letzten Durchlauf in TPyP-haltigen Elektrolyten wieder an. Der Durchlauf in 0,1 M H₂SO₄ ist in Abb. 7.27 blau markiert, während der letzte Zyklus in der porphyrinhaltigen Lösung rot gefärbt ist. Obwohl die Stromdichten im CV beim Transfer in den nicht-porphyrinhaltigen Elektrolyten wieder zunehmen, verläuft die Adsorption des TPyPs auf Rh(111) nahezu irreversibel.

Bei den Messungen im konzentrierten TPyP-Elektrolyten wird die maximale Unterdrückung des Wasserstoffbereiches schon nach wenigen Zyklen erreicht. Das Maximum des kathodischen Stromsignals ist im ersten Zyklus zu negativen Potentialen verschoben. Vergleicht man die Potentialverschiebung mit der reinen präparierten Oberfläche zeigt sich ebenfalls die Verschiebung des Stromsignals zu negativen Potentialen im ersten Zyklus. Die einsetzende Wasserstoffentwicklung ist in diesem Zyklus im Gegensatz zu den anderen Zyklen ebenfalls nicht zu beobachten. So kann die Vermutung geäußert werden, dass es sich bei dieser Potentialverschiebung um ein messtechnisches Artefakt und keine wirkliche negative Potentialverschiebung der Wasserstoffadsorption aufgrund der Adsorption von TPyP handelt. Nach dem ersten Zyklus wird das gleiche Verhalten wie bei der verdünnten Lösung beobachtet. Das Maximum des kathodischen Stromsignals ist im Vergleich zur reinen Rh(111)-Oberfläche zu positiven Potentialen verschoben.

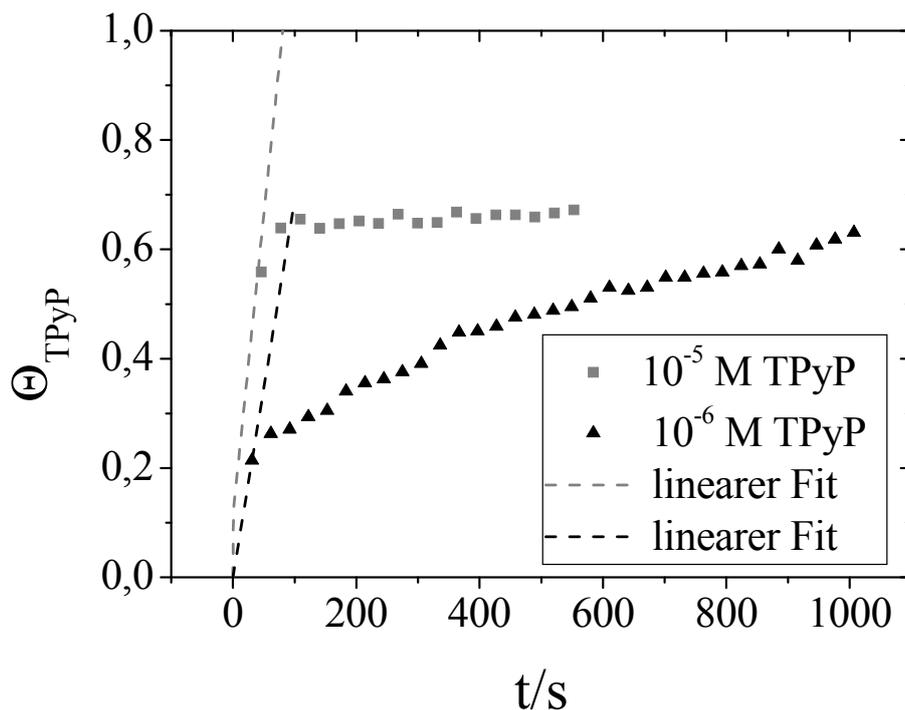


Abb. 7.28 Zeitliche Auftragung der Bedeckungsgrade von TPyP an Rh(111) aus einer 0,1 M H₂SO₄-Lösung mit TPyP-Konzentrationen von 10⁻⁵ M (graue Quadrate) und 10⁻⁶ M (schwarze Dreiecke). Die Daten zur Berechnung der TPyP-Bedeckungsgrade sind aus Abb. 7.27 entnommen.

Der zeitliche Verlauf der Oberflächenmodifikation mit TPyP ist in Abb. 7.28 für die beiden Porphyrinkonzentrationen 10⁻⁵ M und 10⁻⁶ M dargestellt. Dazu werden die anodischen Stromdichten in den Grenzen 0,05-0,30 V_{RHE} aus Abb. 7.27 integriert, um mit den Ladungen die Bedeckungsgrade in Abb. 7.28 zu ermitteln. Für den ersten Zyklus von Abb. 7.27 B werden aufgrund der Potentialverschiebung von 30 mV die Integrationsgrenzen verändert. Der Bedeckungsgrad wird aus dem Verhältnis der Wasserstoffladungen von bedeckter zu freier Oberfläche bestimmt. Daraus resultiert die simultane Abnahme des Wasserstoffbedeckungsgrades mit der Zunahme des Porphyrinbedeckungsgrades. Als Startpunkt der Messung t = 0 ist das Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyten definiert. Während der maximale Bedeckungsgrad im 10⁻⁵ M TPyP-Elektrolyten nach ca. 100 Sek. erreicht ist, zeigt sich bei der 10⁻⁶ M TPyP-Lösung in 0,1 M H₂SO₄ nach 1000 Sek. noch keine Sättigung des TPyP-Bedeckungsgrades. Die Zunahme des TPyP-Bedeckungsgrades hat in der verdünnten TPyP-Lösung einen linearen Charakter. Die maximalen Bedeckungsgrade von TPyP liegen bei den Messungen von 10⁻⁵ M und 10⁻⁶ M TPyP in 0,1 M H₂SO₄ bei 0,67 bzw. 0,63.

Die Adsorptionsgeschwindigkeiten werden aus den linearen Regressionen in Abb. 7.26 und Abb. 7.28 ermittelt und in Tabelle 7.3 aufgelistet. Im Anhang in Abb. 10.17 sind die Adsorptionsverläufe von TPyP gegen die Zeit aus Abb. 7.26 und Abb. 7.28 in einer Darstellung zusammengefasst.

Tabelle 7.3 Ermittelte Adsorptionsgeschwindigkeiten aus den linearen Regressionen der zeitlichen Verläufe der Bedeckungsgrade in Abb. 7.26 und Abb. 7.28 für die tabellierte Elektrolyte.

Elektrolyt	$v_{\text{Ads}}/\text{ML/s}$
$10^{-5} \text{ M TPyP} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	$1,24 \times 10^{-2}$
$10^{-6} \text{ M TPyP} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	$7,0 \times 10^{-3}$
$10^{-6} \text{ M TPyP} + 0,1 \text{ M HClO}_4$	$6,7 \times 10^{-3}$

Um die Proportionalität zwischen TPyP-Konzentration und Adsorptionsgeschwindigkeit zu verifizieren werden Messungen in unterschiedlichen TPyP-Konzentrationen benötigt. Durch die Auftragung der TPyP-Bedeckungsgrade gegen das Produkt von Zeit und TPyP-Konzentration ($t \times c_{\text{TPyP}}$) kann die Porphyrinadsorption auf mögliche Konzentrationseffekte untersucht werden. Diese Darstellung ist in Abb. 7.29 gezeigt. Der Vergleich der beiden TPyP-Konzentrationen in 0,1 M H₂SO₄ zeigt, dass bei Beendigung der Messungen die Adsorptionsverläufe unterschiedlich weit vorangeschritten sind. So ist der TPyP-Sättigungsbedeckungsgrad bei der Adsorption aus der 10⁻⁶ M TPyP + 0,1 M H₂SO₄-Lösung noch nicht erreicht, während der maximale Bedeckungsgrad bei der Adsorption aus dem 10⁻⁵ M + 0,1 M H₂SO₄-Elektrolyten schon erzielt wird.

Die Adsorptionsverläufe der beiden Messungen im schwefelsauren Elektrolyten zeigen eine größere Diskrepanz, als die Adsorptionsverläufe der drei unterschiedlichen Konzentrationen an Pt(111) in Abb. 7.11. Für den Adsorptionsverlauf in 10⁻⁶ M TPyP + 0,1 HClO₄ zeigt sich im Vergleich zu den Messungen in 0,1 M H₂SO₄ eine schnellere Adsorptionskinetik.

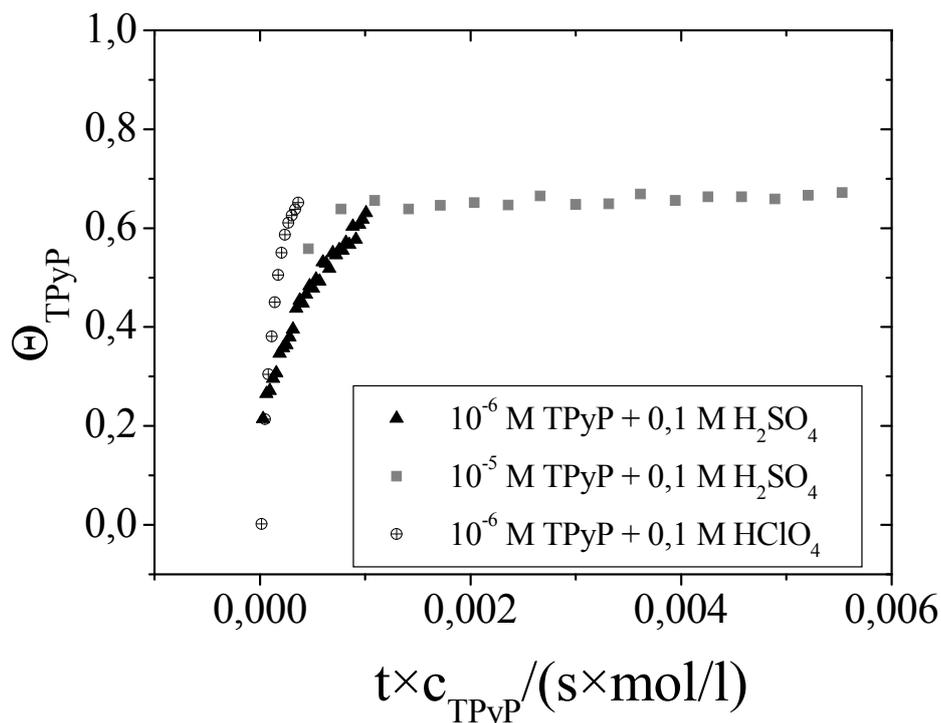


Abb. 7.29 Auftragung der TPYP-Bedeckungsgrade gegen das Produkt aus Zeit und Konzentration des Porphyrins in der Lösung. Dargestellt sind die TPYP-Konzentrationen 10^{-5} M (graue Quadrate) und 10^{-6} M (schwarze Dreiecke) in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und 10^{-6} M TPYP in $0,1 \text{ M HClO}_4$ (schwarz-durchgestrichene Kreise). Die Berechnung der Bedeckungsgrade erfolgt aus Abb. 7.25 und Abb. 7.27.

Ebenso wie für die Messungen an Pt(111) wird das *RSA*-Modell für die Adsorption von TPYP am Rh(111)-Substrat überprüft. Dazu werden die TPYP-Bedeckungsgrade Θ_{TPyP} der verschiedenen Messreihen gegen $1/\sqrt{t}$ in Abb. 7.30 aufgetragen. Wie im Fall der Pt(111)-Oberfläche wird ein linearer Verlauf der Auftragungen in der Nähe des Sättigungsbedeckungsgrades erreicht. Für die Messungen in H_2SO_4 variieren die Achsenabschnitte und nehmen Werte von 0,69 für die TPYP-Konzentration 10^{-5} M und 0,94 für 10^{-6} M TPYP an. In perchlorsäurehaltigen Elektrolyten wird ein Achsenabschnitt von 0,92 für die lineare Regression erhalten.

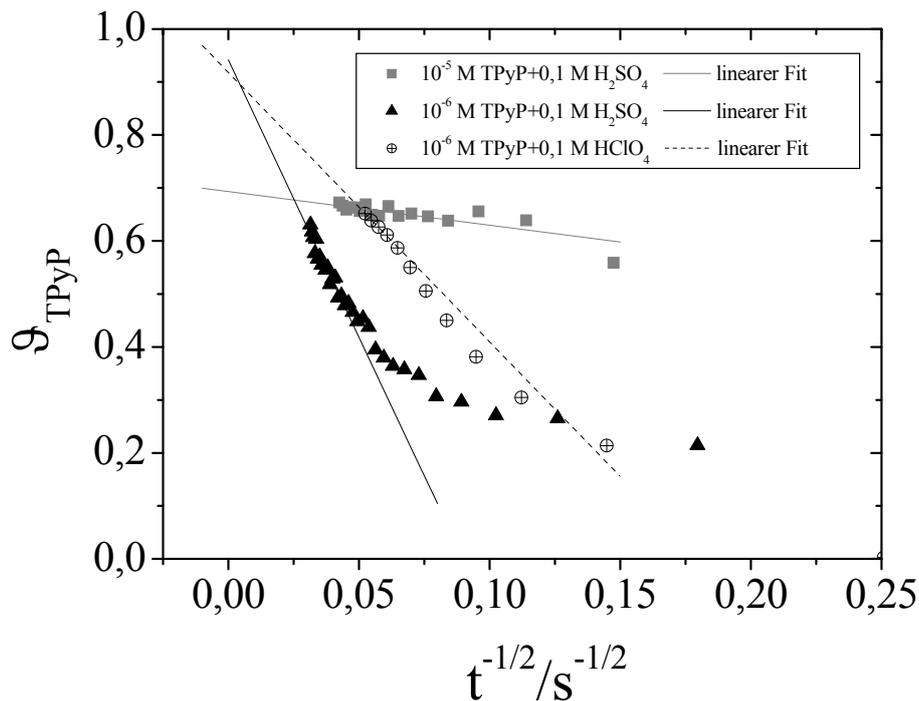


Abb. 7.30 Auftragung des TPyP-Bedeckungsgrades auf Rh(111) gegen $1/\sqrt{t}$ zur Quantifizierung des *RSA*-Modells. Die Adsorption des TPyPs erfolgt aus den Konzentrationen 10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 (schwarze Dreiecke), 10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 (graue Quadrate) und 10^{-6} M TPyP + 0,1 M HClO_4 (schwarz-durchgestrichene Kreise). Die Darstellung erfolgt aus den Daten in Abb. 7.25 und Abb. 7.27.

Die Steigungen und Achsenabschnitte der in Abb. 7.30 gezeigten linearen Regressionen sind in Tabelle 7.4 dargestellt.

Tabelle 7.4 Tabellierte Steigungen und Achsenabschnitte für die linearen Regressionen aus Abb. 7.30. Nach Gl. 4-3 ist die Steigung der Proportionalitätsfaktor und der Achsenabschnitt der Sättigungsbedeckungsgrad.

TPyP-Konzentration + Grundelektrolyt	Steigung/ $\text{ML} \times \sqrt{\text{s}}$	Achsenabschnitt/ ML
10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4	-0,63	0,69
10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4	-10,46	0,94
10^{-6} M TPyP + 0,1 M HClO_4	-5,08	0,92

Die Abb. 7.31 zeigt die Auftragung des TPyP-Bedeckungsgrades gegen das Produkt der reziproken Wurzel aus Zeit und TPyP-Konzentration des Elektrolyten.

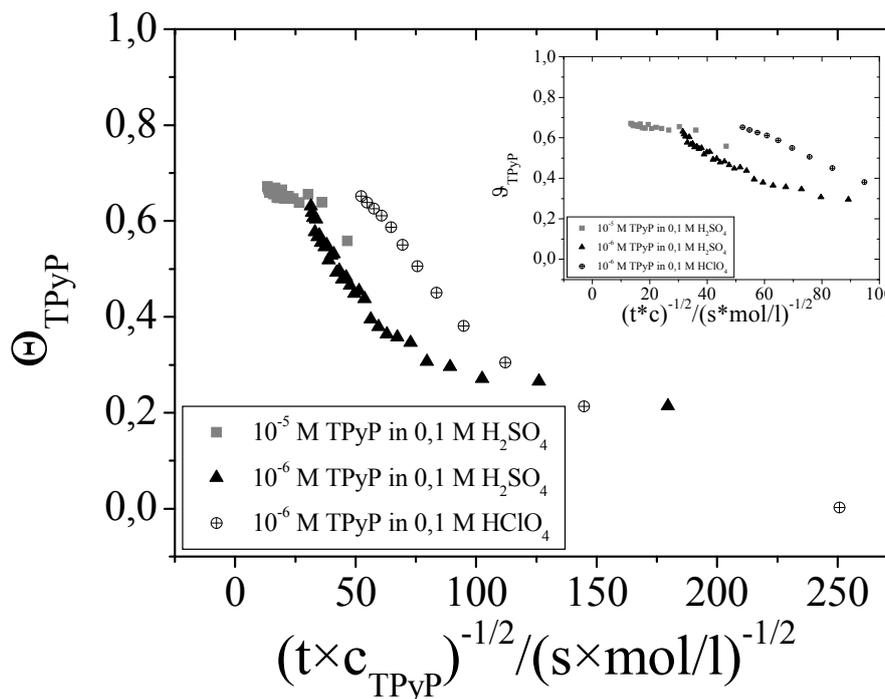


Abb. 7.31 Auftragung der TPyP-Bedeckungsgrade auf Rh(111) gegen $1/(t \times c_{\text{TPyP}})^{1/2}$. Der Bildausschnitt zeigt den Verlauf bei hohen Adsorptionszeiten. Die Adsorption des TPyPs erfolgt aus den Konzentrationen 10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 (schwarze Dreiecke), 10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 (graue Quadrate) und 10^{-6} M TPyP + 0,1 M HClO_4 (schwarz/durchgestrichene Kreise). Die Darstellung erfolgt aus den Daten in Abb. 7.25 und Abb. 7.27.

Ein Zusammenhang zwischen der TPyP-Konzentration und der Adsorptionsrate wie bei den Messungen an Pt(111) in Abb. 7.13 ist nicht eindeutig zu erkennen. Dieses liegt vor allem daran, dass, wie in Abb. 7.28 und Abb. 7.29 zu sehen, der Bereich des maximalen TPyP-Bedeckungsgrades für die Messung an Rh(111) in 10^{-6} M TPyP noch nicht erreicht ist.

Die simulierten zeitlichen Verläufe der Langmuir-Adsorption sind im Anhang in Abb. 10.18 den TPyP-Adsorptionsmessungen an Rh(111) für die drei verschiedenen Elektrolyte gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, dass die simulierten Adsorptionsverläufe die gemessenen Bedeckungsgrade bei kleinen n-Werten von 2-4 gut wiedergeben. Wie auch schon bei den Pt-Oberflächen erwähnt, ist das TPyP-Molekül mit einer Länge von 1,6 nm [163, 179] zu groß, um nur vier Adsorptionsplätze zu blockieren. Somit scheint eine Adsorption des Porphyrins in gestackter Form am wahrscheinlichsten.

Das in Abb. 7.32 dargestellte CV zeigt, dass durch das Zykeln der mit TPyP-modifizierten Rh(111)-Oberfläche zu höheren Potentialen der Strom im Bereich der Wasserstoffadsorption wieder ansteigt, ohne dass es zum Aufräumen der Oberfläche kommt. Der Prozess der Desorption der TPyP-Moleküle ist sehr langsam. Auch nach ca. 50 min. werden nicht die Stromdichten einer freien Rh(111)-Oberfläche erreicht. Wie schon bei früheren Experimenten an der Pt(111)-Oberfläche gezeigt, ist eine Auflösung der adsorbierten TPyP-Schicht möglich. Das anodische Strommaximum verschiebt sich im Verlauf der Messung zu höheren Potentialen und zeigt somit die entgegengesetzte Potentialverschiebung zur Adsorption des TPyPs. Das Potential der maximalen Stromdichte im kathodischen Durchlauf erfährt mit zunehmender Desorption des Porphyrins eine Verschiebung zu kleineren Werten. Wie in Abb. 7.27 dargestellt, ist die Potentialverschiebung im Falle der Adsorption in die entgegengesetzte Richtung. Damit ist der Einfluss der Adsorption bzw. der Desorption von Porphyrin-Molekülen auf die Potentialverschiebung der Stromsignale im „Wasserstoffbereich“ konsistent.

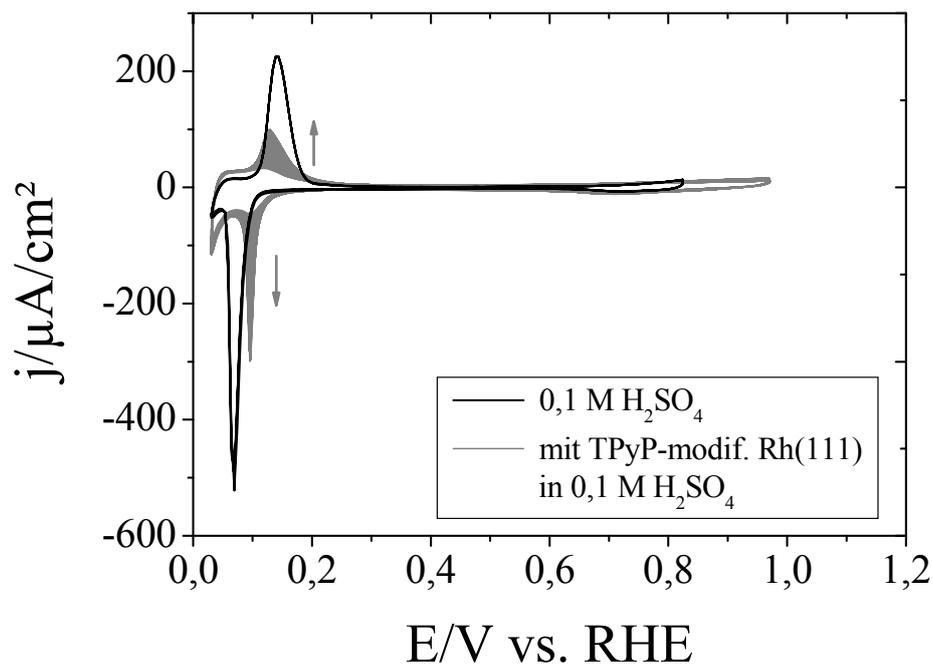


Abb. 7.32 CVs der reinen Rh(111)-Oberfläche in 0,1 M H₂SO₄ (schwarz) und der mit TPyP-modifizierten Rh(111)-Oberfläche in 0,1 M H₂SO₄ (grau) bei Vorschubgeschwindigkeiten von 50 mV/s. Die Pfeile geben die Richtung des Anstiegs der Stromdichten an.

Die aus der Desorption des TPyPs resultierende zeitliche Veränderung des Bedeckungsgrades ist in Abb. 7.33 gezeigt. Die Abnahme des TPyP-Bedeckungsgrades mit der Zeit zeigt unter den experimentellen Bedingungen des permanenten Zykelns bis $1,0 V_{\text{RHE}}$ und der konstanten Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s einen linearen Zusammenhang. Die lineare Regression ergibt eine Desorptionsrate von $10^{-4} \text{ ML/s}^{-1}$.

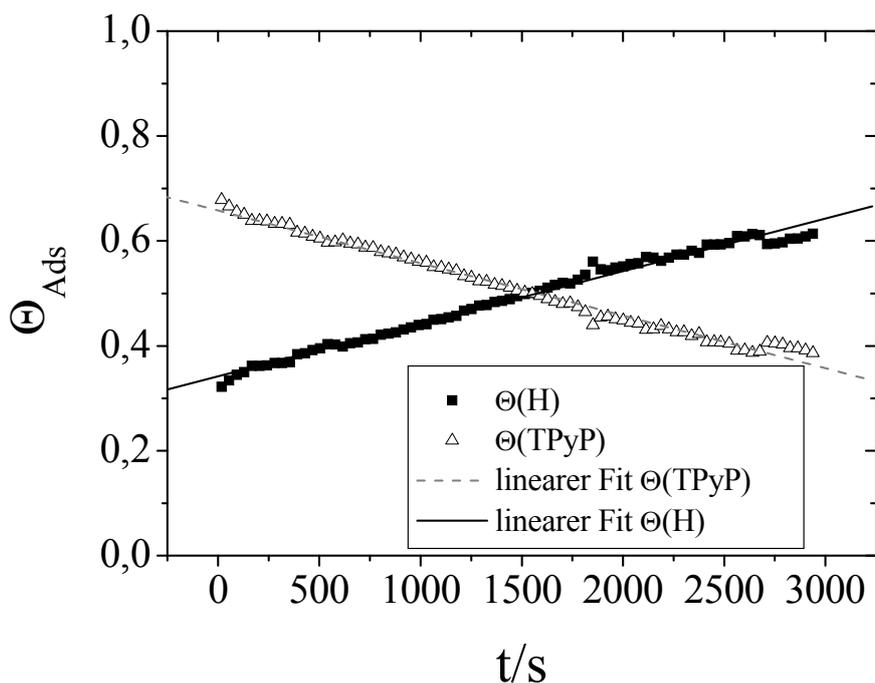


Abb. 7.33 Zeitlicher Verlauf des Bedeckungsgrades von Wasserstoff (Quadrate) und TPyP (Dreiecke) an Rh(111) bei der Desorption der Adsorbatschicht durch die Potentialerhöhung bis $1,0 V_{\text{RHE}}$. Die dargestellten Daten sind aus der Messung in Abb. 7.32 entnommen.

7.3.2 STM-Messungen an Rh(111)

Nach der Adsorption des Porphyrins erfolgt die Charakterisierung der Oberfläche durch das *EC-STM*. In Abb. 7.34 sind *STM*-Bilder der Rh(111)-Oberfläche in $0,1 \text{ M HClO}_4$ gezeigt, die durch die Adsorption mit TPyP-Molekülen modifiziert wurde. Des Weiteren sind die CVs der mit TPyP bedeckten Oberfläche in der *STM*-Zelle dargestellt. Die Modifikation der Rh(111)-Oberfläche mit TPyP erfolgt durch Zykeln der Elektrode in porphyrinhaltiger Lösung in der H-Zelle.

Die Rh(111)-Oberfläche wird während des Transfers in die *STM*-Zelle durch einen Tropfen des Grundelektrolyten geschützt, um eine Kontamination der Oberfläche durch äußere Einflüsse wie die Laborluft zu verhindern. Durch die nahezu irreversible Adsorption bleibt das TPyP während des Transfers auf der Oberfläche stabil.

In der *STM*-Aufnahme (B) ist eine Übersicht der Oberfläche dargestellt, in der defektreiche Areale der Rhodiumoberfläche und Bereiche mit Terrassenreiten von ca. 50 nm zu erkennen sind. Für eine mögliche Auflösung von Porphyrin-Molekülen ist dieser Bildausschnitt zu groß. Durch die sukzessive Verkleinerung des Bildausschnittes werden auf den Terrassen des Rhodiumsubstrats Strukturen sichtbar. Diese sind in den *STM*-Aufnahmen (C) und (D) in Abb. 7.34 zu erkennen, dabei ist die *STM*-Aufnahme (D) eine Vergrößerung des *STM*-Bildes (C). Die dargestellten Adsorbatstrukturen bedecken nahezu vollständig die ganzen Terrassen der Rh(111)-Substratoberfläche. Dabei sind die monoatomaren Stufen des Rh(111)-Substrats, die eine Höhe von ca. 0,2 nm haben, in den *STM*-Bildern in Abb. 7.34 zu sehen. Die Adsorbate scheinen im Vergleich zu den *STM*-Aufnahmen auf Pt(111) regelmäßiger Strukturen zu bilden. Die regelmäßigeren Strukturen der TPyP-Adsorbatschicht könnten durch die Adsorption von Chlorid auf der Rh(111)-Oberfläche entstehen. Durch die Reduktion der Perchlorsäure bildet sich bei dem verwendeten Arbeitselektrodenpotential eine Chloridschicht auf der Oberfläche, diese könnte zur Reduktion der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung von TPyP und Rh(111) beitragen. Somit könnte die Oberflächendiffusion der Adsorbate erleichtert werden. Jedoch lässt sich die Struktur der Adsorbatschicht nicht auf eine geordnete Überstruktur zurückführen. Somit kann man auch im Fall der TPyP-Adsorption auf der Rh(111)-Oberfläche nicht von einer geordneten Adsorbatschicht sprechen.

Die unterschiedlichen Kontraste der Adsorbate in der *STM*-Aufnahme (D) in Abb. 7.34 lässt die Vermutung zu, dass die Adsorbate teilweise aufeinander liegend die Oberfläche bedecken. Dieses wiederum spricht für einen geringen Anteil der Oberflächendiffusion der Adsorbate auf der Rh(111)-Oberfläche, die eine Ausbildung von geordneten Adsorbatschichten verhindert. Dabei könnte ein Grund für die minimale Oberflächendiffusion die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkungen sein, die die Bewegungen der Moleküle auf der Oberfläche behindern. Ein ähnliches Verhalten ist bei der Adsorption von TPyP im *STM* bei den Substraten Rh(111) und Pt(111) zu erkennen.

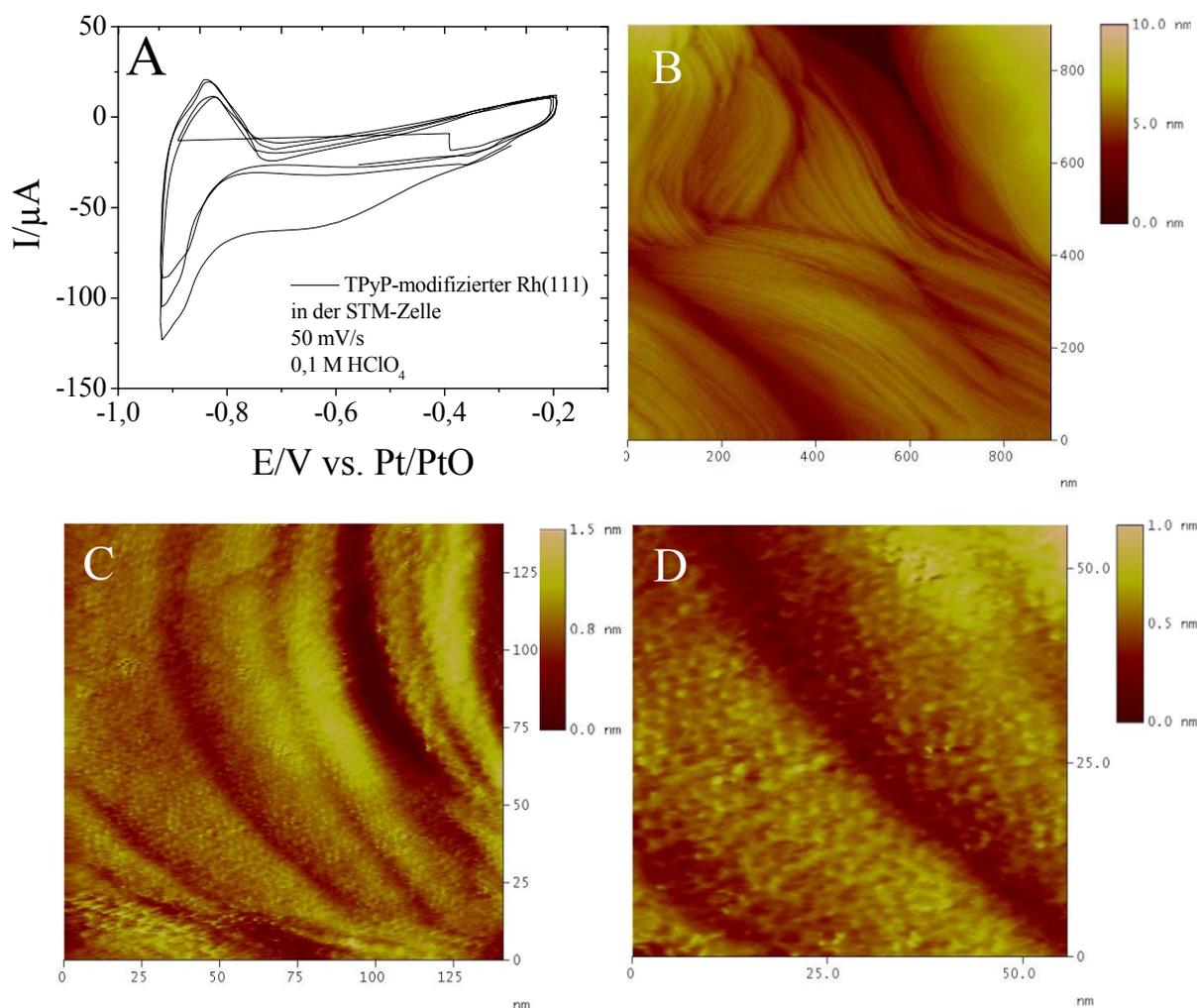


Abb. 7.34 (A) CV in der STM-Zelle einer TPyP-modifizierten Rh(111) in 0,1 M HClO_4 bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s. Die STM-Bilder zeigen die TPyP-modifizierte Rh(111)-Oberfläche mit den folgenden Messparametern (B) $900 \times 900 \text{ nm}^2$; (C) $141 \times 141 \text{ nm}^2$; (D) $55 \times 55 \text{ nm}^2$ und $v_{\text{scan}} = 4,07 \text{ Hz}$; $I_T = 841 \text{ pA}$; $E_{\text{bias}} = 100 \text{ mV}$ und $E_{\text{Probe}} = -0,62 \text{ V}_{\text{RHE}}$. Abbildung (D) ist ein Bildausschnitt von (C).

In Abb. 7.35 sind Querschnitte durch das STM-Bild (D) dargestellt. Um die Größe des Adsorbates zu bestimmen, werden die Distanzen zwischen zwei Pfeilen gemessen. Dadurch ergeben sich Ausmaße des Adsorbates von 1,5-1,9 nm, die im Bereich des Literaturwertes von 1,6 nm für das TPyP-Molekül liegen.[163, 179]

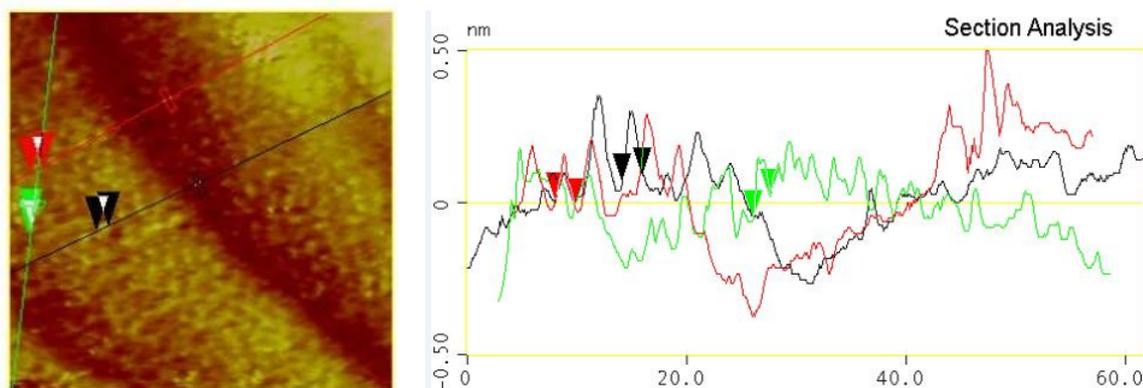


Abb. 7.35 STM-Bild aus Abb. 7.34 mit Querschnitten durch STM-Bild (D) zur Abschätzung der Ausmaße des Adsorbates. Die Abstände der Pfeile ergeben die Größe der Adsorbate. Die Abstände betragen 1,78 nm (rot), 1,59 nm (grün) und 1,92 nm (schwarz).

7.4 Kapitelzusammenfassung der TPyP-Adsorption

Die Adsorption des Porphyrins TPyP erfolgt auf den untersuchten Substraten Pt(111), Pt(100) und Rh(111) im Potentialbereich von 0,05-0,8 V_{RHE} nahezu irreversibel. Das bedeutet, dass auch beim Transfer in den Grundelektrolyten die Adsorbatschicht stabil bleibt. Die adsorbierten TPyP-Moleküle verdrängen die Sulfationen von der Pt(111)-Oberfläche in H_2SO_4 und die Hydroxidionen von der Rh(111)-Oberfläche in perchlorsäurehaltigen Elektrolyten. Dieses geschieht je nach TPyP-Konzentration des Elektrolyten innerhalb von wenigen Zyklen oder dauert bis zur Beendigung der Messung (nach ca. 50 min.) an. Die Bestimmung des TPyP-Bedeckungsgrades kann über die Koadsorption von unterschiedlichen Adsorbaten erfolgen.

Die Gemeinsamkeit der Bestimmungsmethoden ist, dass ein koadsorbiertes Molekül oder Atom aufgrund der Bedeckung der Oberfläche weniger Platz hat. So kann die Unterdrückung der Wasserstoffladung bei jedem Zyklus im porphyrinhaltigen Elektrolyten gemessen werden, um den zeitlichen Verlauf der Bedeckung zu bestimmen. Nachteilig an der Methode ist die Veränderung der Wasserstoffadsorption, die zu negativen Potentialen verschoben und somit von der Wasserstoffentwicklung überlagert wird. Dieses wiederum führt zu geringfügig fehlerhaften TPyP-Bedeckungsgraden, die höher sind als die reale Bedeckung der Oberfläche mit Porphyrinmolekülen.

An Pt(100) scheint der Wasserstoffbereich des CVs keiner Verschiebung zu negativen Potentialen zu unterliegen. Jedoch steigt der Strom unterhalb von $0,25 V_{\text{RHE}}$, der mit der Wasserstoffadsorption an Defekten in Verbindung gebracht wird, an.

Bedingt durch die Messmethode der cyclischen Voltammetrie zur Detektion der Adsorption des Porphyrins ergibt sich der Nachteil, dass sich beim Ändern des Potentials die Struktur der Oberfläche verändert. Dieses geschieht zum einen durch die Adsorption verschiedener Spezies aus dem Elektrolyten, aber auch durch die Änderung der Ladung an der Elektrode. Dieses führt zu einem nicht stationären Zustand der Oberflächen während des Adsorptionsprozesses.

Weitere Messungen zur Koadsorption an TPyP-modifizierten Oberflächen erfolgen mit Kohlenstoffmonoxid, Cu(UPD) und Ag(UPD). Als Beispiel für die Koadsorption von CO dient eine mit TPyP modifizierte Pt(100)-Oberfläche. Der TPyP-Bedeckungsgrad, der sich aus dieser Methode ergibt, ist 0,39. Aus der Wasserstoffladung wird ein Bedeckungsgrad von 0,30 in 0,1 M H_2SO_4 vor der Koadsorption von CO ermittelt. In der porphyrinhaltigen Lösung mit der Konzentration 10^{-6} M beträgt der TPyP-Bedeckungsgrad aus der Wasserstoffladung 0,43. Somit zeigt sich, dass beim Transfer vom TPyP-haltigen Elektrolyten in den Grundelektrolyten der TPyP-Bedeckungsgrad abnimmt. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich hierbei um schwachgebundene Porphyrinmoleküle handelt, die von der Oberfläche desorbieren. Die Diskrepanz der Bedeckungsgrade aus den unterschiedlichen Bestimmungsmethoden lässt sich durch den unterschiedlichen Platzbedarf der koadsorbierten Moleküle erklären. Dabei hat der Wasserstoff einen geringeren Platzbedarf und blockiert weniger benachbarte Adsorptionsplätze als das Kohlenstoffmonoxid.

Die Koadsorption von CO und Cu(UPD) haben den Nachteil, dass für jeden Bedeckungsgrad eine einzelne Messung durchgeführt werden muss. Eine tabellarische Aufstellung der gemessenen TPyP-Bedeckungsgrade mit den unterschiedlichen Bestimmungsmethoden ist in Tabelle 7.5 dargestellt. Bei einer TPyP-Konzentration von 10^{-5} M an Pt(111) werden ähnlich große maximale Bedeckungsgrade aus der Wasserstoffladung erreicht wie an der Rh(111)-Oberfläche bei einer TPyP-Konzentration von 10^{-6} M.

Tabelle 7.5 Zusammenstellung der experimentell bestimmten Porphyrinbedeckungsgrade aus der Koadsorption von Wasserstoff, Cu(UPD), Ag(UPD) und CO auf TPyP modifizierten Oberflächen.

Oberflächen	Methoden zur Bestimmung des Porphyrinbedeckungsgrades					Bemerkung
	Θ_{TPyP} aus H_{des}		Θ_{TPyP} aus Cu(UPD)	Θ_{TPyP} aus Ag(UPD)	Θ_{TPyP} aus CO_{ox}	
	in TPyP-Lösung	im Grundelektrolyten				
Pt(111)	0,8	0,64	n. b.	n. b.	n. b.	10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4
Pt(111)	0,46	0,37	0,86 ^{XXVII}	n. b.	n. b.	10^{-7} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4
Pt(111)	0,72	0,61	n. b.	n. b.	0,45	10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4
Pt(111)	0,8	n. b.	n. b.	0,92 ^{XXVIII}	n. b.	10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4
Pt(100)	0,43	0,3	n. b.	n. b.	0,39	10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4
Rh(111)	0,65	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10^{-6} M TPyP + 0,1 M HClO_4
Rh(111)	0,67	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4
Rh(111)	0,63	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4

^{XXVII} Scheinbarer TPyP-Bedeckungsgrad für den ersten Zyklus. Bestimmt aus der Ladungsdichte der Cu(UPD)-Auflösung. Für den 10. Durchlauf steigt der scheinbare Θ_{TPyP} auf 0,59 an.

^{XXVIII} Scheinbarer TPyP-Bedeckungsgrad für den ersten Zyklus. Aus der Ladungsdichte des UPD-Stromsignals der 2. UPD-Ag-Schicht bestimmt. Bei Beendigung der Messung beträgt der $\Theta_{\text{Ag}} = 0,75$.

Die in den *STM*-Bildern dargestellten Adsorbatschichten des TPyPs auf den beiden Substratoberflächen Pt(111) und Rh(111) zeigen ein ähnliches Adsorptionsverhalten. Die Porphyrinmoleküle bilden auf Pt(111) und Rh(111) keine geordneten Überstrukturen aus, wie sie bei Passivierung der Oberfläche mit Halogeniden oder Schwefel aus der Literatur bekannt sind.[160, 165, 168-172] Dabei scheinen die Adsorbate auf Rh(111) in perchlorsäurehaltigen Elektrolyten regelmäßiger Strukturen auszubilden als auf Pt(111). Der mögliche Grund für die regelmäßigeren Strukturen der Adsorbate in den *STM*-Aufnahmen könnte die Adsorption des Chlorids auf der Rh(111)-Oberfläche sein. Das Chlorid entsteht an Rh-Oberflächen durch die Reduktion der Perchlorsäure. Die bei dem Potential der Arbeitselektrode von $-620 \text{ mV}_{\text{Pt/PtO}}$ adsorbierte Chloridschicht könnte verantwortlich für die Minimierung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen sein und somit die Diffusion der TPyP-Moleküle auf der Oberfläche begünstigen. Die Ausbildung von geordneten Überstrukturen wird jedoch nicht beobachtet. In den *STM*-Aufnahmen von beiden Substratoberflächen sind Höhenunterschiede innerhalb der Adsorbatschichten zu erkennen. Dieses deutet darauf hin, dass die TPyP-Moleküle teilweise übereinander adsorbieren. Die Wechselwirkungen von Substrat und Adsorbat sind so groß, dass die Moleküle gar nicht oder nur eingeschränkt auf der Oberfläche diffundieren können. Die TPyP-Moleküle adsorbieren stattdessen an der Stelle, an der diese auf die Oberfläche treffen. Eine einfache Modellvorstellung der Adsorption des Porphyrins ist in Abb. 7.4 D visualisiert. Im Gegensatz zu Rh(111) und Pt(111) ist an den mit Halogeniden passivierten Oberflächen oder der reinen Au(111)-Oberfläche bei Potentialen von $-0,2 - +0,2 \text{ V}_{\text{SCE}}$ [164] die Wechselwirkung zwischen Substrat und Porphyrin so gering, dass die Adsorbate auf der Oberfläche diffundieren können. Die Wechselwirkung ist aber stark genug, dass die Adsorbate die Oberfläche nicht wieder verlassen. Dadurch können geordnete Schichten entstehen.

Durch die Integration des anodischen Stroms im Wasserstoffbereich werden zeitliche Verläufe des Bedeckungsgrades für die Adsorption von TPyP ermittelt. Durch lineare Regression der ersten Datenpunkte und dem 0,0-Ursprung werden daraus die Anfangsgeschwindigkeiten der Adsorption für das Porphyrin TPyP auf den Substraten ermittelt. Eine Zusammenfassung der ermittelten Adsorptionsgeschwindigkeiten auf den untersuchten Substraten in den verschiedenen TPyP-Elektrolyten ist in Tabelle 7.6 aufgelistet.

Tabelle 7.6 Aus der linearen Regression der Bedeckungsgrade bestimmte Adsorptionsgeschwindigkeiten von TPyP auf den Substraten Pt(111), Pt(100) und Rh(111).

Substrat	c_{TPyP}	$v_{\text{Ads}}/(\text{ML/s})$
Pt(111)	10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4	$7,9 \times 10^{-3}$
	zeitliche Korrektur der Daten	$1,84 \times 10^{-2}$
Pt(111)	10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4	$2,7 \times 10^{-3}$
Pt(111)	10^{-7} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4	$3,3 \times 10^{-4}$
Pt(100)	10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4	$2,2 \times 10^{-3}$
Rh(111)	10^{-5} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4	$1,24 \times 10^{-2}$
Rh(111)	10^{-6} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4	$7,0 \times 10^{-3}$
Rh(111)	10^{-6} M TPyP + 0,1 M HClO_4	$6,7 \times 10^{-3}$

Bei den untersuchten Substraten und Elektrolyten steigt die Adsorptionsgeschwindigkeit mit der Konzentration des Porphyrins an. Eine Erhöhung der Adsorptionsgeschwindigkeit um das 1,5- bzw. 2,6-fache wird bei der Änderung des Substrates vom Pt(111) auf Rh(111) in einer porphyrinhaltigen Lösung mit 0,1 M H_2SO_4 beobachtet. Somit scheint an Rh(111) die Adsorption des Porphyrins schneller zu sein als an Pt(111), obwohl die Sulfatanionen mit dem Rh(111) stärker wechselwirken als mit dem Pt(111) und somit schlechter von der Oberfläche desorbieren.[287] Jedoch wird eine höhere Adsorptionsgeschwindigkeit auf Rh(111) verglichen mit Pt(111) nur für die unkoorgierten Messdaten gemessen. Für die koorgierten Daten ist die Adsorption von TPyP auf Pt(111) und Rh(111) bei hohen TPyP-Konzentrationen nahezu gleich schnell.

Durch eine Änderung der Geometrie der Oberflächenatome von Pt(111) auf Pt(100) ist nur eine kleine Verlangsamung der Adsorptionsgeschwindigkeit zu erkennen. Beim Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten der Adsorption von Porphyrin an Rh(111) in HClO_4 und H_2SO_4 bei einer TPyP-Konzentration von 10^{-6} M wird ersichtlich, dass kein Einfluss der Elektrolyte auf die Anfangsgeschwindigkeit der Adsorption besteht.

Dabei ist zu beachten, dass durch die Reduktion des Perchlorats und der Adsorption des Chlorids an der Rh(111)-Oberfläche die Ladung im Wasserstoffbereich zusätzlich reduziert wird. Dadurch bedingt sind die gemessenen TPyP-Bedeckungsgrade größer als die reale Bedeckung der Rh(111)-Oberfläche mit Porphyrin. Somit könnten die realen Anfangsgeschwindigkeiten der TPyP-Adsorption langsamer sein.

Bei Potentialen von ca. $1,0 V_{\text{RHE}}$ erfolgt die Desorption des TPyPs vom Pt(111)- und Rh(111)-Substrat. Ebenso desorbiert das TPyP an Pt(111) bei ca. $-15 \text{ mV}_{\text{RHE}}$ von der Oberfläche. Die Desorption am unteren Potentiallimit ist für Rh(111) nicht gemessen worden. Für eine 10^{-5} M TPyP an Pt(111) beträgt die korrigierte Adsorptionsrate $2 \times 10^{-2} \text{ ML/s}$. Für ein Potential von $1,02 V_{\text{RHE}}$ wird eine Desorptionsrate von $2 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$ an Pt(111) ermittelt. Die Desorption ist somit um das 100-fache langsamer als die Adsorption des TPyPs.^{XXIX} Für die Adsorption von TPyP an Rh(111) in $10^{-5} \text{ M TPyP} + 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ergibt sich eine Geschwindigkeit von $1,2 \times 10^{-2} \text{ ML/s}$. Die Desorptionsrate von TPyP beträgt für diese Rh(111)-Oberfläche $1 \times 10^{-4} \text{ ML/s}$. Die Adsorption des TPyPs ist somit um 120-fache schneller als die Desorption an Rh(111).

Die Tabelle 7.7 zeigt die Bedeckungsgrade bezogen auf die Wasserstoffladung nach zehnminütiger bzw. in HClO_4 nach sechsminütiger Adsorption in 10^{-6} molaren TPyP-Elektrolyten. Zum Teil sind die gemessenen Bedeckungen nicht im Bereich des Sättigungsbedeckungsgrades, da dieser bei einigen Messungen bei Beendigung der Messung noch nicht erreicht wurde.

Tabelle 7.7 Bedeckungsgrade nach zehnminütiger bzw. sechsminütiger Adsorption von TPyP an den tabellierten Substraten für die genannten Elektrolyte.

Substrat	Elektrolyt	Θ_{TPyP}
Pt(111)	$0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-6} \text{ M TPyP}$	0,63
Pt(100)	$0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-6} \text{ M TPyP}$	0,43
Rh(111)	$0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 10^{-6} \text{ M TPyP}$	0,53
Rh(111)	$0,1 \text{ M HClO}_4 + 10^{-6} \text{ M TPyP}$	$0,65^{\text{XXX}}$

^{XXIX} Die unkorrigierte TPyP-Adsorptionsgeschwindigkeit ist 40-fach schnellere als die Desorptionsrate.

^{XXX} Messung nach sechsminütiger Adsorption in $0,1 \text{ M HClO}_4 + 10^{-6} \text{ M TPyP}$.

Aus Tabelle 7.7 und den Abb. 7.26 und Abb. 7.28 wird ersichtlich, dass an Rh(111) im perchlorsäurehaltigen Elektrolyten der Bedeckungsgrad von 0,65 viel schneller erreicht wird als im sulfathaltigen Elektrolyten. Dieses könnte auf die schwache Adsorption des Perchlorates zurückzuführen sein, die die Adsorption des Porphyrins nicht stört. Im Gegensatz dazu ist die Wechselwirkung von Sulfat mit dem Substrat stärker, weshalb die Adsorption mit TPyP langsamer sein könnte.[287] Viel wahrscheinlicher ist aber, dass die Reduktion der Perchlorsäure und die Adsorption des Chlorids die Rh(111)-Oberfläche zusätzlich zur TPyP-Adsorption für die Wasserstoffadsorption blockiert. Somit kommt es zur schnelleren Unterdrückung der Wasserstoffladung und zu einem vermeintlich schnelleren Anstieg des TPyP-Bedeckungsgrades.

Das *RSA*-Modell, das für die Adsorption von Makromolekülen auf Oberflächen verwendet wird, passt im Fall von TPyP auf den untersuchten Substraten nur eingeschränkt. Die Auftraggungen in Abb. 7.12, Abb. 7.24 und Abb. 7.30 zeigen den für das *RSA*-Modell im Bereich des Sättigungsbedeckungsgrad in Gl. 4-6 postulierten linearen Verlauf. Aus den Achsenabschnitten wird durch lineare Regression der Sättigungsbedeckungsgrad bestimmt. Dabei liegen die ermittelten maximalen TPyP-Bedeckungsgrade an den Substraten Pt(111), Pt(100) und Rh(111) oberhalb des in der Literatur ermittelten *jamming limits* von 0,54-0,56.[240] Ein Grund dafür ist, dass die TPyP-Bedeckungsgrade aus der Unterdrückung des Wasserstoffbereiches ermittelt werden und die Wasserstoffadsorption durch die Adsorption von TPyP teilweise zu negativen Potentialen verschoben wird. Somit sind die realen Bedeckungen der Oberfläche mit TPyP geringer als die gemessenen Bedeckungsgrade. Im *RSA*-Modell wird die Adsorption von Makromolekülen übereinander (gestackt) nicht berücksichtigt, wenn der Platz für das Makromolekül zu klein ist, findet im *RSA*-Modell keine Adsorption statt. Die TPyP-Moleküle können aber, wie in den *STM*-Bildern in Abb. 7.4 und Abb. 7.34 gezeigt, teilweise übereinander adsorbieren.

Eine vollständige Beschreibung der Adsorptionskinetik des Porphyrins TPyP ist nur dann möglich, wenn das *RSA*-Modell um die Möglichkeit erweitert wird, dass die TPyP-Moleküle teilweise übereinander adsorbieren können. Das Alternativmodell zum *RSA*-Modell ist die Langmuir-Adsorption, diese beinhaltet die Diffusion der Moleküle über die Oberfläche. Im Grenzfall wird für die Langmuir-Adsorption ein maximaler Bedeckungsgrad von eins angenommen. Die *STM*-Bilder und die CV-Messungen zeigen, dass die Adsorbate zwar weite Areale der Oberfläche bedecken, dennoch ist die Adsorption von anderen Molekülen möglich.

Zusätzlich bilden sich keine geordneten Strukturen, die auf eine hinreichend große Oberflächendiffusion der Porphyrinmoleküle hinweisen könnten. Bei der Modellvorstellung für die Adsorption von TPYP wird vermutet, dass die Oberflächendiffusion eine untergeordnete Rolle spielt.

8 Zusammenfassung und Fazit

In dieser Arbeit werden die Adsorptionskinetiken eines kleinen Moleküls und eines großen Moleküls untersucht. Als Modellmoleküle dienen das Methanol und das Porphyrin 5,10,15,20-Tetra(4-pyridyl)porphyrin (TPyP).

Das Methanol reagiert unter elektrochemischen Bedingungen in einem direkten Reaktionspfad zu Ameisensäure, Formaldehyd und Ameisensäuremethylester und in einem indirekten Reaktionspfad zu adsorbiertem CO. Hauptaugenmerk dieser Arbeit ist der indirekte Reaktionspfad und die Adsorption des Katalysatorgiftes CO auf basalen Einkristalloberflächen. Mit der differentiellen elektrochemischen Massenspektroskopie in Kombination mit der Chronoamperometrie und Cyclovoltammetrie sind an Pt(100) und Pt(110) CO-Bedeckungsgrade im Verlauf der Adsorption gemessen worden. Der Einfluss des Adsorptionspotentials und der MeOH-Konzentration wird ebenfalls diskutiert. Als Vergleichsoberfläche und als Modellkatalysator dient polykristallines Platin.

Die *bulk*-Oxidation des Methanols an den beiden basalen Pt-Einkristalloberflächen Pt(100) und Pt(110) zeigt, dass die katalytische Aktivität der MeOH-Oxidation auf Pt(110) größer ist als auf Pt(100). So startet die MeOH-Oxidation an Pt(110) bei $0,57 V_{RHE}$, während an Pt(100) erst ein Oxidationsstrom bei einem Potential von $0,67 V_{RHE}$ gemessen wird. Der Grund für die Reihenfolge der katalytischen Aktivität ist, dass bei der Präparation der Pt(110)-Oberfläche anteilig Domänen der Oberflächenrekonstruktion Pt(110)-(1×2) entstehen. Diese Rekonstruktion ist für eine höhere Aktivität der CO-Oxidation bekannt.[57] Für Pt(100) verschiebt sich die Oxidation des Methanols im Verlauf des gleichzeitig ablaufenden Adsorptionsprozesses von CO in Richtung positiver Potentiale und reduziert damit die katalytische Aktivität der Oberfläche. In den Potentialsprungexperimenten wird anfänglich bei einem Adsorptionspotential von $0,6 V_{RHE}$ ein Ionenstrom für $m/z = 44$ gemessen, dieser sinkt im Verlauf der Messung auf null ab. Somit ist die Oxidation des Methanols an der noch nicht mit adsorbiertem CO bedeckten Pt(100)-Oberfläche bei niedrigeren Potentialen möglich.

An polykristallinem Platin startet die *bulk*-Oxidation des Methanols bei $0,57 V_{RHE}$, während an Pt(311) ein Startpotential des Oxidationsstroms von $0,50 V_{RHE}$ gemessen wird. Damit hat Pt(311) die höchste katalytische Aktivität der in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen gegenüber der MeOH-Oxidation.

Mit Serien von Potentialsprungexperimenten zu verschiedenen Adsorptionspotentialen mit unterschiedlicher Adsorptionsdauer und der anschließenden Oxidation des MeOH-Adsorbates in der *DEMS* werden zeitliche Verläufe des CO-Bedeckungsgrades erhalten. Mit Zunahme der Adsorptionsdauer steigen die Bedeckungsgrade für das CO an. Mit Erhöhung der MeOH-Konzentration wird eine schnellere Absättigung der Oberfläche mit CO beobachtet. Für Adsorptionspotentiale von $0,4 V_{RHE}$ und $0,5 V_{RHE}$ werden maximale CO-Bedeckungsgrade ϑ_{CO} von ca. 0,4 für die Oberflächen Pt(pc) und Pt(100) erreicht. Für die Pt(110)-Oberfläche werden in diesem Potentialbereich nur CO-Bedeckungsgrade ϑ_{CO} von 0,2 gemessen. Möglicherweise ist der Bedeckungsgrad an MeOH-Adsorbat an Pt(110) geringer als an Pt(pc) und Pt(100), weil die benachbarten Adsorptionsplätze, die für die MeOH-Adsorption benötigt werden, zu weit von einander entfernt sind.

Aus den zeitlichen Verläufen der CO-Bedeckungsgrade für die Oberflächen Pt(pc), Pt(100) und Pt(110) werden durch lineare Regression die Anfangsgeschwindigkeiten für die MeOH-Adsorption bestimmt. Generell steigt die Adsorptionsgeschwindigkeit mit Erhöhung der MeOH-Konzentration und des Adsorptionspotentials bis zu einem Wert von $0,6 V_{RHE}$ an. Die Geschwindigkeit der MeOH-Adsorption steigt für die Oberfläche in der Reihenfolge Pt(110) < Pt(100) < Pt(pc) an. Die oxidative Desorption des MeOH-Adsorbats oberhalb von $0,6 V_{RHE}$ lässt die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht mehr weiter ansteigen. Aus den MeOH-Adsorptionsgeschwindigkeiten werden Tafelsteigungen für die Pt-Oberflächen ermittelt. Für Pt(pc) wird eine Tafelsteigung von 148 mV/dec. gemessen, dieser Wert weist auf einen Ein-elektronenprozess als reaktionsbestimmenden Schritt bei der Adsorption hin. Die gemessene Tafelsteigung für Pt(100) ist 80 mV/dec. und ist somit vergleichbar mit der von Herrero et al. gemessenen Tafelsteigung von 60 mV/dec.[157] Eine Tafelsteigung von 190 mV/dec. ist für Pt(110) in dieser Arbeit ermittelt worden. In der Literatur beträgt die Tafelsteigung an Pt(110) 120 mV/dec..[157] Anhand der unterschiedlichen Tafelsteigungen für die Oberflächen wird ersichtlich, dass die Adsorptionsprozesse an den Pt-Oberflächen sehr unterschiedlich verlaufen.

Ein Unterschied zwischen beiden basalen Pt-Oberflächen wird ebenso im bevorzugten Reaktionspfad der MeOH-Oxidation ersichtlich. Während bei einem Potential von $0,7 V_{\text{RHE}}$ in $0,01 \text{ M MeOH}$ an Pt(100) mit ca. 70% des Stroms CO_2 gebildet wird, ist der Anteil des Stroms an der Reaktion zu CO_2 bei einem Potential von $0,65 V_{\text{RHE}}$ an Pt(110) nur bei ca. 32%. Die Stromausbeuten für die CO_2 -Entwicklung in der DEMS unter einem Elektrolytdurchfluss von $5 \mu\text{l/s}$ zeigen, dass der Hauptreaktionsweg bei diesem Potential an Pt(100) *via* adsorbiertem CO verläuft. Pt(110) bevorzugt dabei den direkten Reaktionspfad.

Der Vergleich von simulierten Adsorptionsverläufen und den gemessenen Bedeckungsgraden zeigt, dass die MeOH-Adsorption nicht vollständig durch die Langmuir-Adsorption beschrieben werden kann. Dabei wird vermutet, dass die Oberflächendiffusion der MeOH-Adsorbate an Pt(pc), Pt(100) und Pt(110) gehemmt ist und somit zu den Diskrepanzen zwischen Modellvorstellung und gemessenen Daten führt.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die Adsorption von TPyP auf den Einkristalloberflächen Pt(111), Pt(100) und Rh(111) untersucht. Die Untersuchungen erfolgen mit der Cyclovoltammetrie und dem *EC-STM* an Elektrolyten mit TPyP-Konzentrationen 10^{-5} - 10^{-7} M . Die Porphyrine adsorbieren auf den Oberflächen nahezu irreversibel. Auf Pt(111) in H_2SO_4 und auf Rh(111) in HClO_4 findet die Verdrängung von Sulfat bzw. Hydroxid von den Oberflächen durch das TPyP statt. Dabei zeigt sich eine Potentialverschiebung der Sulfatadsorption an Pt(111) zu positiven Potentialen. Das Hydroxid verschwindet innerhalb weniger Potentialdurchläufe von der Rh(111)-Oberfläche. Die Desorption des Porphyrins auf Pt(111) und Rh(111) findet bei Potentialen von ca. $1,0 V_{\text{RHE}}$ statt. An Pt(111) wird eine Desorption des TPyPs bei $-15 \text{ mV}_{\text{RHE}}$ und somit im Bereich der Wasserstoffentwicklung beobachtet. Die TPyP-Desorption an Pt(111) bei einem Potential von $1,02 V_{\text{RHE}}$ ist um das 100-fache langsamer als die Adsorption des Porphyrins an der Pt(111)-Oberfläche im Potentialbereich von $0,05$ - $0,8 V_{\text{RHE}}$. An der Rh(111)-Oberfläche ist die Desorption bei ca. $1,0 V_{\text{RHE}}$ um das 120-fache langsamer als die Adsorption des TPyPs.

Die TPyP-Bedeckungsgrade können mit unterschiedlichen Methoden bestimmt werden. Die bei der Adsorption von TPyP unterdrückte Wasserstoffladung bzw. die Ladung von koadsorbierten CO, Cu(UPD) oder Ag(UPD) werden für die Bestimmung des TPyP-Bedeckungsgrades verwendet.

Die koadsorbierten Atome und Moleküle haben den Vorteil, dass sie im Potentialbereich der Messung auf den Pt-Einkristalloberflächen adsorbiert und desorbiert werden können. Da die Moleküle unterschiedliche Adsorptionsplätze in Anspruch nehmen, können die ermittelten Bedeckungsgrade teilweise sehr schwer miteinander verglichen werden. Im TPyP-Elektrolyten wird ein maximaler Porphyrinbedeckungsgrad von 0,8 an Pt(111) in 0,1 M H₂SO₄ aus der Unterdrückung der Wasserstoffladung ermittelt, während an Rh(111) in 0,1 M H₂SO₄ der maximale Bedeckungsgrad aus der anodischen Wasserstoffdesorption bei 0,67 liegt. An Rh(111) mit 0,1 M HClO₄ wird ein ähnlicher Bedeckungsgrad von 0,65 aus der Wasserstoffladung ermittelt.

Analog zu MeOH werden für TPyP die Adsorptionsgeschwindigkeiten aus den Anfangsbedeckungsgraden der zeitlichen Auftragung ermittelt. Die TPyP-Bedeckungsgrade ergeben sich hierbei aus der Unterdrückung der Wasserstoffladung. Eine Zunahme der Adsorptionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der TPyP-Konzentration ist für Rh(111) und Pt(111) zu beobachten. Für Pt(100) sind solche Experimente nicht Teil dieser Arbeit gewesen. Eine minimale Verlangsamung der TPyP-Adsorptionsgeschwindigkeit ist beim Vergleich von Pt(111) mit Pt(100) zu beobachten. Die Adsorption von TPyP an den beiden Substraten Pt(111) und Rh(111) ist bei hohen TPyP-Konzentrationen nahezu gleich schnell. Für die Adsorption von TPyP an Rh(111) in H₂SO₄ und HClO₄ werden ähnliche Adsorptionsgeschwindigkeiten beobachtet, wobei hier die Bildung des Chlorids an der Oberfläche durch die Reduktion des Perchlorates berücksichtigt werden muss. Diese verursacht einen zusätzlichen Adsorptionsprozess auf der Oberfläche und eine Unterdrückung des Wasserstoffbereiches an Rh(111).

Als mögliches Modell für die Adsorption wird das *Random Sequential Adsorption Model* (RSA-Modell) vorgestellt, welches für den zweidimensionalen Fall keine analytische Lösung hat. Die Bestimmung des Sättigungsbedeckungsgrades nach dem RSA-Modell zeigt, dass die TPyP-Adsorption an den untersuchten Substraten nicht vollständig den Modellvorstellungen folgt. Dabei stimmen die gemessenen maximalen Bedeckungsgrade und die für das RSA-Modell in der Literatur angegebenen Bedeckungsgrade von 0,54-0,56[240] nicht überein.

Die Aufnahmen im *STM* zeigen, dass nach der Adsorption von TPyP bei Potentialen von $-0,5 V_{\text{Pv/PtO}}$ an Pt(111) in 0,05 M H₂SO₄ bzw. $-0,62 V_{\text{Pv/PtO}}$ an Rh(111) in 0,1 M HClO₄ keine geordneten Strukturen entstehen.

An Rh(111) werden dabei regelmäßigeren Strukturen beobachtet, die aber keine geordneten Überstrukturen ausbilden. Hierbei wird vermutet, dass das adsorbierte Chlorid aus der Reduktion der Perchlorsäure, die Ausbildung der regelmäßigeren Adsorbatstrukturen unterstützt und die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen reduziert. Ebenso zeigen die *STM*-Bilder, dass die Adsorbate übereinander (gestackt) adsorbieren. Dieses wird durch Wechselwirkung zwischen Substrat und Adsorbat erklärt, die die Oberflächendiffusion hemmt und somit die Ausbildung von geordneten oder selbstorganisierenden Strukturen verhindert. Im *RSA*-Modell wird die Möglichkeit, dass zwei Makromoleküle teilweise übereinander adsorbieren nicht berücksichtigt. Somit könnten die höheren Sättigungsbedeckungsgrade für TPyP gegenüber dem *RSA*-Modell erklärt werden.

Um die Adsorption der beiden Moleküle MeOH und TPyP zu vergleichen, ist es zunächst sinnvoll die Unterschiede der beiden Adsorptionsprozesse darzulegen. Das MeOH-Molekül unterliegt während des Adsorptionsprozesses einer oxidativen Oberflächenreaktion, bei der als Produkt adsorbiertes CO auf der Oberfläche entsteht. Für das Porphyrinmolekül TPyP gibt es keine Erkenntnisse, dass das Molekül während der Adsorption in dem Potentialbereich von 0,05-0,8 V_{RHE} an den untersuchten Oberflächen zersetzt wird. Die Oxidation des adsorbierten Kohlenstoffmonoxids zu CO₂ erfolgt innerhalb eines Potentialdurchlaufes, während die vollständige Desorption der TPyP-Adsorbatschicht bei Potentialen unterhalb der Sauerstoffadsorption sehr viel länger dauert.

Beide Moleküle haben aufgrund ihrer Größe einen unterschiedlichen Platzbedarf auf den Oberflächen und blockieren somit eine unterschiedliche Anzahl an Adsorptionsplätzen. Der maximale Bedeckungsgrad ϑ_{CO} für das adsorbierte CO aus der MeOH-Adsorption liegt bei ca. 0,4 für die Oberflächen Pt(100) und Pt(pc) und bei 0,2 für Pt(110). Jedoch können höhere maximale Bedeckungsgrade aus der direkten Adsorption des Kohlenstoffmonoxids an den Pt-Oberflächen von $\vartheta_{\text{CO}}^{\text{max}} = 0,6-0,78$ erreicht werden.[104, 283, 284] Für TPyP werden je nach Sustratoberfläche maximale Bedeckungsgrade Θ_{TPyP} zwischen 0,65 und 0,8 beobachtet. Bei diesen maximalen Bedeckungsgraden besteht aber weiterhin die Möglichkeit der Koadsorption von anderen Atomen und Molekülen.

Beim vorgestellten Adsorptionsmodell nach Langmuir wird im Grenzfall ein Bedeckungsgrad von eins erreicht, da die adsorbierten Moleküle über die Oberfläche diffundieren und somit Adsorptionsplätze freigeben können. Die Sättigungsbedeckungsgrade beim *RSA*-Modell für den zweidimensionalen Fall liegen bei 0,54 für scheibenförmige Adsorbate und 0,56 für quadratische Adsorbate.[240] Eine Oberflächendiffusion der Adsorbate ist bei diesem Adsorptionsmodell nicht möglich.

Für die beiden untersuchten Moleküle MeOH und TPyP scheint die Oberflächendiffusion gehemmt zu sein. Im Fall der TPyP-Adsorption konnten im untersuchten Potentialbereich keine geordneten Strukturen beobachtet werden, die durch Diffusion der Adsorbate auf der Oberfläche entstehen. Ebenfalls sind an den jeweiligen maximalen Bedeckungsgraden der MeOH- und TPyP-Adsorption weitere Adsorptionsplätze frei. Das Adsorptionsmodell nach Langmuir mit einer ungehinderten Oberflächendiffusion scheint die Adsorptionsprozesse für das MeOH- und TPyP-Molekül an den untersuchten Oberflächen nicht vollständig zu beschreiben. Eine Hemmung der Oberflächendiffusion, wie im *RSA*-Modell, scheint den Adsorptionsprozess für das Porphyrin TPyP widerzuspiegeln, wobei im *RSA*-Modell andere Prozesse der Adsorption, wie die Adsorption der TPyP-Moleküle übereinander, nicht berücksichtigt werden. Somit müssten für die beiden Moleküle Methanol und TPyP speziell angepasste Adsorptionsmodelle entwickelt werden, die den unterschiedlichen Adsorptionskinetiken folgen.

9 Literatur

- [1] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, L. M. Peter, and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2011.
- [2] C. M. Drain, A. Varotto, and I. Radivojevic, *Chemical Reviews*, **109**, 1630 (2009).
- [3] J. Otsuki, *Coordination Chemistry Reviews*, **254**, 2311 (2010).
- [4] C. M. Drain, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **99**, 5178 (2002).
- [5] S. R. Forrest, *Chemical Reviews*, **97**, 1793 (1997).
- [6] D. Dolphin, *The Porphyrins*, Academic Press, New York, 1979.
- [7] G. Guillaud, J. Simon, and J. P. Germain, *Coordination Chemistry Reviews*, **178–180, Part 2**, 1433 (1998).
- [8] N. A. Rakow and K. S. Suslick, *Nature*, **406**, 710 (2000).
- [9] R. Paolesse, C. Di Natale, V. C. Dall'Orto, A. Macagnano, A. Angelaccio, N. Motta, A. Sgarlata, J. Hurst, I. Rezzano, M. Mascini, and A. D'Amico, *Thin Solid Films*, **354**, 245 (1999).
- [10] I. Mochida, K. Suetsugu, H. Fujitsu, and K. Takeshita, *The Journal of Physical Chemistry*, **87**, 1524 (1983).
- [11] E. Brule and Y. R. de Miguel, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **4**, 599 (2006).
- [12] E. C. Zampronio, M. C. A. F. Gotardo, M. D. Assis, and H. P. Oliveira, *Catalysis Letters*, **104**, 53 (2005).
- [13] K. M. Kadish and E. Van Caemelbecke, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **7**, 254 (2003).
- [14] A. Ulman, *Chemical Reviews*, **96**, 1533 (1996).
- [15] J. V. Barth, G. Costantini, and K. Kern, *Nature*, **437**, 671 (2005).
- [16] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Chemical Reviews*, **105**, 1103 (2005).
- [17] R. F. Schultz, *Journal of the American Chemical Society*, **61**, 1443 (1939).
- [18] L. Carrette, K. A. Friedrich, and U. Stimming, *Fuel Cells*, **1**, 5 (2001).
- [19] B. Beden, S. Juanto, J. M. Leger, and C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **238**, 323 (1987).
- [20] A. F. Holleman and E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- [21] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, and T. Turek, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [22] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc., New York, Weinheim, 2001.
- [23] R. R. Bruckenstein and J. Gadde, *Journal of the American Chemical Society*, **93**, 793 (1971).
- [24] O. Wolter and J. Heitbaum, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **88**, 6 (1984).
- [25] O. Wolter and J. Heitbaum, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*, **88**, 2 (1984).
- [26] H. Baltruschat, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **15**, 1693 (2004).

- [27] A. A. Abd-El-Latif and H. Baltruschat, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (G. Kreysa, K.-i. Ota, and R. Savinell, eds.), Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2014, p. 507
- [28] A. A. Abd-El-Latif, J. Xu, N. Bogolowski, P. Königshoven, and H. Baltruschat, *Electrocatalysis*, **3**, 9 (2012).
- [29] Z. Jusys, H. Massong, and H. Baltruschat, *Journal of the Electrochemical Society*, **146**, 1093 (1999).
- [30] J. Fuhrmann, A. Linke, H. Langmach, and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta*, **55**, 430 (2009).
- [31] G. Binnig, *Helvetica Physica Acta*, **55**, 726 (1982).
- [32] G. Binnig and H. Rohrer, *Surface Science*, **126**, 236 (1983).
- [33] M. Nielinger, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. PhD, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2008.
- [34] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics*, **34**, 2581 (1963).
- [35] G. Binnig, N. Garcia, H. Rohrer, J. M. Soler, and F. Flores, *Physical Review B*, **30**, 4816 (1984).
- [36] G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, and D. M. Kolb, *Surface Science*, **401**, L420 (1998).
- [37] Vol. Version 4.31ce, Digital Instruments Veeco Metrology Group, 1997.
- [38] P. K. Hansma and J. Tersoff, *Journal of Applied Physics*, **61**, R1 (1987).
- [39] B. C. Schardt, S. L. Yau, and F. Rinaldi, *Science*, **243**, 1050 (1989).
- [40] W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass, and K. H. Besocke, *The Journal of Chemical Physics*, **95**, 2193 (1991).
- [41] Z.-X. Xie and D. M. Kolb, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, **481**, 177 (2000).
- [42] D. M. Kolb, *Progress in Surface Science*, **51**, 109 (1996).
- [43] N. Batina, T. Will, and D. M. Kolb, *Faraday Discussions*, **94**, 93 (1992).
- [44] L. A. Kibler, M. Kleinert, and D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **467**, 249 (1999).
- [45] P. W. Faguy, N. S. Marinkovic, and R. R. Adzic, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **407**, 209 (1996).
- [46] A. M. Funtikov, U. Stimming, and R. Vogel, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **428**, 147 (1997).
- [47] S. Thomas, Y.-E. Sung, H. S. Kim, and A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry*, **100**, 11726 (1996).
- [48] H. Ogasawara, Y. Sawatari, J. Inukai, and M. Ito, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **358**, 337 (1993).
- [49] Y. Shingaya, H. Matsumoto, H. Ogasawara, and M. Ito, *Surface Science*, **335**, 23 (1995).
- [50] I. Oda, Y. Shingaya, H. Matsumoto, and M. Ito, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **409**, 95 (1996).
- [51] E. Herrero, L. J. Buller, and H. D. Abruña, *Chemical Reviews*, **101**, 1897 (2001).
- [52] K. Sashikata, N. Furuya, and K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **316**, 361 (1991).
- [53] H. Ogasawara, J. Inukai, and M. Ito, *Surface Science*, **311**, L665 (1994).
- [54] J. Clavilier, D. Armand, S. G. Sun, and M. Petit, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **205**, 267 (1986).
- [55] G. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ltd., London, Ithaca and London, 1981.

- [56] A. Al-Akl, G. A. Attard, R. Price, and B. Timothy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **467**, 60 (1999).
- [57] N. M. Markovic, B. N. Grgur, C. A. Lucas, and P. N. Ross, *Surface Science*, **384**, L805 (1997).
- [58] L. A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, and D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **484**, 73 (2000).
- [59] R. Michaelis and D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **328**, 341 (1992).
- [60] E. Yeager, A. Homa, B. D. Cahan, and D. Scherson, *Journal of Vacuum Science & Technology*, **20**, 628 (1982).
- [61] G. Beitel, O. M. Magnussen, and R. J. Behm, *Surface Science*, **336**, 19 (1995).
- [62] G. A. Attard and A. Brew, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **747**, 123 (2015).
- [63] L. A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, and D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **484**, 73 (2000).
- [64] D. Cao, G. Q. Lu, A. Wieckowski, S. A. Wasileski, and M. Neurock, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 11622 (2005).
- [65] T. H. M. Housmans, A. H. Wonders, and M. T. M. Koper, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 10021 (2006).
- [66] E. Herrero, K. Franaszczuk, and A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 5074 (1994).
- [67] R. R. Adzic, F. Feddrix, B. Z. Nikolic, and E. Yeager, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **341**, 287 (1992).
- [68] N. M. Markovic, N. S. Marinkovic, and R. R. Adzic, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **241**, 309 (1988).
- [69] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, and R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **107**, 205 (1980).
- [70] J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **107**, 211 (1980).
- [71] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J. M. Orts, J. M. Feliu, and A. Aldaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **330**, 489 (1992).
- [72] V. Climent, R. Gómez, and M. Feliu, *Electrochimica Acta*, **45**, 629 (1999).
- [73] K. Christmann, *Introduction to Surface Physical Chemistry*, Steinkopff-Verlag Heidelberg, New York, 1991.
- [74] G. A. Somorjai and M. A. Van Hove, *Progress in Surface Science*, **30**, 201 (1989).
- [75] G. A. Somorjai and Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010.
- [76] G. A. Attard and C. Barnes, *Surfaces*, Oxford University Press Inc., New York, 1998.
- [77] N. M. Markovic and P. N. Ross, *Surface Science Reports*, **45**, 117 (2002).
- [78] M. A. Van Hove, *Physics of covered solid surfaces*, Springer, Berlin, 1999.
- [79] S. J. Pratt, S. J. Jenkins, and D. A. King, *Surface Science*, **585**, L159 (2005).
- [80] A. Rodes, K. El Achi, M. A. Zamakchardi, and J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **284**, 245 (1990).
- [81] J. Clavilier, K. El Achi, and A. Rodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **272**, 253 (1989).
- [82] R. Parsons and G. Ritzoulis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **318**, 1 (1991).
- [83] N. Furuya and S. Koide, *Surface Science*, **220**, 18 (1989).
- [84] J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, A. Lopez-Cudero, E. Garnier, J. M. Feliu, and A. Aldaz, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 3689 (2008).

- [85] E. Herrero, J. M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, and G. Jerkiewicz, *Langmuir*, **16**, 4779 (2000).
- [86] B. Beden, C. Lamy, A. Bewick, and K. Kunimatsu, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **121**, 343 (1981).
- [87] S.-C. Chang, L.-W. H. Leung, and M. J. Weaver, *Journal of Physical Chemistry*, **94**, 6013 (1990).
- [88] Q. F. Li, R. H. He, J. A. Gao, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, *Journal of the Electrochemical Society*, **150**, A1599 (2003).
- [89] R. Parsons and T. VanderNoot, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **257**, 9 (1988).
- [90] S. Gilman, *Journal of Physical Chemistry*, **68**, 70 (1964).
- [91] C. McCallum and D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **70**, 277 (1976).
- [92] P. Waszczuk, G. Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, and R. I. Masel, *Electrochimica Acta*, **47**, 3637 (2002).
- [93] N. M. Markovic, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, and P. N. Ross, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 8568 (1999).
- [94] F. Maillard, G. Q. Lu, A. Wieckowski, and U. Stimming, *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 16230 (2005).
- [95] A. Cuesta, A. Couto, A. Rincon, M. C. Perez, A. Lopez-Cudero, and C. Gutierrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **586**, 184 (2006).
- [96] E. Herrero, B. Alvarez, J. M. Feliu, S. Blais, Z. Radovic-Hrapovic, and G. Jerkiewicz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **567**, 139 (2004).
- [97] B. Beden, C. Lamy, N. R. d. Tacconi, and A. J. Arvia, *Electrochimica Acta*, **35**, 691 (1990).
- [98] D. Kardash, J. M. Huang, and C. Korzeniewski, *Langmuir*, **16**, 2019 (2000).
- [99] T. E. Shubina and M. T. M. Koper, *Electrochimica Acta*, **47**, 3621 (2002).
- [100] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. M. Feliu, and R. A. van Santen, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **524**, 242 (2002).
- [101] Z. Jusys, J. Kaiser, and R. J. Behm, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 4650 (2001).
- [102] D. Kardash and C. Korzeniewski, *Langmuir*, **16**, 8419 (2000).
- [103] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, X. D. Jiang, I. Villegas, and M. J. Weaver, *Electrochimica Acta*, **40**, 91 (1995).
- [104] A. Lopez-Cudero, A. Cuesta, and C. Gutierrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **586**, 204 (2006).
- [105] S.-C. Chang and M. J. Weaver, *Surface Science*, **238**, 142 (1990).
- [106] M. J. Weaver, S. C. Chang, L. W. H. Leung, X. Jiang, M. Rubel, M. Szklarczyk, D. Zurawski, and A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **327**, 247 (1992).
- [107] N. M. Markovic, B. N. Grgur, C. A. Lucas, and P. N. Ross, *Journal of Physical Chemistry B*, **103**, 487 (1999).
- [108] G. Ertl, M. Neumann, and K. M. Streit, *Surface Science*, **64**, 393 (1977).
- [109] S. Wasmus and A. Küver, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **461**, 14 (1999).
- [110] G. Samjeské, X.-Y. Xiao, and H. Baltruschat, *Langmuir*, **18**, 4659 (2002).
- [111] G. Samjeské, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. PhD, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2003.
- [112] M. Watanabe and S. Motoo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **60**, 267 (1975).
- [113] M. Watanabe and S. Motoo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **60**, 275 (1975).

- [114] H. A. Gasteiger, N. A. Markovic, J. Philip. N. Ross, and E. J. Cairns, *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 12020 (1993).
- [115] H. Wang and H. Baltruschat, *Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 7038 (2007).
- [116] P. Waszczuk, A. Wieckowski, P. Zelenay, S. Gottesfeld, C. Coutanceau, J. M. Leger, and C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **511**, 55 (2001).
- [117] B. Hammer and J. K. Nørskov, *Surface Science*, **343**, 211 (1995).
- [118] B. Hammer, Y. Morikawa, and J. K. Nørskov, *Physical Review Letters*, **76**, 2141 (1996).
- [119] M. Tsuda and H. Kasai, *Physical Review B*, **73**, 155405 (2006).
- [120] F. Vigier, S. v. Rousseau, C. Coutanceau, J.-M. Leger, and C. Lamy, *Topics in Catalysis*, **40**, 111 (2006).
- [121] J. L. Cohen, D. J. Volpe, and H. D. Abruna, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 49 (2007).
- [122] T. Iwasita-Vielstich, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 1 ed. H. Gerischer and C. W. Tobias, VCH, Weinheim, New York, 1990, p. 127.
- [123] A. Hamnett, *Catalysis Today*, **38**, 445 (1997).
- [124] V. S. Bagotzky and Y. B. Vassilyev, *Electrochimica Acta*, **12**, 1323 (1967).
- [125] T. Iwasita, *Electrochimica Acta*, **47**, 3663 (2002).
- [126] K.-I. Ota, Y. Nakagawa, and M. Takahashi, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **179**, 179 (1984).
- [127] T. Iwasita and W. Vielstich, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **201**, 403 (1986).
- [128] S. Wasmus, J. T. Wang, and R. F. Savinell, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 3825 (1995).
- [129] C. Korzeniewski and C. L. Childers, *Journal of Physical Chemistry*, **102**, L489 (1998).
- [130] H. Wang, C. Wingender, H. Baltruschat, M. Lopez, and M. T. Reetz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **509**, 163 (2001).
- [131] E. A. Batista, G. R. P. Malpass, A. J. Motheo, and T. Iwasita, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **571**, 273 (2004).
- [132] Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, and M. Osawa, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 3680 (2003).
- [133] A. A. Abd-El-Latif, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. PhD, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2011.
- [134] A. A. Abd-El-Latif and H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **662**, 204 (2011).
- [135] E. Mostafa, A. A. Abd-El-Latif, and H. Baltruschat, *ChemPhysChem*, **15**, 2029 (2014).
- [136] V. S. Bagotzky, Y. B. Vassiliev, and O. A. Khazova, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **81**, 229 (1977).
- [137] K. Franaszczuk, E. Herrero, P. Zelenay, A. Wieckowski, J. Wang, and R. I. Masel, *Journal of Physical Chemistry*, **96**, 8509 (1992).
- [138] T. Watanabe, M. Ehara, K. Kuramoto, and H. Nakatsuji, *Surface Science*, **603**, 641 (2009).
- [139] Z. Jusys and R. J. Behm, *Journal of Physical Chemistry B*, **105**, 10874 (2001).
- [140] B. E. Conway, *Progress in Surface Science*, **49**, 331 (1995).
- [141] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, and J.-M. Léger, *Journal of Power Sources*, **105**, 283 (2002).
- [142] C. Lamy, E. M. Belgsir, and J. M. Léger, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 799 (2001).

- [143] C. L. Childers, H. L. Huang, and C. Korzeniewski, *Langmuir*, **15**, 786 (1999).
- [144] H. Wang, T. Löffler, and H. Baltruschat, *Journal of Applied Electrochemistry*, **31**, 759 (2001).
- [145] M. Krausa and W. Vielstich, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **379**, 307 (1994).
- [146] Z. Jusys, J. Kaiser, and R. J. Behm, *Langmuir*, **19**, 6759 (2003).
- [147] S. C. S. Lai, N. P. Lebedeva, T. H. M. Housmans, and M. T. M. Koper, *Topics in Catalysis*, **46**, 320 (2007).
- [148] H. Wang, Vol. PhD, Beijing Normal University, Beijing, 2001.
- [149] H. Wang and H. Baltruschat, in DMFC Symposium, Meeting of the Electrochemical Society 2001 (S. R. Narayanan, ed.), The Electrochemical Society, Washington D.C., 2001.
- [150] V. Grozovski, V. Climent, E. Herrero, and J. M. Feliu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **662**, 43 (2011).
- [151] T. H. M. Housmans and M. T. M. Koper, *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 8557 (2003).
- [152] J. Shin and C. Korzeniewski, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 3419 (1995).
- [153] A. V. Tripkovic and K. D. Popovic, *Electrochimica Acta*, **41**, 2385 (1996).
- [154] B. Lanova, H. Wang, and H. Baltruschat, *Fuel Cells*, **6**, 214 (2006).
- [155] Y. E. Seidel, A. Schneider, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, and R. J. Behm, *Langmuir*, **26**, 3569 (2010).
- [156] H. Wang, L. R. Alden, F. J. DiSalvo, and H. D. Abruna, *Langmuir*, **25**, 7725 (2009).
- [157] E. Herrero, K. Franaszczuk, and A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 5074 (1994).
- [158] S. De Feyter and F. C. De Schryver, *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 4290 (2005).
- [159] A. Ohira, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, and M. Kunitake, *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 5057 (2003).
- [160] M. Kunitake, U. Akiba, N. Batina, and K. Itaya, *Langmuir*, **13**, 1607 (1997).
- [161] T. Kudernac, S. Lei, J. A. A. W. Elemans, and S. De Feyter, *Chemical Society Reviews*, **38**, 402 (2009).
- [162] V. Palermo and P. Samorì, *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 4428 (2007).
- [163] S. N. Thorgaard and P. Bühlmann, *Langmuir*, **26**, 7133 (2010).
- [164] Y. He, T. Ye, and E. Borguet, *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 11964 (2002).
- [165] L. J. Wan, S. Shundo, J. Inukai, and K. Itaya, *Langmuir*, **16**, 2164 (2000).
- [166] A. T. Hubbard, *Chemical Reviews*, **88**, 633 (1988).
- [167] M. P. Soriaga, *Progress in Surface Science*, **39**, 325 (1992).
- [168] K. Itaya, *Progress in Surface Science*, **58**, 121 (1998).
- [169] M. Kunitake, N. Batina, and K. Itaya, *Langmuir*, **11**, 2337 (1995).
- [170] N. Batina, M. Kunitake, and K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **405**, 245 (1996).
- [171] K. Ogaki, N. Batina, M. Kunitake, and K. Itaya, *The Journal of Physical Chemistry*, **100**, 7185 (1996).
- [172] K. Sashikata, T. Sugata, M. Sugimasa, and K. Itaya, *Langmuir*, **14**, 2896 (1998).
- [173] N. T. M. Hai, B. Gasparovic, K. Wandelt, and P. Broekmann, *Surface Science*, **601**, 2597 (2007).

- [174] N. T. M. Hai, S. Furukawa, T. Vosch, S. De Feyter, P. Broekmann, and K. Wandelt, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **11**, 5422 (2009).
- [175] S. N. Thorgaard and P. Bühlmann, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **664**, 94 (2012).
- [176] S. Yoshimoto and T. Sawaguchi, *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 15944 (2008).
- [177] J. Lipkowski, L. Stolberg, D. F. Yang, B. Pettinger, S. Mirwald, F. Henglein, and D. M. Kolb, *Electrochimica Acta*, **39**, 1045 (1994).
- [178] Q. Yuan, Y. Xing, and E. Borguet, *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 5054 (2010).
- [179] T. Ye, Y. F. He, and E. Borguet, *Journal of Physical Chemistry B*, **110**, 6141 (2006).
- [180] Y. He and E. Borguet, *Angewandte Chemie International Edition*, **46**, 6098 (2007).
- [181] G. Zuo, X. Liu, J. Yang, X. Li, and X. Lu, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **605**, 81 (2007).
- [182] S. Yoshimoto, A. Tada, K. Suto, R. Narita, and K. Itaya, *Langmuir*, **19**, 672 (2003).
- [183] S. Yoshimoto, J. Inukai, A. Tada, T. Abe, T. Morimoto, A. Osuka, H. Furuta, and K. Itaya, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 1948 (2004).
- [184] S. Yoshimoto, A. Tada, K. Suto, S.-L. Yau, and K. Itaya, *Langmuir*, **20**, 3159 (2004).
- [185] S. Yoshimoto, K. Sato, S. Sugawara, Y. Chen, O. Ito, T. Sawaguchi, O. Niwa, and K. Itaya, *Langmuir*, **23**, 809 (2007).
- [186] S. Yoshimoto and K. Itaya, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, **11**, 313 (2007).
- [187] R. Jasinski, *Nature*, **201**, 1212 (1964).
- [188] Y. Kiros, *International Journal of Electrochemical Science*, **2**, 285 (2007).
- [189] C. J. Chang, Z.-H. Loh, C. Shi, F. C. Anson, and D. G. Nocera, *Journal of the American Chemical Society*, **126**, 10013 (2004).
- [190] P. Vasudevan, Santosh, N. Mann, and S. Tyagi, *Transition Metal Chemistry*, **15**, 81 (1990).
- [191] Q. He, T. Mugadza, X. Kang, X. Zhu, S. Chen, J. Kerr, and T. Nyokong, *Journal of Power Sources*, **216**, 67 (2012).
- [192] A. Koca, *Electrochemistry Communications*, **11**, 838 (2009).
- [193] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim, *Science*, **271**, 181 (1996).
- [194] T. A. Jung, R. R. Schlittler, and J. K. Gimzewski, *Nature*, **386**, 696 (1997).
- [195] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, and S. Mashiko, *Nature*, **413**, 619 (2001).
- [196] T. Yokoyama, T. Kamikado, S. Yokoyama, and S. Mashiko, *The Journal of Chemical Physics*, **121**, 11993 (2004).
- [197] F. Cunha and N. J. Tao, *Physical Review Letters*, **75**, 2376 (1995).
- [198] T. Dretschkow, D. Lampner, and T. Wandlowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **458**, 121 (1998).
- [199] D. Yang, D. Bizzotto, J. Lipkowski, B. Pettinger, and S. Mirwald, *The Journal of Physical Chemistry*, **98**, 7083 (1994).
- [200] L. Pan, S. Kelly, X. Huang, and J. Li, *Chemical Communications*, 2334 (2002).
- [201] E. B. Fleischer, C. K. Miller, and L. E. Webb, *Journal of the American Chemical Society*, **86**, 2342 (1964).
- [202] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, J. Ping, H. Tang, and C. Joachim, *Surface Science*, **499**, 94 (2002).

- [203] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, and C. Joachim, *Physical Review Letters*, **86**, 672 (2001).
- [204] C. Loppacher, M. Guggisberg, O. Pfeiffer, E. Meyer, M. Bammerlin, R. Lüthi, R. Schlittler, J. K. Gimzewski, H. Tang, and C. Joachim, *Physical Review Letters*, **90**, 066107 (2003).
- [205] T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, and S. Mashiko, *The Journal of Chemical Physics*, **115**, 3814 (2001).
- [206] J. A. Shelnett, X.-Z. Song, J.-G. Ma, S.-L. Jia, W. Jentzen, and C. J. Medforth, *Chemical Society Reviews*, **27**, 31 (1998).
- [207] E. B. Fleischer and A. L. Stone, *Chemical Communications* (London), 332 (1967).
- [208] W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, A. Riemann, A. Schiffrin, O. Gröning, R. Fasel, and J. V. Barth, *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 194708 (2006).
- [209] L. A. Zotti, G. Teobaldi, W. A. Hofer, W. Auwärter, A. Weber-Bargioni, and J. V. Barth, *Surface Science*, **601**, 2409 (2007).
- [210] W. Auwärter, F. Klappenberger, A. Weber-Bargioni, A. Schiffrin, T. Strunskus, C. Wöll, Y. Penec, A. Riemann, and J. V. Barth, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 11279 (2007).
- [211] J. Xiao, S. Ditze, M. Chen, F. Buchner, M. Stark, M. Drost, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, and H. Marbach, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**, 12275 (2012).
- [212] S. Ditze, M. Stark, M. Drost, F. Buchner, H.-P. Steinrück, and H. Marbach, *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 10898 (2012).
- [213] K. Diller, F. Klappenberger, M. Marschall, K. Hermann, A. Nefedov, C. Wöll, and J. V. Barth, *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 014705 (2012).
- [214] A. Goldoni, C. A. Pignedoli, G. Di Santo, C. Castellarin-Cudia, E. Magnano, F. Bondino, A. Verdini, and D. Passerone, *ACS Nano*, **6**, 10800 (2012).
- [215] J. Nowakowski, C. Wackerlin, J. Girovsky, D. Siewert, T. A. Jung, and N. Ballav, *Chemical Communications*, **49**, 2347 (2012).
- [216] J. M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, and H.-P. Steinrück, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 5644 (2006).
- [217] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. M. Gottfried, and H.-P. Steinrück, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 3090 (2007).
- [218] K. Flechtner, A. Kretschmann, H.-P. Steinrück, and J. M. Gottfried, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 12110 (2007).
- [219] F. Buchner, K. Seufert, W. Auwärter, D. Heim, J. V. Barth, K. Flechtner, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, and H. Marbach, *ACS Nano*, **3**, 1789 (2009).
- [220] F. Buchner, K. Flechtner, Y. Bai, E. Zillner, I. Kellner, H.-P. Steinrück, H. Marbach, and J. M. Gottfried, *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 15458 (2008).
- [221] K. Flechtner, A. Kretschmann, L. R. Bradshaw, M.-M. Walz, H.-P. Steinrück, and J. M. Gottfried, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 5821 (2007).
- [222] T. E. Shubina, H. Marbach, K. Flechtner, A. Kretschmann, N. Jux, F. Buchner, H.-P. Steinrück, T. Clark, and J. M. Gottfried, *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 9476 (2007).
- [223] Y. Li, J. Xiao, T. E. Shubina, M. Chen, Z. Shi, M. Schmid, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, and N. Lin, *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 6401 (2012).
- [224] L. Scudiero, D. E. Barlow, and K. W. Hipps, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 11899 (2000).
- [225] L. Scudiero, D. E. Barlow, U. Mazur, and K. W. Hipps, *Journal of the American Chemical Society*, **123**, 4073 (2001).

- [226] X. Lu and K. W. Hipps, *The Journal of Physical Chemistry B*, **101**, 5391 (1997).
- [227] X. Lu, K. W. Hipps, X. D. Wang, and U. Mazur, *Journal of the American Chemical Society*, **118**, 7197 (1996).
- [228] K. W. Hipps, D. E. Barlow, and U. Mazur, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 2444 (2000).
- [229] Z.-Y. Yang and C. Durkan, *Surface Science*, **604**, 660 (2010).
- [230] A. Weber-Bargioni, W. Auwärter, F. Klappenberger, J. Reichert, S. Lefrançois, T. Strunskus, C. Wöll, A. Schiffrin, Y. Pennec, and J. V. Barth, *ChemPhysChem*, **9**, 89 (2008).
- [231] P. Schaaf, J.-C. Voegel, and B. Senger, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 2204 (2000).
- [232] A. Cuesta, *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 13332 (2006).
- [233] P. Schaaf, J. Talbot, H. M. Rabeony, and H. Reiss, *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 4826 (1988).
- [234] E. L. Hinrichsen, J. Feder, and T. Jøssang, *Journal of Statistical Physics*, **44**, 793 (1986).
- [235] L. Finegold and J. T. Donnell, *Nature*, **278**, 443 (1979).
- [236] J. W. Evans, *Reviews of Modern Physics*, **65**, 1281 (1993).
- [237] J. J. González, P. C. Hemmer, and J. S. Høye, *Chemical Physics*, **3**, 228 (1974).
- [238] B. E. Blaisdell and H. Solomon, *Journal of Applied Probability*, **7**, 667 (1970).
- [239] R. H. Swendsen, *Physical Review A*, **24**, 504 (1981).
- [240] J. Feder, *Journal of Theoretical Biology*, **87**, 237 (1980).
- [241] M. Tanemura, *Annals of the Institute of Statistical Mathematics*, **31**, 351 (1979).
- [242] G. Y. Onoda and E. G. Liniger, *Physical Review A*, **33**, 715 (1986).
- [243] F. J. Bafaluy, H. S. Choi, B. Senger, and J. Talbot, *Physical Review E*, **51**, 5985 (1995).
- [244] B. Senger, P. Schaaf, J. C. Voegel, A. Johner, A. Schmitt, and J. Talbot, *The Journal of Chemical Physics*, **97**, 3813 (1992).
- [245] B. Senger, J. C. Voegel, P. Schaaf, A. Johner, A. Schmitt, and J. Talbot, *Physical Review A*, **44**, 6926 (1991).
- [246] P. O. Luthi, J. J. Ramsden, and B. Chopard, *Physical Review E*, **55**, 3111 (1997).
- [247] R. Jullien and P. Meakin, *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **25**, L189 (1992).
- [248] P. Lavalle, P. Schaaf, M. Ostafin, J. C. Voegel, and B. Senger, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **96**, 11100 (1999).
- [249] J. Clavilier, K. E. Achi, and A. Rodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **272**, 253 (1989).
- [250] T. Biegler, D. A. J. Rand, and R. Woods, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **29**, 269 (1971).
- [251] F. Haber, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **32**, 193 (1900).
- [252] S. Geldermann, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. Diploma, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2010.
- [253] H. Baltruschat and U. Schmiemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **97**, 452 (1993).
- [254] T. Löffler, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. Diploma, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 1997.
- [255] L. Libioulle, Y. Houbion, and J.-M. Gilles, *Review of Scientific Instruments*, **66**, 97 (1995).

- [256] A. D. Muller, F. Muller, M. Hietschold, F. Demming, J. Jersch, and K. Dickmann, *Review of Scientific Instruments*, **70**, 3970 (1999).
- [257] J. Lindahl, T. Takanen, and L. Montelius, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **16**, 3077 (1998).
- [258] P. Berenz, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. PhD, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2002.
- [259] F. Hernandez, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. PhD, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2006.
- [260] S. Iqbal, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. PhD, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2015.
- [261] M. Krausa and W. Vielstich, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **399**, 7 (1995).
- [262] W. Vielstich and X. H. Xia, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 10421 (1995).
- [263] J. Willsau and J. Heitbaum, *Electrochimica Acta*, **31**, 943 (1986).
- [264] E. Mostafa, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. PhD, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2013.
- [265] B. Lanova, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Vol. PhD, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn, 2009.
- [266] G. Q. Lu, W. Chrzanowski, and A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 5566 (2000).
- [267] T. Nagel, N. Bogolowski, and H. Baltruschat, *Journal of Applied Electrochemistry*, **36**, 1297 (2006).
- [268] S. X. Liu, L. W. Liao, Q. Tao, Y. X. Chen, and S. Ye, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 9725 (2011).
- [269] K. Kunimatsu, H. Hanawa, H. Uchida, and M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **632**, 109 (2009).
- [270] P. Ferrin, A. U. Nilekar, J. Greeley, M. Mavrikakis, and J. Rossmeisl, *Surface Science*, **602**, 3424 (2008).
- [271] Y. Sun, Y. Liu, Z. Liang, L. Xiong, A. Wang, and S. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 9878 (2009).
- [272] J. M. Feliu, J. M. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz, and J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **296**, 191 (1990).
- [273] A. M. Becedelièvre, J. Becedelièvre, and J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **294**, 97 (1990).
- [274] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, and J. Segner, *The Journal of Chemical Physics*, **73**, 5862 (1980).
- [275] M. T. M. Koper, A. P. J. Jansen, R. A. v. Santen, J. J. Lukien, and P. A. J. Hilbers, *Journal of Chemical Physics*, **109**, 6051 (1998).
- [276] A. C. Gutierrez, A. L. N. Pinheiro, T. Iwasita, and W. Vielstich, *Electrochimica Acta*, **52**, 2317 (2007).
- [277] P. N. Ross, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **88**, 1353 (1991).
- [278] M. T. M. Koper, J. J. Lukien, N. P. Lebedeva, J. M. Feliu, and R. A. van Santen, *Surface Science*, **478**, L339 (2001).
- [279] K. F. Domke, X.-Y. Xiao, and H. Baltruschat, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 1555 (2008).
- [280] K. F. Domke, X.-Y. Xiao, and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta*, **54**, 4829 (2009).
- [281] F. C. Nart, T. Iwasita, and M. Weber, *Electrochimica Acta*, **39**, 2093 (1994).

-
- [282] G. Samjeské, H. Wang, T. Löffler, and H. Baltruschat, *Electrochimica Acta*, **47**, 3681 (2002).
- [283] A. Lopez-Cudero, A. Cuesta, and C. Gutierrez, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **579**, 1 (2005).
- [284] C. K. Rhee, J. M. Feliu, E. Herrero, P. Mrozek, and A. Wieckowski, *Journal of Physical Chemistry*, **97**, 9739 (1993).
- [285] J. T. Kummer, *The Journal of Physical Chemistry*, **90**, 4747 (1986).
- [286] M. Wasberg, M. Hourani, and A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **278**, 425 (1990).
- [287] P. Zelenay, G. Horanyi, C. K. Rhee, and A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **300**, 499 (1991).
- [288] M. Hourani, M. Wasberg, C. Rhee, and A. Wieckowski, *Croatica Chemica Acta*, **63**, 373 (1990).
- [289] J. Clavilier, M. Wasberg, M. Petit, and L. H. Klein, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **374**, 123 (1994).
- [290] C. K. Rhee, M. Wasberg, P. Zelenay, and A. Wieckowski, *Catalysis Letters*, **10**, 149 (1991).
- [291] K. Sashikata, N. Furuya, and K. Itaya, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **B 9**, 457 (1991).
- [292] L.-J. Wan, S.-L. Yau, G. M. Swain, and K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **381**, 105 (1995).
- [293] M. Hourani and A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **244**, 147 (1988).

10 Anhang

10.1 Strukturformeln und Nomenklatur von Porphyrinen

Tabelle 10.1 Strukturformeln und *IUPAC*-Nomenklatur der Porphyrin-Moleküle aus der dargelegten Literatur und dem Experimentaltteil.

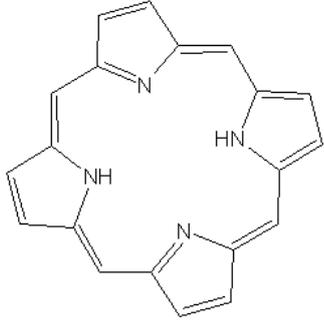
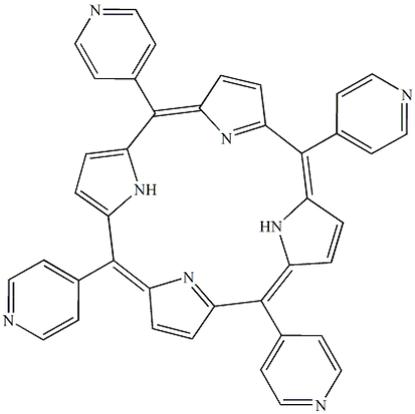
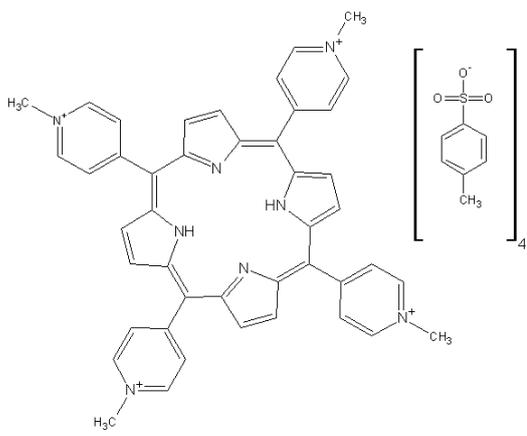
Abkürzung	<i>IUPAC</i> -Nomenklatur	Strukturformel
P	Porphyrin	
TPyP	5,10,15,20-tetra(4-pyridyl) Porphyrin	
TMPyP	$\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -Tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin <i>p</i> -Toluenesulfonate]	

Tabelle 10.1 (Fortsetzung I) Strukturformeln und *IUPAC*-Nomenklatur der Porphyrin-Moleküle aus der dargelegten Literatur und dem Experimentalteil.

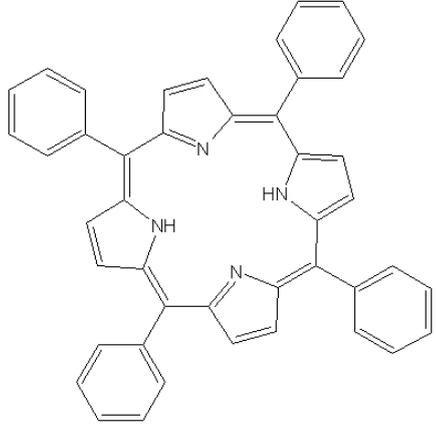
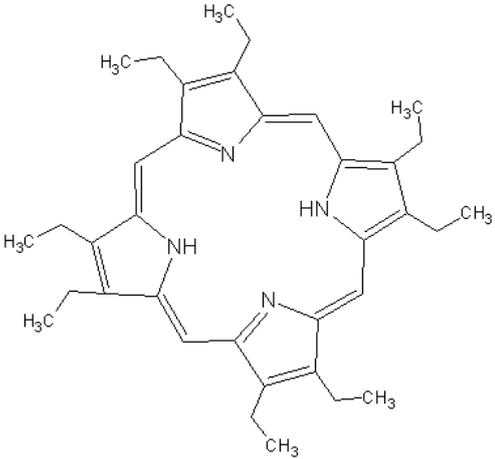
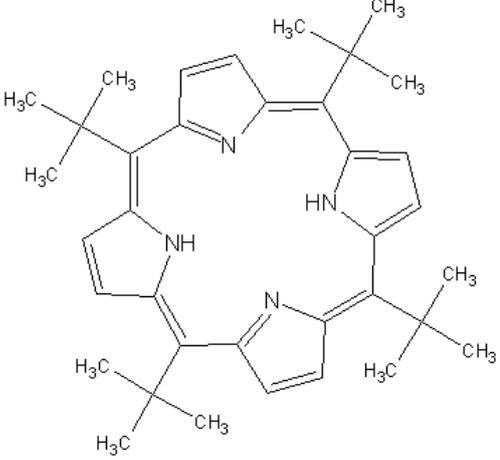
Abkürzung	<i>IUPAC</i> -Nomenklatur	Strukturformel
TPP	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin	
OEP	2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21 <i>H</i> ,23- <i>H</i> -porphyrin	
TBPP	meso-Tetra(tert-butyl)porphyrin	

Tabelle 10.1 (Fortsetzung II) Strukturformeln und *IUPAC*-Nomenklatur der Porphyrin-Moleküle aus der dargelegten Literatur und dem Experimentalteil.

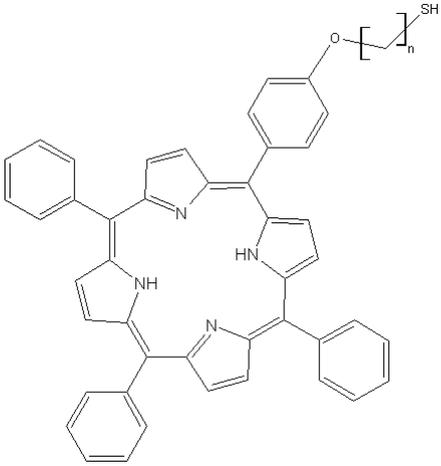
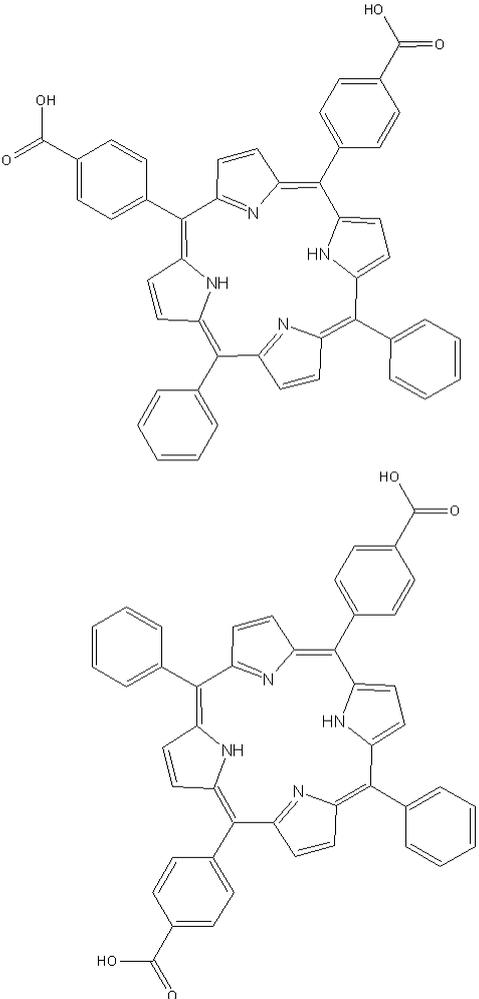
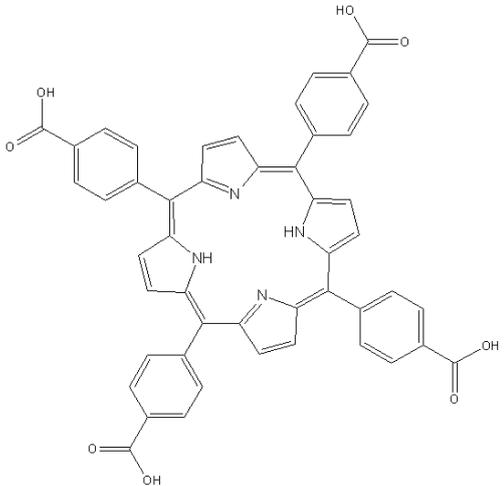
Abkürzung	<i>IUPAC</i> -Nomenklatur	Strukturformel
$\text{H}_2\text{TPPO}(\text{CH}_2)_n$ SH	5-[p-(mercaptoalkoxy)-phenyl]-10,15,20-triphenylporphyrin,	
H_2DCPP	5,10-Bis(4-carboxyphenyl) 15,20-diphenylporphyrin (<i>cis</i> - H₂DCPP) <i>meso-trans</i> -diphenyl-di(4-carboxyphenyl)porphyrin (<i>trans</i> - H₂DCPP)	

Tabelle 10.1 (Fortsetzung III) Strukturformeln und *IUPAC*-Nomenklatur der Porphyrin-Moleküle aus der dargestellten Literatur und dem Experimentalteil.

Abkürzung	<i>IUPAC</i> -Nomenklatur	Strukturformel
TCPP	5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porphyrin	

10.2 Experimenteller Anhang

10.2.1 Experimentelle Daten zur Elektrooxidation und Adsorption von MeOH

Bulk-Oxidation an den basalen Einkristallen Pt(100) und Pt(110)

In Abb. 10.1 sind die ersten drei anodischen Zyklen der Elektrooxidation von MeOH an den beiden Oberflächen Pt(100) und Pt(110) dargestellt. Bei den Abbildungen handelt es sich um eine Vergrößerung der Abb. 6.2 und Abb. 6.3, um die Verschiebung der *onset*-Potentiale und die Veränderung der Elektrooxidation während der ersten Zyklen darzustellen. An der Pt(110)-Oberfläche ist im Vergleich zur Pt(100)-Oberfläche ein niedrigeres *onset*-Potential für die Oxidation des Methanols zu finden. Für die weiteren Potentialdurchläufe verschiebt sich das Startpotential der MeOH-Oxidation auf beiden basalen Oberflächen zu höheren Potentialen.

In Abb. 10.2 ist die *bulk*-Oxidationen von MeOH an Pt(100) und Pt(110) bei den MeOH-Konzentrationen 0,01 M und 0,1 M in 0,5 M H₂SO₄ dargestellt. Ebenso sind die detektierten Ionenströme für $m/z = 44$ gezeigt. Bei Vergrößerung des Potentialfensters bis 1,6 V_{RHE} steigen für die Pt(110)-Oberfläche die Ströme für das erste anodische Stromsignal an. Dieser Anstieg des Stroms von Zyklus zu Zyklus ist bei Pt(100) nicht zu beobachten. Die anodischen Ströme des ersten Stromsignals bleiben für die Pt(100)-Oberfläche nahezu gleich. In Abb. 10.2 B sind für die MeOH-Konzentration 0,1 M neben den Ionenströmen für $m/z = 44$ auch die Ionenströme für $m/z = 60$ gezeigt.

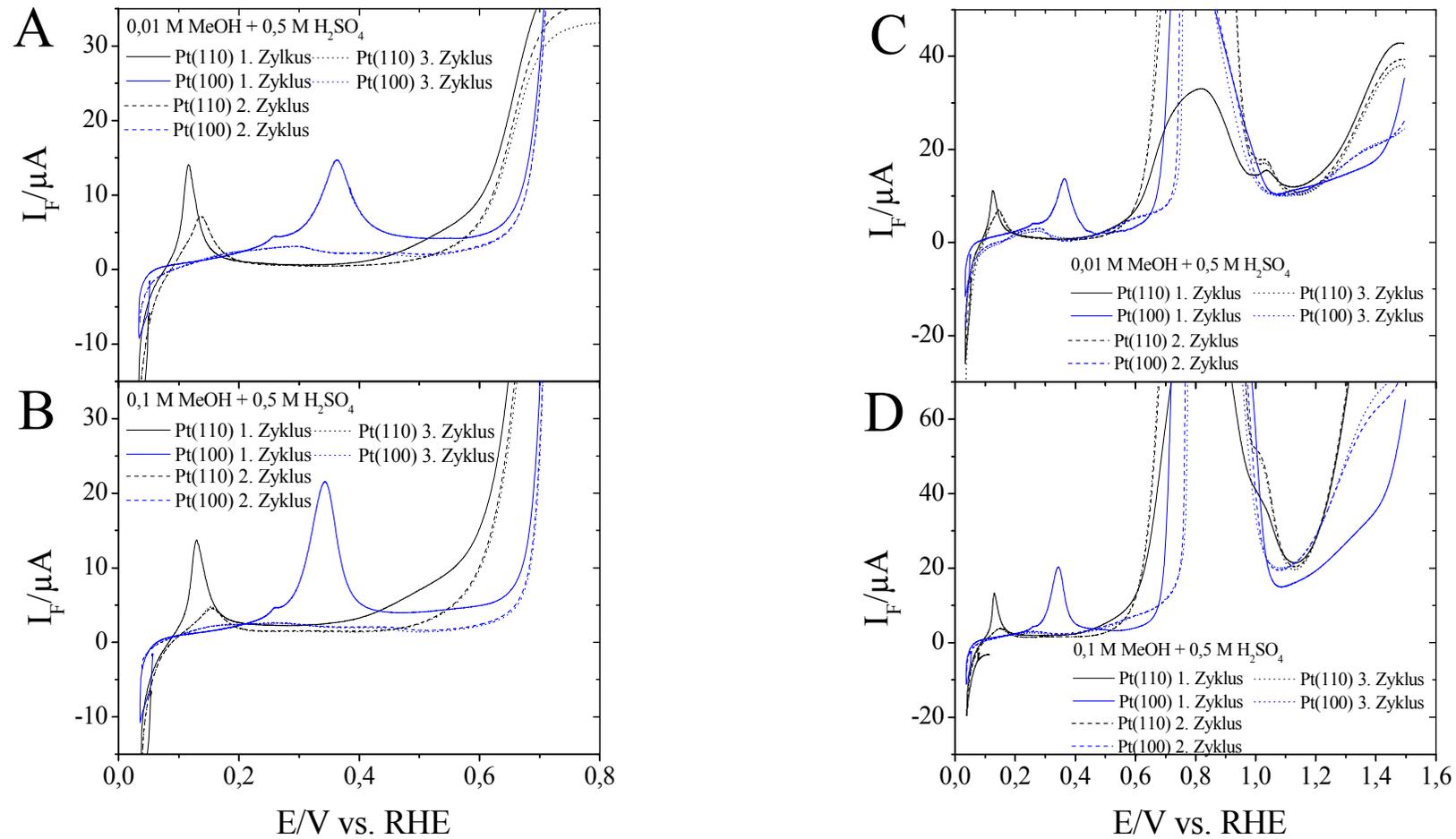


Abb. 10.1 Anodische Zyklen für die basalen Oberflächen Pt(100) und Pt(110) bei (A, C) einer MeOH-Konzentration von 0,01 M und bei (B, D) einer MeOH-Konzentration von 0,1 M. Für alle Messungen ist der Grundelektrolyt 0,5 M H₂SO₄. Die Elektrolytflussrate beträgt 5 $\mu\text{l/s}$ und die Vorschubgeschwindigkeit ist 10 mV/s. Die Abbildungen sind Vergrößerungen von Abb. 6.2 und Abb. 6.3.

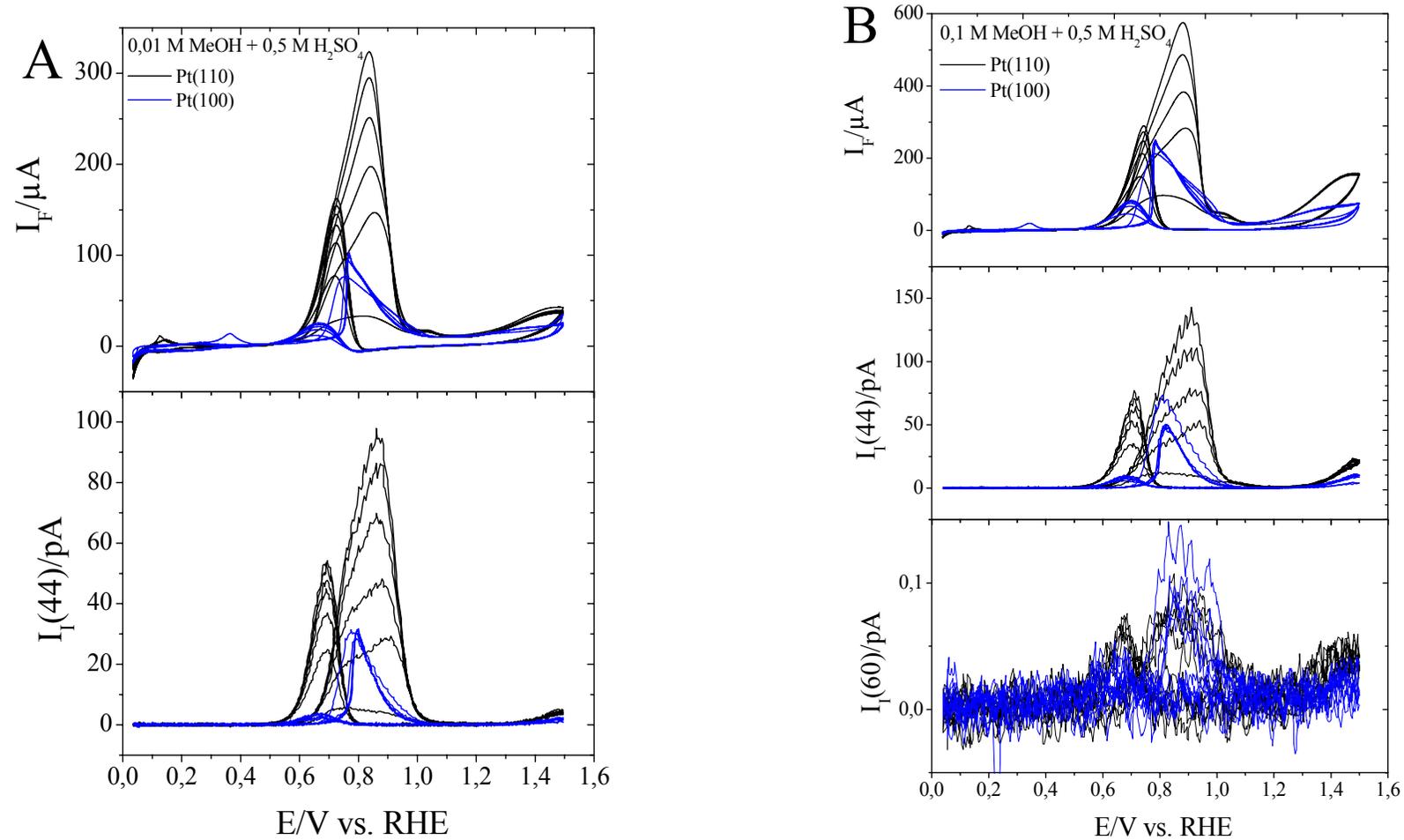


Abb. 10.2 Alle aufgenommenen CV- und MSCV-Zyklen für die *bulk*-Oxidation an Pt(100) und Pt(110) in (A) 0,01 M MeOH-Lösung und (B) 0,1 M MeOH. Der Grundelektrolyt ist 0,5 M H₂SO₄ und die Elektrolytflussrate beträgt 5 μl/s. Die Vorschubrate ist 10 mV/s.

Potentialsprung an glattem polykristallinem Platin

Neben den in Kapitel 6.2.1 gezeigten Elektrolytdurchflüssen von $2 \mu\text{l/s}$ und $10 \mu\text{l/s}$ werden in Abb. 10.3 die Stromtransienten für eine Durchflussrate von $5 \mu\text{l/s}$ dargestellt. Die Stromausbeuten für $m/z = 44$ und $m/z = 60$ befinden sich in Tabelle 6.5.

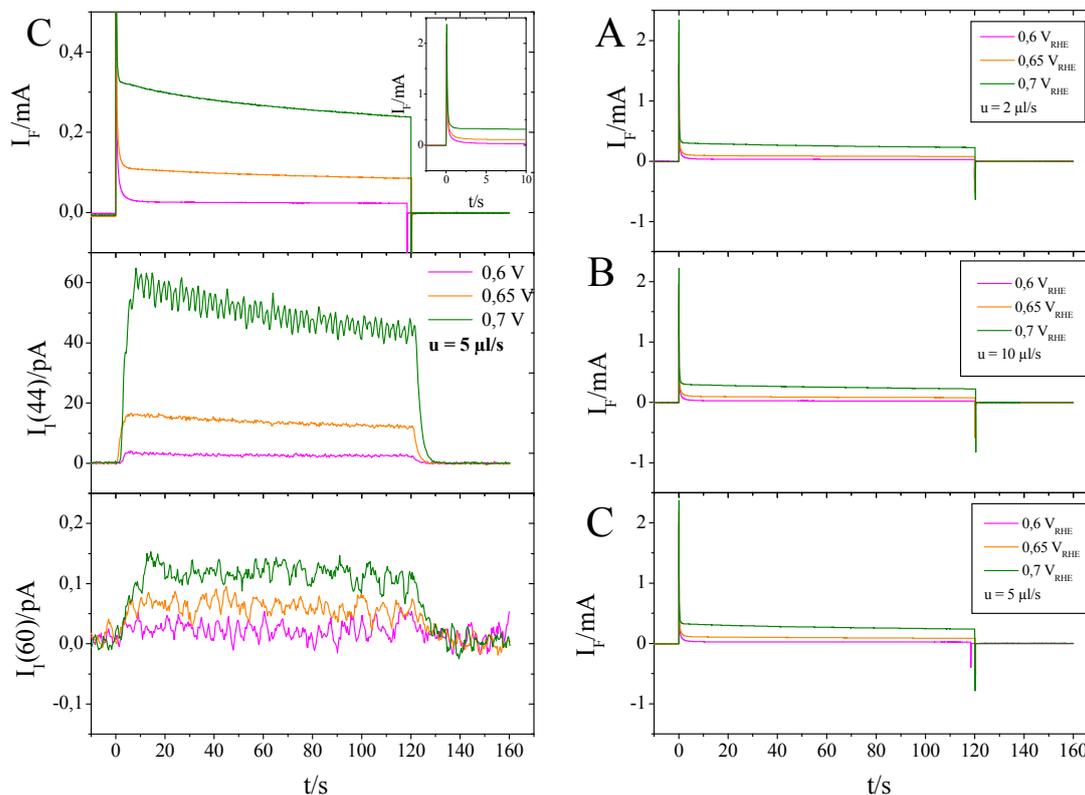


Abb. 10.3 **Links:** (C) Faradaysche und ionische Stromtransienten für die chronoamperometrische Messung an Pt(pc) mit einer MeOH-Konzentration von $0,1 \text{ M}$ in einer $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Der Elektrolytdurchflussrate beträgt $5 \mu\text{l/s}$. Der Bildausschnitt zeigt die faradayschen Ströme während des Potentialsprungs.

Rechts: (A, B, C) Stromtransienten der faradaysche Ströme für den kompletten Potentialsprung zu den Adsorptionspotentialen $0,6 \text{ V}_{\text{RHE}}$; $0,65 \text{ V}_{\text{RHE}}$ und $0,7 \text{ V}_{\text{RHE}}$ an Pt(pc). Die Elektrolytdurchflussraten betragen (A) $2 \mu\text{l/s}$; (B) $10 \mu\text{l/s}$ und (C) $5 \mu\text{l/s}$.

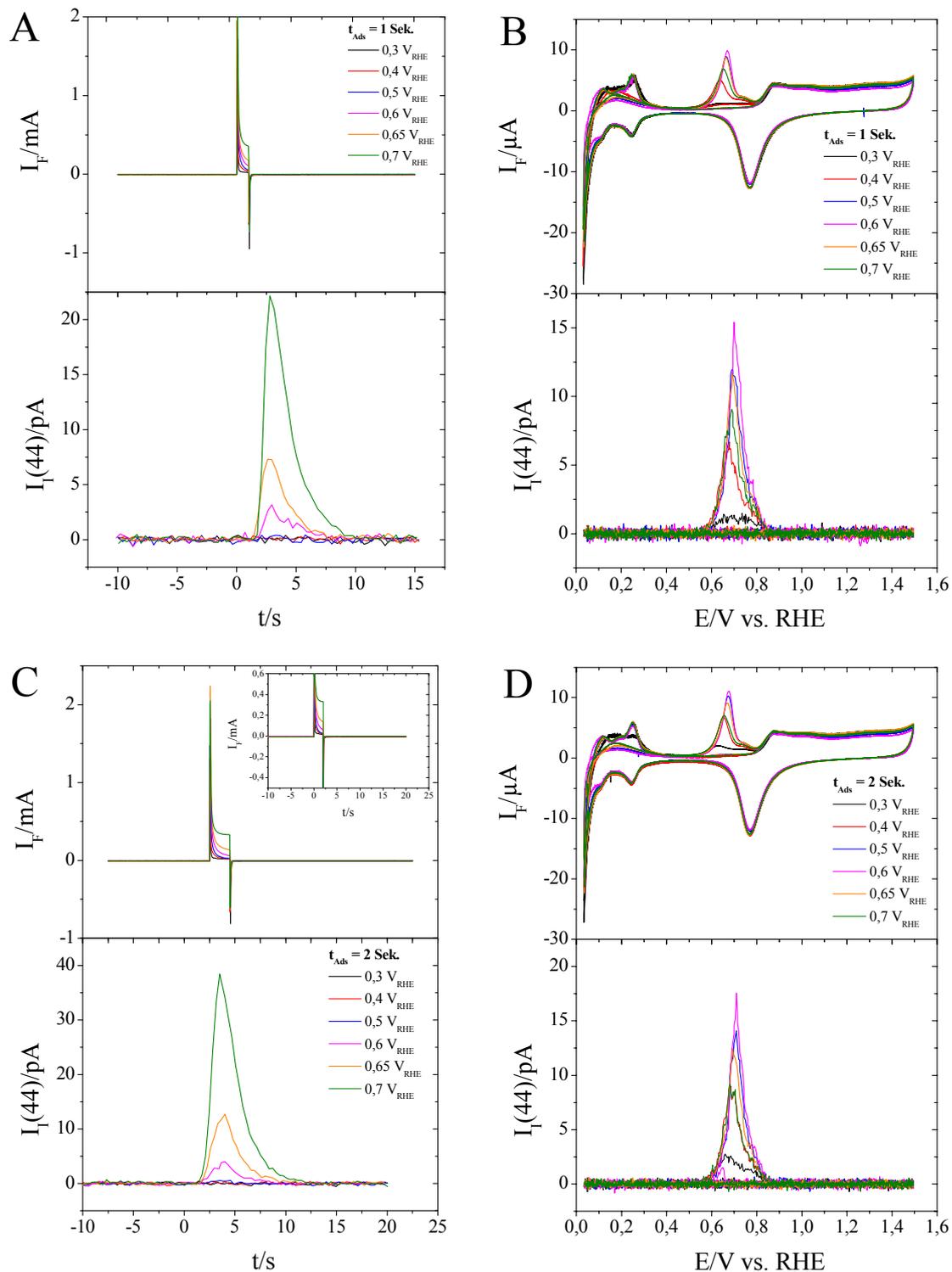


Abb. 10.4 Faradaysche und ionische Stromtransienten für Potentialsprünge von (A) 1 Sek. und (C) 2 Sek. in 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄ an Pt(pc) für Adsorptionspotentiale von 0,3-0,7 V_{RHE}. Nach den Potentialsprüngen gemessene CVs und MSCVs in 0,5 M H₂SO₄ mit Vorschubraten von 10 mV/s. Dabei erfolgt Messung (B) nach (A) und (D) nach (C). Die Elektrolytdurchflussrate beträgt für alle Messungen 5 μl/s.

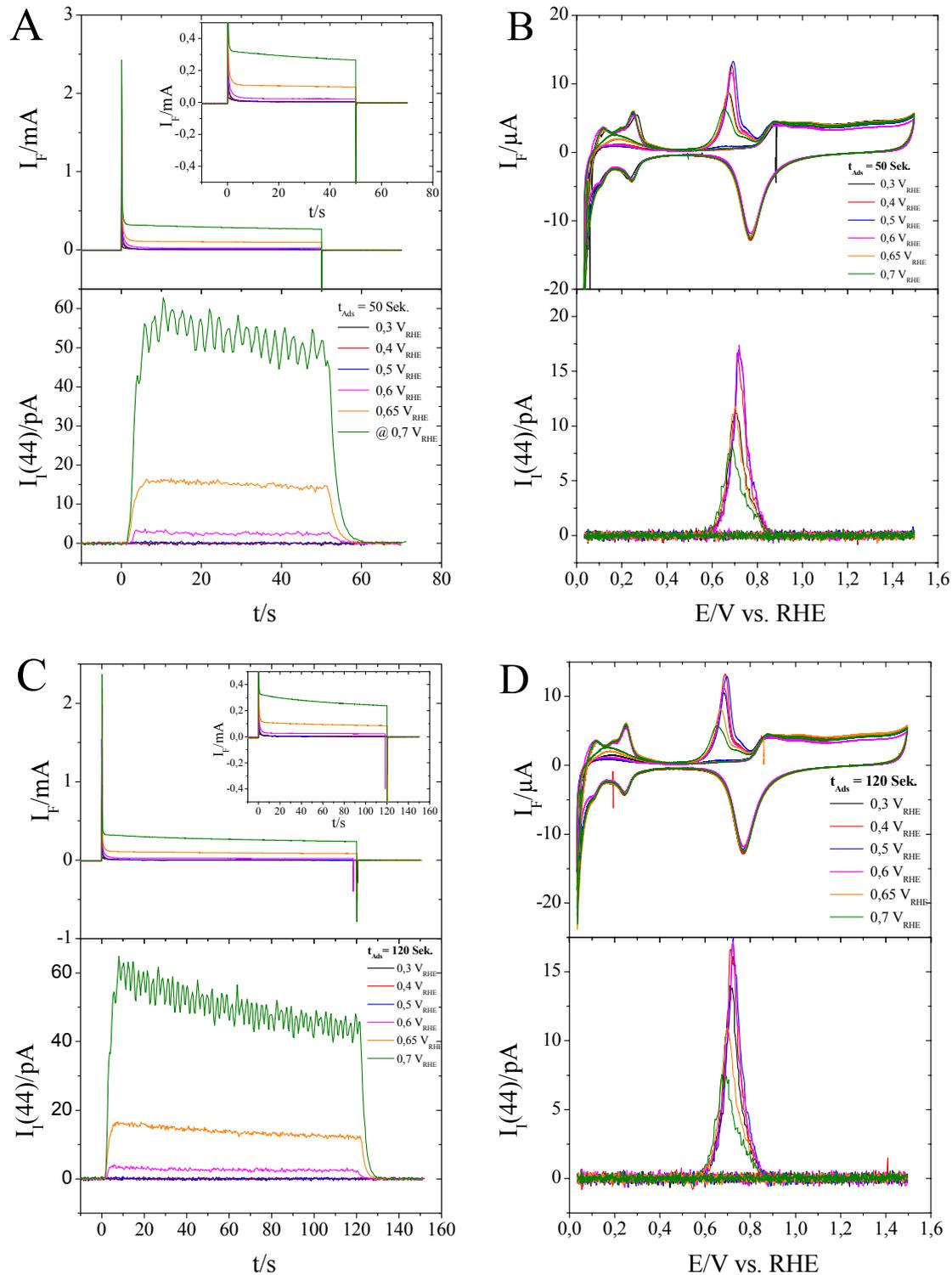


Abb. 10.5 Faradaysche und ionische Stromtransienten für Potentialsprünge von (A) 50 Sek. und (C) 120 Sek. in 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄ an Pt(pc) für Adsorptionspotentiale von 0,3-0,7 V_{RHE}. Nach den Potentialsprüngen gemessene CVs und MSCVs in 0,5 M H₂SO₄ mit Vorschubraten von 10 mV/s. Dabei erfolgt Messung (B) nach (A) und (D) nach (C). Die Elektrolytdurchflussrate beträgt für alle Messungen 5 μl/s.

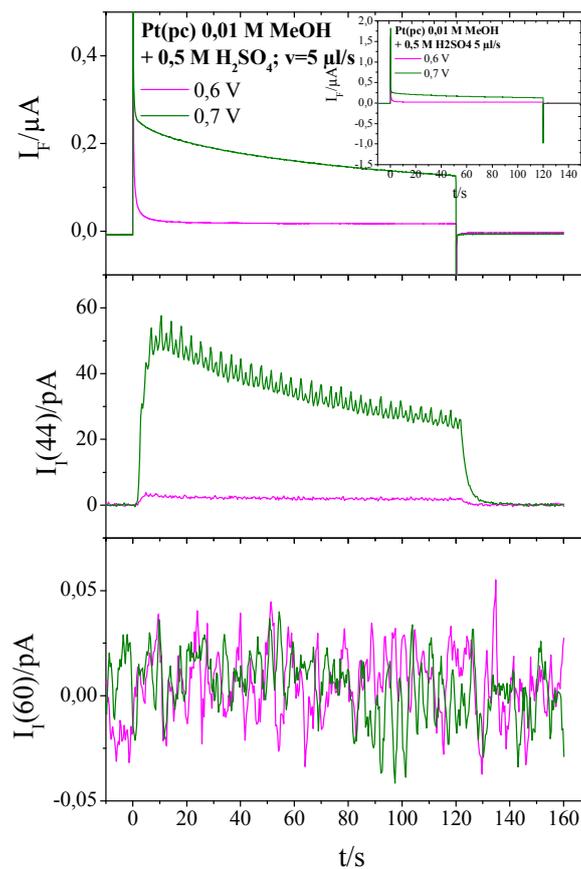


Abb. 10.6 Faradaysche und ionische Stromtransienten für die chronoamperometrische Messung an Pt(pc) mit einer MeOH-Konzentration von 0,01 M in einer 0,5 M H_2SO_4 . Der Elektrolytdurchflussrate beträgt 5 $\mu l/s$. Der Bildausschnitt zeigt die faradayschen Ströme während des Potentialsprungs.

Effekt des Aufrauens der Pt(100)-Struktur

In Abb. 10.7 ist ein CV einer Pt(100)-Oberfläche dargestellt, die während der Messung in der H-Zelle in den Bereich der Sauerstoffadsorption gezykelt wird. Durch die Potentialerhöhung und die Adsorption des Sauerstoffs raut die Pt(100)-Oberfläche auf. Die Form des Wasserstoffbereiches verändert sich durch das Einbringen von Defekten. Im Potentialdurchlauf in dem die Pt(100)-Oberfläche aufgeraut wird, entstehen ein zusätzliches Stromsignale bei ca. $1,0 V_{RHE}$.

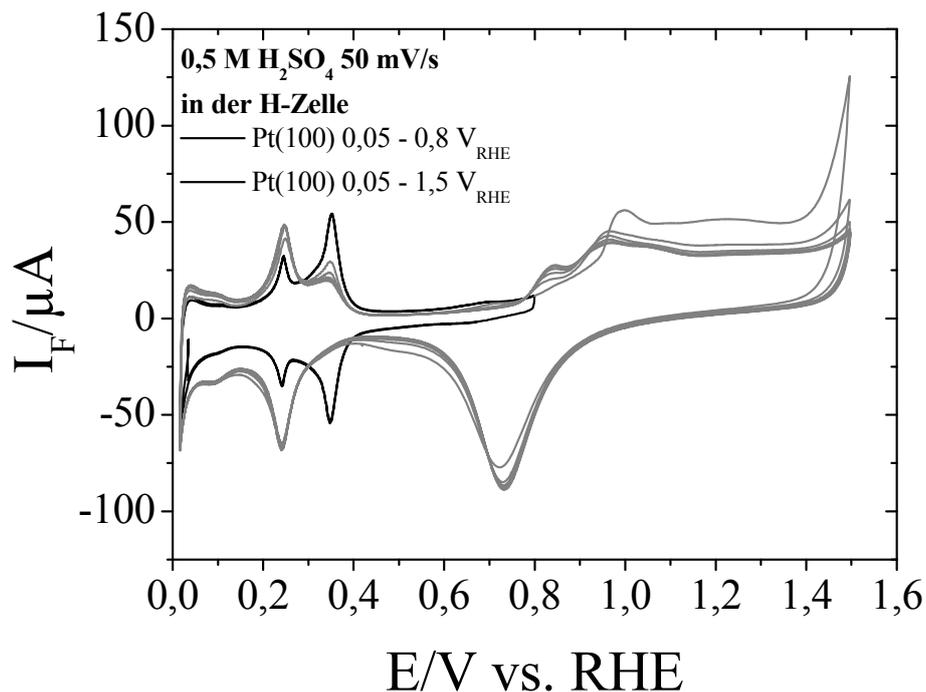


Abb. 10.7 CV einer Pt(100)-Oberfläche in der H-Zelle in 0,5 M H_2SO_4 bei einer Vorschubrate von 50 mV/s. Die Potentialgrenzen sind von 0,05-0,8 V_{RHE} (schwarz) und von 0,05-1,5 V_{RHE} (grau).

Effekt des Aufrauens der Pt(100)-Struktur in Bezug auf die Elektrooxidation von MeOH

Für die Adsorptionspotentiale 0,6 V_{RHE} und 0,8 V_{RHE} sind die Stromtransienten, CVs und MSCVs für die Pt(100)-Oberfläche während des Aufrauprozesses in Abb. 10.8 und Abb. 10.9 dargestellt. In Abb. 10.8 sind zusätzliche Zykeln, die in Abb. 6.20 nicht dargestellt worden, gezeigt. Die chronoamperometrischen Messungen werden in 0,01 M MeOH + 0,5 M H_2SO_4 durchgeführt. Im MSCV für $m/z = 44$ wird bei einem Potential von 0,6 V_{RHE} ein Anstieg des Ionenstroms für die ersten 20 Sek. beobachtet. Die potentiometrischen Messungen zeigen den positiven Potentialshift des Oxidationssignals in 0,5 M H_2SO_4 . In Abb. 10.9 zeigen die Stromtransienten für das Adsorptionspotential 0,8 V_{RHE} , dass durch das Einbringen von Defekten die Stromausbeute für $m/z = 44$ absinkt. Dabei steigt der faradaysche Strom für die aufgeraute Oberfläche an. Die chronoamperometrischen Messungen sind in einem 0,1 M MeOH-Elektrolyten durchgeführt worden. Die CVs und MSCVs zeigen, dass sich die Menge an Adsorbat, die während des Potentialsprungs adsorbiert, erhöht.

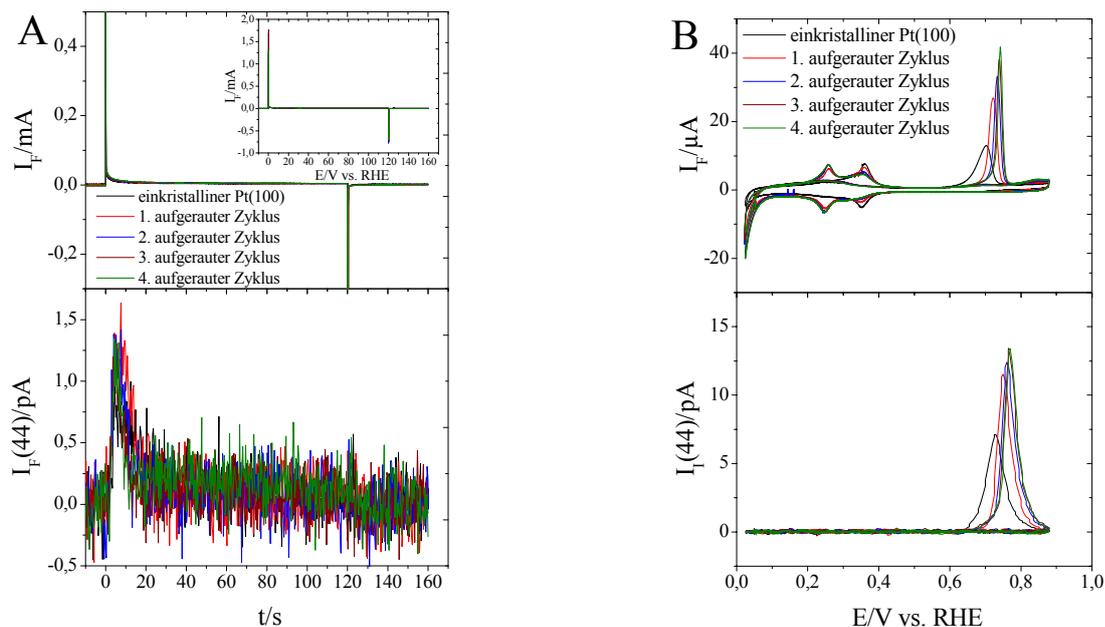


Abb. 10.8 (A) Stromtransienten für Potentialsprünge von 120 Sek. an Pt(100)- und aufgerauten Pt(100)-Oberflächen zu einem Potential von $0,6 V_{RHE}$ in $0,5 M H_2SO_4 + 0,01 M H_2SO_4$. (B) CVs und MSCVs des Massenfragmentes $m/z = 44$ für die Pt(100)-Oberfläche im einkristallinen Zustand (schwarz) und für die ersten vier aufgerauten Zyklen in $0,5 M H_2SO_4$ bei Vorschubgeschwindigkeiten von $10 mV/s$.

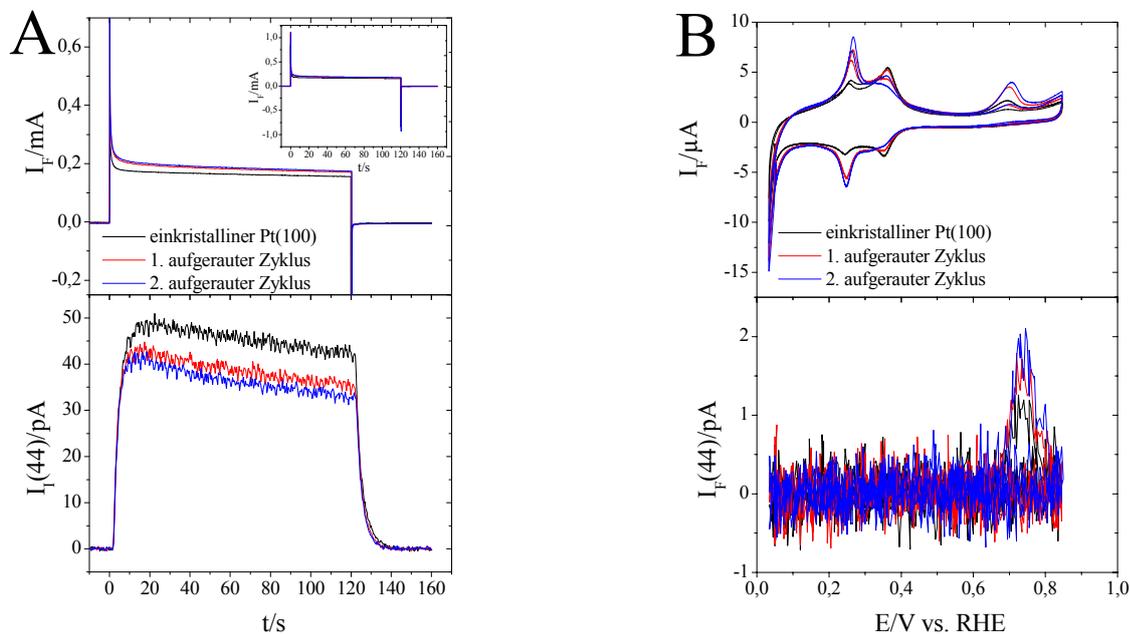


Abb. 10.9 (A) Stromtransienten für Potentialsprünge von 120 Sek. an Pt(100)- und aufgerauten Pt(100)-Oberflächen zu einem Potential von $0,8 V_{RHE}$ in $0,5 M H_2SO_4 + 0,1 M H_2SO_4$. (B) CVs und MSCVs des Massenfragmentes $m/z = 44$ für die Pt(100)-Oberfläche im einkristallinen Zustand (schwarz) und für die ersten zwei aufgerauten Zyklen in $0,5 M H_2SO_4$ bei Vorschubgeschwindigkeiten von $10 mV/s$.

Stromtransienten für die Potentialsprungexperimente an Pt(110)

Für den Elektrolytdurchfluss von $10 \mu\text{l/s}$ werden die in Abb. 10.10 gezeigten Stromtransienten gemessen. Die beiden geringeren Durchflussraten sind in Abb. 6.21 dargestellt. Die Strom- und Ladungsausbeuten für Abb. 10.10 sind in Tabelle 6.12 aufgelistet.

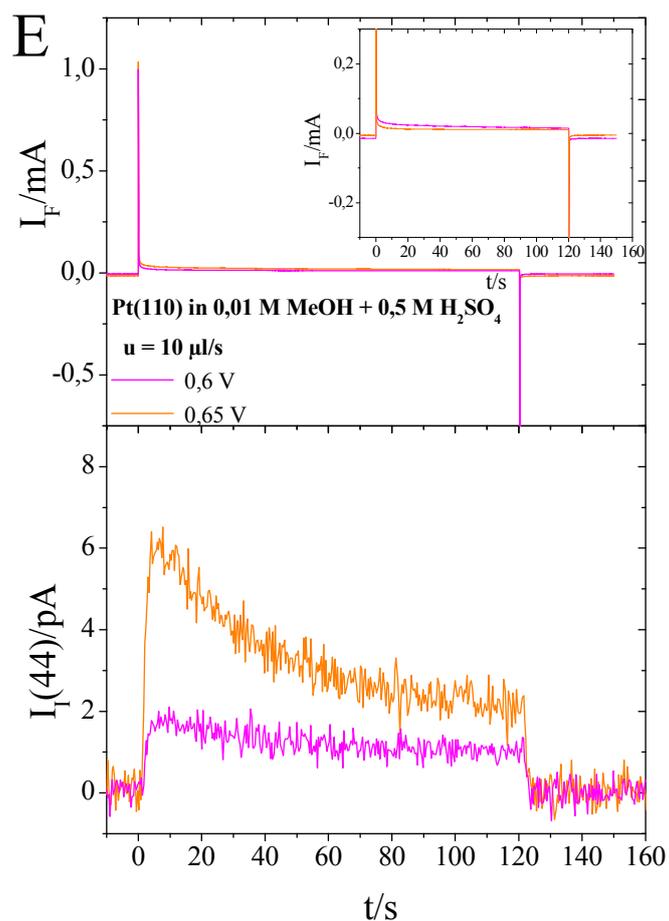


Abb. 10.10 Faradaysche und ionische Stromtransienten für das Massenfragment $m/z = 44$ für die chronoamperometrischen Messungen in $0,01 \text{ M MeOH} + 0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ für die Elektrolytdurchflussrate (**E**) $10 \mu\text{l/s}$ an der Pt(110)-Oberfläche.

Lösungsweg des Integrals für das MeOH-Adsorptionsmodell

$$\frac{d\theta}{dt} = k(1 - \theta)^n \quad \text{Gl. 10-1}$$

Unter der Voraussetzung, dass bei geringen Adsorptionszeiten der Bedeckungsgrad klein ist, gilt folgende Annahme:

$$\left. \frac{d\theta}{dt} \right|_{t=0} = k \quad \text{Gl. 10-2}$$

Somit entsprechen die gemessenen Anfangsgeschwindigkeiten der Adsorption v_{Ads} der Adsorptionskonstante k . Für die Gl. 10-1 erfolgt die Lösung des Integrals.

$$\frac{1}{(1 - \theta)^n} \cdot d\theta = k \cdot dt \quad \text{Gl. 10-3}$$

$$\int (1 - \theta)^{-n} \cdot d\theta = \int k \cdot dt \quad \text{Gl. 10-4}$$

Die Lösung des Integrals gilt nur wenn $n \neq 1$ ist.

$$\frac{(1 - \theta)^{1-n}}{n - 1} = k \cdot t + \text{const.} \quad \text{Gl. 10-5}$$

Als Randbedingung wird angenommen, dass bei $t = 0$ der Bedeckungsgrad $\theta = 0$ ist.

$$\frac{(1)^{1-n}}{n - 1} = \text{const.} \quad \text{Gl. 10-6}$$

Die Allgemeine Lösung der Integrationskonstante ist in Gl. 10-7 dargestellt.

$$\text{const.} = \frac{1}{n-1} \quad \text{Gl. 10-7}$$

Beim Einsetzen von Gl. 10-7 in Gl. 10-6 ergibt sich:

$$\frac{(1-\theta)^{1-n}}{n-1} = k \cdot t + \frac{1}{n-1} \quad \text{Gl. 10-8}$$

$$(1-\theta)^{1-n} = k \cdot t \cdot (n-1) + 1 \quad \text{Gl. 10-9}$$

Die Auflösung der Gl. 10-1 nach Θ ist gegeben durch Gl. 10-10.

$$\theta = 1 - \sqrt[1-n]{k \cdot t \cdot (n-1) + 1} \quad \text{Gl. 10-10}$$

In Abb. 10.11 sind die zeitlichen Verläufe der gemessenen Bedeckungsgrade und die mit Gl. 10-10 simulierten Adsorptionskinetik für die Adsorption an Pt(pc) und Pt(100) dargestellt. Die Adsorption des MeOH-Adsorbats erfolgt in beiden Fällen aus einer 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄-Lösung. Die zeitlichen Verläufe für die unterschiedlichen Adsorptionspotentiale sind in Abb. 10.11 A, B und C an Pt(pc) dargestellt, während Abb. 10.11 D, E und F die simulierten und gemessenen Bedeckungsgrade an Pt(100) zeigt.

Die Tabelle 10.2-Tabelle 10.6 zeigen die gemessenen Bedeckungsgrade des MeOH-Adsorbats und die gemessenen Temperaturen während der Messung für die untersuchten Pt-Oberflächen. Die Adsorptionspotentiale und die Dauer der Adsorption sind ebenfalls tabelliert.

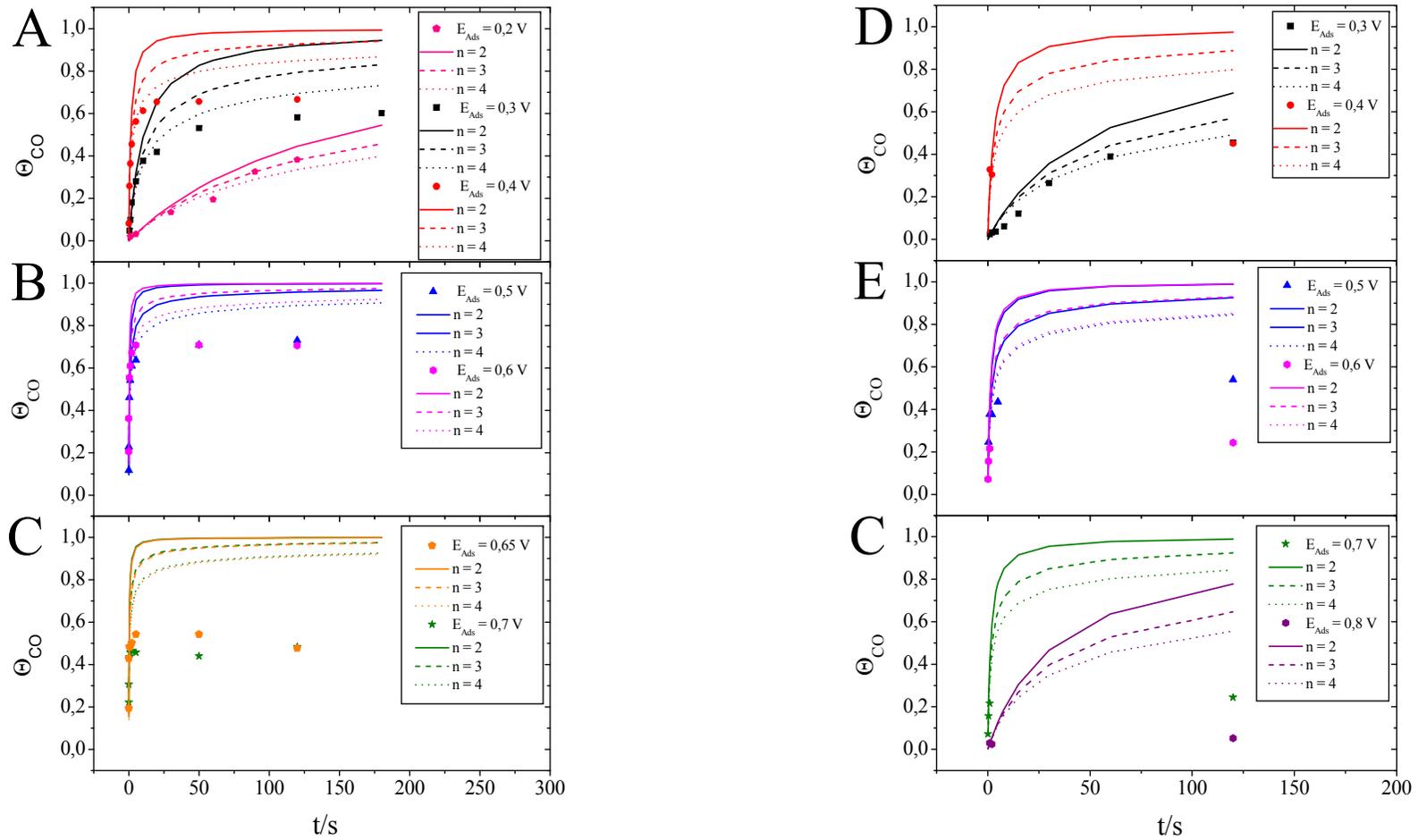


Abb. 10.11 Zeitliche Auftragung der gemessenen Bedeckungsgrade Θ_{CO} und die simulierte Adsorptionskinetik nach Langmuir für (A, B und C) an Pt(pc) und (D, E, und F) an Pt(100) in 0,1 M MeOH + 0,5 M H₂SO₄. Für $n = 2$ (durchgezogene Linie), 3 (gestrichelte Linie) und 4 (gepunktete Linie) und die Adsorptionspotentiale 0,2 V_{RHE} (pink), 0,3 V_{RHE} (schwarz), 0,4 V_{RHE} (rot), 0,5 V_{RHE} (blau), 0,6 V_{RHE} (magenta), 0,65 V_{RHE} (orange), 0,7 V_{RHE} (oliv) und 0,8 V_{RHE} (lila).

Tabelle 10.4 Temperaturen und Bedeckungsgrade für die in Abb. 6.16 gezeigten Adsorptionsisothermen an Pt(100) (MeOH-Konzentration: 0,1 M).

t/s	0,3 V _{RHE}		0,4 V _{RHE}		0,5 V _{RHE}		0,6 V _{RHE}		0,7 V _{RHE}		0,8 V _{RHE}	
	θ _{CO}	T/°C										
0,1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,066	23,4	0,057	26,0	n. b.	n. b.
0,5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,195	23,4	0,187	24,1	0,123	24,3	n. b.	n. b.
1	0,019	23,3	0,259	23,9	0,2985	26,4	0,248	25,4	0,17	26,7	0,023	23,0
2	0,026	23,4	0,240	23,4	0,297	25,1	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,019	22,9
4	0,029	23,0	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,29	24,5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
5	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,344	25,9	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
8	0,048	22,6	n. b.	n. b.								
15	0,096	22,8	n. b.	n. b.								
30	0,209	23,0	n. b.	n. b.								
60	0,307	22,7	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,361	22,7	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.
120	0,359	23,2	0,356	23,7	0,426	26,9	0,296	24,5	0,193	24,2	0,041	22,7

Tabelle 10.5 Temperaturen und Bedeckungsgrade für die in Abb. 6.17 gezeigten Adsorptionsisothermen an Pt(100) (MeOH-Konzentration: 0,01 M).

t/s	0,3 V_{RHE}		0,4 V_{RHE}		0,5 V_{RHE}		0,6 V_{RHE}		0,7 V_{RHE}	
	ϑ_{CO}	T/°C	ϑ_{CO}	T/°C	ϑ_{CO}	T/°C	ϑ_{CO}	T/°C	ϑ_{CO}	T/°C
0,1	n. b.	n. b.	0,013	23,2	0,019	22,2	n. b.	n. b.	0,026	23,3
0,5	n. b.	n. b.	0,05	23,0	0,067	21,7	0,079	23,4	0,07	23,0
1	0,023	22,9	0,109	24,7	0,115	22,4	0,110	22,6	0,115	23,1
2	n. b.	n. b.	0,142	23,5	0,168	23,2	0,161	23,7	0,131	23,5
5	n. b.	n. b.	0,211	23,9	0,252	22,8	0,23	22,6	0,134	23,5
10	0,035	23,1	0,258	24,0	0,318	23,1	0,266	23,7	0,126	23,7
20	n. b.	n. b.	0,336	23,5	0,333	23,3	0,256	23,8	0,137	23,7
50	0,120	23,1	0,392	23,6	0,330	23,5	0,265	23,0	0,136	23,6
120	n. b.	n. b.	0,42	24,0	0,332	23,2	0,313	22,7	0,132	23,6

10.2.2 Experimentelle Daten zur Adsorption von TPyP

Adsorption von TPyP an Pt(111) aus 10^{-5} - 10^{-7} M TPyP-Elektrolyten

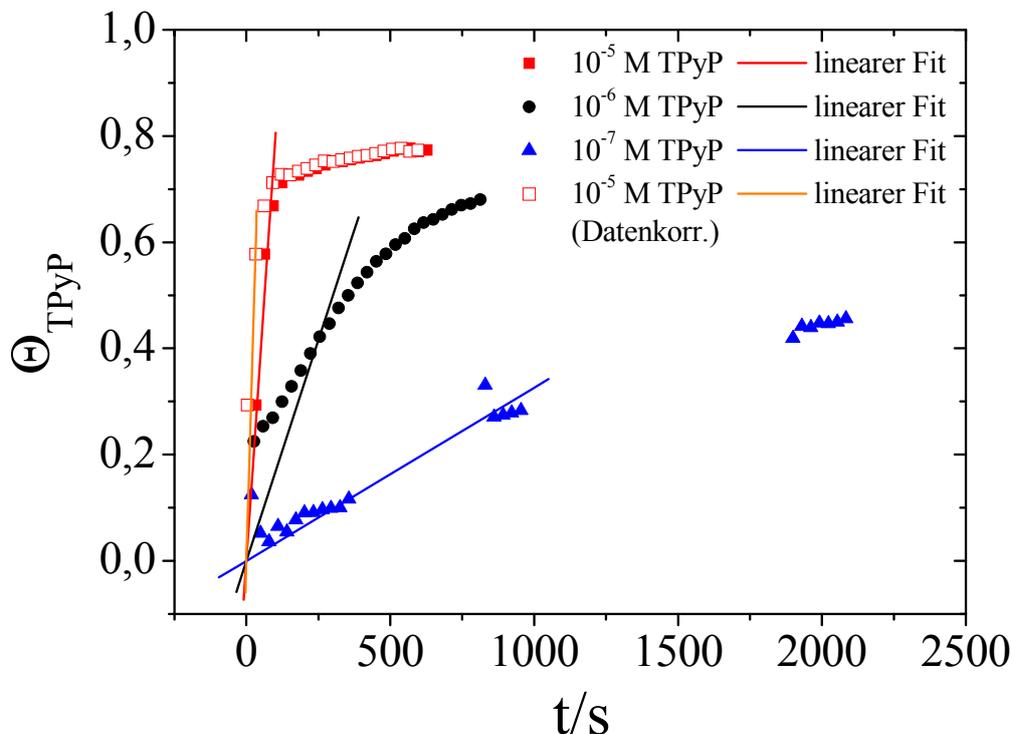


Abb. 10.12 Zeitliche Auftragung der TPyP-Bedeckungsgrade auf der Pt(111)-Oberfläche für TPyP-Konzentration von 10^{-5} M (rote Quadrate), 10^{-6} M (schwarze Punkte) und 10^{-7} M (blau Dreiecke). Die Daten der Auftragung sind aus den Abb. 7.2 und Abb. 7.8 entnommen. Für die 10^{-5} M TPyP-Lösung wird die Zeit um $t = 30,4$ Sek. korrigiert (rote-nicht gefüllte Quadrate).

Tabelle 10.7 Tabellierte Adsorptionsgeschwindigkeiten für die untersuchten TPyP-Elektrolytkonzentrationen an Pt(111). Daten sind aus Abb. 10.12 entnommen.

c_{TPyP}	$v_{\text{Ads}}/(\text{ML/s})$
10^{-7} M TPyP	$3,26 \times 10^{-4}$
10^{-6} M TPyP	$2,7 \times 10^{-3}$
10^{-5} M TPyP	$1,84 \times 10^{-2}$
Datenkorrektur	

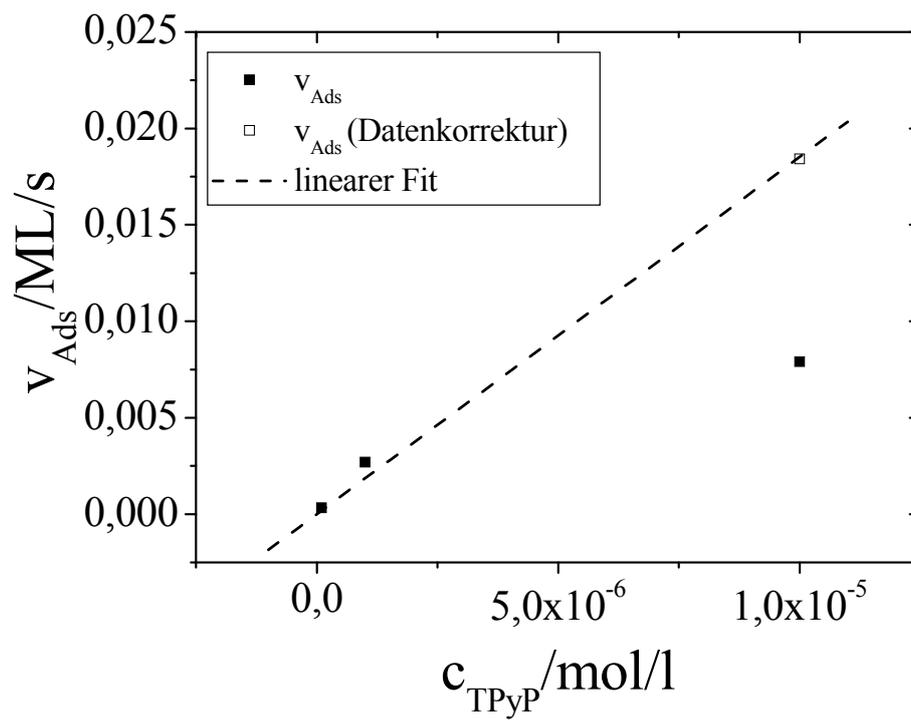


Abb. 10.13 Auftragung der Adsorptionsgeschwindigkeit gegen die TPyP-Konzentration des Elektrolyten. Die Daten der Auftragung sind aus Tabelle 10.7 entnommen.

Durch die Zeitkorrektur der 10^{-5} M TPyP-Lösung ergibt sich eine koorigierte Proportionalitätskonstante in Abb. 10.13 von $1852 \text{ ML} \times \text{l} \times (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}$.

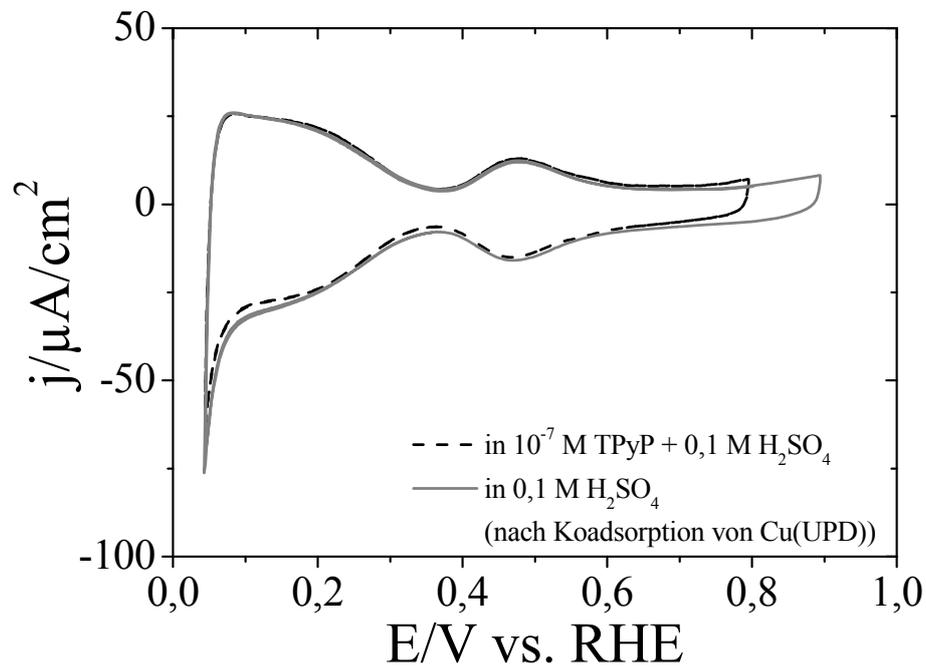
Vergleich der CVs vor und nach der Koadsorption von Cu(UPD)

Abb. 10.14 CVs vor der Koadsorption von Cu(UPD) in 10^{-7} M TPyP + 0,1 M H_2SO_4 (gestrichelt schwarz) und nach dem Cu(UPD)-Experiment in 0,1 M H_2SO_4 .

Der Vergleich der beiden CVs in Abb. 10.14 zeigt, dass die Unterdrückung des Wasserstoffbereiches durch die Koadsorption von Cu(UPD) nicht beeinflusst wird. Dieses lässt vermuten, dass der Bedeckungsgrad von TPyP durch die Adsorption von Cu(UPD) nicht beeinflusst wird. Bei der CV-Messung in 0,1 M H_2SO_4 befindet sich kein Kupfer mehr auf der Oberfläche.

Modell der Langmuir-Adsorption für die Adsorption von TPyP an Pt-Oberflächen

Pt(111)-Oberfläche

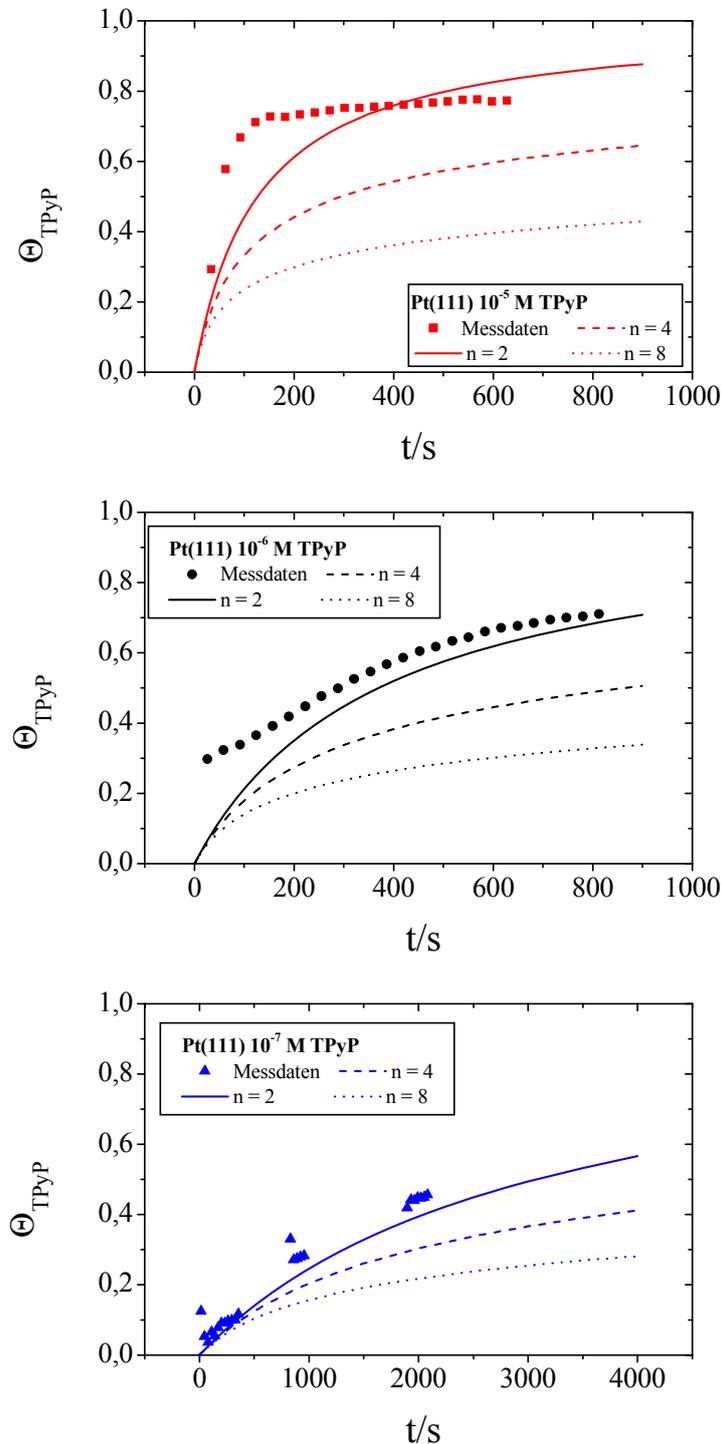


Abb. 10.15 Zeitliche Verläufe der gemessenen TPyP-Bedeckungsgrade und der simulierten Adsorptionskinetiken auf Pt(111). Für $n=2$ (durchgezogene Linie), $n=4$ (gestrichelte Linie) und $n=8$ (gepunktete Linie) bei TPyP-Konzentrationen von (A) 10^{-5} M (rot), (B) 10^{-6} M (schwarz), (C) 10^{-7} M (blau).

Pt(100)-Oberfläche

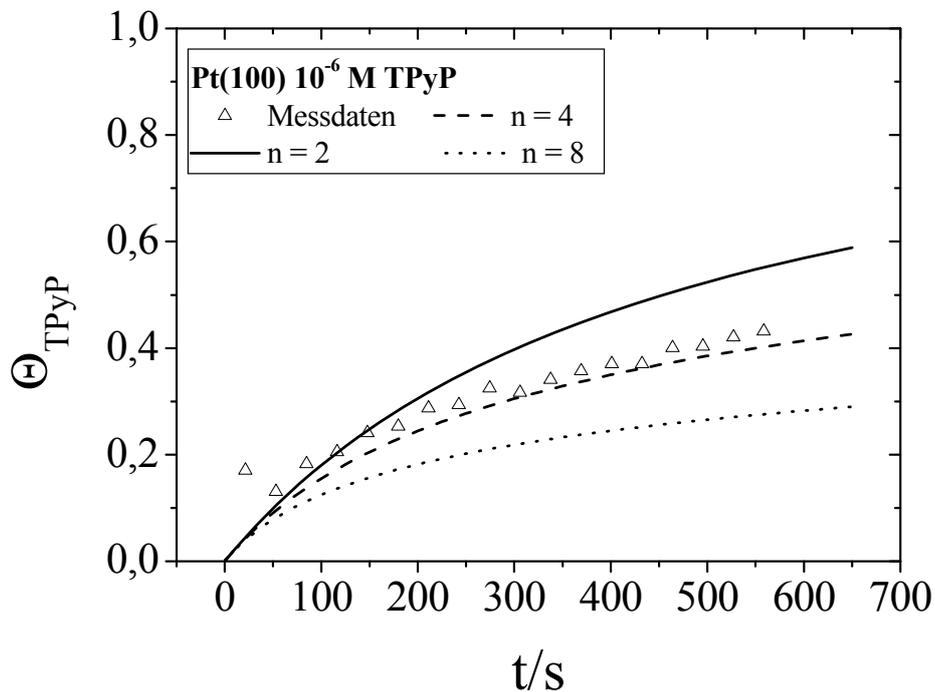


Abb. 10.16 Zeitliche Verläufe der gemessenen TPyP-Bedeckungsgrade und der simulierten Adsorptionskinetiken auf Pt(100). Für $n = 2$ (durchgezogene Linie), $n = 4$ (gestrichelte Linie) und $n = 8$ (gepunktete Linie) bei einer TPyP-Konzentration von 10^{-6} M.

Die Abb. 10.15 und Abb. 10.16 zeigen die simulierten Adsorptionsverläufe für die Langmuir-Adsorption und die experimentell bestimmten Bedeckungsgrade für die Oberflächen Pt(111) bzw. Pt(100). Für beide Pt-Oberflächen folgen die simulierten Adsorptionskinetiken für kleine n -Werte von 2 bis 4 den gemessenen zeitlichen Verläufen der TPyP-Bedeckungsgrade. Dabei ist nach Gl. 7-2 n die Anzahl der blockierten Adsorptionsplätze. Die Auflösung der Gleichung nach Θ ist durch Gl. 10-10 gegeben. Da die Porphyrinmoleküle eine Länge von 1,6 nm haben, wird angenommen, dass bei der planaren Adsorption eine größere Anzahl an Adsorptionsplätzen blockiert wird. Die geringe Anzahl an blockierten Adsorptionsplätzen lässt somit vermuten, dass das Porphyrin in gestackter Form adsorbiert.

Bei der Langmuir-Adsorption ist im Gegensatz zur Adsorption von TPyP die Oberflächendiffusion nicht gehemmt. Die starken Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat, die die Bewegung der Adsorbate auf der Oberfläche einschränken, spielen aber eine entscheidene Rolle im Adsorptionsprozess des Porphyrins.

TPyP-Adsorption an Rh(111) in verschiedenen Grundelektrolyten

Die Abb. 10.17 fasst die in Abb. 7.26 und Abb. 7.28 gezeigten Adsorptionsverläufe in einer Darstellung zusammen. Für den 10^{-5} M TPyP-Elektrolyten in 0,1 M H_2SO_4 und den 10^{-6} M TPyP in 0,1 M HClO_4 ist der maximale Bedeckungsgrad bei Beendigung der Messung erreicht. Die Messung in 10^{-6} M TPyP-Lösung mit 0,1 M H_2SO_4 als Grundelektrolyten erreicht die Absättigung der TPyP-Bedeckung innerhalb der 15 minütigen Messung nicht. Die vermeintlich schnelle Adsorptionskinetik in 0,1 M HClO_4 könnte an der zusätzlichen Adsorptionsreaktion von Chlorid liegen. Dabei findet eine Reduktion der Perchlorsäure zu Chlorid statt, die zusätzliche Adsorptionsplätze auf der Rh(111)-Oberfläche für die Wasserstoffadsorption blockiert.

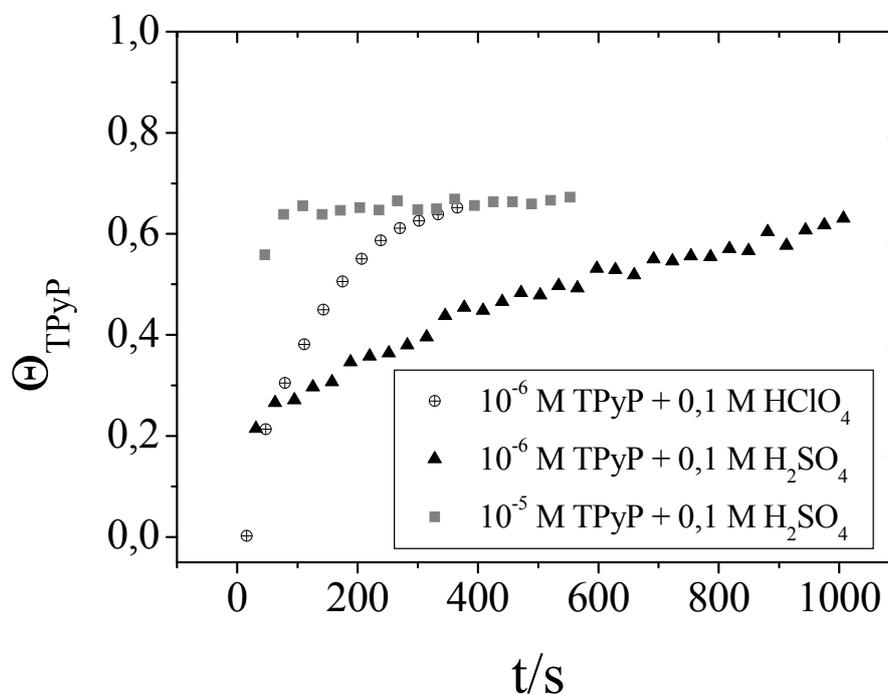


Abb. 10.17 Vergleich der zeitlichen Verläufe der Bedeckungsgrade von TPyP an Rh(111) aus einer 0,1 M H_2SO_4 -Lösung mit den TPyP-Konzentrationen von 10^{-5} M (graue Quadrate) und 10^{-6} M (schwarze Quadrate) sowie aus einer 0,1 M HClO_4 mit 10^{-6} M TPyP (schwarze-durchgestrichene Kreise). Die Daten zur Berechnung der TPyP-Bedeckungsgrade sind aus Abb. 7.25 und Abb. 7.27 entnommen.

Simulierte Adsorptionskinetiken der Langmuir-Adsorption für die TPyP-Adsorption an Rh(111)

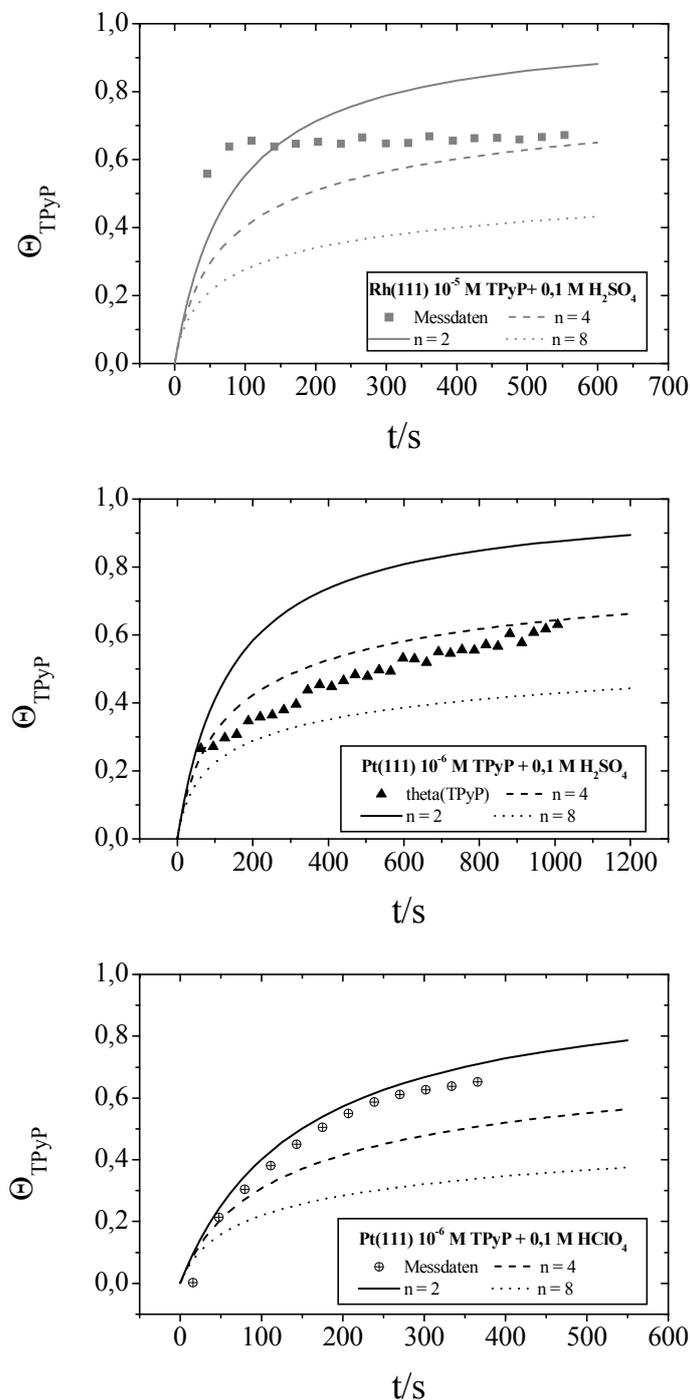


Abb. 10.18 Zeitliche Verläufe der gemessenen TPyP-Bedeckungsgrade und der simulierten Adsorptionskinetiken auf Rh(111). Für $n = 2$ (durchgezogene Linie), $n = 4$ (gestrichelte Linie) und $n = 8$ (gepunktete Linie) bei TPyP-Konzentrationen von (A) 10^{-5} M (grau) und (B) 10^{-6} M (schwarz) in 0,1 M H_2SO_4 und (C) 10^{-6} M TPyP in 0,1 M HClO_4 .

Abb. 10.18 zeigt die zeitlichen Verläufe der TPyP-Bedeckungsgrade nach dem Modell der Langmuir-Adsorption und die gemessenen Bedeckungsgrade an Rh(111) in unterschiedlichen Elektrolyten. Hierbei ist gezeigt, dass die simulierten Verläufe aus Gl. 7-2 mit den gemessenen TPyP-Bedeckungsgraden bei einem n von 2 bis 4 die größte Übereinstimmung haben. Es wird angenommen, dass das Porphyrinmolekül bei einer planaren Adsorption aufgrund seiner Größe mehr als 2-4 Adsorptionsplätze blockiert. Somit ist wird vermutet, dass das Porphyrin in gestackter Form auf der Oberfläche adsorbiert.

Danksagung

Hiermit möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die durch Ihre Unterstützung zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Helmut Baltruschat für die Auswahl der interessanten Forschungsthemen, die anregenden und hilfreichen Diskussionen und seine stetige Hilfestellung bei experimentellen Fragestellungen. Ich danke Ihnen, dass Sie sich immer die Zeit genommen haben mit mir die Interpretation der Messergebnisse zu besprechen und dass Sie mir die Freiheit gelassen haben, um diese Arbeit erfolgreich abzuschließen.

Für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow. Ebenso danke ich den weiteren Mitgliedern der Promotionskommission Frau Priv.-Doz. Dr. Elisabeth Soergel und Herrn Prof. Dr. Werner Mader.

Bedanken möchte ich mich auch bei den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Elektrochemie, die mich die ganzen Jahre begleitet haben. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. Ernst für die zielführenden Diskussionen zu wissenschaftlichen und nicht-wissenschaftlichen Themen.

Ich danke Dr. Abd-el-Aziz Abd-el-Salehin, Sabine Wezislá und Christoph Bondü für die Hilfe und Unterstützung, die Sie mir haben zuteilwerden lassen. Wir haben uns während der Promotion gegenseitig unterstützt, viele gemeinsame Stunden im Labor und Büro verbracht und dabei über alles diskutieren können, was uns bewegt.

Des Weiteren danke ich Ana Stefanova, Nicolai Podgaynyy, Nicky Bogolowski, Phillip Reinsberg, Pawel Bawol, Martina und Philipp Hegemann, Dr. Shahid Iqbal, Lingxing Zan, Dr. Ehab Mostafa, Jie Xu, Dr. Mehdi Khodayari und Christoph Molls. Weiterhin möchte ich meinen Dank für die helfenden Hände von Elke Thome und die liebenswürdige und motivierende Art von Frau Rossignol ausdrücken, die uns den Rücken für unsere Forschung freigehalten haben.

Ohne die Hilfe der Werkstätten könnte keine experimentelle Arbeit, vor allem nicht in der physikalischen Chemie, auskommen. Deswegen möchte ich mich bei den hervorragenden Mitarbeitern der Feinmechanikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Königshoven, der

Elektronikwerkstatt unter der Leitung von Herrn Böhmer und Herrn Paulig und der Glasbläserei unter der Leitung von Herrn Langen und Herrn Koll bedanken.

Ein großer Anteil meines Dankes gehört meiner Freundin Sarah Schwarz, die mich von Anfang an auf diesem Weg begleitet hat. Ich danke Ihr, dass Sie für mich da ist und meinen Blick immer in Richtung Zukunft lenkt. Ich danke Dir, dass Du mir den Mut und die Kraft für diese Arbeit gegeben hast.

Meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern danke ich für Ihre Unterstützung in jeder erdenklichen Form während meines Studiums und meiner Promotion. Ihr habt nie an mir gezweifelt und habt mich meinen Weg gehen lassen. Ich danke Euch, dass Ihr mich immer ermutigt und bestärkt habt, das zu realisieren, was mich erfüllt.

Danke! Thank you! Merci! спасибо! Благодаря! شكرا (shokran)! 谢谢 (xièxie)! teşekkür!

Publikationen:

A.A. Abd-El-Latif, C.J. Bondue, S. Ernst, M. Hegemann, J.K. Kaul, M. Khodayari, E. Mostafa, A. Stefanova, H. Baltruschat, Insights into Electrochemical Reactions by DEMS: New Developments, *TrAC*, **70**, 4.

Konferenz- und Posterbeiträge:

“Modification of Pt-single crystal electrodes by TPyP and Ag(UPD)” Doktorandenworkshop, Template Funktionale Chemische Schablonen SFB 624, 17-18 Juni 2010, Bad Honnef, Deutschland.

“Effect of surface structure and deposited metals at Pt single crystals on electrooxidation of ethanol: DEMS study” A.A. Abd-El Latif, E. Mostafa, J.K. Kaul, H. Baltruschat, ISCEE, Rzeszow, Poland, **2014**.