

Untersuchung der Adsorption und Koadsorption
organischer Moleküle an Platineinkristallelektroden
*-Ansätze zur Modifizierung von
Platineinkristallelektroden-*

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät
der
Rheinischen-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Rainer Bussar
aus Wachtberg

Bonn 2006

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

Erscheinungsjahr 2007

Promotionskommission:

Erstgutachter (Betreuer): Prof. Dr. Helmut Baltruschat

Zweitgutachter: Prof. Dr. Klaus Wandelt

Fachnahes Mitglied: Prof. Dr. Friedrich Vögtle

Fachangrenzendes Mitglied: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der mündlichen Prüfung: 15.Dezember.2006

Angefertigt am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter
http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

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

Rechtlicher Hinweis:

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Experimente sind nur unter geeigneten Schutzmaßnahmen und in geeigneten Laboratorien von (Fach)Personal durchzuführen. Fehlende Sicherheitshinweise sind nicht als Hinweis auf eine Ungefährlichkeit der Experimente zu werten.

Zusammenfassung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, die Kenntnisse über die Reaktivität modifizierter einkristalliner Platinoberflächen zu vertiefen und mögliche Strategien zur gezielten Modifizierung solcher geordneten, periodisch gestuften Substrate zu eruieren. Die Adsorption und Koadsorption ausgewählter Modellmoleküle wurde mit Differentieller Elektrochemischer Massenspektrometrie (DEMS)^[1, 2], ergänzt durch elektrochemische Rastertunnelmikroskopie (EC-STM) an Platinelektrodenoberflächen untersucht. Als Substrate wurden verschiedene gestufte Platineinkristalle der [1, -1, 0]-Zone mit monoatomaren (111)-orientierten Stufen und unterschiedlich breiten (111)-orientierten Terrassen ausgewählt. Der Einfluss der Stufendichte dieser Vicinalflächen auf die kathodische Desorption von präadsorbiertem Ethen wurde systematisch untersucht.^[3] Anhand der ausgewählten Substrate Pt(332) und Pt(665) konnte gezeigt werden, dass die geringere Stufendichte an der Pt(665)-Oberfläche zu einer unvollständigeren Desorption des adsorbierten Ethens führt. Folglich sind die adsorbierten Spezies des Ethens bei Raumtemperatur nicht mobil genug, um von den Terrassen vollständig zu den reaktiven (111)-Stufen zu diffundieren.

Es konnte gezeigt werden, dass präadsorbiertes Ethen kathodisch primär von den Stufen desorbiert und auf den teilblockierten Oberflächen hiernach eine deutliche Wasserstoffadsorption an den (111)-Stufen möglich ist.

Die Stufendichte hat auch einen deutlichen Einfluss auf die kathodisch desorbierten Produkte des koadsorbierten Benzens: Im Grenzfall des Pt(665)-(1×1), mit einer Terrassenbreite von elf Atomen, wird das koadsorbierte Benzen primär ohne Hydrierung unverändert als Benzen desorbiert. An der Pt(332)-(1×1)-Oberfläche, mit einer Terrassenbreite von fünf Atomen, desorbiert primär Cyclohexan.

Anhand von Koadsorptionsexperimenten mit einigen Modellspezies wurde untersucht, ob sich nach der partiellen Desorption des präadsorbierten Ethens eventuell größere Moleküle gezielt an den freien monoatomaren (111)-Stufen bzw. in unmittelbarer Stufennähe koadsorbierten lassen.^[4] Sowohl für kleine Spezies wie ¹³CO und Ethen, als auch für Aromaten von zunehmender Größe wie Benzen, Styren und Mesitylen war eine Koadsorption an den durch Ethen teilblockierten, modifizierten Oberflächen des Pt(332)/Ethen und Pt(665)/Ethen möglich.

Die Koadsorption (und Desorption) von Benzen und Ethen wurde auch an der atomar glatten Pt(111)-Elektrodenoberfläche untersucht. Die EC-STM Experimente hierzu zeigten,

dass zwar eine Koadsorption beider Spezies möglich ist, dabei aber eine Domänenbildung auftritt. Da in diesem Fall Ethen und Benzen getrennt voneinander adsorbieren, entstehen nach der kathodischen Desorption des Benzens größere „Lücken“ auf der Oberfläche. Eine Readsorption von Benzen nach der Desorption ist möglich. Da aber kein „Mischadsorbat“ mit kleinen Domänen oder einzelnen Benzenmolekülen in einer partiellen Ethenmonolage entsteht, können auch andere, größere Spezies wie etwa Mesitylen ohne Probleme an der teilblockierten Oberfläche koadsorbiert werden. Eine sterisch wirkende „Adsorptionsschablone“ kann durch eine Koadsorption von Ethen und Benzen am Pt(111) mit anschließender gezielter Desorption des Benzens aufgrund der Domänenbildung bei der Adsorption nicht erzeugt werden.

Die Adsorption und chemische Stabilität verschiedener Kronenether mit einem 18-Krone-6-Grundkörper (Derivate des 18-Krone-6) wurde auf Pt(111)- und auf polykristallinen Elektroden untersucht, da diese Spezies als mögliche Wirtmoleküle für eine Kationeneinlagerung interessant sind.^[5] Diese Modelladsorbentien mit zunehmender Komplexität (von einfachen 18-Krone-6 bis zum komplexeren 4'-Aminodibenzo-18-krone-6) konnten irreversibel und im Wesentlichen chemisch intakt auf den Elektrodenoberflächen adsorbiert werden. Trotz der hohen Reaktivität der Pt-Substrate erfolgt eine Zersetzung der Adsorbate erst anodisch von 0,6 V bzw. kathodisch ab etwa 0,1 V vs. RHE.

In Kooperation mit G.A. Attard (Univ. Cardiff) fanden Untersuchungen zur Adsorption von Cinchonin auf verschiedenen Pt-Substraten statt.^[6] Die Oberflächenkonzentrationen und die Bindungswechselwirkungen konnten aufgeklärt werden. Es wurde gezeigt, dass durch eine ¹³CO-Koadsorption das präadsorbierte Cinchonin nicht vollständig desorbiert werden kann und folglich die exocyclische Vinylgruppe des Chinuclidinringes trotz dessen sterischen Anspruchs zur Anbindung an der Substratoberfläche beiträgt. Die Reaktivität einer mit Cinchonin modifizierten Pt-Elektrode wurde beispielhaft untersucht.

-
- [1] H. Baltruschat, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2004**, *15*, 1693.
[2] H. Baltruschat, in *Interfacial Electrochemistry* (Ed.: A. Wieckowski), Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **1999**, pp. 577
[3] T. Löffler, X. Xiao, H. Baltruschat, **2006**, *in preparation*.
[4] R. Bussar, M. Nielinger, **2006**, *in preparation*.
[5] R. Bussar, M. Nielinger, H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *578*, 259.
[6] Fietkau, R. Bussar, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5626.

Auch die Wissenschaft erfordert ein gewisses Maß an Glauben:

Glaube an das was man sieht oder in Experimenten sichtbar macht

Glaube an die in der Literatur bereits berichteten Kenntnisse

Glaube an die Objektivierbarkeit eines Systems

Glaube an einen methodischen Ansatz

„Glaube ist Hoffnung und Herausforderung“

H. A. Schüller

Doch was ist Wahrheit?

Jede Wissenschaft ist bemüht, eine Aussage objektiv und klar verständlich zu gestalten, und scheut sich nicht vor Widerlegung, denn das ist Teil des Fortschritts.

Definitive Wahrheit ist an den “Grenzen” der Forschung zunächst nicht leicht zu finden, sondern entsteht mit der Zeit und im Konsens vieler Arbeiten.

Inhaltsverzeichnis:

1.	EINLEITUNG.....	1
1.1	EINKRISTALLE ALS DEFINIERTE SUBSTRATE IN ELEKTROCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN	1
1.2	VICINAL GESTUFTE EINKRISTALLE	3
1.3	VORARBEITEN AUS MEINER DIPLOMARBEIT.....	6
2.	LITERATURÜBERSICHT.....	8
2.1	EINKRISTALLINE PLATINELEKTRODENOBERFLÄCHEN	8
2.1.1.	<i>STABILITÄT DER VICINAL GESTUFTEN OBERFLÄCHEN.....</i>	13
2.1.2.	<i>DEFINITION EINER MONOLAGE AN GESTUFTEN ELEKTRODENOBERFLÄCHEN</i>	15
2.1.3.	<i>ADSORPTION VON KOHLENMONOXID AN GESTUFTEN PT-ELEKTRODENOBERFLÄCHEN</i>	15
2.1.4.	<i>LAGE DES NULLLADUNGSPOTENTIALS FÜR PLATINELEKTRODENOBERFLÄCHEN .</i>	17
2.2	MODIFIKATIONEN AN EINKRISTALLINEN ELEKTRODENOBERFLÄCHEN	18
2.3	ALKENE ALS ADSORBATE AUF PLATINOBERFLÄCHEN	21
2.4	CINCHONIN UND CINCHONIDIN ALS CHIRALE ADSORBATE	29
2.5	KRONENETHER UND POLYETHER ALS ADSORBATE.....	33
3.	MOTIVATION DIESER ARBEIT	35
3.1	PARTIELLE DESORPTION MOLEKULARER ADSORBATE.....	35
3.2	ADSORPTION „FUNKTIONALER“ ADSORBATE	37
3.3	AUFGABENSTELLUNG DIESER ARBEIT	38
4.	MESSTECHNISCHE GRUNDLAGEN UND GERÄTEFUNKTIONEN.....	39
4.1	GRUNDLAGEN DER VERWENDETEN MESSMETHODEN	39
4.1.1.	<i>CYCLISCHE VOLTAMMETRIE (CV).....</i>	39
4.1.2.	<i>DIFFERENTIELLE ELEKTROCHEMISCHE MASSENSPEKTROMETRIE.....</i>	40
4.2	AUFBAU DER DEMS-ANLAGE (AUFBAU DEMS-V)	41
4.3	EIGENSCHAFTEN DES QUADRUPOLMASSENSPEKTROMETERS QMS422	42
4.4	DIE ELEKTROCHEMISCHE DÜNNSCHICHTZELLEN	43
4.5	CHARAKTERISIERUNG DER ELEKTRODENOBERFLÄCHEN	44
4.5.1.	<i>BESTIMMUNG DER ELEKTRODENOBERFLÄCHE DURCH H-ADSORPTION.....</i>	44
4.5.2.	<i>AUFGERAUTE EINKRISTALLOBERFLÄCHEN.....</i>	47
4.5.3.	<i>BESTIMMUNG DER ELEKTRODENOBERFLÄCHE DURCH CO-OXIDATION.....</i>	49
4.6	KALIBRIERUNG DES MASSENSPEKTROMETERS.....	50
4.6.1.	<i>INTERNE KALIBRIERUNG</i>	50
4.6.2.	<i>EXTERNE KALIBRIERUNG MIT EICHGASEN („EICHLECKEXPERIMENT“)</i>	51
4.6.3.	<i>VERWENDUNG VON EICHGASGEMISCHEN/ REFERENZVERBINDUNGEN</i>	53
4.7	QUANTIFIZIERUNG DER FLÜCHTIGEN REAKTIONSPRODUKTE	57
4.7.1.	<i>BILANZIERUNG DER DESORPTIONSREAKTIONEN</i>	58
4.7.2.	<i>MESSUNGEN MIT MEHREREN „ONLINE“ DETEKTIERTEN MASEN</i>	58
5.	ALLGEMEINER EXPERIMENTELLER TEIL.....	61
5.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN UND SAUBERKEIT.....	61
5.2	VERWENDETE ELEKTRODEN	61
5.3	TEST DES ELEKTROCHEMISCHEN AUFBAUS.....	62
5.4	DURCHFÜHRTE EXPERIMENTE.....	62
5.4.1.	<i>EXPERIMENTE DER DIREKTEN ANODISCHEN DESORPTION</i>	63

5.4.2.	<i>BESTIMMUNG DER ELEKTRONENWERTIGKEIT Z^{OX}</i>	63
5.4.3.	<i>EXPERIMENTE DER KATHODISCHEN DESORPTION</i>	64
5.4.4.	<i>H-ZELLEN-MESSUNGEN</i>	64
6.	CHARAKTERISIERUNG EINIGER GASTMOLEKÜLE	65
6.1	CHARAKTERISIERUNG VON BENZEN UND MESITYLEN.....	65
6.2	CHARAKTERISIERUNG VON STYREN UND LIMONEN	72
6.3	DISKUSSION UND VERGLEICH DER MODELLVERBINDUNGEN.....	75
7.	CHARAKTERISIERUNG MÖGLICHER MODIFIER	79
7.1	DESORPTION VON ETHEN AN VICINAL GESTUFTEN PLATINEINKRISTALLEN	79
7.1.1.	<i>EINFLUSS DER OBERFLÄCHENSTRUKTUR AUF DIE DESORPTION DES ETHENS</i>	83
7.1.2.	<i>KOADSORPTION VON ¹³CO UND ETHEN AN Pt(332)</i>	91
7.2	CHARAKTERISIERUNG VON PRÄADSORBIERTEM PROPEN.....	93
7.2.1.	<i>DIREKTE ANODISCHE DESORPTION VON PRÄADSORBIERTEM PROPEN</i>	93
7.2.2.	<i>KATHODISCHE DESORPTION VON PRÄADSORBIERTEM PROPEN</i>	95
7.3	CHARAKTERISIERUNG VON ADSORBIERTEM 1-PENTEN	101
7.3.1.	<i>DIREKTE ANODISCHE DESORPTION VON PRÄADSORBIERTEM 1-PENTEN</i>	101
7.3.2.	<i>KATHODISCHE DESORPTION VON PRÄADSORBIERTEM 1-PENTEN AN Pt(111)_R</i> 102	
7.4	DISKUSSION DER EXPERIMENTE MIT DEN PRÄADSORBIERTEN ALKENEN.....	103
7.5	DISKUSSION ZUR VERWENDUNG VON ALKENEN ALS MÖGLICHE MODIFIER	107
8.	KOADSORPTION AN VICINAL GESTUFTEN ELEKTRODEN	110
8.1	KOADSORPTION AN DEN TEILBLOCKIERTEN OBERFLÄCHEN DES Pt(322) UND Pt(665)	110
8.1.1.	<i>READSORPTION VON ETHEN AM TEILBLOCKIERTEN Pt(332)/ETHEN</i>	110
8.1.2.	<i>KOADSORPTION VON BENZEN UND ETHEN OHNE VORHERIGE DESORPTION</i>	112
8.1.3.	<i>KOADSORPTION VON BENZEN AM TEILBLOCKIERTEN Pt(332) UND Pt(332)_{FAC}</i> 112	
8.1.4.	<i>KOADSORPTION VON BENZEN AM TEILBLOCKIERTEN Pt(665)-(1×1) UND Pt(665)_{FAC}</i>	116
8.2	ZUSAMMENFASSUNG DER MESSERGEBNISSE MIT KOADSORBIERTEM BENZEN.....	119
8.3	KOADSORPTION VON MESITYLEN AN TEILBLOCKIERTEN Pt(332) _{FAC} /ETHEN	121
8.4	KOADSORPTION VON STYREN AM TEILBLOCKIERTEN Pt(332)/ETHEN	122
8.5	ALTERNATIVER ANSÄTZE ZUR ERZEUGUNG „REAKTIVER TASCHEN“	125
8.6	KOADSORPTION VON BENZEN AM Pt(332)/ETHEN ERZEUGT DURCH CU- STUFENDEKORATION	128
8.7	DISKUSSION DER MODIFIZIERTEN VICINAL GESTUFTEN OBERFLÄCHEN	130
9.	KOADSORPTION VON BENZEN UND ETHEN AM Pt(111)	133
9.1	DISKUSSION DER KOADSORPTION AM Pt(111)	139
10.	CHARAKTERISIERUNG VON CINCHONIN ALS CHIRALER MODIFIER .	141
10.1	UNTERSUCHUNG ZUR BINDUNGSWECHSELWIRKUNG MIT DER OBERFLÄCHEN.....	142
10.2	EXPERIMENTE ZUR DESORPTION VON CINCHONIN AN Pt(PC)	146
10.3	DISKUSSION DER BINDUNGSWECHSELWIRKUNG VON ADSORBIERTEM CINCHONIN	148
11.	UNTERSUCHUNGEN ADSORBIERTER KRONENETHER	151
11.1	METHOXYBENZEN ALS EINFACHE MODELLVERBINDUNG MIT EINER ETHERGRUPPE	151
11.2	ANODISCHE DESORPTION DER PRÄADSORBIERTEN KRONENETHER.....	155
11.2.1.	<i>DIREKTE ANODISCHE DESORPTION VON 18-KRONE-6 (18C6)</i>	155
11.2.2.	<i>DIREKTE ANODISCHE DESORPTION VON ADSORBIERTEM B18C6</i>	157

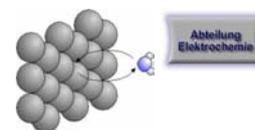
11.2.3.	<i>DIREKTE ANODISCHE DESORPTION VON ADSORBIERTEM 4'-ADB18C6</i>	158
11.3	VERDRÄNGUNG DER PRÄADSORBIERTEN KRONENETHER DURCH ¹³ CO	160
11.4	KATHODISCHE DESORPTION DER PRÄADSORBIERTEN KRONENETHER	164
11.4.1.	<i>KATHODISCHE DESORPTION VON ADSORBIERTEM 18C6</i>	164
11.4.2.	<i>KATHODISCHE DESORPTION VON ADSORBIERTEM B18C6</i>	166
11.4.3.	<i>KATHODISCHE DESORPTION VON ADSORBIERTEM 4'-ADB18C6</i>	170
11.5	EC-STM UNTERSUCHUNG VON 4'-AMINO-DIBENZO-18-KRONE-6 AUF Pt(111)..	172
11.6	ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ADSORBIERTEN KRONENETHER.....	173
11.7	DISKUSSION DER KRONENETHER ALS MÖGLICHE ADSORBIERTE WIRTMOLEKÜLE	176
12.	ZUSAMMENFASSUNG UND PERSPEKTIVEN	178
12.1	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....	178
12.2	PERSPEKTIVE.....	181
13.	LITERATURVERZEICHNIS	184
14.	TABELLENANHANG	190
15.	DISKUSSION EINIGER MESSPARAMETER	I
15.1	EINFLÜSSE AUF DIE EMPFINDLICHKEIT DES MASSENSPEKTROMETERS	III
15.2	FEHLERQUELLEN BEI DER INTEGRATION	III
15.3	SCHWANKUNGEN DER KALIBRIERUNGSKONSTANTE K°(CO ₂)	IV
15.4	CHARAKTERISIERUNG VON TEFLONMEMBRANEN.....	VI
15.4.1.	PERMEABILITÄT DER VERWENDETEN TEFLONMEMBRANEN	VI
15.4.2.	HINWEIS AUF EINE UNGEWOLLTE ABSORPTION IN DER TEFLONMEMBRAN....	VIII
15.5	ALTERNATIVE METHODEN DER ELEKTROCHEMISCHEN MASSENSPEKTROMETRIE ...	IX

Vorwort

Die Arbeit ist im Zeitraum von 11.2002 bis 06.2006 im Arbeitskreis von Herrn Prof. H Baltruschat zum Thema der “Adsorption und Koadsorption an Platin(einkristall)elektroden” entstanden. Die Arbeit fand im Rahmen des 2002 neu eingerichteten SFB 624 statt. Dieser Forschungs- und Kooperationsschwerpunkt der Uni Bonn beschäftigt sich mit dem „Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung“. Es wurden in diesem Kontext mehrere Ansätze und Strategien zur Modifizierung von Elektrodenoberflächen, zeitgleich oder aufeinander aufbauend, teilweise in Kooperation erforscht. Viele der Grundlagen zum Verständnis modifizierter Oberflächen mussten zunächst gelegt werden und das Ziel einer funktionalen Modifizierung kann nur im Verlauf mehrerer Arbeiten erreicht werden.

Die Inhalte meiner Forschungsarbeiten sind größtenteils publiziert, wie dem Anhang entnommen werden kann.

Wachtberg und Bonn, im März-Juli 2006



1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit entstand im Sonderforschungsbereich 624¹ „*Vom Design chemischer Schablonen zur Reaktionssteuerung*“ und thematisiert die Elektrochemie einiger ausgewählter organischer Adsorbate und Koadsorbate auf Platin(einkristall)elektroden. Im Rahmen diesen „Grundlagenuntersuchungen“ wurden verschiedene adsorbierte *Oxo-Kronenether, einfache Alkene und Aromaten* mit Differentieller Elektrochemischer Massenspektrometrie (DEMS) charakterisiert. Es fanden mit diesen Spezies Experimentalreihen zur Koadsorption, etwa von *Kohlenmonoxid, Benzen, Mesitylen und Styren* an mit adsorbiertem Ethen teilbelegten Oberflächen statt. Eine besondere Bedeutung kam dabei den vicinal gestuften Platineinkristallektroden zu. An diesen Substraten wurden Ansätze untersucht, deren Topologie — die durch eine regelmäßige Abfolge von mehratomaren Terrassen und monoatomaren Stufen gekennzeichnet ist — zu verwenden, um daraus komplexere periodische Strukturen zu erzeugen. Zu den untersuchten Fragestellungen gehört u.a., ob eine partielle Desorption von präadsorbierten Alkenen möglich ist und dadurch evtl. reaktive Bereiche an den Stufen der Vicinalflächen erzeugt werden können.

Um die eruierten Modifizierungsansätze der Einkristalle im weiteren Verlauf besser erläutern zu können, wird zunächst die Topologie der Einkristalloberflächen vorgestellt. Im Anschluss an die nun folgende Literaturdiskussion werden dann die konkreten Fragestellungen dieser Arbeit vorgestellt.

1.1 Einkristalle als definierte Substrate in elektrochemischen Untersuchungen

Einkristalle erlauben die strukturabhängige Untersuchung elektrochemischer Reaktionen, da die wohlgeordneten, d.h. die translationssymmetrischen Substratoberflächen durch die Wahl geeigneter Einkristalle (und bedingt auch durch die Präparationsbedingungen) systematisch variiert werden können. Durch die Verwendung von kleinen, kugelförmigen Einkristallen („Clavilierbeads“) ist es seit Anfang der 80er-Jahre möglich, in der Elektrochemie Einkristalle zu untersuchen. Diese Kugeleinkristalle werden durch Schmelzen eines hochreinen Metalldrahtes in einer Wasserstoffflamme, anschließendes langsames Abkühlen und darauf folgendes Abschrecken in Reinstwasser erzeugt. Die orientierte Oberfläche wird erzeugt, indem die gewünschte Ebene durch Beugungsbilder identifiziert und der Kristall vor dem Schneiden entsprechend der gewünschten Millerebene vororientiert wird.

¹ <http://www.chemie.uni-bonn.de/SFB/>

Als mögliche Substratmaterialien für größere Einkristalle liegen viele Materialien in hoher Reinheit (5 N = 99,999% oder besser) auch als kommerzielle Einkristalle in hoher Qualität (Fehlwinkel $\leq 0,5^\circ$) vor. Dadurch sind auch deutlich größere Elektrodenoberflächen ($A \sim 1\text{cm}^2$) zugänglich als im Fall der Clavilier'schen Kugeleinkristalle. „Reale Einkristallelektroden“ weisen nach der Präparation unter Inertgasbedingungen zumeist eine hohe Ordnung auf, die der Ordnung idealer Einkristalle, mit kompakter wohlgeordneter Kugelpackung und infiniter Translationssymmetrie der Elementarzelle, zumindest sehr nahe kommt.^[7] Als Oberflächen finden dabei häufig die niedrig indizierten Millerflächen (oder auch „Basalflächen“) (110) mit zweifacher Symmetrie, (111) mit dreifacher Symmetrie und (100) mit vierfacher Symmetrie der Oberflächenelementarzelle Verwendung. Die zuvor genannten Flächen können auch als Orthogonale zu den Hauptsymmetrieelementen des kubischen Packungstyps angesehen werden.^[8] In Bild 1-1 sind zunächst diese einfachen, nicht gestuften Einkristalloberflächen dargestellt.

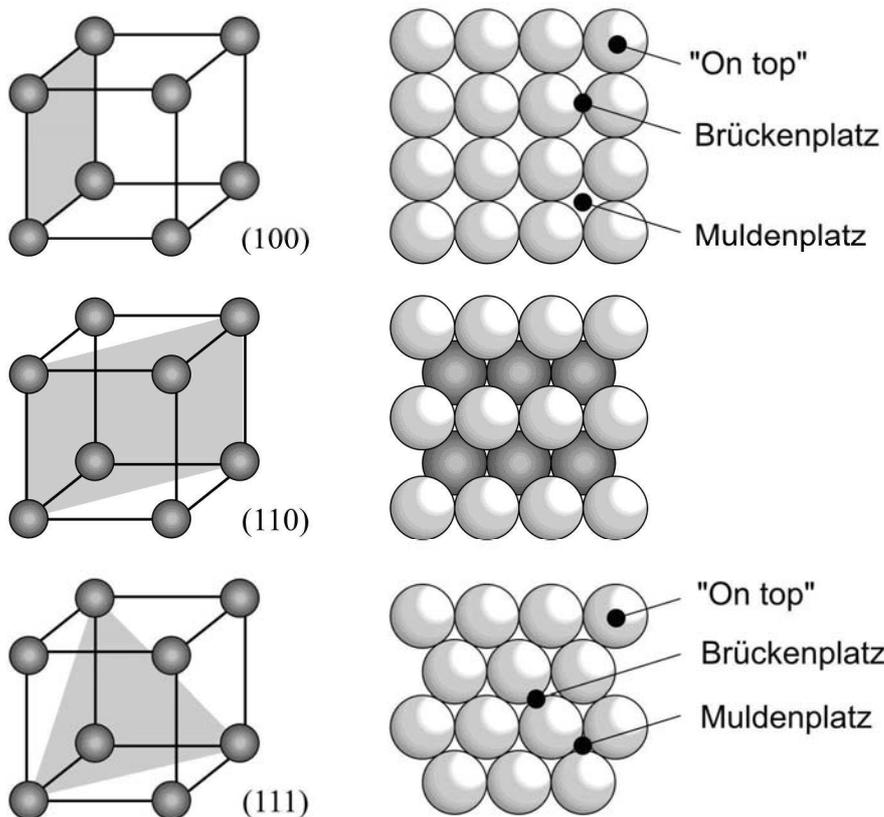


Bild 1-1. Millerebenen (100), (110) und (111) im kubisch flächenzentrierten Kristallsystem (engl. face centered cubic, fcc) und die entsprechenden Oberflächenmodelle
Aus Gründen der vereinfachenden Darstellung sind die Atome auf den Seitenflächen weggelassen worden. (Die Elementarzelle enthält insgesamt vier Atome — je acht Atome auf den Ecken die zu je acht Elementarzellen und sechs Atome auf den Seiten die zu jeweils zwei Elementarzellen gehören. Hier sind zur Vereinfachung nur die Atome der Ecken gezeigt.)

Die übliche Notation der Einkristallfacetten/oberflächen als (h,k,l)-Ebene nach Miller erfolgt anhand der reziproken Schnittpunkte $h = 1/x$ -Schnittpunkt, $k = 1/y$ -Schnittpunkt und $l = 1/z$ -Schnittpunkt mit dem Koordinatensystem in Einheiten der Gitterkonstante des jeweiligen Substrats.^[9] Die (111)-Ebene in Bild 1-1 schneidet beispielsweise im Abstand einer Gitterlänge A ($A_{Au} = 4,079 \times 10^{-10}$ m, $A_{Pt} = 3,923 \times 10^{-10}$ m, aus Ref. ^[7]) in x-, y- und z-Richtung, woraus sich die Miller-Notation (111) ergibt. Es ist dabei zu beachten, dass ein Schnittpunkt im unendlichen mit dem Index 0 benannt wird, wie im Beispiel der (100)- und (110)-Ebene erkennbar ist.

1.2 Vicinal gestufte Einkristalle

Neben den zuvor gezeigten hochsymmetrischen Oberflächen existieren komplexere Oberflächen mit geringerer Symmetrie, u.a. solche mit einer regelmäßigen Abfolge monoatomarer Stufen, die als vicinal gestufte Oberflächen bezeichnet werden. Besonders interessante Oberflächen sind solche mit einer chiralen Information. Diese zeichnen sich durch eine chirale Anordnung von Halbkristalllagen an den monoatomaren Stufen aus.^[8] Bild 1-2 zeigt links die Projektion der kristallographischen Kugel des kubisch flächenzentrierten Packungstyps (fcc) auf den (001)-Ursprung des Raumgitters. (Die Linien sind gebogen, da es sich um eine Projektion einer Kugel auf eine Ebene handelt.)

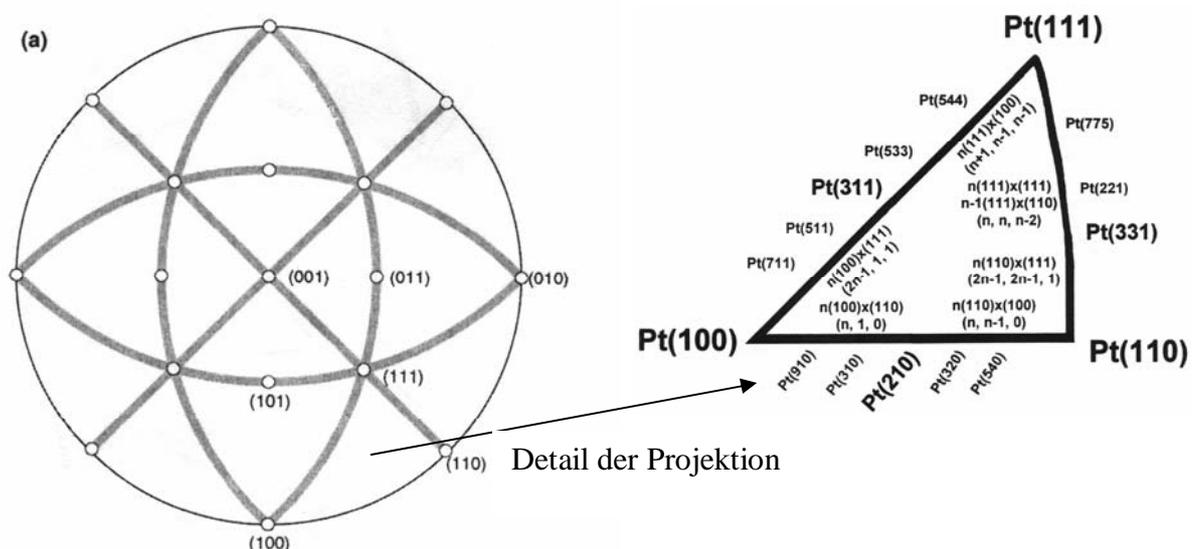


Bild 1-2. Projektion der kristallographischen Kugel des kubisch flächenzentrierten Packungstyps auf die (001)-Ebene und kristallographisches Dreieck

Dargestellt ist links die Projektion der kristallographischen Kugel auf den (0 0 1)-Ursprung des Raumgitters. Rechts ist ein Detail des kristallographischen Einheitsdreiecks gezeigt. (Quelle: Ref. ^[8])

Das Bild 1-2 zeigt rechts das kristallographische Dreieck, dessen Eckpunkte durch die hochsymmetrischen Oberflächen Pt(111), Pt(100) und Pt(110) gebildet werden. Alle vicinal gestuften Oberflächen liegen auf den Verbindungslinien zwischen den Basalflächen, die gleichzeitig Hochsymmetriepunkte der kristallographischen Kugel sind. Sie werden, wie in Bild 1-3 erkennbar, durch das Schneiden in einen definierten Winkel α zur (111)-Oberflächen (oder einer der anderen Hauptsymmetrieebenen) erzeugt.

Eine umfangreiche Diskussion dieser Oberflächen mit elektrochemischen Fragestellungen geht auf Arbeiten von Clavilier u. Mitarbeitern zurück.^[10-13] Untersuchungen anderer Vicinalflächen sind auch berichtet, so etwa Oberflächen mit (100)-Stufen.^[14] Im Fall gestufter Platineinkristalle ist die Wasserstoffadsorption an Terrassen mit lokaler (111)-Orientierung, etwa Pt(332) oder Pt(331), und mit lokaler (100)-Orientierung, etwa Pt(755), deutlich von der Wasserstoffadsorption an Stufen unterscheidbar.^[13, 15] In einer früheren Veröffentlichung von Clavilier u. Mitarbeiter wurde jedoch die Zahl der Adsorptionsplätze nicht (explizit) exakt wiedergegeben, da bei der Konstruktion der Fläche der Vicinalebene der Winkel α nicht beachtet wurde.^[12] Die Abweichung ist bei den gestuften Oberflächen Pt(331), Pt(221) durchaus signifikant, da für stark gestufte Oberflächen ein steiler Winkel α vorliegt. Eine Korrektur findet sich in der Literatur durch Feliu u. Mitarbeiter.^[16] Eine exakte Diskussion der Thematik findet sich in der Dissertation von F. Hernandez.^[17]

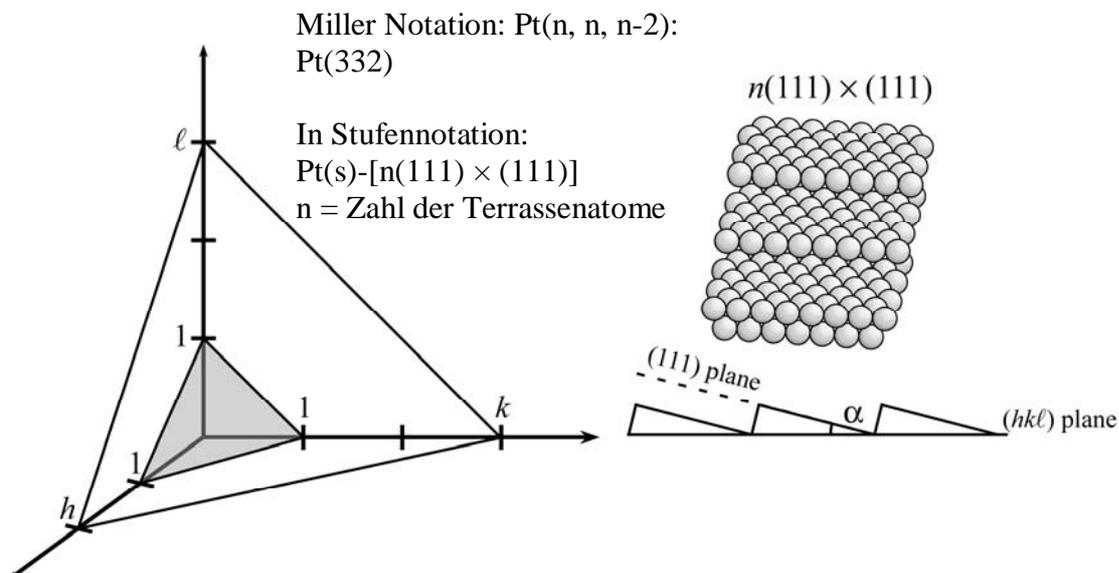


Bild 1-3. Vicinal gestufte Einkristalloberflächen des Typs $M(s)$ -[$n(111) \times (111)$]
Dargestellt sind links die (111)-Millerebene mit ihren Schnittpunkten mit den Achsen des Kristallgitters im Abstand einer Gitterkonstante. Rechts ist der Schnittwinkel einer vicinal gestuften Einkristalloberfläche (Vicinalfläche) schematisch dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur Oberflächen untersucht, die im

kristallographischen Dreieck, das aus den (111), (110) und (100)-Hauptsymmetrien gebildet wird, auf der Verbindungslinie zwischen der (111)- und der (110)-Oberfläche liegen. Dies sind vicinal gestufte Kristalloberflächen mit (111)-orientierten Terrassen und Stufen mit lokaler (111)-Orientierung (vergleiche auch Bild 1-3). Diese werden in Stufennotation auch als Oberflächen vom Typ $Pt(s)-[n(111) \times (111)]$ bezeichnet. Es ist dabei zu beachten, dass die Struktur der Stufen rein formal unterschiedlich beschrieben werden kann. Für eine Beschreibung der Stufen als lokale (111)-Facetten ergibt sich eine Stufenbreite von $(n-1)$ -Atomen. Für eine alternative Beschreibung als (110)-Stufen ergibt sich eine Terrassenbreite von $(n-2)$ -Atomen.^[9]

Es ist in Bild 1-3 erkennbar, dass die gestuften Oberflächen durch einen definierten Winkel α bezogen auf die (111) Oberfläche entstehen. Die Stufendichte wird umso größer, je steiler der Schnittwinkel α gewählt wird. Es gilt dabei folgender Zusammenhang zwischen der Terrassenbreite n und dem Winkel α , der in Ref. ^[18] angegeben ist.

$$\alpha = \arctan\left(\frac{2\sqrt{2}}{3n-2}\right) \quad (1-1)$$

Die Vicinalflächen des Typs $Pt(s)-[n(111) \times (111)]$ weisen in der alternativen Millernotation stets die Form $Pt(n, n, n-2)$ auf, wobei $(n-1)$ wiederum die Zahl Terrassenatome angibt (siehe Bild 1-4).^[9] Es ist dabei zu beachten, dass die Notation stets als natürliche Zahl, aber in gekürzter Form angegeben wird. So ist eine $Pt(332)$ -Oberfläche einer Oberfläche der Notation $Pt(664)$ äquivalent, welche die obig genannte Bedingung mit $n = 6$ erfüllt.

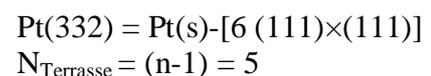
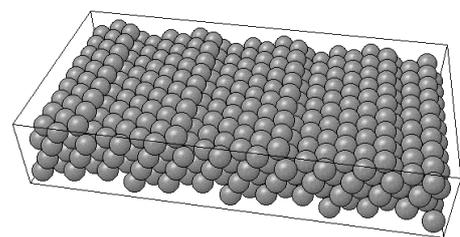
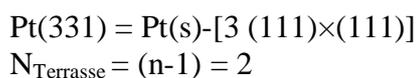
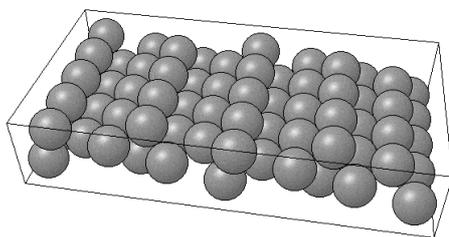


Bild 1-4. Modell der gestuften Oberflächen des $Pt(331)$ -(1×1) und $Pt(332)$ -(1×1)

Dargestellt ist links eine schräge Aufsicht auf die Oberflächen des $Pt(331)$ mit einer zweiatomigen Terrasse und rechts des $Pt(332)$ mit einer fünfatomigen Terrasse.

(Quelle: http://w3.rz-berlin.mpg.de/~rammer/surfexp_prod/SXinput.html)

Es kann in Abhängigkeit von der Präparation der Einkristalle zu einer Rekonstruktion der Oberflächen kommen, wodurch sich die Terrassenbreite im Extremfall verdoppelt und die Stufen als Doppelstufen vorliegen. Neben dieser (1×2)-Rekonstruktion, die auch als eine spezielle Facettierung bezeichnet wird, können auch komplizierte Rekonstruktionen der Oberflächen auftreten.^[19, 20] Die in Argon präparierten und durch Sauerstoffspuren evtl. rekonstruierten Oberflächen werden in dieser Arbeit mit $Pt(hkl)_{fac}$ bezeichnet.

Es sind unterschiedliche Strategien zur gezielten Modifizierung einkristalliner Oberflächen denkbar. Glatte Oberflächen, wie etwa die Oberfläche des Pt(111), besitzen zwar eine atomare Korrugation, jedoch keine systematischen, geordneten Stufen oder Halbkristalllagen, die für eine periodische Strukturierung ausgenutzt werden können. Eine gezielte Modifizierung kann aber entweder durch Adsorbate mit funktionellen Gruppen oder durch eine gezielte Koadsorption erfolgen. Denkbar ist dabei u.a. eine Koadsorption mit einer parallelen „Selbstorganisation“ der molekularen Adsorbentien durch eine Wechselwirkung der Moleküle/Koadsorbentien miteinander.

1.3 Vorarbeiten aus meiner Diplomarbeit

Durch Experimente zur Stufendekorationen mit Kupfer und Silber fanden bereits in meiner Diplomarbeit Untersuchungen zum Einfluss der monoatomaren Reihen auf die Reaktivität vicinal gestufter Platineinkristalle des Typs $Pt(s)-[n(111) \times (111)]$ statt.^[21] Es wurden der Einfluss der selektiv an den Stufen abgeschiedenen Metalle auf die Hydrierungsreaktion und das Adsorptionsverhalten der Oberflächen des Pt(332) und Pt(331) untersucht. Als Modelladsorbate wurden Benzen, Cyclohexen und Naphthalen ausgewählt.

Ergebnisse meiner Diplomarbeit:

- Die Hydrierungsaktivität während kathodischer Potentialverläufe wird durch eine Stufendekoration durch Silber oder Kupfer unterdrückt.
- Stufendekoration mit Silber ist effizienter, da Cu bereits bei 0,64-0,66 V vs. RHE von den Stufen abgelöst wird (Silber >0,95 V, verbunden mit einer Aufrauung des Kristalls)
- Der sterische Effekt der Stufendekoration beschränkt sich auf eine Unterdrückung der Adsorption auf den Stufen. Auch die sehr schmalen Terrassen am stufendekorierten Pt(331)/Ag mit einer Terrassenbreite von $(n-1) = 2$ Atomen führen nicht zu einer vollständigen Unterdrückung der Adsorption von Benzen und Cyclohexen.

Die erstaunlich geringe Unterdrückung der Adsorbatmenge am Pt(331)/Ag ist vermutlich Folge einer Störung der Topologie der Oberfläche der Pt(331)-Oberfläche durch

eine variierende Terrassenbreite. An dieser Oberfläche könnte nach der Ref. ^[19] auch eine Rekonstruktion unter reduzierenden Bedingungen in Wasserstoff-Argon-Gemischen erfolgen, da die Pt(331)-Oberfläche genau an der Stabilitätsgrenze auf der [1,-1,0]-Zone liegt. Dieser Effekt ist im Grundbild der Oberfläche, anders als bei der Pt(665)-Oberfläche, nicht erkennbar. Die auftretenden Ladungen im „Wasserstoffbereich“ sind identisch, da die Zahl der Stufen- und Terrassenplätze insgesamt gleich bleibt. (Wegen dieser bisher ungeklärten Struktur der Oberfläche des Pt(331) wurde diese Vicinalfläche nicht weiter als Modellsubstrat verwendet.) Aufbauend auf den bisherigen Ansätzen, die Vicinalflächen zu modifizieren, stellten sich einige weitergehende Fragen, welche Anstöße zur Ausarbeitung dieser Promotion waren:

- Können auch größere Moleküle geeignet adsorbiert werden, um die Oberflächen definiert zu modifizieren?
- Können gestufte Einkristalle als „Primärtemple“ dienen, um andere, ebenfalls periodisch strukturierte Strukturen höherer Komplexität zu erzeugen?

Dabei sollte die Modifizierung deutlich über die Stufendekoration hinausgehen.

Denkbar sind hier u.a.:

- Gezielt Moleküle an den durch reaktive Metalle (etwa Pd auf Au) dekorierten Stufen zu adsorbieren.
- Durch Blockierung der Terrassen mit adsorbierten molekularen Spezies mögliche Koadsorbate selektiv an die Stufen zu zwingen.

Im nun folgenden Literaturteil werden einige Grundlagen der Ausarbeitung dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert.

2. Literaturübersicht

In den folgenden Abschnitten werden exemplarisch einige relevante Untersuchungen vorgestellt. Dabei werden neben Untersuchungen an Elektrodenoberflächen, d.h. an der fest/flüssig Grenzphase, auch solche im Ultrahochvakuum (UHV) zum Vergleich und als Diskussionsgrundlage vorgestellt.

2.1 Einkristalline Platinelektrodenoberflächen

Es werden hier zunächst einige relevanten Literaturstellen zur Charakterisierung von Platineinkristallelektroden thematisiert. Insbesondere durch die umfangreichen Arbeiten von Clavilier u. Mitarbeitern wurde die Cyclovoltammetrie der basalen Einkristalloberflächen (d.h. der niedrig indizierten Oberflächen) und der gestuften Einkristallelektroden besser verstanden und die Präparationstechnik perfektioniert.^[10, 11, 13, 15] Die Einkristalle in Bild 2-1 wurden nach der bei Clavilier beschriebenen Technik präpariert und die Belegungsreaktionen in verschiedenen Elektrolyten charakterisiert.

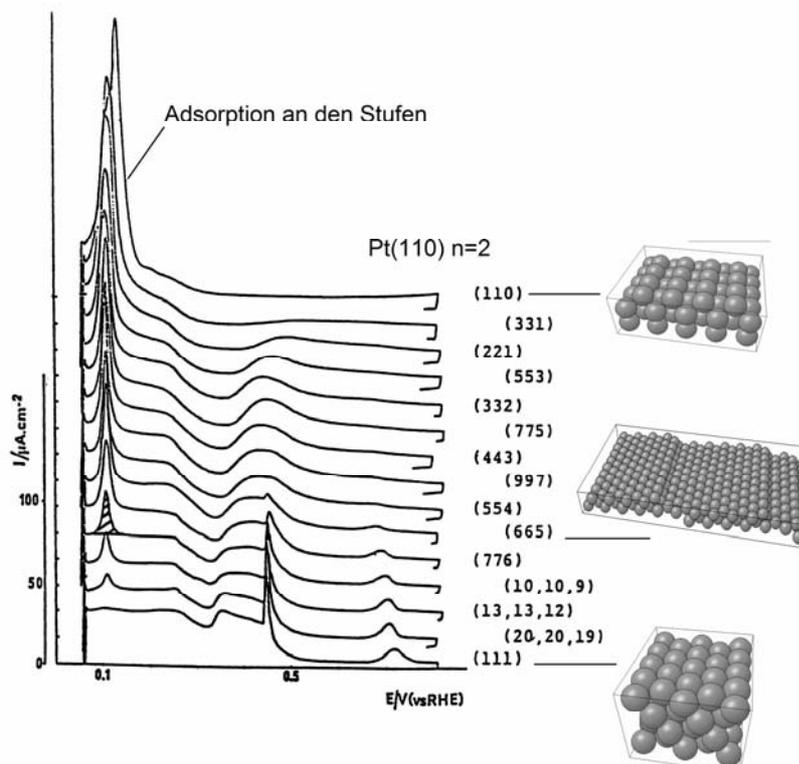


Bild 2-1. Grundbilder einiger vicinal gestufter Oberflächen in 0,5 M Schwefelsäure
 Dargestellt sind die anodischen Halbcyclen verschiedener Platinoberflächen der [1,-1,0]-Zone, zwischen der Pt(111)- und der Pt(110)-Oberfläche, in 0,5 M H₂SO₄.
 In den Grundbildern ist erkennbar, dass an den wenig gestuften Oberflächen die Stromwelle bei 0,12 V vs. RHE nicht oder nur schwach ausgeprägt ist. Sie nimmt mit zunehmender Zahl der monoatomaren Stufen deutlich zu, die charakteristische Stromwelle bei 0,45-0,46 V jedoch deutlich ab. (Quelle: Ref. ^[10])

Die Grundbilder gestufter Platineinkristalle wurden von Clavilier durch die systematische Variation der Terrassenbreite eingehender untersucht. Dabei wurde der Versuch unternommen, die Ladungsbeiträge der Adsorption den Hartkugelschalenmodellen der Oberflächen zuzuordnen. In Bild 2-2 ist das Hartkugelmodell einer gestuften Oberfläche am Beispiel des Pt(332) mit einer Terrassenbreite von $(n-2) = (6-2) = 4$ Atomen gezeigt. Hierbei wird die Stufe als (110)-Stufe beschrieben.

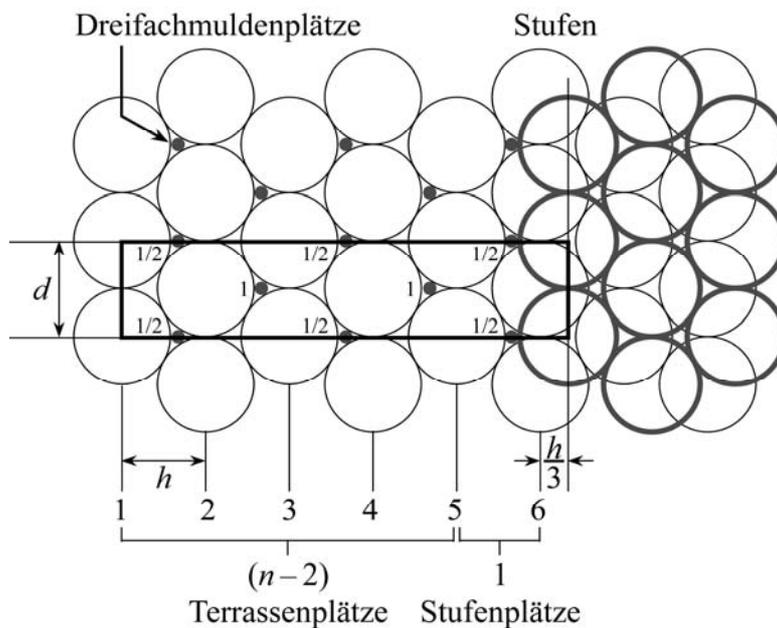


Bild 2-2. Schema der Oberfläche des gestuften Pt(332) = [6 (111)×(111)] mit eingezeichneter Oberflächelementarzelle

Schematische Darstellung der vicinal gestuften Oberfläche des Pt(332). Gezeigt ist die Topologie der Oberfläche. Die Oberflächelementarzelle ist schwarz hervorgehoben. Die Terrasse besteht aus $(n-2)$ Terrassenatomen orthogonal zur Stufe. (Quelle: nach Ref. ^[10])

Gezeigt ist in Bild 2-2 ein Ausschnitt aus der Topologie des Pt(332)-(1×1) mit der vollständigen Breite der unteren Terrasse, die durch die monoatomare Stufe von der oberen Terrasse abgetrennt ist. Die Oberflächelementarzelle ist schwarz markiert. Ein Typ der Dreifach-Mulden-Plätze ist durch schwarze Punkte hervorgehoben. (Die kleinen Zahlen geben an ob ein Adsorptionsplatz ganz oder nur zur Hälfte zu der Elementarzelle zählt.) Es wird postuliert, dass auf den markierten Plätzen der upd-Wasserstoff gebunden ist, da dann der rein geometrische Unterschied zwischen Stufen- und Terrassenplätzen größer ist, als im Fall der anderen Muldenplätze (hcp-Dreifachmuldenplätze), was die deutlich unterschiedlichen Stromwellen bei der Ad- und Desorption des Wasserstoffs im Cyclovoltamogramm erklären könnte.

Es ist erkennbar, dass die Terrasse eine Breite von $(n-2)$ Atomen hat, sofern die Stufen mit lokaler (110)-Symmetrie beschrieben werden. Die Stufe der nächsten Atomlage

verdeckt einen Teil der unteren Atomlage. Der Abstand der Atomreihen beträgt h . Die Länge der Elementarzelle beträgt damit das Fünffache des Atomabstandes h sowie zwei Drittel von h für den Beitrag des „Stufenatoms“. Daraus ergibt sich für die Länge der Elementarzelle l :

$$l = \left((n-1) + \frac{1}{3} \right) \times h = \left(n - \frac{2}{3} \right) \times h$$

Mit der Breite d für die Elementarzelle ergibt sich:

$$S(111) = l \times d = \left(n - \frac{2}{3} \right) \times h \times d = \left(n - \frac{2}{3} \right) \left(\frac{d\sqrt{3}}{2} \right) \times d. \text{ Mit } d = 2 \times r \text{ ergibt sich die bei}$$

Clavilier in Ref. ^[10] angegebene Formel:

$$S(111) = l \times d = 2\sqrt{3} \times \left(2n - \frac{2}{3} \right) \times r^2 \quad (2-1)$$

Hierbei handelt es sich bei $S(111)$ um die Fläche der auf die (111) Ebene projizierten Elementarzelle, wie von F. Hernandez und J. Steidtner bereits diskutiert wurde.^[17, 22, 23] Die tatsächlichen Vicinalfläche $S(hkl)$ ist wegen des Winkels α mit der (111)-Fläche größer als die Projektion auf die (111)-Oberfläche und muss nach folgender Formel berechnet werden:

$$S(hkl) = \frac{S(111)}{\cos(\alpha)} = l(hkl) \times d = \frac{2\sqrt{3}}{\cos(\alpha)} \times \left(2n - \frac{2}{3} \right) \times r^2 \quad (2-2)$$

Mit $S(111)$ als Fläche der projizierten Elementarzelle, $S(hkl)$ als tatsächlicher Vicinalfläche, α als Winkel der Vicinalfläche mit der (111)-Ebene und r als Atomradius des Platins.

Aus diesem Grund wurde in Bild 2-3 die Adsorptionsladung im Grundbild an einer Einkristalloberfläche durch den Kosinus des Winkels korrigiert und die Auftragung gegen $(n-2/3)$ gewählt, da letzteres ein Maß für die Fläche der Elementarzelle ist. Es sei hier auch kurz darauf hingewiesen, dass die Definition einer Monolage für gestufte Oberflächen kompliziert ist, da an den Stufenkanten der Einkristalle eine teilweise bedeckte Substratreihe vorliegt. Die einfachste Definition einer Monolage für upd-Metalle setzt voraus, dass die Adsorptionsladung das $(n-1)$ -fache der Ladung für eine monoatomare Reihe entlang der Stufenkante beträgt. In diesem Fall ist ein Teil der Stufe aber nicht vollständig belegt. Eine genauere Diskussion findet sich in Ref. ^[17] und wird hier nicht durchgeführt, da dieses Problem für die Arbeit nicht von größerer Bedeutung ist.

In Bild 2-3 ist die Korrelation der Adsorptionsladung an den Stufen- und Terrassenatomen als Funktion der Oberflächen aufgetragen. Die Ladungen bei 0,1 V, in Bild

2-3 ist dies an einem Beispiel als schraffierter Peak hervorgehoben, wird als Adsorptionsladung an den (111)-Stufen Q_{ex}^S des Kristalls aufgefasst.^[12] Der breite Bereich ohne den scharfen Peak wird als Adsorptionsladung an den Terrassen Q_{ex}^T interpretiert. Es zeigt sich, wie zu erwarten, dass die Adsorptionsladung an den Terrassen mit zunehmender Stufendichte abnimmt, die Adsorptionsladung an den Stufen hingegen zunimmt. Interessant ist die in der Originalliteratur nicht dargestellte Summenladung (Linie d) beider Beiträge. Diese gesamte Adsorptionsladung ist nur schwach von der Identität der Einkristalloberfläche abhängig. Am Pt(111) — n ist unendlich — beträgt der Wert $243 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, am Pt(110) etwa $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. (Als Steigung der Auftragung Q_{ges} vs. $1/(n-2/3)$ kann ein Wert von $-1,65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ermittelt werden.)

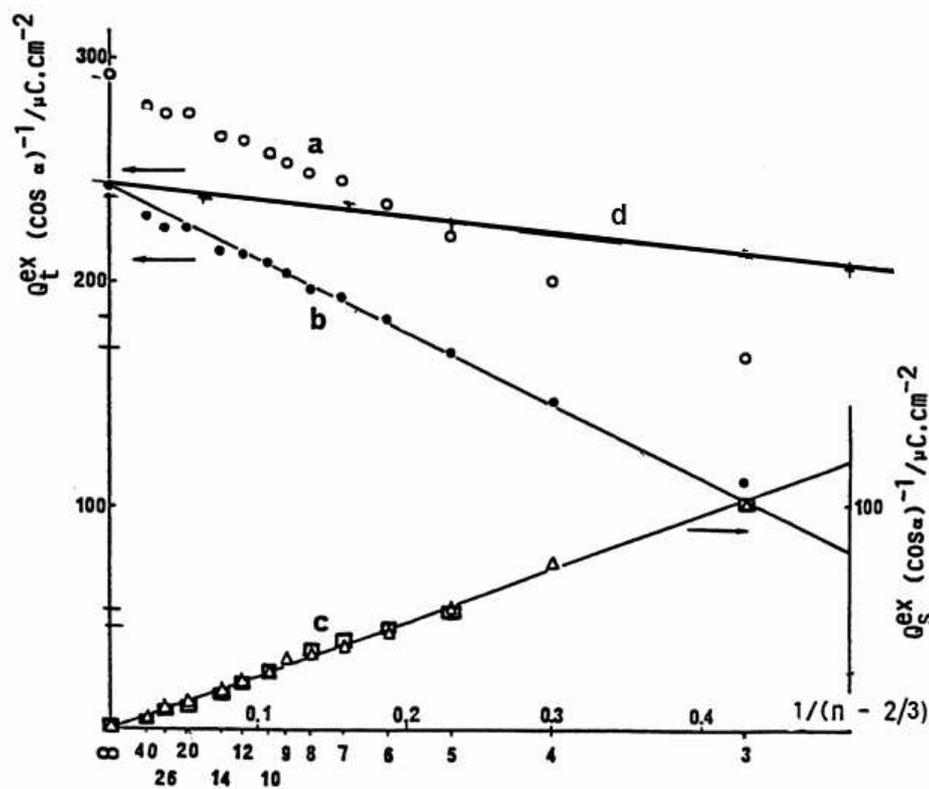


Bild 2-3. Korrelation der Stufen- und Terrassenladung vicinal gestufter Platinoberflächen in schwefelsaurer Lösung

Dargestellt ist die Adsorptionsladung verschiedener vicinal gestufter Platinelektrodenoberflächen in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Für die Stufenladung sind neben den Werten in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (Dreiecke) auch die Vergleichswerte in $0,1 \text{ HClO}_3$ angegeben.

Die Auftragung der Adsorptionsladung erfolgt gegen $1/(n-2/3)$; wobei dies ein Maß für die Stufendichte der Oberfläche ist.

Der Beitrag des Winkels ist hier in der y-Achse berücksichtigt. (a) Die Terrassenladung Q_T wird um einen Beitrag von fast $100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ korrigiert, der auf Beiträge der Doppelschicht zurückgeht, und ist als (b) korrigierte Terrassenladung Q_{ex}^t aufgetragen. Gezeigt ist in (c) die Korrelation der Stufenladung Q_{ex}^S mit $1/(n-2/3)$. Die Gesamtladung (d) ergibt sich aus der Summe von Terrassen- und Stufenladung. (Quelle: Ref. ^[10])

Es ist in obiger Abbildung zu beachten, dass nur ein Teil der Ladung einer tatsächlichen Wasserstoffadsorption zugeordnet werden kann. Insbesondere der wesentliche Beitrag der Adsorptionsladung im Potentialbereich anodisch von 350 mV geht auf eine Anionenadsorption zurück. Die ursprünglich überzeugende "gute" Übereinstimmung der Adsorptionsladung etwa am Pt(111) mit der Modellvorstellung einer Adsorption von einem H-Atom pro Pt-Atom ist mittlerweile überholt; wenngleich die Messungen von Clavilier u. Mitarbeiter auch sehr zu Verständnis der Cyclovoltammogramme beigetragen haben.

Die Daten für eine weitere systematische Auftragung der Adsorptionsladung in 0,5 M Schwefelsäure und 0,1 M Perchlorsäure wurde aus Cyclovoltammogrammen aus Ref. ^[16] von Felio u. Mitarbeitern entnommen. Die Adsorptionsladung wurde ohne Doppelschichtkorrektur für verschiedene vicinal gestufte Platineinkristalle aus den Cyclovoltammogrammen in 0,5 M Schwefelsäure und 0,1 M Perchlorsäure entnommen.

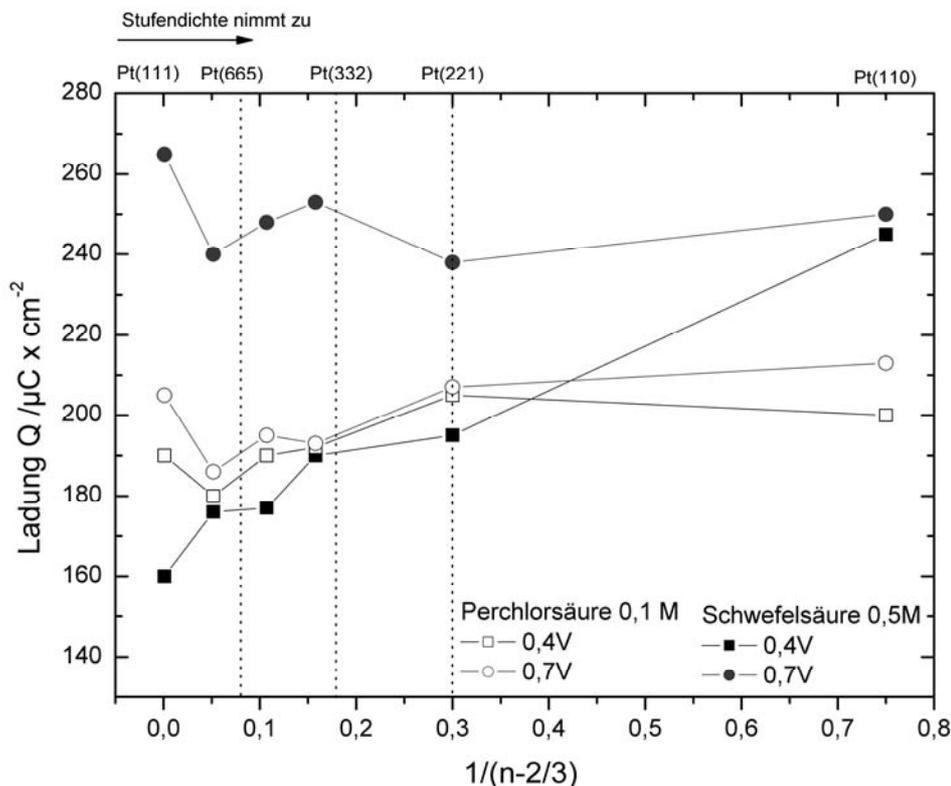


Bild 2-4. Korrelation der Adsorptionsladung vicinal gestufter Platinoberflächen in schwefelsaurem und perchlorsaurem Elektrolyten

Dargestellt ist die Adsorptionsladung als Funktion von $(1/(n-2/3))$; offene Symbole: Adsorptionsladung in 0,1 M Perchlorsäure; gefüllte Symbole: Adsorptionsladung in 0,5 M Schwefelsäure; Die verwendete obere Integrationsgrenze ist jeweils in der Legende angegeben. Die Ladung am Pt(665), Pt(332) und Pt(221) ist durch die gestrichelten Linien markiert. (Der Doppelschichtbeitrag von etwa $15-20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ wurde hier nicht abgezogen.) (Quelle: entnommen aus den Cyclovoltammogrammen in Ref. ^[16])

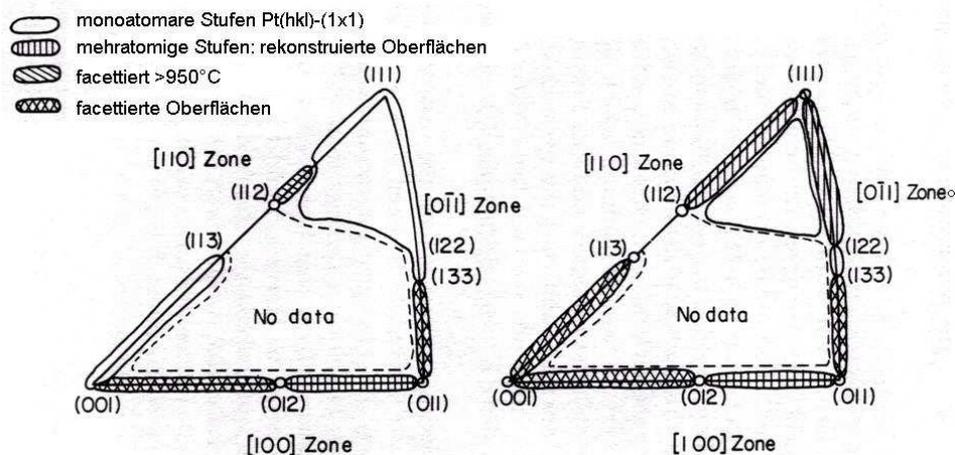
Anhand der Auftragung der Adsorptionsladung in Bild 2-4 zeigt sich, dass die Ladung bis 0,7 V für Schwefelsäure und Perchlorsäure deutlich unterschiedlich ist. In Perchlorsäure ist die Gesamtadsorptionsladung geringer, da in diesem Elektrolyten die Anionenadsorption schwächer ist. Für eine Integration nur des "Wasserstoffbereichs" bis 0,4 V zeigt sich in beiden Elektrolyten ein vergleichbarer Verlauf. Die Adsorptionsladung sinkt sehr schwach von etwa 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ am stark gestuften Pt(221) mit $n = 4$ Atomen auf etwa 190 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ am Pt(10,10,9). Die Adsorptionsladung am P(110) ist sehr hoch, da dieser Kristall eigentlich eine Basalfläche ist und nur als Grenzfall einer vicinal gestuften Oberfläche betrachtet werden sollte. Die geringe Abhängigkeit der Wasserstoffadsorption von der Elektrodenoberfläche der vicinal gestuften Oberflächen wurde bisher in der Literatur nicht explizit diskutiert. Eine mögliche Interpretation ist, dass die Struktur des Wassers an der Grenzschicht eine signifikante Rolle spielt und die Ladungsbeiträge durch Anionen und auch durch adsorbierten Wasserstoff beeinflusst. Darüber soll hier nicht weiter diskutiert werden, da der Sinn dieser Daten nur darin besteht, die Plausibilität eigener Messungen zum Verhältnis der Adsorptionsladung zur Oberfläche zu überprüfen. Die gesammelten Literaturdaten zeigen, dass im Integrationsbereich von 50-350 mV eine Ladung von etwa 195-210 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ an den Oberflächen Pt(332) bis Pt(665) zu erwarten ist.

2.1.1. Stabilität der vicinal gestuften Oberflächen

Die Struktur der Einkristalloberflächen ist stark von den Präparationsbedingungen abhängig. Einige Effekte können direkt in den Grundbildern der jeweiligen Oberflächen erkannt werden.^[7, 24] Im Fall der gestuften Platinoberflächen wurde schon vor langer Zeit in UHV-Experimenten beobachtet, dass es zu drastischen Rekonstruktionen der Oberfläche kommt, wenn Kohlenstoff oder Sauerstoff auf den Oberflächen adsorbiert sind. Von Somorjai und Blakely u. Mitarbeitern wurden Daten zur Rekonstruktion verschiedener Pt-Oberflächen zusammengetragen.^[19] In Bild 2-5 ist dargestellt, für welche Oberflächen eine Rekonstruktion unter UHV-Bedingungen in Gegenwart von adsorbiertem Sauerstoff erfolgt; (O-Partialdruck $\sim 10^{-6}$ Torr). Es ist dargestellt, dass die Oberflächen der [0, -1, 1]-Zone mit geringer Stufendichte, etwa bis zur (331)-Oberfläche, in Gegenwart von Sauerstoff rekonstruieren. Die Stufendichte verringert sich und es werden „Doppelstufen“ ausgebildet. Für die stark gestuften Oberflächen zwischen dem Pt(331) und der Pt(110)-Oberfläche erfolgt ebenfalls eine Störung der Oberflächenordnung. Diese Oberflächen facettieren unter starker Änderung der Terrassenbreite („hill and valley-structure“).

Von Baltruschat und Mitarbeitern wurde vor längerer Zeit bei der Präparation von

Platineinkristallen unter Abkühlung in Joddampf auch eine Facettierung der gestuften Oberflächen beobachtet.^[25] Von Feliu liegt eine systematische Untersuchung des Einflusses der Präparationsbedingungen, d.h. insbesondere der beim Abkühlungsvorgang vorherrschenden Atmosphäre, auf die Struktur der Pt(10,10,9) und der Pt(11,10,10)-Oberfläche vor.^[20] Es wurde beobachtet, dass bei Abkühlung in Argon und Wasserstoff beide Oberflächen in STM-Aufnahmen eine sehr regelmäßige Terrassenbreite und monoatomare Stufen zeigen. Bei Abkühlvorgängen ohne Wasserstoff ist die Verteilung der Stufenbreite größer und Halbkristalllagen („Kinken“) werden erzeugt.



(A. reine Oberflächen, ohne Sauerstoff)

(B. sauerstoffbelegte Oberflächen)

Bild 2-5. Stereographisches Dreiecke mit gekennzeichnetem Bereich der Stabilität
Gezeigt sind verschiedene Rekonstruktionen der A. reinen und der B. mit Sauerstoff belegten Oberflächen unter UHV-Bedingungen. (Quelle: aus Ref. ^[9])

An den Oberflächen der $[1, -1, 0]$ -Zone erfolgt in Argon ohne Wasserstoff offenbar eine gewisse Rekonstruktion der Oberfläche mit nicht idealer Terrassenbreite. In den Cyclovoltamogrammen dieser Oberflächen ist der Effekt zumeist nicht beobachtbar. Im speziellen Fall des facettierten $\text{Pt}(665)_{\text{fac}}$ findet sich aber als Hinweis auf die Rekonstruktion ein deutlicherer Strompeak bei 0,45 V, der einem Phasenübergang von adsorbiertem Sulfat zugeschrieben wird und typisch für breite (111)-Terrassen ist. Wird in Argon/Wasserstoff abgekühlt, so verschwindet dieser Strompeak im Grundbild. Aus Messungen von Clavilier ist bekannt, dass dieser Strompeak umso intensiver ist, je breiter die (111)-Terrassen sind.^[12, 13] Folglich bildet sich beim Abkühlvorgang in Argon/Wasserstoff vermutlich keine Sauerstoffbelegung auf der Oberfläche aus und die Rekonstruktion erfolgt analog der reinen Oberfläche im UHV nicht.

Weiterhin wurde als andere Form der Oberflächenrekonstruktion ein „Step bunching“ berichtet. Dabei erfolgt eine Relaxation der Oberfläche durch langreichweitige attraktive

Wechselwirkung der Stufen, wodurch es zu einer Störung der Stufenperiodizität kommt.^[26] Es bilden sich Bereiche mit hoher Stufendichte und größere Terrassen aus.^[27] Dieser Effekt der in Kontakt mit dem Elektrolyten auftritt, wird in Ref.^[27] dem Effekt eines Dipolmomentes an den Stufen zugeschrieben.

2.1.2. Definition einer Monolage an gestuften Elektrodenoberflächen

Zwei Definitionen für den Bedeckungsgrad Θ sind gebräuchlich.^[28] Zum einen kann man die Menge der adsorbierten Spezies N_{Adsorbat} bzw. die Oberflächenkonzentration Γ_{Adsorbat} auf die maximale experimentell bestimmte Stoffmenge N_{Max} bzw. die maximale Oberflächenkonzentration Γ_{Max} beziehen. Der Bedeckungsgrad Θ wird dann wie folgend definiert:

$$\Theta = \frac{N_{\text{Adsorbat}}}{N_{\text{max}}} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{max}}} \quad (2-3)$$

Zum anderen kann man die Stoffmenge des Adsorbates auf die Zahl der Substratome N_{Substrat} beziehen. Es gilt dann:

$$\vartheta = \frac{N_{\text{Adsorbat}}}{N_{\text{Substratome}}} = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{Substrat}}} \quad (2-4)$$

Beide Definitionen in Gleichungen 2-1 und 2-2 unterscheiden sich für all jene Fälle, bei denen sich die maximale Stoffmenge des Adsorbates von der Zahl der Substratome unterscheidet.

2.1.3. Adsorption von Kohlenmonoxid an gestuften Pt-Elektrodenoberflächen

Wie Climent und Feliu sowie Mitarbeiter vor einiger Zeit gezeigt haben, ist die Adsorption von Kohlenmonoxid an vicinal gestuften Platinoberflächen weitgehend unabhängig von der Stufendichte.^[16] Die beobachteten CO-Belegungen werden aus den um die Anionenbeiträge korrigierten Faradayladungen $Q_{\text{F}}^{\text{ges}}$ errechnet. Eine besonders interessante Information kann der Darstellung in Bild 2-7 entnommen werden. Hier ist die adsorbierte CO-Menge bzw. die faradaysche Oxidationsladung gegen die Stufendichte aufgetragen. Der Wert der Oxidationsladung liegt an allen gestuften Oberflächen bei etwa 260-300 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Eine Ausnahme bildet hierbei die nicht gestufte Pt(111)-Oberfläche. Damit liegt die Oberflächenkonzentration des Kohlenmonoxids bei etwa $\Gamma(\text{CO}) = 1,4-1,6 \text{ nmol}/\text{cm}^2$. Da die CO-Belegung an allen Pt-Oberflächen faktisch nahezu konstant ist,

kann die CO Belegung als weiteres Maß für die freie wahre Oberfläche A_w der Platineinkristalle verwendet werden. Zur Berechnung eignet sich folgende Formel:

$$A_w = \frac{Q_F(CO)}{Q_F^{ges}(CO)} \quad (2-5)$$

Wobei A_w die wahre Elektrodenoberfläche und Q_F die experimentell ermittelte faradaysche Oxidationsladung des adsorbierten Kohlenmonoxids (CO) ist. Q_F^{ges} ist die von Felii et al. ermittelte Ladungsdichte der CO-Oxidation von 270-280 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

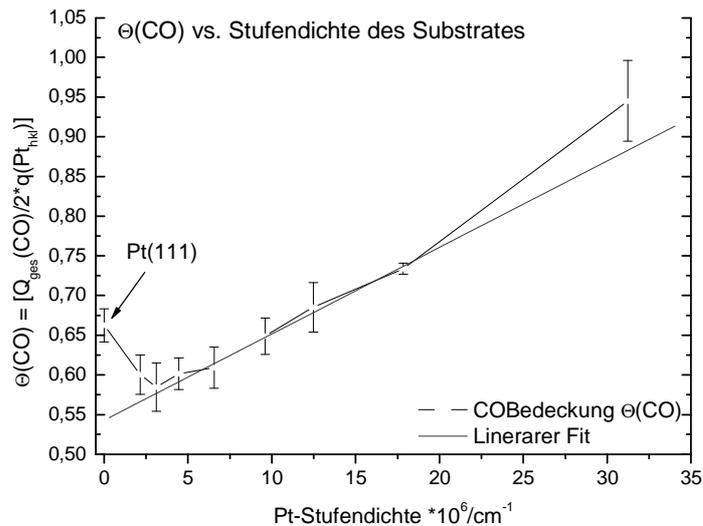


Bild 2-6. CO-Bedeckung an gestuften Platineinkristallen aufgetragen als Funktion der Stufendichte

Der Bedeckungsgrad θ von CO_{ad} wurde von Felii u. Mitarbeitern aus der Oxidationsladung $Q_{ges}(\text{CO})$ nach Korrektur um den Doppelschichtbeitrag berechnet. (Daten aus Ref. ^[16])

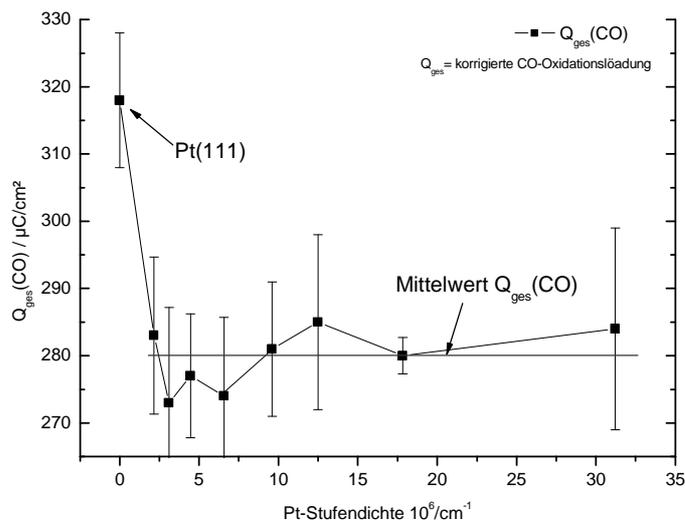


Bild 2-7. Abhängigkeit der CO-Oxidationsladung $Q_{ges}(\text{CO})$ an gestuften Platineinkristallen aufgetragen als Funktion der Stufendichte

Aufgetragen ist die faradaysche Oxidationsladung $Q_{ges}(\text{CO})$ als Funktion der Stufendichte für verschiedene Einkristalloberflächen der $[1,-1,0]$ -Zone. (Daten aus Ref. ^[16])

Eine Ausnahme in der CO-Belegung bildet nur die glatte Pt(111)-Oberfläche. An dieser Oberfläche wird, wie in Bild 2-6 und Bild 2-7 erkennbar, eine deutlich höhere Packungsdichte des Kohlenmonoxids beobachtet, was von Felio u. Mitarbeitern durch einen langreichweitigen Ordnungseffektes innerhalb des Adsorbats an der glatten Oberfläche erklärt wird.

2.1.4. Lage des Nullladungspotentials für Platinelektrodenoberflächen

In dieser Arbeit interessiert die Lage des Nullladungspotentials an Platinelektrodenoberflächen, da das Nullladungspotential den Potentialpunkt im Grundbild kennzeichnet, bei dem die Kationen- und Anionenadsorption identische Ladungsbeiträge liefert. Aus Arbeiten von Climent, Felio u. Mitarbeitern, sind Daten zur Lage des „Totalnullladungspotentials“² (engl. potential of total zero charge, „ptzc“) an gestuften Pt-Elektroden aus Verdrängungsmessungen mit Kohlenmonoxid und Messungen zur Stickstoffoxidreduktion verfügbar.^[16, 29-31] Bestimmt wird das ptzc u.a. durch adsorbierendes CO, das Anionen und Kationen verdrängt.

Am Nullladungspotential sind beide Ladungsbeiträge ausgeglichen und die Adsorption von CO führt zu keinem resultierenden Ladungsfluss aufgrund der Verdrängung je gleicher Ladungsbeiträge der Anionen und Kationen.

Mit dieser Methode wird das Nullladungspotential für Pt-Oberflächen zwischen 0,15 bis 0,4 V bestimmt. Das ptzc unterscheidet sich vom potential of zero free charge (pzfc) durch die mit eingeschlossenen Faraday'schen Beiträge der Wasserstoffadsorption und anderer Reaktionen. (Das ptzc behandelt nur die elektrostatischen Ladungsbeiträge.) Auf der glatten Pt(111)-Oberfläche wurde in Perchlorsäure ein Nullladungspotential von etwa 0,34 V vs. RHE gefunden.^[16, 29] Das Nullladungspotential liegt im lokalen Minimum des Faradaystroms zwischen dem kathodisch liegenden „Wasserstoffbereich“ und der anodisch erfolgenden Anionenadsorption. An der „offenen“ Pt(110)-Oberfläche liegt das ptzc im „Wasserstoffbereich“ bei etwa 0,21 V.^[29] Ein Teil der in den Voltamogrammen detektierten Ströme geht folglich nicht auf eine Adsorption von Wasserstoff, sondern auf eine Anionenadsorption zurück. Für gestufte Elektrodenoberflächen verschiebt sich das Nullladungspotential durch die „lokalen Dipole“ („Smoluchowski-Effekt“) an den Stufen zu niedrigeren Potentialen, je höher die Stufendichte ist.

² Es gibt zwei gebräuchliche Definitionen des Nullladungspotentials, das „pzfc“ und das „ptzc“, die sich durch die, im Fall des „ptzc“ berücksichtigten faradayschen Ladungsbeiträge unterscheiden.

2.2 Modifikationen an einkristallinen Elektrodenoberflächen

Es sind unterschiedliche Strategien zur gezielten Modifizierung einkristalliner Oberflächen denkbar. Glatte Oberflächen, wie etwa die Oberfläche des Pt(111), besitzen zwar eine atomare Korrugation, jedoch keine geordneten Stufen oder Halbkristalllagen. Dadurch ist eine gezielte Modifizierung der Oberflächen deutlich schwerer, und nur durch Adsorbate mit funktionellen Gruppen oder durch eine gezielte Koadsorption erreichbar. Eine interessante Möglichkeit zur Modifizierung bietet die „Stufendekoration“ vicinal gestufter Oberflächen. Sie erlaubt es, periodische, bimetallische Oberflächen gezielt zu erzeugen.

Erzeugung bimetallisch, periodischer Strukturen durch Stufendekoration

Durch „Stufendekoration“ können bimetallische, periodische Strukturen erzeugt werden, da die Fremdmetalle selektiv an den monoatomaren Stufen abgeschieden werden können.^[32, 33] Ein älterer Übersichtsartikel zur Stufendekoration findet sich in Ref. ^[34], worin der Einfluss verschiedener Fremdmetalle als „Modifizier“, etwa Cu, Pd, Pb, Sn und Bi, diskutiert wird. Eine Untersuchung zur Stufendekoration mit Kupfer an gestuften Platineinkristallen fand in unserer Gruppe durch P. Berenz statt.^[32] In Bild 2-8 ist der Auflösungsprozess einer Kupfermonolage am Pt(332) in 0,5 M Schwefelsäure gezeigt.

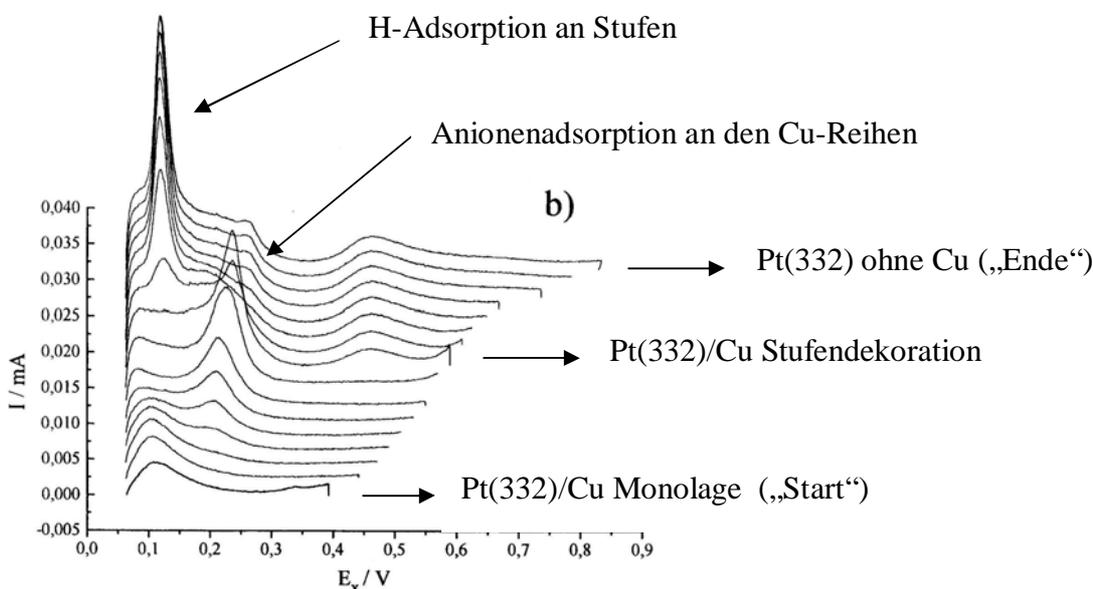


Bild 2-8. Auflösung einer Kupfermonolage auf Pt (332) in 0,5 M H₂SO₄ durch sukzessiv anodischere Potentialverläufe in einer H-Zelle
Vorschubgeschwindigkeit $v = 20 \text{ mV/s}$. (Quelle: Ref. ^[35])

Zu Beginn des Experiments ist die „Wasserstoffadsorption“ vollständig unterdrückt (erster Cyclus; markiert als „Start“). Das anodische Umkehrpotential wird im weiteren Verlauf des

Experiments von 0,4 V auf 0,85 V in kleinen Schritten sukzessive erhöht. Dabei kommt es zunächst zu einer uncharakteristischen, d.h. gleichmäßigen Vergrößerung der Adsorptionsladung im Wasserstoffbereich (0-0,35 V vs. RHE). Wenn das Potential etwa 0,50 V vs. RHE erreicht, treten deutliche Änderungen im Wasserstoffbereich auf. Bei 0,2-0,3 V wächst für mehrere Potentialverläufe ein Peak heraus, der bei einem Umkehrpotential von 0,58-0,6 V eine maximale Intensität erreicht. Wird das Potential weiter in anodische Richtung erhöht, so verschwindet der Peak bei 0,23 V sofort, und die zuvor unterdrückte Adsorption an den (111)-Stufen bei 0,15 V wächst im CV deutlich heraus. Bei einem anodischen Umkehrpotential von $>0,8$ V ist das CV nicht mehr vom Grundbild des Pt(332) zu unterscheiden, das gesamte Kupfer wurde abgelöst. Als Interpretation ergibt sich, dass das Kupfer zunächst von den Terrassen abgelöst wird, und dass die Cu-Reihe direkt an der Stufenkante des Pt(332) offenbar deutlich stabiler ist.

Der Peak bei 0,23 V in Bild 2-8 entspricht nicht einer Wasserstoffadsorption an Stufen mit lokaler (111)-Orientierung, sondern geht auf Adsorption von Anionen oder Wasserstoff an den Kupferatomen, die die Stufe des Pt(332) belegen bzw. "dekorieren", zurück.^[35-37] Ein zu Experimenten in Schwefelsäure vergleichbarer Peak erscheint ebenfalls in Perchlorsäure, berichtet in Ref.^[33], und ebenfalls für andere Fremdmetalle wie etwa Ag in Ref.^[21] oder Sn in Ref.^[35]. Insgesamt zeigen die bisherigen Untersuchungen, dass das Auftreten des Strompeaks bei 0,23 V ein deutlicher experimenteller Hinweis auf eine Stufendekoration des Kristalls ist.

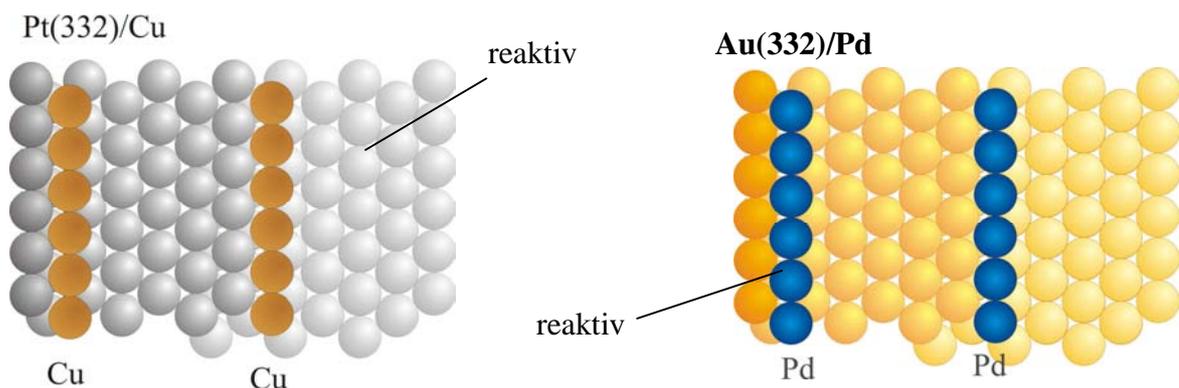


Bild 2-9. Schema der Stufendekoration am Beispiel des Pt(332)/Cu und Au(332)/Pd

In Bild 2-9 ist der vicinal gestufte Pt(332) $-(1 \times 1) = \text{Pt}(s)-[6(111) \times (111)]$ mit seiner regelmäßigen Abfolge von fünfatomigen (111)-Terrassen und monoatomaren Stufen als idealisiertes Modell dargestellt. Durch die Stufendekoration mit Kupfer oder Silber werden die Platinstufen mit dem jeweiligen Fremdmetall belegt und die Eigenschaften der

Oberfläche nachhaltig verändert.

Das rechte Modell in Bild 2-9 zeigt den Pd-dekorierten Au(332)/Pd. Dieses Substrat wurde in einer parallelen Dissertation eingehend untersucht und findet im Ausblick dieser Arbeit noch Erwähnung. Hierbei wurden zunächst Untersuchungen zur Pd-Abscheidung und Stufendekoration an Au(n, n, n-2) von F. Hernandez in unserer Gruppe durchgeführt.^[17, 38] Arbeiten zur Adsorption an den aktiven Pd-Stufen wurden von J. Sanabria-Chinchilla am Beispiel von Benzen und Hydrochinon durchgeführt.^[39] Eine Adsorption von CO, Benzen und Alkenen ist möglich.

Folgen der Stufendekoration mit Pd an Au(n, n, n-2) sind:

- Selektive Adsorption und Reaktion an den Pd-Reihen
- Evtl. auch selektive Reaktionen an den Au-Terrassen (bisher nicht erforscht)
- Zugang zur Reaktivität monoatomarer Pd-Reihen

2.3 Alkene als Adsorbate auf Platinoberflächen

Adsorption von Alkenen an der Metall-Gas-Grenzfläche (UHV-Bedingungen)

Bei UHV-Untersuchungen ist TPD (temperature programmed desorption) als Methode zur Bestimmung von Adsorbatbelegung θ , Haftkoeffizient und Bindungsenergien und zur massenspektrometrischen Charakterisierung der ablaufenden Reaktionen von besonderer Bedeutung.^[40] Ergänzende Informationen liefert u.a. die Einkristall-Adsorptions-Kalorimetrie (engl. single cystal adsorption calorimetry). Diese wurde eingeführt durch Boroni-Bird^[41] und mehrfach verbessert durch D.A. King und T. Campbell.^[42] Hiermit können Adsorptionseenthalpien durch ein kalorimetrisches Verfahren an ultradünnen Einkristallen direkt gemessen werden. Durch Yeo u. Mitarbeiter wurde erstmals die Adsorptionswärme von Ethen am Pt(111) als Funktion der Bedeckung bestimmt. Bei 300 K wurde eine Adsorptionswärme von etwa -174 kJ/mol gefunden und der Bildung von Ethylidin und koadsorbiertem Wasserstoff zugeschrieben.^[43] Weitere Untersuchungen zur Adsorptionswärme von Ethen liegen für die rekonstruierte Pt(110)-(1×2) Oberfläche^[44] und die gestuften Oberflächen Pt(211) und Pt(311)-(1×2) vor.^[45] An der Pt(110)-Oberfläche zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Adsorptionswärme — also der Bindungswechselwirkung — vom Bedeckungsgrad, da die abgegebene Adsorptionswärme von anfänglich -205 kJ/mol auf letztlich -120 kJ/mol, fällt. An den Pt(311)-(1×2)-Oberflächen wird nur ein Ethenadsorbat, vermutlich Ethylidin, gebildet. Am Pt(211) bilden sich unterschiedliche Spezies in Abhängigkeit von der Bedeckung. Letztendlich wird bei höheren Temperaturen vermutlich Ethylidin gebildet. Die Adsorptionswärme liegt bei etwa -180 kJ/mol.^[45]

LEED (low energy electron diffraction) dient der Charakterisierung der Adsorbatstruktur im reziproken Raum. UHV-STM bildet die Oberflächen und Adsorbate im realen Raum ab und erreicht bei tiefen Temperaturen sehr gute Auflösungen. Schwingungsspektroskopische Methoden wie IR, Raman und die oberflächenverstärkten Schwingungsspektroskopie, etwa attenuated surface enanced infrared spectroskopy, liefern Informationen über Schwingungsfreiheitsgrade der adsorbierten Spezies. Hierdurch können Adsorbatzustände direkt charakterisiert werden.

Die Adsorption von Ethen, obwohl ein einfaches und kleines Molekül, ist seit langem Gegenstand vieler Untersuchungen im UHV.^[46-52] Ein älterer Übersichtsartikel von Somorjai beschäftigt sich, neben Untersuchungen von Benzen und Kohlenmonoxid, mit den

Adsorbaten von Ethen und einigen höheren Alkenen.^[53] Verschiedene Adsorptionszustände, wie π -gebundenes, di- σ -gebundenes Ethen und Ethylidin werden an Pt- und Rh-Oberflächen mit Thermodesorption (TD) und Hochauflösender Elektronenenergie-Verlustspektroskopie (high resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS) identifiziert. Es wird zusammengefasst, dass Ethen bei tiefen Temperaturen intakt adsorbiert und mit steigender Temperatur sukzessive Wasserstoff verliert. (Die dabei gebildeten Spezies werden in Analogie zu organo-metallischen Clustern diskutiert.)

Ethen bildet abhängig von der Temperatur und der Einkristalloberfläche, wie bereits gesagt, unterschiedliche Adsorbatzustände. An der Oberfläche des Pt(111) liegt unterhalb von 50 K Ethen als schwach π -gebundene, also als physisorbierte Spezies vorliegt.^[47] Oberhalb von $T = 60$ K wandelt sich das gebundene Ethen in eine chemisorbierte di- σ -Spezies um.^[48]

Durch Dichtefunktionalrechnungen (DFT-Rechnungen) liegt eine Untersuchung zur Stabilität des Ethens am Pt(111) von Watson et al. vor. Die oben beschriebene Umwandlung des π -gebundenen Ethens in die di- σ -Spezies kann anhand der ermittelten Daten nachvollzogen werden.^[49] Es wurden insgesamt sechs Adsorptionsplätze (*bridge, fcc hollow, hcp hollow, atop bridge, atop hollow, and cross bridge*) in den Rechnungen verglichen. Es zeigte sich, in Übereinstimmung mit den oben aufgeführten experimentellen Resultaten, dass die stabilste Adsorption als di- σ -Spezies auf Brückenplätzen erfolgt. Eine Ausbildung einer dreifachgebundenen Spezies, dem Ethylidin, beginnt ab 240 K und ist bei Raumtemperatur noch nicht abgeschlossen.^[50]

Von King u. Mitarbeitern liegt ebenfalls eine Untersuchung der Chemisorption von Ethen am Pt(111) mit Dichtefunktionaltheorie vor.^[54] Die Bildung von Ethylidin und koadsorbiertem Wasserstoff an Pt(111) bei niedrigen Bedeckungsgraden, wie in Ref.^[43] berichtet, wird bestätigt. Die Bindungswechselwirkung von Ethylidin auf Tetraederplätzen ist um etwa 0,1 eV ($\sim 9,6$ kJ/mol) stabiler als auf Oktaederplätzen der (111)-Oberfläche; der errechnete Unterschied ist allerdings sehr gering.

Die Adsorption und die „Umwandlung“ von Ethen an den verschiedenen Substraten hängt stark von der Oberflächengeometrie ab.^[52, 55, 56] Im Gegensatz zu den glatten Oberflächen adsorbiert Ethen im Fall der vicinal gestuften Pt(210)-Oberfläche bei 110 K als π -gebundene Spezies. Bei einer Erwärmung auf 250 K desorbiert ein Teil des π -gebundenen Ethens. Das Adsorbat desorbiert partiell als Ethan und bildet teilweise eine zerfallene, adsorbierte Methylspezies. Primär ist das π -gebundenen Ethen am Pt(210) jedoch stabil bis

zu rund 300 K. Bei höheren Temperaturen von etwa 340 K wandelt sich das Adsorbat in eine Ethylylidinspezies um. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich an der Pt(110)-(1×1)-Oberfläche, wo Ethen zunächst als π -gebundene Spezies bis etwa 93 K vorliegt. Bei einer Temperatur von 160 K wandelt sich ein Teil des Adsorbats in eine di- σ -gebundene Ethenspezies um. Der größte Teil des Adsorbats bildet bis 330 K ebenfalls Ethylylidin. Das Reaktionsverhalten von adsorbiertem Ethen am rekonstruierten Pt(110)-(2×1) ist noch komplexer, da sich bei einer Temperatur von 93 K zunächst ein Gemisch aus di- σ und π -gebundenem Ethen bildet. Im Fall kleiner Bedeckungen erfolgt bei Erwärmung auf 330 K eine Umwandlung in Ethylylidin, bei höheren Bedeckungen in Ethylylidin. (siehe Bild 2-10).

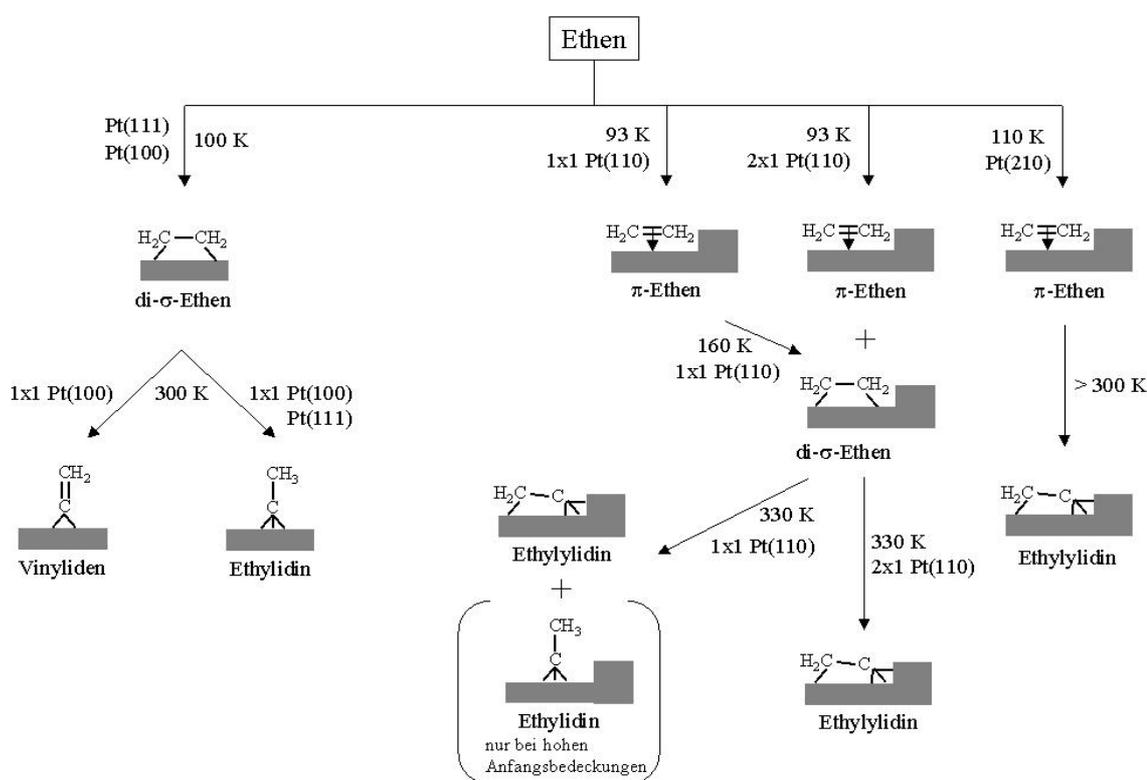


Bild 2-10. Adsorbatzustände von adsorbiertem Ethen in Abhängigkeit der Temperatur und der Oberflächenstruktur des Platinsubstrates im UHV (Quelle: aus Ref. [57])

Das Bild 2-10 gibt eine Übersicht der Temperatur- und Substratabhängigkeit der verschiedenen adsorbierten Zustände des Ethens im UHV an. Als Hauptgründe für das im Vergleich zu den glatten Oberflächen deutlich unterschiedliche Adsorptions- und Reaktionsverhalten scheinen spezielle elektronische Eigenschaften der monoatomaren Stufen sehr plausibel. (Es ist dabei zu beachten, dass die Stufen eine besondere Reaktivität aufweisen, wie im elektrochemischen Teil noch eingehend vorgestellt wird.)

Neben der Adsorption und thermischen Desorption fanden auch Untersuchungen zur

reduktiven Desorption des Ethens statt. Somorjai u. Mitarbeiter fanden mit Hilfe von Sum Frequency Generation (SFG), dass bei Raumtemperatur unter Hochdruckbedingungen ($p(\text{Ethen}) = 46 \text{ mbar}$, $p(\text{H}_2) = 130 \text{ mbar}$, $p(\text{He}) = 822 \text{ mbar}$) di- σ -gebundenes Ethen und Ethylidin gleichzeitig auch auf der Pt(111) und Pt(100)-Oberfläche vorliegen.^[58] Daraus folgerten sie, dass weder die Ethylidin- noch das di- σ -gebundene Ethen-Spezies die reaktiven Intermediate während der Hydrierung zu Ethan sein können. Als mögliches „aktives Adsorbat“ der Hydrierung schlugen sie das π -gebundene Ethen vor, dessen Menge jedoch unterhalb der Empfindlichkeitsgrenze der Messmethode liegt. Durch Ohtani u. Mitarbeiter wurde dazu passend, mittels der Infrared Absorption Spectroscopy (IRAS) gezeigt, dass weder Ethylidin noch das di- σ -gebundene Ethen als Precursor, d.h. als reaktive adsorbierte Intermediate, des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes während der Hydrierungsreaktion in Frage kommen.^[59] Auch in dieser Untersuchung konnte kein π -gebundenes Ethen nachweisen werden, und die Autoren geben an, dass die Menge an π -gebundenem Ethen unterhalb von 10 % der Sättigungsbedeckung liegen muss. Trotz der etwas problematischen Diskussion des π -gebundenen Ethens stimmen die Ergebnisse in Ref. ^[58] und ^[59] soweit überein, dass gebildetes Ethylidin die Adsorptionsplätze für die Adsorption weiteren di- σ -gebundenen Ethens blockiert und Ethylidin zugleich inaktiv für die Hydrierungsreaktion zu Ethan ist. (Diese Blockierung kann rein sterisch interpretiert werden, da die Umwandlung zu Ethylidin Platz benötigt.)

Auch an modifizierten Pt-Oberflächen, etwa definierten bimetallischen Oberflächen, wie etwa Pt₃Cu wurde bei Temperaturen von etwa 100 K di- σ -gebundenes Ethen neben π -gebundenem Ethen durch TPD-Messungen nachgewiesen.^[60, 61]

Adsorption von Alkenen an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche (Elektrochemische Bedingungen)

Die elektrochemischen Vorgänge an einer Metall-Elektrolytgrenzfläche sind noch wesentlich komplizierter als im UHV, da zusätzlich die Wechselwirkungen mit dem Elektrolyten auftreten. Auch im Elektrolyten liegen unterschiedliche adsorbierte Spezies des Ethens vor, die u.a. von Baltruschat u. Mitarbeitern durch DEMS-Experimente, wie der kathodischen Desorption und Verdrängungsexperimente, teilweise aufgeklärt wurden.^[2]

Im Fall der glatten Oberfläche des Pt(111) wird keine, bzw. kaum eine kathodische Desorption von Ethen beobachtet. Das gebildete Adsorbat ist vornehmlich stark gebunden und wird in der Arbeit von T. Löffler einem (C₂)^γ-Adsorptionszustand zugeschrieben, der ausschließlich anodisch als Kohlendioxid desorbiert werden kann.^[62] Eine detaillierte

Betrachtung der Messergebnisse zeigt, dass am Pt(111) zwar keine signifikante Desorption des Ethens beobachtbar ist, damit aber nicht gesichert ist, dass ausschließlich die $(C_2)^\gamma$ -Spezies vorliegt. Ein Übergang von einer schwach gebundenen $(C_2)^\alpha$ Ethenspezies, dem π -gebundenem Ethen, zur vermutlich di- σ -gebundenen Ethenspezies $(C_2)^\beta$ kann durch Verdrängungsexperimente gemessen werden. Der Übergang zwischen der $(C_2)^\beta$ -Spezies und der $(C_2)^\gamma$ -Spezies (Ethylidin) kann am Pt(111) eventuell nicht beobachtet werden, da die Stufendichte zu gering und die $(C_2)^\beta$ -Spezies vermutlich nicht mobil ist. Folglich bedeutet ein geringer Anteil des kathodisch desorbierten Ethens nicht zwangsläufig, dass nur Ethylidin auf dem Substrat vorliegt, sondern eine di- σ -gebundenen Ethenspezies könnte koexistieren, wie auch aus UHV-Untersuchungen berichtet. Die geringen Mengen des kathodisch desorbierten Ethans und Butans können nach dieser Interpretation auf π -gebundenes Ethen zurückgeführt werden, da diese schwach gebundene Spezies zu den „Defektstellen“ der Oberfläche diffundieren kann, oder gehen auf den lokalen Einfluss der „Defektstufen“ des Pt(111) zurück. Ein Vergleich mit der durch Cu(upd) verdrängten Stoffmenge in Ref. ^[62] von ~10 % einer Monolage unterstützt die erste Hypothese, schließt aber die zweite nicht aus.

Am Pt(110) desorbiert kathodisch fast das gesamte adsorbierte Ethen hauptsächlich als Ethan und Butan. Die hohe Stufendichte des Pt(110)-Substrates erlaubt offenbar eine signifikante kathodische Desorption des adsorbierten Ethens.^[63] Um zu klären, ob die Pt(110)-Oberfläche besonders reaktiv oder das Ethen einfach nur schwächer gebunden ist, wurden Verdrängungsexperimente durchgeführt.^[64] Durch diese Verdrängungsexperimente kann zwischen einem schwachen und verdrängbaren Adsorptionszustand $(C_2)^\alpha$ und dem nicht verdrängbaren Adsorptionszustand $(C_2)^\beta$ unterschieden werden. Die $(C_2)^\alpha$ -Spezies kann nicht nur reduktiv während der kathodischen Potentialverläufe desorbiert werden, sondern bindet auch schwächer als koadsorbiertes I⁻, CO oder Cu²⁺, welche diese Spezies verdrängen. Durch eine Verdrängung ohne gleichzeitige Hydrierung des Adsorbats mittels koadsorbierender Spezies wie I⁻, CO oder Cu²⁺ werden in allen Fällen, auch am Pt(110), nur etwa 10 % der gesamten Adsorbatmenge verdrängt. Folglich muss auch die $(C_2)^\beta$ - und evtl. sogar die $(C_2)^\gamma$ -Spezies des Ethens in Stufennähe hydrierbar sein, da am Pt(110) kein größerer Anteil der verdrängbaren $(C_2)^\alpha$ -Spezies vorliegt, die kathodische Desorption aber nahezu quantitativ ist.^[62] Das Bild 2-11 (weiter unten) verdeutlicht die bisherigen Kenntnisse zur Bildung der verschiedenen Adsorbatzustände als Funktion des Potentials und zeigt die relevanten Desorptionsreaktionen auf. Durch Analogieschlüsse aus den vorab besprochenen

UHV-Experimenten, handelt es sich bei dem schwach gebundenen $(C_2)^\alpha$ Adsorptionszustand um π -gebundenes Ethen.^[62] Das $(C_2)^\beta$ Adsorbat kann mit di-sigma gebundenem Ethen identifiziert werden. Die $(C_2)^\gamma$ -Spezies wird adsorbiertem Ethylidin zugeschrieben.

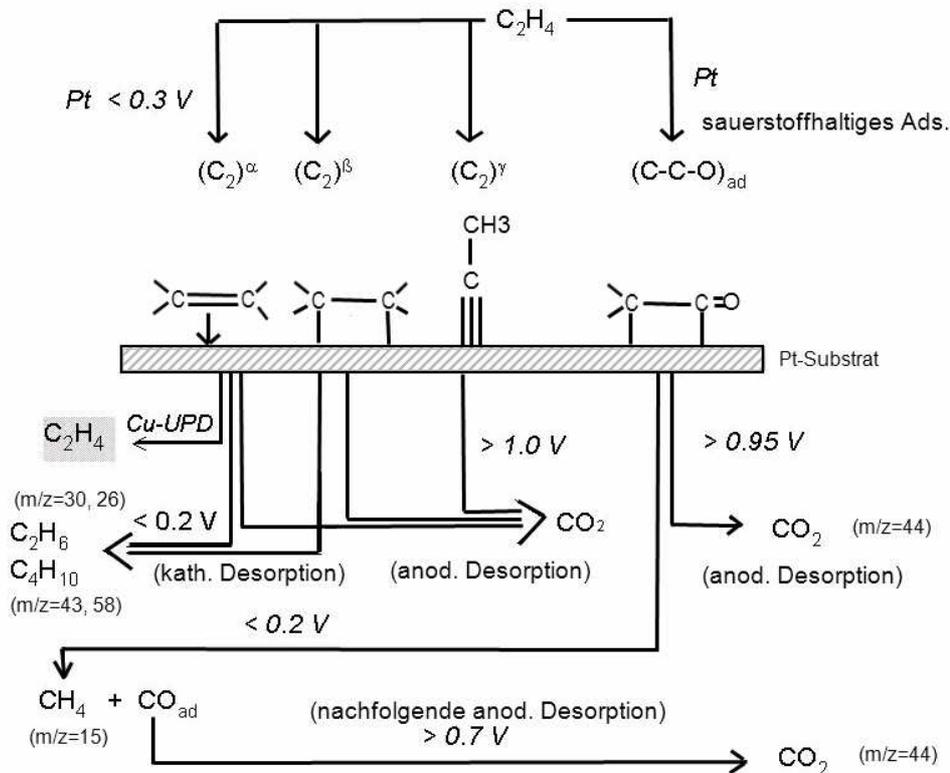


Bild 2-11. Schema der Adsorptions- und Desorptionsreaktionen von Ethen

Dargestellt sind die verschiedenen (postulierten) Adsorbatspezies und ihr kathodisches sowie anodisches Desorptionsverhalten. Die Zuweisung der anhand der Reaktionen unterscheidbaren Ethenspezies zu einer Adsorbatstruktur erfolgt in Analogie zu UHV-Messungen. (Quelle: nach Ref.^[57])

Durch Weaver u. Mitarbeiter konnte mittels oberflächenverstärkter Ramanspektroskopie, surface enhanced raman spectroscopy (SERS), das unter elektrochemischen Bedingungen π -gebundene Ethen neben Ethylidin auf einer polykristallinen Platinelektrode nachgewiesen werden.^[65] Von Gomez u. Mitarbeitern wurde erst kürzlich durch SERS die Bildung von Ethylidin auf Pt-Nanopartikeln nachgewiesen.^[66]

Der massenspektrometrische Nachweis von Methan ($m/z = 15$) während der kathodischen Desorption von präadsorbiertem Ethen wurde von Baltruschat und Mitarbeitern mit DEMS beobachtet und als ein Hinweis auf einen vierten Adsorptionszustand auf der Oberfläche interpretiert.^[64] Insbesondere zeigt sich nach der kathodischen Desorption in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen ein Signal bei 0,7 V. Durch die Potentiallage kann dieses Signal der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid oder allgemeiner einer

sauerstoffhaltigen, adsorbierten Spezies zugeschrieben werden. Es kann konstatiert werden, dass evtl. an der Oberfläche gebundenes Wasser oder Hydroxid an die Doppelbindung von π -gebunden Ethens addiert und eine sauerstoffhaltige Spezies entsteht. Das in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen detektierte Kohlenmonoxid (bei 0,7 V diskret oxidiert von dem restlichen Adsorbat) kann als gebundenes Fragment dieser sauerstoffhaltigen Spezies interpretiert werden, die zum einem Teil kathodisch Methan bildet, zum anderen Teil adsorbiert bleibt.^[67] Der Anteil der postulierten sauerstoffhaltigen C-C-O-Spezies wächst mit steigendem Adsorptionspotential und steigender Temperatur deutlich an.^[62] Gootzen u. Mitarbeiter zeigten ebenfalls durch in-situ FT-IR-Messungen, dass sich während der Adsorption von Ethen auf Pt(pc) bei 0,4 V adsorbiertes CO bildet.^[68]

In unserer Gruppe untersuchten Berenz et al. die Adsorption von Ethen auf Pt(111) mit dem EC-STM.^[69] Das adsorbierte Ethen bildet eine Adsorbatstruktur mit kleinen geordneten Domänen, aber ohne weit reichende Translationssymmetrie. Die ungeordnete Struktur ist dabei zum Teil auf die vielen unterschiedlichen Adsorptionszustände zurückzuführen, die alle eine andere lokale Umgebung erzeugen.

Neben Ethen sind andere, homologe Alkene auf Pt-Elektroden untersucht worden. In einer älteren Untersuchungen zur Adsorption und Desorption von Propen auf einer porösen Platinelektrode mit Hilfe der elektrochemischen Massenspektrometrie (EMS) wurde gezeigt, dass während der kathodischen Desorption des präadsorbierten Propens Methan, Ethan und Propan reduktiv desorbiert werden.^[70] Eine Adsorbatspezies die nicht reduktiv desorbiert werden kann, wurde ebenfalls nachgewiesen. Folglich liegt auch Propen nicht ausschließlich als schwach gebundene Spezies vor. Mit DEMS wurde Propen kürzlich von Beltowska-Brzezinska u. Mitarbeitern an einer porösen, d.h. rauen polykristallinen Elektrode untersucht.^[71] Gegenstand der Untersuchung war die Oxidation und Hydrierung des Adsorbates bei Raumtemperatur. Es wurde durch anodische Oxidation gezeigt, dass die Belegung der rauen Pt-Elektrode bei einer Adsorption zwischen 0,3-0,5V bei etwa 0,5-0,6 nmol/cm² liegt und bei anodischerer Adsorption bis 0,7 V, sowie kathodischerer Adsorption bis 0,12 V die Belegung deutlich abnimmt. In den Experimenten zur kontinuierlichen kathodischen Reduktion wurde nur Propan detektiert. Während der kathodischen Desorption von adsorbiertem Propen wurde ebenfalls nur Propan desorbiert. Es verbleibt restliches Adsorbat auf der Oberfläche, das nur anodisch desorbierbar ist.

Ethin wurde ebenfalls von Beltowska-Brzezinska u. Mitarbeitern an porösen Platinelektroden mit DEMS untersucht.^[72] Im Fall der Ethinadsorbate wurde an porösen polykristallinen Platinelektroden die Desorption von Ethen und 1-Buten beobachtet. Auch

Ethin konnte nicht vollständig desorbiert werden. Beide Spezies, Ethin und Propen, bilden analog dem zuvor diskutierten Ethen verschiedene Adsorbatzustände, die wieder in drei Gruppen unterteilbar sind:

- Die kathodisch, also reduktiv desorbierbaren Spezies ($(C_n)^\alpha$ und $(C_n)^\beta$ -Spezies)
- Sauerstoffhaltige Spezies, die ebenfalls nur anodisch, aber schon bei 0,7 V desorbierbar sind; vermutlich ist das Adsorbat Kohlenmonoxid oder eine C-C-O-Spezies
- Solche Spezies, die ausschließlich bei anodischen Potentialverläufen oxidativ als Kohlendioxid desorbierbar sind ($(C_n)^\gamma$ -Spezies)

Den diskutierten Spezies Ethen, Ethin und Propen ist gemeinsam, dass die Bildung der verschiedenen Adsorbatzustände stark durch das Adsorptionspotential bestimmt wird.

Von J. Steidtner wurde in unserer Gruppe die Adsorption und Desorption von Ethin, Ethen und Propen an verschiedenen mit Pd-teilbelegten, gestuften Goldoberfläche untersucht. ^[23] Kathodisch wurde für präadsorbiertes Ethin die Desorption von Ethen, 1-Buten und Ethan sowie Benzen (Cyclisierungsprodukt) detektiert. Adsorbiertes Ethen wird kathodisch teilweise als Ethan und Butan desorbiert. Propen bildet Propan und Hexan. Es konnte gezeigt werden, dass für adsorbiertes Propen und Ethen eine eindeutig selektive Desorption der adsorbierten Spezies von der äußeren Pd-Reihe erfolgt, da die Menge der kathodisch desorbierten Produkte fast unabhängig von der Pd-Bedeckung war. (Lediglich die Gesamtmenge des Adsorbats und die nicht desorbierbaren Anteile skalieren natürlich linear mit der Pd-Bedeckung.) Hieraus folgt, dass die Adsorbate auf den (111)-Terrassen der dünnen Palladiumfilme stark gebunden sind, an den Stufen aber desorbiert werden können.

Genauere Untersuchungen zu höheren Alkenen wie 1-Penten oder 1-Hexen oder eine systematische Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge auf die gebildeten Adsorptionszustände existieren für Pt-Einkristalle bisher nicht. Deshalb werden in dieser Arbeit, neben weiterführenden Untersuchungen zum Einfluss der Stufendichte auf die Desorption von adsorbiertem Ethen, auch Propen und 1-Penten an glatten und einkristallinen Oberflächen charakterisiert.

2.4 Cinchonin und Cinchonidin als chirale Adsorbate

Auf einkristallinen Oberflächen kann es zu einem besonderen Bruch der Oberflächensymmetrie kommen, so dass die Oberfläche intrinsisch chiral wird. An vicinal gekinkten Oberflächen wurde zunächst von Gellman erkannt, dass solche Oberflächen chiral sein können.^[73] In einem ersten Ansatz, der jedoch nicht ganz korrekt ist, wurde die unterschiedliche Länge der die Halbkristalllagen begrenzenden Flächen als Ursache der Chiralität angesehen. Durch die Gruppe von Attard wurde eine verbesserte Nomenklatur der Konformation "chiraler" Oberflächen entwickelt.^[74] Die Nomenklatur erfolgt vergleichbar der Cahn-Ingol-Prelog-Definition in der organischen Chemie durch eine willkürliche Wichtung von Einkristallfacetten. In Bild 2-12 wird gezeigt, dass die Konformation als "R" benannt wird, wenn die begrenzenden Oberflächen mit (111)-, (110)- und (100)-Mikrofacetten in Uhrzeigerichtung durchlaufen werden. Für den umgekehrten Verlauf dieser Einkristallfacetten wird die Konformation als "S" benannt.

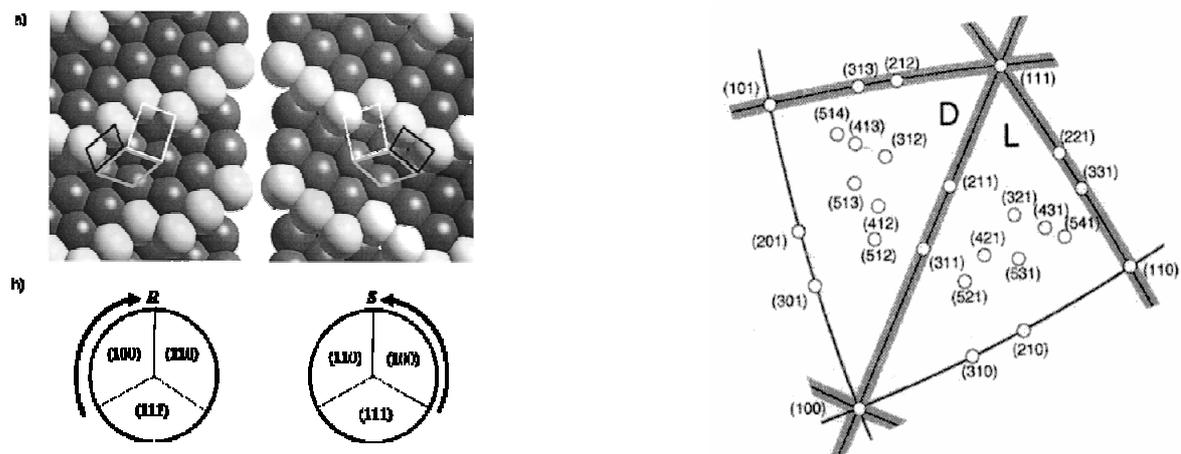


Bild 2-12. Vergleich der Nomenklatur intrinsisch chiraler Oberflächen

Nomenklaturvorschlag von G.A. Attard aus Ref. ^[74] (links), alternative Nomenklatur nach D.A. King (rechts). (Quellen: aus Ref. ^[8] und ^[74])

Eine weiter verbesserte und allgemeingültige Nomenklatur der Oberflächenchiralität wurde von King und Mitarbeitern entwickelt.^[8] In diesem Ansatz wird die Chiralität über die Reihenfolge der Hauptsymmetriepunkte des kristallographischen Dreiecks festgelegt, in dem die chirale Oberfläche lokalisiert ist. Ein Verlauf der Hauptsymmetriepunkte (110), (111) and (100) gegen den Uhrzeigersinn wird als "L" benannt; vergl. Bild 2-12 rechte Darstellung. Der gegenteilige Verlauf wird als "D" bezeichnet. Im Falle von Oberflächen des kubisch flächenzentrierten Kristallsystems (fcc-Typ) entspricht die absolute Nomenklatur "D" immer "R".

Durch Felio u. Mitarbeiter konnte an solchen intrinsisch chiralen Pt-Oberflächen

(etwa an der enantiomeren Pt(643)-Oberfläche) ein Einfluss der Chiralität der Oberfläche auf die Oxidation von D- bzw. L-Glucose gefunden werden.^[75] An vergleichbar chiralen Goldoberflächen konnte dieser Effekt, der an Pt-Elektroden direkt mit der Zahl der Stufen — und damit auch mit der Zahl der chiralen Halbkristallagen- skaliert, nicht nachvollzogen werden.^[76]

Attard und Mitarbeiter konnten zeigen, dass chirale Spezies, etwa Cinchonin und Cinchonidin, an den chiralen Pt{321}^S und Pt{321}^R Oberflächen (letztere entspricht einer Pt(-3,-2-1)-Oberfläche) keine enantiospezifische Diskriminierung erfahren.^[77] Dieses Ergebnis scheint plausibel, da eine thermodynamische Unterscheidung der chiralen Oberflächenplätze/geometrien nur für schwach adsorbierende Moleküle (etwa Alkohole, Amine) zu erwarten ist. Nur in diesem Fall ist der Unterschied der Adsorptionenthalpie enantiomerer Oberflächenplätze gesichert groß gegen die mittlere Adsorptionenthalpie auf dieser Oberfläche. (Eine kinetische Diskriminierung wäre vielleicht denkbar, setzt aber voraus, dass das System während der Adsorptionszeit nicht das Gleichgewicht erreicht. Die Adsorption müsste also sehr langsam sein.)

In unserer Gruppe fanden Untersuchungen an möglichen Hydrierungskatalysatoren statt, da diese Thematik eine logische Fortsetzung früherer Untersuchungen zur Reaktivität gestufter Einkristalle darstellt. Es wurden die von Orito u. Mitarbeitern bereits 1979 beschriebenen Cinchona-Alkaloide, welche eine Steigerung der Enantioselektivität bei der Hydrierung prochiraler α -Ketoestern bewirken („Orito-Reaktion“), an Platinelektroden untersucht.^[78]

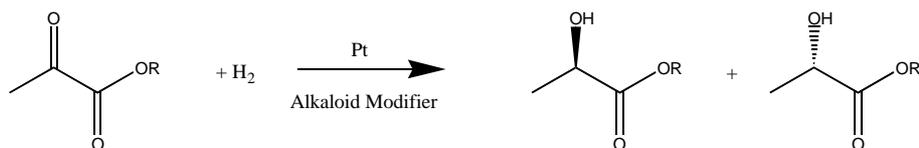


Bild 2-13. Die Orito-Reaktion: Enantioselektive Hydrierung von α -Ketoestern an einem Alkaloid-modifizierten Pt-Katalysator.

Besonders geeignet zur chiralen Modifizierung der verwendeten Pt-Oberflächen sind die beiden Diastereomerenpaare Cinchonin und Cinchonidin; mit jeweils inverser Konfiguration der chiralen Zentren in Alphaposition des Chinolinrings und des Chinuclidinrings (vergleiche Bild 2-14).^[79] Beide Moleküle weisen einen Chinolinring und einen bicyclischen Chinuclidinring mit exocyclischer Vinylgruppe auf.

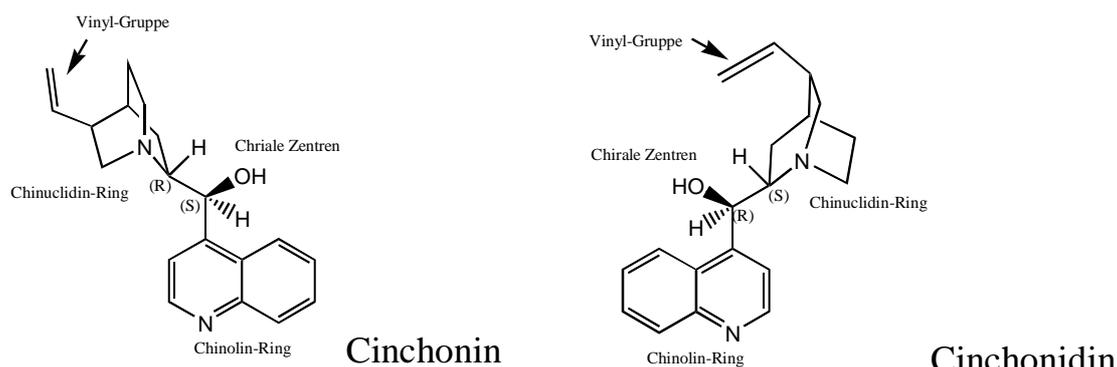


Bild 2-14. Struktur von Cinchonin und Cinchonidin.

Die für die Wirkung wichtigen funktionellen Gruppen sind eine Hydroxygruppe in der Alphaposition des Chinolinrings, sowie zwei Stickstoffatome. (Je ein Stickstoffatom im aromatischen Chinolinring und eine tertiäre Aminogruppe im Chinuclidinring.) Wie bei enantiomeren Reaktionen üblich, kommt den funktionellen Gruppen des Cinchonins und Cinchonidins eine wichtige Funktion bei der enantioselektiven Hydrierung von α -Ketoestern zu. Als Bindungswechselwirkung wird diskutiert, dass die Moleküle über das π -System der Chinolin-Teilstruktur an der Platinoberfläche adsorbieren. Das nukleophile (sp^3 -hybridisierte) Stickstoffatom im Chinuclidincycclus wechselwirkt mit dem zu hydrierenden Substrat über die Carbonyl-Gruppe und ermöglicht somit, dass die chirale Information auf das prochirale Substrat übertragen werden kann.^[80-82] Der Adsorbatkonformation von Cinchonin oder Cinchonidin auf der reaktiven Metalloberfläche kommt die Schlüsselfunktion zu, um den katalytischen Prozess und dessen Enantioselektivität zu verstehen.

Die Wechselwirkung von 10, 11-Dihydrocinchonidin an Pt(111) wurde durch Roberts u. Mitarbeiter mit den Methoden XPS, UPS und LEED untersucht.^[83] Dabei schlussfolgerten die Autoren, wegen der ungeordneten Adsorption des Cinchonidins (CD) auf Pt(111), der hohen Hydrierungsrate und Ausbeute der Methylpyruvathydrierung an der durch 10, 11-Dihydrocinchonidin modifizierten Pt(111)-Oberfläche auf, eine 1:1 Wechselwirkung zwischen dem chiralen Auxiliar und dem Edukt. Untersuchungen mit NEXAFS zeigten, dass der Chinolin-Ring im 10,11-Dihydrocinchonidin bei 298 K parallel zum Substrat orientiert ist. Bei etwa 323 K beobachtet man eine um rund 60° gegenüber der Oberfläche geneigte Adsorptionsgeometrie.^[84] Durch H/D-Austauschstudien konnte die Adsorption über das π -System der Chinolinteilstruktur des Alkaloidmodifiers bestätigt werden.^[85] Weiterhin ergaben auch *in situ* ATR-IR-Untersuchungen, dass Cinchonidin an Pt/Al₂O₃ über den

Chinolinring adsorbiert vorliegt.^[86, 87] Die Adsorbatkonformation ist allerdings vom Bedeckungsgrad abhängig und nur bei geringen Bedeckungsgraden adsorbiert Cinchonidin planar über das π -System. Bestätigung fanden diese Ergebnisse anhand von IR-, Raman-, SERS- und RAIRS-Untersuchungen.^[88-90]

Von Xu et al. in der Gruppe Wan wurden erste *in situ* STM-Bilder von adsorbiertem Cinchonidin auf Cu(111) in HClO₄ mit 0,1 mM Cinchonidin in der Lösung veröffentlicht.^[91] Hier zeigte sich, dass das adsorbierte Cinchonidin eine geordnete, weit ausgedehnte Struktur auf der Kupferoberfläche bildet. In der Gruppe von Wandelt u. Mitarbeitern konnten diese Ergebnisse in 0,1 M, cinchonidinhaltiger Lösung jedoch nicht reproduziert werden und es bestehen Zweifel an den Ergebnissen aus der Gruppe von Wan.^[92]

2.5 Kronenether und Polyether als Adsorbate

Elektrodenoberflächen mit adsorbierten Kronenether oder ähnlichen Moleküle (also Wirtmolekülen mit einem definierten konkaven Inneren) sind ein interessanter Ansatz für molekular modifizierte Oberflächen, da hier prinzipiell die Möglichkeit besteht, diese zur Einlagerung von Kationen zu verwenden. Auf den Einlagerungsprozess sollte das Elektrodenpotential einen deutlichen Einfluss haben, da unedle Kationen wie K^+ , Na^+ etc. nicht entladen werden und Ladungsdichte in die unmittelbare Nähe der Oberfläche überführen. Aufgrund der Abhängigkeit des chemischen Potentials der geladenen Ionen vom Elektrodenpotential könnte ein „potentialsteuerbares molekulares Templat“ zugänglich sein. In der bisherigen elektrochemischen Forschung sind nur einige Ansätze beschrieben: In einem Ansatz wird die chemisch modifizierte Elektrode durch das Vermischen von Graphitpulver und einem geeigneten Kronenether (~5-10 mass%) und anschließende Versinterung der Stoffe als so genannte „carbon paste electrode“ erzeugt. An einer solchen Elektrode haben Ijiri u. Mitarbeiter durch 18-Krone-6 (einen einfachen oxo-Kronenether) Spuren von Blei im ppm-Bereich in ethanolischer Lösung elektrochemisch nachgewiesen.^[93] Ähnliche Untersuchungen hat die Gruppe auch mit 15-Krone-5 und Benzo-15-Krone-5 zum Nachweis von Kupfer durchgeführt.^[94] Neben diesem Ansatz mit einer etwas undefinierten Anbindung der Kronenether gibt es Untersuchungen zu selbstorganisierten Monolagen (engl. self assembled monolayers, SAMS). Hier wurden Kronenether an Goldelektroden über Bindungswechselwirkung durch Thiolgruppen aufgebracht. In einer interessanten Arbeit wurde die Bildung stabiler 2:1 Komplexe mit Natrium- und Kaliumionen für hohe Bedeckungen substituierter Kronenether des Typs 12-Krone-4- and 15-Krone-5- mit CV und Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (engl.: electrochemical impedance spectroscopy, EIS) nachgewiesen.^[95, 96] Die Komplexbildung der Alkaliionen wurde dabei indirekt über den Einfluss der eingelagerten Kationen auf einen in der Lösung vorhandenen Redoxkomplex von Ruthenium, $[Ru(NH_3)_6]^{2+,3+}$, als so genanntes „Kontrollion“ untersucht. Der Redoxprozess wird durch die eingelagerten Ionen in den adsorbierten Kronenethern unterdrückt und damit die Einlagerung indirekt nachgewiesen. Neben cyclischen Polyethern (Kronenethern) wurden auch Dithia-Kronenether und acyclische Polyether auf kleinen Goldelektroden, so genannten „gold bead electrodes“ untersucht.^[97] Hier wurde u.a. durch eine Art molekulares „Imprinting“ während der Ausbildung der SAM eine chemoselektive modifizierte Elektroden erzeugt.

In einer erst kürzlich veröffentlichten Arbeit von Teramae u. Mitarbeitern wurde

Benzo-15-krone-5 auf einer Glaskohlenstoffelektrode (glassy carbon electrode) aufgebracht, indem 4'-Aminobenzo-15-krone-5 und Natriumnitrat in einer Diazotierungsreaktion umgesetzt wurden. Die Diazogruppe wurde reduktiv unter Bindung des Kronenethers an die Oberfläche abgespalten. Die Monolage wurde elektrochemisch untersucht und ex-situ mit STM auf einer hochorientierten Oberfläche von pyrolytischem Graphit (highly oriented pyrolytic grahit, HOPG) untersucht.^[98] Der Einfluss der Kationen wurde mit EIS untersucht, wobei die Gruppe einen Effekt von Kalium an modifizierten GC-Elektroden nachweisen konnte.

Auf Cu(111) wurde in einer EC-STM Untersuchung berichtet, dass Diaza-15-krone-5 in verdünntem, perchlorsaurem Elektrolyten in einer (4×4) Überstruktur adsorbiert.^{[99] [100]} Dieses Resultat wird durch Wandelt u. Mitarbeiter angezweifelt, da solche Überstrukturen eher durch Chlorid induziert sind und auch im Grundelektrolyten (im kronenetherfreien Elektrolyten) beobachtet werden.^{[92] [101]}

Eine weitere EC-STM Studie beschäftigt sich mit einem komplexeren Macrocyclus, dem 15-Krone-5-ed-phthalocyanine, einem Phthalocyaninderivat mit vier identischen Kronenethern in der äußeren Peripherie des Rings, der auf Au(111) in 0,05 M Perchlorsäure adsorbiert wurde.^[102] Hier findet in Gegenwart von ~10 mM Calciumkationen eine Einlagerung der Calciumionen statt, die sich nach Aussage der Autoren im STM Bild an einer Verdrehung des adsorbierten Moleküls äußert.

In Untersuchungen mit Thermodesorption (engl. thermo desorption spectroscopy, (TDS) oder temperature programmed desorption, TPD) kombiniert mit IR-Messungen unter UHV Bedingungen auf Pd(111) wurde 12-Krone-4 als Adsorbat charakterisiert.^[103] Diese Spezies konnte aufgebracht werden und bildet bei 80 K eine chemisch weitgehend intakte partielle Monolage aus. Durch thermisch induzierten Zerfall bei etwa 350 K wird adsorbiertes Kohlendioxid und Ethylidin auf der Oberfläche gebildet. Bisher ist in der Literatur keine Untersuchung an Platinmetallen zum Adsorptions- und Desorptionsverhalten oder der chemischen Stabilität gegenüber der Temperatur und dem Elektrodenpotential berichtet. Deshalb beschäftigt sich ein Teil dieser Arbeit intensiv mit der Charakterisierung einiger ausgewählter Modellmoleküle.

3. Motivation dieser Arbeit

Diese Arbeit versteht sich als Beitrag zum grundlegenden Verständnis der Erzeugung modifizierter Oberflächen und der daran ablaufenden elektrochemischen Vorgänge. Der Themenkomplex umfasst Fragen zum Einfluss verschiedener Modifizierungen auf die Reaktivität des Substrates. Die Charakterisierung adsorbierter Moleküle an verschiedenen Platineinkristallelektroden, sowie deren mögliche Eignung als Template bzw. Templatbausteine war ein wichtiger Aspekt dieser Untersuchungen. DEMS bietet eine ideale Möglichkeit, die Desorption flüchtiger Reaktionsprodukte auch von Einkristalloberflächen massenspektrometrisch zu quantifizieren. Die potentialabhängige Desorption einer oder mehrerer Spezies und die Oberflächen-Konzentrationen der Adsorbate und Koadsorbate können mit DEMS aufgeklärt werden. In dieser Arbeit wurden verschiedene Strategien zur Modifizierung von Platinoberflächen eruiert:

- Die Koadsorption an teilblockierten, vicinal gestuften Oberflächen, die durch:
 - partielle Desorption von präadsorbiertem Ethen (bzw. Alkenen) oder die
 - gezielte Blockierung der Stufen über „Stufendekoration“ vor der Adsorption des Ethens und nachfolgender Aufhebung der Blockierung erzeugt werden sollen.
- Die Koadsorption von Ethen oder Aromaten an glatten Pt(111)-Elektroden und polykristallinen Elektroden
- Die Adsorption von Kronenethern auf verschiedenen Platinelektrodenoberflächen

In Kooperation fanden zudem Untersuchungen zur Adsorption und Stabilität von adsorbiertem Cinchonin statt, das eine chirale Information trägt.

3.1 Partielle Desorption molekularer Adsorbate

Erstes Ziel war es, zu überprüfen, ob durch eine partielle Desorption von präadsorbiertem Ethen oder homologer Alken-Spezies eine vicinal gestufte Oberfläche evtl. gezielt modifiziert werden kann. Als mögliche Kandidaten für eine partiell desorbierende Adsorbatspezies scheinen Alkene geeignet, da Ethen auf den (111)-Terrassen eines glatten Pt(111) offenbar stark gebunden ist und kathodisch nicht desorbiert. An einer vicinal gestuften Oberflächen findet, bedingt durch die reaktiven Stufen, aber eine Desorption des Ethens statt.^[57] Es gibt zudem Hinweise auf eine bevorzugte Desorption nur von den (111)-Stufen in Messungen von T. Löffler.^[57] Folglich scheint eine periodische Struktur aus „freien Stufen“ und „blockierten (111)-Terrassen“ so evtl. erzielbar. In Bild 3-1 ist eine solche mögliche periodische Anordnung von irreversibel adsorbiertem Ethen (Ethylidin) auf den

(111)-Terrassen eines Pt(332) gezeigt. Die monoatomaren Stufen der Vicinalfläche könnten durch eine partielle Desorption weitgehend frei werden und so eine periodische Struktur freier Bereiche an den Stufen („Reaktiven Taschen“) für eine Koadsorption kleiner Moleküle aufweisen. Von besonderem Interesse sind Kenntnisse zur Koadsorption weiterer Adsorbentien an einer solchen teilblockierten Oberfläche, ebenso wie Kenntnisse zum Einfluss der Modifizierung auf die Reaktivität.

Durch präadsorbiertes Ethen blockierter Pt(332)

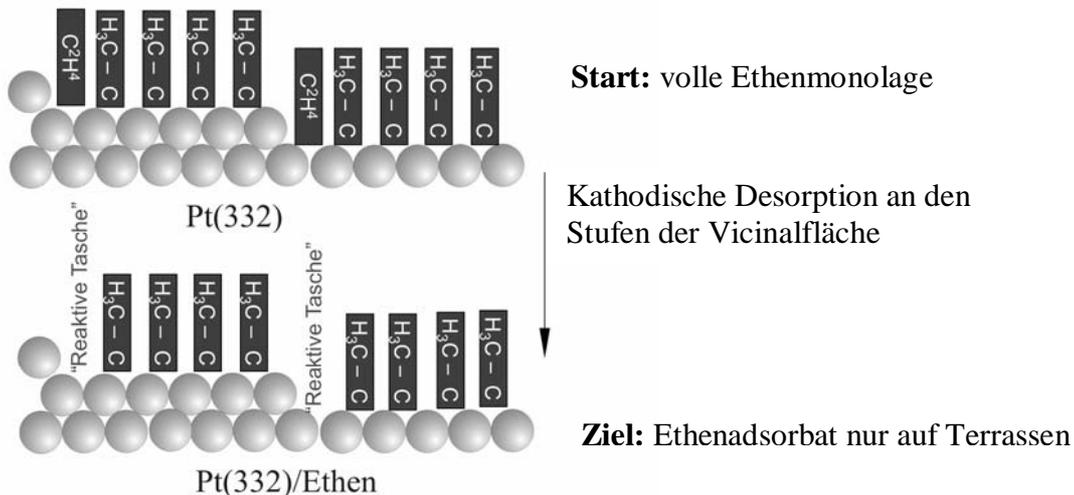


Bild 3-1. Modellvorstellung einer durch Ethen modifizierten Pt(332)-Oberfläche

Gezeigt ist eine denkbare periodische Modifizierung einer vicinal gestuften Platinoberfläche durch adsorbiertes und nur partiell kathodisch desorbiertes Ethen: Das Ethen verbleibt, nach unserer Hypothese, während der kathodischen Potentialverläufe auf den (111)-orientierten Terrassen, wohingegen an den (111)-orientierten Stufen eine Desorption des Ethens erfolgt.

Bedingungen an die Erzeugung solcher modifizierten Oberflächen sind:

Das präadsorbierte Ethen erweist sich als selektiv desorbierbar und verbleibt nach der kathodischen Desorption von den Stufen auf den Terrassen irreversibel gebunden. Die Bedingungen scheinen erfüllt und dies dient als Motivation dieses Konzepts.^[57] Eine solche Oberfläche ist im Hinblick auf Untersuchungen zur Koadsorption verschiedener Moleküle interessant. *Zu lösende Fragestellungen sind zunächst:*

- Ist eine solche Oberfläche eines Pt(hkl)/Ethen definiert herstellbar?
- Welche Spezies außer Ethen können zur Erzeugung einer so modifizierten Elektrodenoberfläche evtl. verwendet werden?
- Welche molekularen Spezies können koadsorbiert werden?
- Welche Reaktivität besitzt eine solche, stark blockierte Oberfläche?

Hierbei ist vor allem die Erkenntnis relevant, dass die Reaktivität vicinal gestufter Oberflächen primär von den Stufen (Halbkristalllagen, „Kinken“) ausgeht.^[21, 104]

3.2 Adsorption „funktionaler“ Adsorbate

Aus der Literatur sind Kronenether als stark komplexierende Makromoleküle bekannt.³ In dieser Arbeit wird nun die Frage erörtert, ob solche Moleküle als Adsorbate auf Einkristalloberflächen chemisch stabil anbinden und als intakte Adsorbate eventuell eine potentialschaltbare Einlagerung von Kationen oder geladenen kleinen Molekülen erlauben. Als einfache Kandidaten für evtl. potentialschaltbare adsorbierte Wirtmoleküle wurden verschiedene Kronenether des 18-Krone-6-Typs an Platineinkristallen untersucht. Die adsorbierten Kronenethermoleküle lassen eine Einlagerung von Kationen, hier insbesondere Kalium, erwarten sofern:

- Die Moleküle intakt und unzerstört adsorbiert werden können.
- Der adsorbierte Kronenether nicht zu stark sterisch gehindert ist, so dass die Kavität für den Einlagerungsprozess nicht blockiert wird.
- Keine quantitative Protonierung der Ethersauerstoffe im Elektrolyten vorliegt.
- Die Ethersauerstoffe nicht zu stark an das Substrat gebunden werden, wodurch dann die Komplexwechselwirkung stark geschwächt würde.

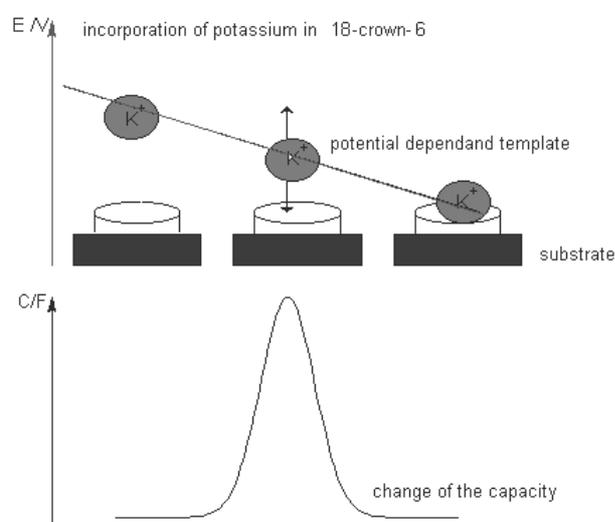


Bild 3-2. Mögliche potentialabhängige Ein- und Auslagerung von Kationen in einem adsorbierten Kronenether

Mögliche Funktion eines adsorbierten Kronenethers könnte die Einlagerung eines (spezifischen) Kations in die Kavität des adsorbierten Kronenetherrings sein; Die Einlagerung sollte wegen der zusätzlichen Bindungswechselwirkung kathodisch vom Nullladungspotential erfolgen. Die Auslagerung kann anodisch des Nullladungspotentials erwartet werden. Voraussetzung ist u.a. eine sterisch zugängliche Kavität.

Aufgrund einer möglichen Komplexbindung der Kronenetherringe mit den Kationen

³ Ref.: F. Vögtle, E. Weber, Host Guest Complex Chemistry I, Vol. 98, Springer Verlag, Berlin, 1981.

an der Elektrodenoberfläche könnte eine spezifische Ein- und Auslagerung in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential, wie in Bild 3-2 angedeutet, auftreten. Das Nullladungspotential wurde im Literaturteil beschrieben und liegt für Platinoberflächen bei etwa 0,15-0,4 V vs. RHE. Die ersten Untersuchungen waren zunächst auf den anodischen und kathodischen Stabilitätsbereich der Adsorbate und ihrer Oberflächenkonzentration ausgerichtet.

3.3 Aufgabenstellung dieser Arbeit

Es sollte zunächst grundlegend untersucht werden, durch welche Strategien sich eine Modifizierung einkristalliner Elektroden sinnvoll erreichen lässt. An Platineinkristallelektroden sollten geeignete Modellsysteme mit zu erwartender „Templat“-Funktion charakterisiert werden. Langfristig, über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehend, ist die Zielsetzung durch potentialkontrollierbare „Template“ Ad- und Desorptionsreaktionen gezielt zu beeinflussen. Im denkbar einfachsten Fall kann das Templat eine rein sterisch, blockierende Wirkung auf weitere zu koadsorbierte Spezies ausüben. Durch zusätzlich wirkende Wasserstoffbrücken zwischen Templat und Koadsorbat oder „lipophile Wechselwirkungen“ können zukünftig noch sehr komplexe Elektrodenoberflächen erzeugt werden. *Diese Arbeit sollte sich auf folgende Fragestellungen beschränken:*

- Ist eine gezielte Modifizierung vicinal gestufter Platinoberflächen mit Ethen bzw. auch länger-kettigen Alkenen möglich. Dabei sollten die Erkenntnisse zur Desorption dieser Spezies von den vicinal gestuften Substraten vertieft und erste Erkenntnisse zur Koadsorbierbarkeit einiger Modellverbindungen erworben werden.
- Findet überhaupt eine selektive Desorption an den monoatomaren Stufen statt?
- Ist das adsorbierte Ethen auf der Oberfläche mobil?
- Welche Spezies, mit zunehmendem sterischen Anspruch, können an teilblockierten Oberflächen koadsorbiert werden?
- Eignen sich solche teilblockierten Oberflächen evtl. als Template für eine gezielte Adsorption; gibt es eine sterische Diskriminierung bei der Adsorption?

Weiterhin wurden Adsorbate mit funktionellen Gruppen auf Einkristalloberflächen charakterisiert. Die Adsorption und Desorption von Cinchonin auf verschiedenen Einkristallelektroden war mit DEMS zu klären. Hierbei spielte die Aufklärung der Bindungswechselwirkung mit der Oberfläche eine wichtige Rolle. Die Reaktivität von teilbedeckten Platinelektroden sollte an einfachen Reaktionen untersucht werden.

4. Messtechnische Grundlagen und Gerätefunktionen

4.1 Grundlagen der verwendeten Messmethoden

Als Messmethoden wurden in dieser Arbeit folgende elektrochemische Messmethoden verwendet:

- Cyclische Voltammetrie (CV)^[105]
- Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS)^[2, 106]
- Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie (EC-STM)^[107-109]

Die Methoden sind im Einzelnen ausführlich in der angegebenen Literatur beschrieben, so dass hier nur die zum Verständnis der Arbeit notwendigen Grundlagen aufgeführt werden.

4.1.1. *Cyclische Voltammetrie (CV)*

Cyclische Voltammetrie (engl. cyclic voltammetry, CV) ist eine potentiodynamische Messmethode in der Elektrochemie. Sowohl oberflächenspezifische Prozesse, wie die Adsorption und Desorption, als auch kontinuierlich ablaufende elektrochemische Reaktionen können untersucht werden. Im Allgemeinen können die gebildeten Reaktionsprodukte nicht (oder nur sehr indirekt) identifiziert werden, da nur Strom-Spannungskorrelationen gewonnen werden.

Als technische Grundlage dient eine Dreielektrodenanordnung aus Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode in potentiostatischer Beschaltung. Das Potentialprogramm wird von einem Funktionsgenerator erzeugt. Die an der Arbeitselektrode durch potentialinduzierte elektrochemische Reaktionen erzeugten Ströme (auch Faradayströme I_F genannt) werden als Stromspannungskurve, als Funktion des Potentialprogramms in einem sogenannten Cyclovoltamogramm (CV), erfasst. Als Potentialprogramm wird in dieser Arbeit eine kontinuierlich mit $v = 10-50 \text{ mV/s}$ variierende Dreiecksspannung verwendet. Die Potentialgrenzen dieser Dreiecksspannung liegen im jeweiligen Stabilitätsbereich bzw. „Potentialfenster“ der verwendeten Elektrode. Der Stabilitätsbereich ist der Spannungsbereich, in dem die Elektrode chemisch stabil ist und anodisch keine Auflösung der Oberfläche eintritt. Während eines Potentialverlaufs finden aber unterschiedliche Ad- und Desorptionsreaktionen statt. Es werden in anodischer Durchlaufrichtung zunächst der adsorbierte Wasserstoff (und die adsorbierten Kationen) desorbiert, weiter anodisch wird eine Hydroxid- und Sauerstoffbelegung bzw. allgemein Anionenbelegung ausgebildet. In kathodischer Durchlaufrichtung erfolgt die Desorption der adsorbierten Sauerstoffspezies

und kathodisch von 0,3 V vs. RHE die Adsorption von Wasserstoff.

4.1.2. *Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie*

Die differentielle elektrochemische Massenspektrometrie (DEMS) kombiniert elektrochemische Techniken, wie die Cyclovoltammetrie oder komplexere Potentialsprungmethoden, mit einer parallelen massenspektrometrischen „online“-Erfassung der an der Arbeitselektrode erzeugten flüchtigen Reaktionsprodukte. Als zusätzliche Messdaten stehen massenspektrometrische Cyclovoltamogramme (MSCVs) von bis zu 30 Massenkanälen zur Verfügung. Die jeweiligen MSCVs beinhalten potentialabhängige Informationen über Ionenströme I_i von verschiedenen Massenkanälen die in fester Sequenz mit einer Zeitkonstante τ von 10 ms bis 5 s erfasst werden. Die Zeitkonstante τ wird hinreichend klein gewählt, so dass für jeden Massenkanal eine Potentialauflösung von etwa ~ 5 mV gegeben ist. (τ wird abhängig von der Zahl der Massenkanäle gewählt.)

Mit DEMS können die an der Arbeitselektrode gebildeten Spezies, sofern diese hinreichend flüchtig und möglichst wenig löslich im Grundelektrolyten sind, „online“ mit einer Zeitverzögerung von wenigen Sekunden — abhängig von der verwendeten Dünnschichtzelle — erfasst werden.

Zu den leicht mit DEMS nachweisbaren Substanzen zählen vor allem unpolare Stoffe mit hohen Dampfdrücken, aber auch schlechtlösliche Substanzen mit geringem Dampfdruck (bspw. Naphthalin mit $p \sim 10$ Pa bei RT). Problematisch sind solche Spezies, die in sauren Elektrolyten protoniert vorliegen, da sie dadurch nicht flüchtig sind. Auch eine hohe Löslichkeit im Elektrolyten ist nachteilig, da hierdurch der Dampfdruck über der Lösung stark absinkt (Raoult'sches Gesetz).

Aus der Potentialabhängigkeit und der (geeichten) Intensität der gemessenen Ionenströme lassen sich Rückschlüsse auf die Reaktionen an der Arbeitselektrode ziehen. Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoß bei einer Ionisierungsenergie $E_{\text{ion}} = 70$ eV, dadurch kommt es zu einer Fragmentierung der ionisierten Molekülspezies. Neben den Molekülionen werden zahlreiche Fragmentionen gebildet, die in der klassischen qualitativen Massenspektroskopie interpretiert werden um die Molekülstruktur abzuleiten. Bei DEMS werden die Ionenströme möglichst intensiver und eindeutiger Massen, d.h. nicht mit anderen parallel gebildeten Spezies übereinstimmenden Fragmentmassen, detektiert. Die Fragmentierung höhermolekularer Spezies muss zwingend berücksichtigt werden. Alle Produkte von der gesamten Elektrodenoberfläche werden nebeneinander und „zeitgleich“ detektiert und können potentialabhängig quantifiziert werden.

4.2 Aufbau der DEMS-Anlage (Aufbau DEMS-V)

Der Aufbau der DEMS-Anlage (QMG 422) wird hier nur kurz skizziert. Das Vakuumsystem des Massenspektrometers besteht aus mehrstufigen Pumpsystemen, Druckmessgeräten und erforderlicher Steuerungs- und Datenerfassungselektronik. Der Rezipient wird durch eine TPU 261 an der Hauptkammer und eine TPU 072 am Stabsystem des MS mit gemeinsamer DUO 016B Vorpumpe evakuiert. Wie in Bild 4-1 erkennbar, befindet sich am vorderen Rezipienten der Anschluss für die elektrochemische Zelle sowie, über ein Feindosierventil, der Anschluss für einen Gasstrom aus einem Eichvolumen. Die kleinere Kammer beinhaltet das Stabsystem und den Detektor. Zwischen Rezipienten und Detektionsraum befindet sich der Formationsraum mit einer Crossbeam-Ionenquelle. Bei geöffnetem Ventil zur Zelle herrscht im Rezipienten und Formationsraum ein Gleichgewichtsdruck von etwa 10^{-4} mbar. Der Druck im Stabsystem und Detektorraum liegt bei etwa 10^{-5} mbar.

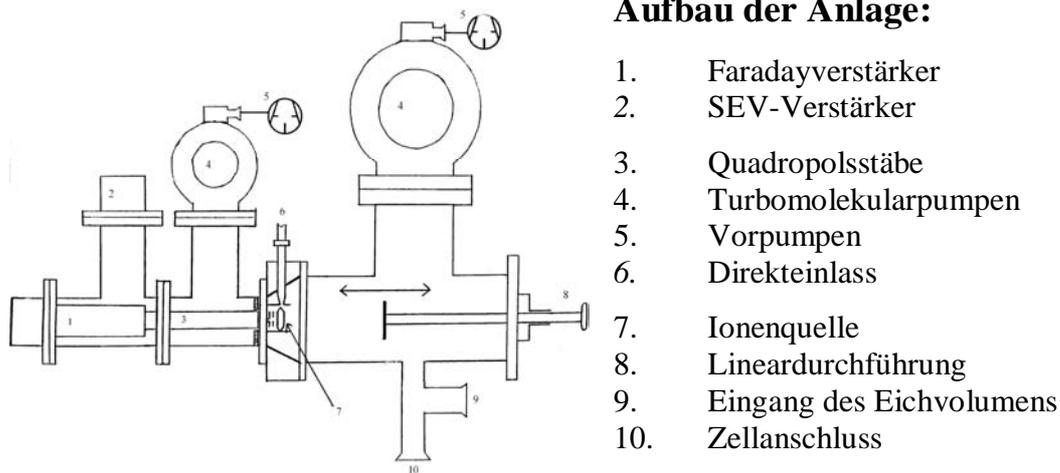


Bild 4-1. Aufbau des Vakuumsystems der DEMS-Anlage

Die Anlage, siehe Bild 4-1, besitzt zwei verschiedene Einlasssysteme an unterschiedlichen Positionen des Vakuumsystems. Der herkömmliche Anschluss (10) befindet sich am vorderen Rezipienten der Messanlage, dabei werden die einströmenden Analytteilchen zu einem erheblichen Teil bereits durch die TPU261 abgepumpt und nur ein kleiner Teil gelangt in den Formationsraum mit der Ionenquelle um dort ionisiert zu werden (7). Mittels des Direkteinlasses in die zweite Kammer kann in unmittelbarer Nähe des Formationsraums der Moleküleintritt erfolgen. Der Formationsraum kann dabei durch einem Schieber mit Abdeckplatte von der Hauptkammer getrennt werden, so dass alle Moleküle in den Formationsraum gelangen und die effektive Empfindlichkeit vergrößert wird. Alle

Experimente in dieser Arbeit wurden am vorderen Einlass des Rezipienten durchgeführt.

4.3 Eigenschaften des Quadrupolmassenspektrometers QMS422

Das in dieser Arbeit primär verwendete Massenspektrometer ist ein konventionelles Quadrupolmassenspektrometer vom Typ QMG 422 der Firma Pfeiffer-Balzars. Es ist standardmäßig mit einem Faradaydetektor und einem orthogonal dazu angeordneten Sekundärelektronenvervielfacher SEV (Typ 217 mit Cu-Be Dynoden) ausgestattet. Die Beschleunigungsspannung des SEV kann bis zu 3,5 KV gewählt werden. Sie ist bis etwa 3 KV linear und kann den jeweiligen Erfordernissen (S/N-Verhältnis) angepasst werden. Zur Elektronenstossionisation (EI) wird eine Crossbeam-Ionenquelle mit Re oder W-Glühkathoden (Filamenten) verwendet. Der maximale Emissionsstrom der Kathoden beträgt 1,5 mA. Standardmäßig ist eine Emission von 0,7 mA eingestellt. Die Ionisierungsenergie ist frei wählbar, liegt als Standard bei 70 eV und erfolgt in einem mittleren Vakuum von $p \sim 10^{-4}$ mbar bei angeschlossener elektrochemischer Zelle.

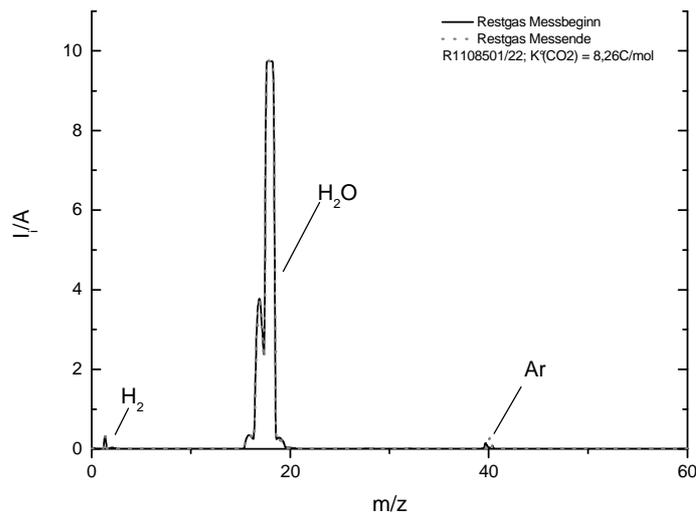


Bild 4-2. Restgasmessung (0 - 60 amu) mit angeschlossener Zelle

Es ist im Restgasspektrum deutlich erkennbar, dass das Restgas primär aus Wasserdampf $m/z = 18$ besteht. Ein üblicher Rezipientendruck beträgt etwa $p = 1,2 \times 10^{-4}$ mbar.

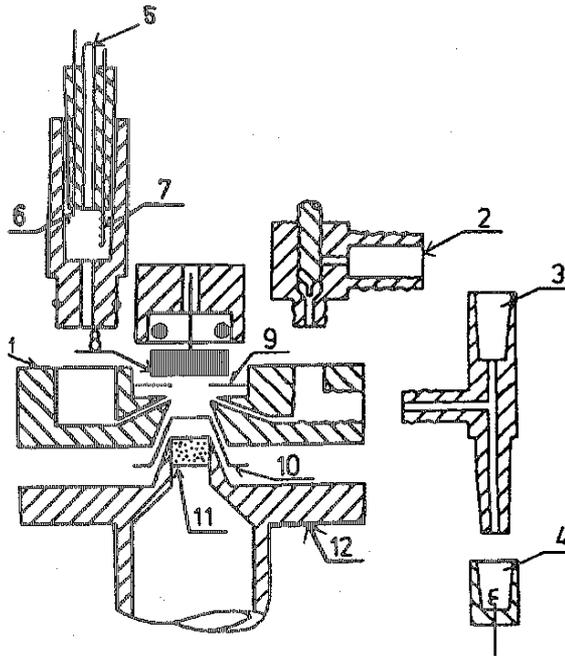
Der Rezipientendruck ist mit angeschlossener Zelle etwas höher als für den Betrieb des Gerätes herstellereitig zulässig, lässt aber einen stabilen Betrieb noch zu. Der Betrieb des Massenspektrometers mit angeschlossener Zelle hat einen erhöhten Partialdruck von Wasser im Rezipienten zur Folge (siehe Bild 4-2), da Wasser fortlaufend aus der Zelle verdampft. Die Zusammensetzung des Restgases im Vakuumsystem variiert während eines Experimentes leicht mit den jeweiligen Messbedingungen.

4.4 Die Elektrochemische Dünnschichtzellen

Der zweite wichtige Teil des Messaufbaus ist die elektrochemische Zelle selbst. In dieser Arbeit wurden im Wesentlichen organische Adsorbate untersucht und charakterisiert, wobei diese Untersuchungen in ruhendem, eduktfreiem Elektrolyten mit der einer Dünnschichtzelle (DZ) erfolgen. Diese Dünnschichtzelle erlaubt Untersuchungen an massiven Einkristallen, die an der polierten Unterseite durch einen dünnen Elektrolytfilm von $\sim 100 \mu\text{m}$ Dicke auf einer Fläche von etwa $0,28\text{-}0,3 \text{ cm}^2$ benetzt sind.

Für Experimente mit Elektrolytdurchfluss wird eine aus zwei Dünnschichtvolumen (auch Kompartimente) bestehende duale Dünnschichtzelle (DDZ) verwendet. Diese ist in Ref. ^[110] ausführlich beschrieben. Den beiden Dünnschichtzellen ist die extrem dünne Elektrolytschicht ($d \sim 50\text{-}100 \mu\text{m}$) vor der Arbeitselektrode gemeinsam.

Der Aufbau der Einkompartiment-Dünnschichtzelle (DZ) ist schematisch in Bild 4-3 dargestellt. Sie weist eine zentrale Bohrung auf, worin der massive Kristall mit dem Kristallhalter aufgenommen wird. Durch einen Teflonabstandshalter zwischen Kristall und Zellboden wird ein kleines Volumen, die Dünnschicht, definiert. Die elektrochemische Reaktion findet an der vom Abstandshalter unbedeckten, zentralen Fläche der Elektrode (Fläche $\sim 0,3\text{cm}^2$) statt. Dem Kristall direkt gegenüber befindet sich eine hydrophobe Teflonmembran (10). Diese wird von einem kegelförmigen Aufsatz am Zellfuß mit einer Stahlfritte (11) gegen das Vakuum mechanisch stabilisiert. Die an der Arbeitselektrode gebildeten Produkte diffundieren zur Membran und können hier in das Vakuumsystem eintreten. Im Zellkörper stellen zwei Kapillaren die Verbindung zum Ein- und Auslass des Zellsystems her. In einer Verbesserung der ursprünglichen Zellkonstruktion erfolgt der Elektrolyteinlass nun direkt durch einen seitlichen Einlass in die Eingangskapillare. Der Sauerstoffeintrag aus der Luft wurde so weiter vermindert, wodurch die Nutzung unproblematischer ist. Am Eingang befindet sich ein T-Stück aus Polypropylen (3). Eine Gegenelektrode aus Platindraht (4) und der Einlass für die Injektion der Eduktlösung sind hier angeordnet. Eine weitere Gegenelektrode befindet sich am Ausgang, zusammen mit der Referenzelektrode (5), einer Reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE).



Aufbau der Dünnschichtzelle:

1. Zellkörper aus Titan
2. Adapter für das Vorratsgefäß mit Grundelektrolyt
3. T-Stück aus Polyethylen (PE)
4. Pt-Gegenelektrode am Eingang
5. Ausgang der Zelle
6. Kapillare zur RHE
7. Pt-Gegenelektrode am Ausgang
8. Massive Arbeitselektrode
9. Abstandshalter aus Teflon
10. Membranfolie aus Teflon
11. Stahlfritte
12. Zellfuß aus Metall

Bild 4-3. Anordnung der Dünnschichtzelle (DZ)

4.5 Charakterisierung der Elektrodenoberflächen

Die Oberfläche der Arbeitselektroden kann nach zwei verschiedenen Verfahren bestimmt werden:

- Bestimmung der H-Adsorptionsladung Q_H im Wasserstoffbereich
- Bestimmung der Ladung der CO-Oxidation $Q_F^{ox}(CO)$ für adsorbiertes CO

4.5.1. Bestimmung der Elektrodenoberfläche durch H-Adsorption

Das Grundbild der Einkristalle in 0,5 M Schwefelsäure wird im Wasserstoffbereich (0,05-0,35 V) integriert und die gemessene Ladung Q_H gemäß den Referenzwerten in die Oberfläche umgerechnet. Da der Abstandshalter aus Teflon nicht starr ist, kann es sein, dass ein etwas größerer Bereich der Elektrode vom Elektrolyten benetzt wird als nach der Stanzung des Teflonabstandshalters zu erwarten. An den einkristallinen Oberflächen kann die Fläche durch Integration zwischen 0,05 und 0,75 V entsprechend den Werten nach Clavilier aus Tabelle 4-1 ermittelt werden. Eine alternative Integration zwischen 0,05 und 0,35 V berücksichtigt nur die Adsorptionsladung im Wasserstoffbereich. Der hauptsächlich positiv von 0,35 V auftretende Anionenbeitrag bleibt bei dieser Integration dann unberücksichtigt.

Eine Methode der Flächenbestimmung für polykristallines Pt aus der Ladung der

Wasserstoffadsorption bzw. Desorption geht auf Woods u. Mitarbeiter zurück.^[111] Hierzu wird die Wasserstoffladung im CV von 0,07 bis 0,35 V unter Abzug des Doppelschichtbeitrags integriert. Woods u. Mitarbeiter geben an, dass bis zu diesem Potential nur 77% der Elektrode mit Wasserstoff belegt seien und dies bei der Berechnung der Zahl der Pt-Atome berücksichtigt werden müsse. Um die wahre Oberfläche zu berechnen, nutzt man die Tatsache, dass für die Bildung einer vollen Monolage adsorbierten Wasserstoffs eine Ladung von $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ fließt, wenn pro Platinatom nur ein Wasserstoffatom adsorbiert. Auf den in der Literatur berichteten Korrekturfaktor von 77 % wird hier verzichtet, da die zugrunde liegende Korrektur nicht hinreichend begründet ist. T. Löffler hat in Ref.^[57] gezeigt, dass die Belegung der polykristallinen Platinelektroden mit CO ohne die Korrektur zu akzeptableren Bedeckungsgraden führt. Die wahre Oberfläche für Pt(pc)-Elektroden ergibt sich deshalb nach:

$$A_w = \frac{Q(H_{ad})^{\text{exp}}}{210 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}}, \quad (4-1)$$

Mit $Q(H_{ad})^{\text{Exp}}$ als in den Experimenten integrierte Adsorptionsladung im Wasserstoffbereich.

Die wahre Oberfläche A_w für eine beliebige Elektrode ergibt sich deshalb nach:

$$A_w = \frac{Q(H_{ad})^{\text{exp}}}{Q(H_{ad})^{\text{theo}}} \quad (4-2)$$

Mit $Q(H_{ad})^{\text{Exp}}$ als integrierter experimentellen Adsorptionsladung wie in Gl(4-1) und $Q(H_{ad})^{\text{theo}}$ als Adsorptionsladung der entsprechenden Oberfläche aus Literaturdaten.

Tabelle 4-1: Kenndaten der Einkristalle

(hkl)	n	Stufendichte / cm^{-1}	Winkel /Grad	Q-Terr. / μC	Q-Stufen / μC	Q-gesamt / μC	$Q(H_{ad})^{\text{theo}}$ / μC
<i>Integration nach Clavilier^[112][a]</i>						<i>0,05-0,35 V[b]</i>	
331	3	$1,65 \times 10^7$	22,00	104,80	104,8	209,6	210
332	6	$7,69 \times 10^6$	10,02	183,5	45,9	229,4	200
665	12	$3,66 \times 10^6$	4,76	215,8	21,6	237,4	195
111		0	0	241	0	241	160

Quelle der Werte: **a.** wurde aus der Auftragung in Ref.^[10] ermittelt, Integration 0,055 bis 0,75 V vs. RHE wobei ein Doppelschichtbeitrag von $51 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ abgezogen wird; **b.** nach ermittelten Daten aus Ref.^[16] Die Stufendichte wurde errechnet aus der in Ref.^[17] angegebenen Formel und einem Atomradius für Pt von $r(\text{Pt}) = 1,387 \times 10^{-10} \text{ m}$.

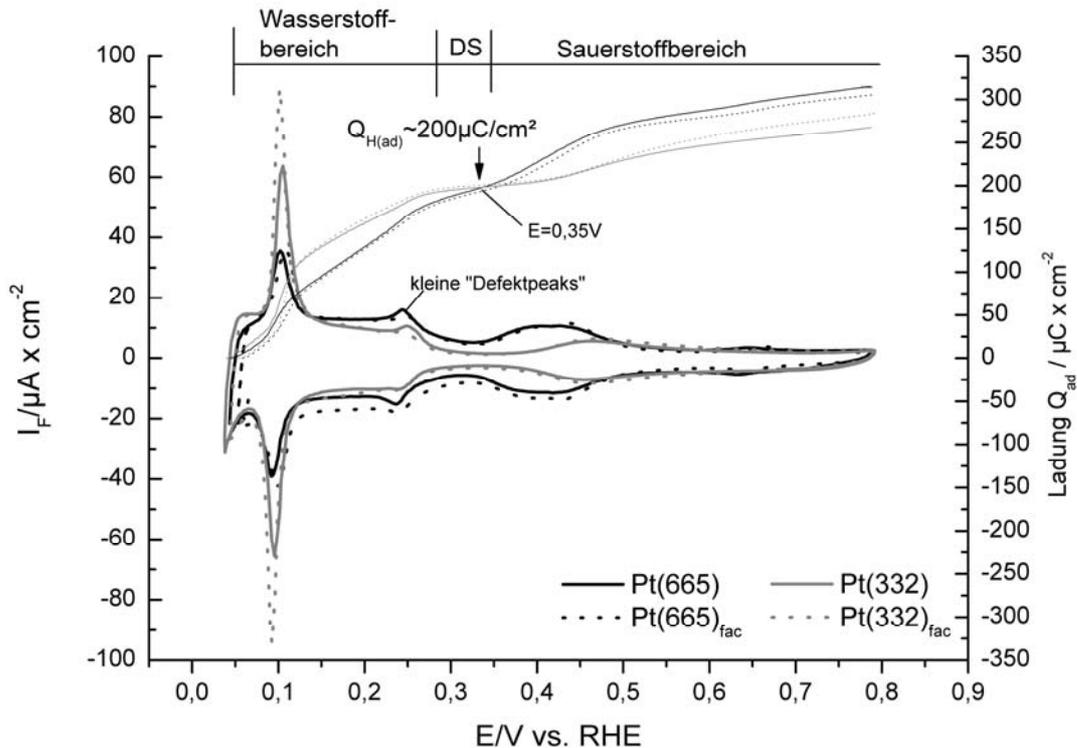


Bild 4-4. Grundbilder der vicinal gestuften Pt-Einkristallelektroden in der H-Zelle
 Gezeigt ist ein Vergleich der Grundbilder der verschiedenen untersuchten Vicinalflächen in 0,5 M H_2SO_4 : Pt(665) (schwarze Linien) und Pt(332) (graue Linien). Die Grundbilder der facettierten Oberflächen, die in Argon ohne Wasserstoff abgekühlt wurden, sind gepunktet dargestellt; Vorschubgeschwindigkeit jeweils $v = 20\text{mV/s}$. Die rechte Achse zeigt die Adsorptionsladung an diesen Oberflächen.

Die Q^H -Werte für den Integrationsbereich von 0,05-0,35 V in Tabelle 4-1 sind der Auftragung in Bild 2-4 entnommen, bzw. durch eigene Messungen in der H-Zelle ermittelt. Die Werte für den Integrationsbereich von 0,05 –0,75 V sind der Darstellung in Bild 2-4 entnommen.

Die gesamte Adsorptionsladung im Potentialbereich von 0,05-0,35 V („Wasserstoffbereich“) ist nur schwach abhängig von der Stufendichte. Die Adsorptionsladung an den Stufen entspricht auch bei einer Integration nur des „Wasserstoffbereichs“ (0,05-0,35 V) dem Wert Q -Stufen von Clavilier.^[11-13] (Das Adsorptionsphänomen bei 0,12 V, das der Adsorption an den monoatomaren Stufen zugeschrieben wird, liegt an allen Vicinalflächen deutlich kathodisch vom Nullladungspotential.^[16] (Folglich entstehen die Adsorptions- und Desorptionssignale im CV tatsächlich hauptsächlich durch Wasserstoff, zu beachten ist aber, dass das lokale Nullladungspotential an den Stufen etwas kathodischer ist.)

4.5.2. Aufgeraute Einkristalloberflächen

Neben den glatten Einkristalloberflächen wurden auch elektrochemisch aufgeraute Substrate Pt(111)r, Pt(665)r und Pt(332)r untersucht. Dabei spielt insbesondere die aufgeraute Pt(111)-Elektrodenoberfläche eine wichtigere Rolle in dieser Arbeit, da durch die Aufrauung Defekte eingefügt werden, die Oberfläche jedoch noch geordneter ist als eine polykristalline Oberfläche.

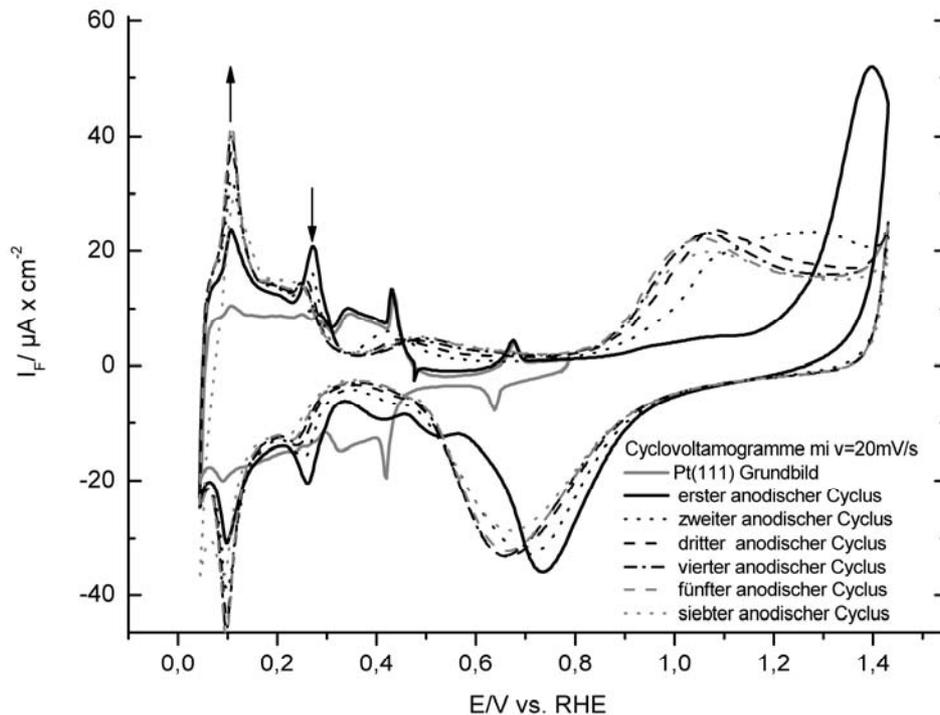


Bild 4-5. Sukzessive Aufrauung des Pt(111) in 0,5 M H₂SO₄

Gezeigt ist die anodische Aufrauung des Pt(111) in der H-Zelle. Vorschubgeschwindigkeit $v = 20\text{mV/s}$; graue Linie: Grundbild des Pt(111), schwarze Linie: erster anodischer Potentialverlauf der glatten Oberfläche; die weiteren anodischen Potentialverläufe sind in der Legende zugeordnet. Die Pfeile deuten die zeitliche Entwicklung der Stromsignale an.

In Bild 4-5 ist die sukzessive Aufrauung der Pt(111)-Oberfläche dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass u.a. im Wasserstoffbereich starke Veränderungen auftreten. Das Stromsignal bei 0,1 V nimmt mit den anodischen Potentialverläufen deutlich zu, bis zur Konstanz nach etwa sechs bis sieben Cyclen. Das nach dem ersten anodischen Cyclus neu aufgetretene Stromsignal bei 0,27 V nimmt mit den weiteren anodischen Potentialverläufen ab. Die Wasserstoffadsorptionsladung im Bereich zwischen 0,05-0,32 V bzw. 0,35 V steigt von $160 \mu\text{C/cm}^2$ auf etwa $200 \mu\text{C/cm}^2$. Eine Aufrauung der Vicinalflächen hat keinen so deutlichen Effekt im Wasserstoffbereich; nur der anodisch sich anschließende Bereich der Anionenadsorption zeigt eine Veränderung. Von X. Xiao wurde die Aufrauung des Pt(111) in einer EC-STM-Messung verfolgt.^[113]

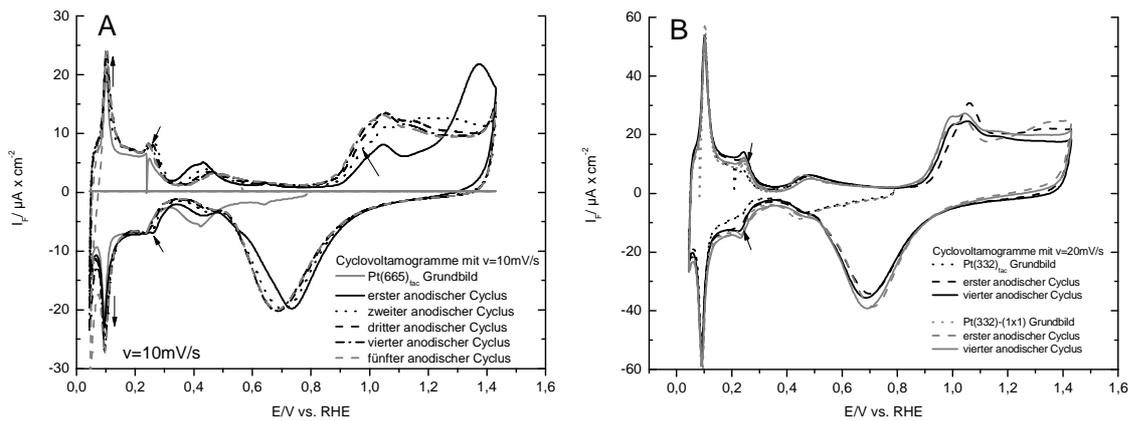


Bild 4-6. Sukzessive Aufrauung des Pt(665) und des Pt(332) in 0,5 M H₂SO₄

A. Anodische Aufrauung des Pt(665)_{fac} und **B.** des Pt(332)_{fac} und Pt(332)-(1×1) in einer H-Zelle. Vorschubgeschwindigkeit: **A.** $v = 10 \text{ mV/s}$, **B.** $v = 20 \text{ mV/s}$; graue Linie: Grundbild der jeweiligen Einkristalloberfläche, schwarze Linie: erster anodischer Potentialverlauf der glatten Oberfläche; die weiteren anodischen Potentialverläufe sind in der Legende zugeordnet.

In Bild 4-6 A ist die sukzessive Aufrauung der Pt(665)-Oberfläche mit einer Vorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV/s}$ dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass im Gegensatz zum Pt(111) keine sehr deutliche Veränderungen im Wasserstoffbereich auftritt. Das Stromsignal bei 0,1 V nimmt mit den anodischen Potentialverläufen nur schwach zu, bis zur Konstanz nach etwa fünf Cyclen. Das nach dem ersten anodischen Cyclen neu aufgetretene Stromsignal bei 0,27 V nimmt wie bei dem Pt(111) mit den weiteren anodischen Potentialverläufen ab. Die Wasserstoffadsorptionsladung im Bereich zwischen 0,05-0,32 V bzw. 0,35 V steigt von etwa $200 \mu\text{C/cm}^2$ nicht signifikant an.

In Bild 4-6 B ist ein Vergleich der Aufrauung des in Argon abgekühlten Pt(332)_{fac} und des in Argon/Wasserstoff abgekühlten Pt(332)-(1×1) dargestellt. Der anodische Stromverlauf ist den von T. Löffler und K. Domke beobachteten Cyclovoltamogrammen zur Aufrauung identisch.^[57, 114] Wie von K. Domke gezeigt, wird an der in Wasserstoff präparierten Oberfläche des Pt(332)-(1×1) eine leichte Zunahme auch der Wasserstoffadsorption auf den Terrassenplätzen beobachtet. Die Wasserstoffadsorption an der aufgerauten Oberfläche steigt im Potentialbereich von 0,05 V-0,35 V von etwa $200 \mu\text{C/cm}^2$ auf etwa $220 \mu\text{C/cm}^2$. Von T. Löffler wurde ein vergleichbarer Wert von $237 \mu\text{C/cm}^2$ bestimmt.^[57]

4.5.3. Bestimmung der Elektrodenoberfläche durch CO-Oxidation

Alternativ kann die Elektrodenoberfläche, wie bereits eingehender im Literaturteil erläutert, durch die anodische Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid bestimmt werden, da die CO-Belegung an allen vicinal gestuften Oberflächen relativ konstant ist (siehe Bild 2-7). Zur Bestimmung der Oberfläche gilt folgender Zusammenhang:

$$A_w = \frac{Q_F(CO)}{Q_F^{ges}} \quad (4-3)$$

Dabei ist A_w die wahre Elektrodenoberfläche und $Q_F^{ges} = 280 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ der von Felio ermittelte Wert der CO-Oxidation.^[16] $Q_F(\text{CO})$ entspricht der Oxidationsladung des Kohlenmonoxids an der untersuchten Oberfläche.

In dieser Arbeit wurde die Oberflächenbestimmung primär über die Wasserstoffadsorption (0,05-0,35 V vs. RHE) vorgenommen. In den Arbeiten von Felio u. Mitarbeitern wurde aus einer verdünnten Kohlenmonoxidlösung adsorbiert, folglich kann die CO-Bedeckung etwas geringer sein als im Fall unserer Adsorption aus CO-gesättigter Lösung. Zur Kontrolle der ermittelten Oberflächen wurde aber trotzdem die Oberfläche auch parallel aus der CO-Oxidationsladung ermittelt.

Die Adsorption und anschließende Oxidation von Kohlenmonoxid hat sich auch als geeigneter Ansatz erwiesen, die Oberflächen nach dem Transfer der Einkristalle aus der H-Zelle zu reinigen. Durch den Transfer durch die Luft kommt es trotz des schützenden Elektrolyttropfens an der Elektrodenoberfläche zu einer leichten Kontamination der Substratoberfläche. Deshalb wird nach dem Einbau und der Kontaktierung des Einkristalls in der Dünnschichtzelle sofort gespült und mehrere Male das Potential kathodisch bis -100 mV durchfahren. Eine Adsorption von CO verdrängt ebenfalls die eventuell adsorbierten Verunreinigungen und kann anodisch leicht und ohne eine Aufrauung der Oberfläche wieder desorbiert werden. Hierdurch werden hinreichend saubere Pt-Elektrodenoberflächen erhalten, d.h. Oberflächen mit einer Kontamination kleiner 5% der Pt-Adsorptionsplätze. Die Adsorption von CO zur Reinigung der Elektrodenoberfläche ist aber nur in den seltensten Fällen nötig, wenn der Einbau des Einkristalls zügig erfolgt.

4.6 Kalibrierung des Massenspektrometers

Um die mit DEMS detektierten Ionenströme in semiquantitative Stoffmengen umrechnen zu können, muss das Massenspektrometer geeicht werden. Dabei gelten folgende Zusammenhänge: Der im MSCV detektierte Ionenstrom I_i eines Kanals m/z (Masse/Ladung) ist proportional zum Teilchenfluss (dn/dt) einer flüchtigen Spezies ins Massenspektrometer nach der Grundgleichung 4-4.

$$I_i = K^\circ \frac{dn}{dt} \quad (4-4)$$

Hierbei ist: I_i der Ionenstrom, dn/dt der Teilchenfluss einer Spezies in den Rezipienten des Massenspektrometers, K° ist die Massenspektrometerkonstante für ein Fragment der Spezies.

Eine Diskussion der Einflüsse auf die Empfindlichkeit des MS findet sich im Anhang dieser Arbeit. Zur quantitativen Kalibrierung des Massenspektrometers können zwei verschiedene Methoden verwendet werden, die im Anschluss diskutiert werden:

- Die interne Eichung erfolgt über die vollständige anodische Oxidation einer Kohlenmonoxidmonolage auf der untersuchten Elektrodenoberfläche. Sie kalibriert nur die Empfindlichkeit für Kohlendioxid und dient als Referenzwert der Empfindlichkeit (*siehe quantitative Auswertung auf S. 57*).
- Die externe Eichung erfolgt mittels eines definierten Eichvolumens, indem eine Gasprobe (auch leicht flüchtige Stoffe) oder ein komplexes Eichgasgemisch aus einem definierten Eichvolumen über ein Feindosierventil ins Massenspektrometer strömt.

4.6.1. Interne Kalibrierung

Die Kalibrierung des QMS 422 kann über die anodische Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid erfolgen.^[115] Die Menge des gebildeten Kohlendioxids wird über die Faradayladung Q_F im CV erfasst. Die integrierte Ladung des Massensignals auf der Masse $m/z = 44$, $Q_i(44)$, ist mit der Faradayladung Q_F über die Konstante $K^*(44)$ korreliert nach Gleichung 4-5. Die Faradayladung Q_F muss aber um den Beitrag der Anionenadsorption zur Gesamtladung korrigiert werden. Diese Fremdladung im CV entsteht

durch die Umladung der Doppelschicht und beträgt etwa 20% der gemessenen Ladung der CO-Oxidationsexperimente. Bei der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid beträgt der Beitrag der Anionenadsorption an Pt(pc) etwa zwanzig Prozent zur Gesamtladung des CV im Bereich von 0,35-1,0 V.^[116] Es gilt:

$$K^* (44) = \frac{Q_i \times z}{Q_F^{Ox}} = \frac{Q_i \times z}{0,8 \times Q^{exp}_F} \quad (4-5)$$

Hierbei ist: Q_i das Integral des Ionenstroms unter Verwendung einer geeigneten Basislinie des Grundstroms, Q_F^{Ox} die effektive Faradayladung (d.h. die Ladung ohne Anionenadsorption, korrigiert um den Faktor 0,8 für den Beitrag der Anionen), z die Zahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen.

4.6.2. Externe Kalibrierung mit Eichgasen („Eichleckexperiment“)

Bei der externen Kalibrierung wird das MS über ein Eichgas oder Eichgasgemisch, welches aus einem externen Eichvolumen strömt, geeicht. Das Eichvolumen ist ein abtrennbares Volumen von definierter Größe (an DEMS-V $V \sim 64$ ml), das mittels einer separaten Drehschieberpumpe (Pfeiffer, DUO 05) evakuiert werden kann. Eichgasgemische und reine Substanzen von hinreichendem Dampfdruck ($p > 10$ mbar bei T°) können hierüber kontrolliert ins Massenspektrometer einströmen. Eine genaue Beschreibung des Eichlecks findet sich in Ref. ^[110]. Über den gemessenen Druckabfall im Eichleck kann die Einströmrates dn/dt [mol/s] ins Massenspektrometer bestimmt und mit den gemessenen Ionenströmen korreliert werden.

Der Wert für $K^\circ(X)$, der K° -Wert der Fragmentmasse X einer Analytspezies x , wird durch Auftragung des Ionenstroms des Moleküls für eine bestimmte Fragmentmasse gegen den Teilchenfluss als Steigung der Geraden erhalten (s. Bild 4-7). Der Teilchenfluss kann innerhalb großer Bereiche variiert werden, darf aber nicht so groß sein, dass das Massenspektrometer keinen linearen Zusammenhang zwischen Teilchenfluss und Ionenstrom mehr ermitteln kann. Der typische Wert für den Teilchenfluss liegt in der Größenordnung von $J = dn/dt \sim 10^{-9}$ mol/s. Die Einströmrates ist über das ideale Gasgesetz mit dem Druckabfall im Eichvolumen verknüpft. Letzterer wird zusammen mit dem Ionenstrom für den Molekülpeak aufgezeichnet. (Eine Teilchenwechselwirkung und eine daraus folgende Abkühlung ist im Druckbereich von etwa 10 mbar zu vernachlässigen. Die Strömung ist viskos, so dass es im Fall von Gasgemischen zu keiner Entmischung der Spezies kommt.)

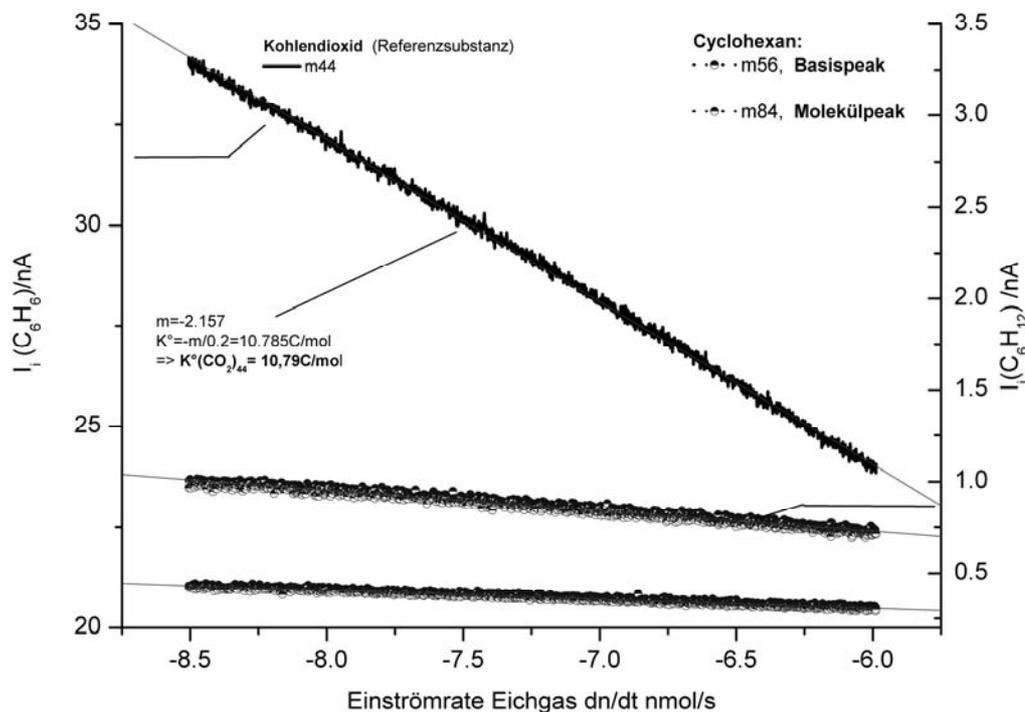


Bild 4-7. Eichgasmessung (K° -Experiment) durch Einströmen des Eichgasgemisches (u.a. CO_2 , C_6H_{12}) von Praxair aus einem definierten Volumen.

Verfolgt wird bei der Messung der Druckabfall, der sich in eine Effusionsrate (dn/dt) umrechnen lässt, und die Ionenströme geeigneter Massenkanäle im Massenspektrometer. Der K° -Wert einer Spezies ergibt sich aus der Steigung in obiger Auftragung.

Die Referenzspektren, die für die Eichexperimente herangezogen werden, sind einer im Internet verfügbaren Spektrensammlung entnommen worden.⁴⁾ Es gilt für die relative Häufigkeit H_i eines Massenfragments:

$$H_i = \frac{I_i}{\sum I_i} \quad (4-6)$$

Mit: I_i = relativer Ionenstrom, d.h. relative Intensität der jeweiligen Fragmentmasse einer untersuchten Substanz in ihrem Massenspektrums, und $\sum I_i$ als Summe aller Fragmentbeiträge im Massenspektrum der Substanz .

Die relative Häufigkeit H_i ist damit nichts anderes, als ein Proportionalitätsfaktor zwischen dem Ionenstrombeitrag einer Fragmentspezies im Zerfallsmuster und der Summe aller auftretenden Ionen im Massenspektrum einer Substanz.

⁴ Sammlung der NIST(National Institut of Standards), <http://www.nist.gov/chemistry>

Zwischen den Kalibrierungskonstanten der verschiedenen Spezies, gegeben etwa durch den Kalibrierungswert eines bestimmten Fragmentes $K^\circ(X)$ der Spezies x und $K^\circ(Y)$ der Spezies y, mit jeweils gleicher Ionisierungswahrscheinlichkeit der beiden Spezies muss gelten, dass die Konstanten zueinander proportional sind. Es gilt für diese Proportionalität:

$$\frac{K^\circ(X)}{K^\circ(Y)} = \frac{H_i(X)}{H_i(Y)} \quad (4-7)$$

Mit: $K^\circ(X)$, $K^\circ(Y)$ als Eichkonstanten der jeweiligen Masse X und Y der beiden Spezies x und y, H_i , relative Häufigkeit des Massensignals.

Zwischen der externen Kalibrierung für Kohlendioxid und der internen Kalibrierung $K^*(CO_2)$ besteht ein einfacher Zusammenhang, der über die Übertragungseffizienz N der verwendeten elektrochemischen Zelle nach Gleichung 4-8 gegeben ist. Für die Kalibrierungskonstante $K^\circ(44)$ gilt der folgende Zusammenhang:

$$K^\circ = \frac{K^* \times F}{N} \quad (4-8)$$

Mit: F = Faradaykonstante, $K^*(44)$ experimentelle Konstante der CO-Kalibrierung und N = Übertragungsverhältnis der Zelle.

Aus der Einkompartimentzelle gelangen letztlich (fast) alle erzeugten und flüchtigen Spezies ins Vakuumsystem. Deshalb ist das Übertragungsverhältnis aus Gleichung 4-8 hier $N = 1$. Im Fall der Zweikompartimentzelle variiert N zwischen $0 < N < 1$, wobei das Übertragungsverhältnis von der Durchflussgeschwindigkeit des Elektrolyten abhängt.^[110]

4.6.3. Verwendung von Eichgasgemischen/ Referenzverbindungen

Um die Quantifizierung zu vereinfachen, werden relative Empfindlichkeiten $S^\#$ der Stoffe, bezogen auf Kohlendioxid als Standardsubstanz, ermittelt. Dadurch ist es nicht mehr nötig, in jedem Experiment für alle möglichen Reaktionsprodukte einzeln zu eichen, was ein gigantischer Arbeitsaufwand bedeutete. Diese Vereinfachung wurde erstmals von U. Müller in unserer Gruppe durchgeführt.^[67] Hierzu wird der Korrekturfaktor (oder Empfindlichkeitsfaktor), ermittelt aus zahlreichen Eichexperimenten mit verschiedenen Reinsubstanzen, berücksichtigt. Diese S-Werte der Substanzen beinhalten die unterschiedliche Ionisierungswahrscheinlichkeit und das unterschiedliche Fragmentierungsmuster und werden bezogen auf die Referenzsubstanz Kohlendioxid

angegeben. Somit kann, wie U. Müller gezeigt hat, die Empfindlichkeit für eine beliebige flüchtige Substanz aus der internen Eichung über den K^* -Wert berechnet werden.^[67] Nötig dafür sind Referenzexperimente mit geeigneten Eichgasen oder definierten Substanzgemischen um die Empfindlichkeitsfaktoren zu bestimmen. Es gilt deshalb für die Kalibrierungskonstanten:

$$K^\circ(44)_{CO_2} = S^\#(X) \times K^*(44) \quad (4-9)$$

Oder mit dem direkt auf den K° -Wert bezogenen Empfindlichkeitsfaktor S

$$K^\circ(44)_{CO_2} = S(X) \times K^\circ(44) \quad (4-10)$$

Die Empfindlichkeitskonstante $S^\#(X)$ ist dabei definiert als das Verhältnis des K° -Werts einer Substanz x zum K^* -Wert aus der Oxidation von adsorbiertem Kohlendioxid.

Die Empfindlichkeitskonstante $S(X)$ ist sinnvoller, da sie sich auf die Kalibrierungskonstante $K^\circ(CO_2)$ bezieht und die Dimension einer Empfindlichkeit hat. Beide Werte, der $S^\#$ -Wert und der S-Wert, sind unabhängig von der Empfindlichkeit des Massenspektrometers. Es gilt allgemein:

$$\frac{S(X)}{S(Y)} = \frac{S^\#(X)}{S^\#(Y)} = \frac{K^\circ(X)}{K^\circ(Y)} = konst \quad (4-11)$$

In dieser Arbeit sind alle K° -Werte mittels der Beziehung aus Gleichung 4-10 ermittelt worden. Es wurden jedoch Abweichungen der älteren tabellierten Daten (siehe Tabelle 4-2) gefunden, die Auswertung der Messungen erfolgte entsprechend den neuen Messdaten ($S^\#_{neu}$).

Zu den Gründen der Abweichungen der älteren und neueren Messdaten gehören, dass die verschiedenen Massenspektrometer eine leicht unterschiedliche massenabhängige Transmission aufweisen.

Um genauere Werte für die Empfindlichkeitsfaktoren $S^\#$ (oder geeigneter den S-Wert) zu erhalten, wurden zahlreiche Messungen mit Eichgasen und Reinsubstanzen durchgeführt. In Tabelle 4-2 in der rechten Spalte finden sich die neuen Messwerte im Vergleich zu den alten. Für etliche schwerflüchtige Substanzen (u.a. Naphthalen) ist es nicht möglich, mittels eines Eichgasexperiments zu kalibrieren. Damit sind die Empfindlichkeitsfaktoren für diese Substanz nicht zugänglich. In diesen Fällen kann aber

evtl. die Näherung gemacht werden, dass alle chemisch ähnlichen und etwa gleichgroßen Stoffe in etwa den gleichen Ionisierungsquerschnitt haben. Die Größenordnung der S-Werte könnten dann aus den Werten bekannter und ähnlicher Substanzen errechnet werden.

Tabelle 4-2. Massenfragmente einiger der untersuchten Spezies

Substanz	m/z	Fragment	H_i	$S^\# / \text{alt}$ $\times 10^5$	$S^\# \text{ neu}^5$ $/ \times 10^5$
Methan	15	CH_4^+	0,4	$0,52 \pm 0,09$	keine Daten
Ethen	26	C_2H_2^+	0,24	0,5	0,89
Ethan	30,26	$\text{C}_2\text{H}_6^+, \text{C}_2\text{H}_2^+$	0,12	$0,25 \pm 0,09$	0,46
Butan	43	C_3H_7^+	0,34	$1,3 \pm 0,7$	1,24
CO_2	44	CO_2^+	0,89	$1,07 \pm 0,15$	0,97±0,1
CO	28	CO^+	0,93	1,64	keine Daten
Benzen	78	C_6H_6^+	0,5	1,8	1,7 - 1,8
Cyclohexen	82	$\text{C}_6\text{H}_{10}^+$	0,1	0,36	0,28
Cyclohexan	84	$\text{C}_6\text{H}_{12}^+$	0,09	0,58	0,85 ± 0,1

(Quelle: $S^\# / \text{alt}$ aus Ref^[67], neue Daten: eigene Messungen an DEMS-V)

Für den relativen Ionisierungsquerschnitt bezogen auf CO_2 kann man definieren:

$$\sigma_{\text{rel}}^\circ = \frac{S(\text{Spezies})_x}{S(\text{CO}_2)_{44}} \times \frac{H_i(\text{CO}_2)_{44}}{H_i(\text{Spezies})_x} \quad (4-12)$$

Mit: σ_{rel} als relativem Ionisierungsquerschnitt; $S(\text{Spezies})_x$ dem Empfindlichkeitsfaktor der interessierenden Spezies auf der Masse X, $S(\text{CO}_2)_{44}$ der Empfindlichkeit für CO_2 auf der Masse 44, H_i als den relativen Häufigkeiten der detektierten Massen.

In Tabelle 4-3 wurde diese einfache Annahme am Beispiel einiger Alkene überprüft. Für verschiedene Substanzen wurde die relative Empfindlichkeit $S^\#$ (und der S-Wert bezogen auf $\text{K}^\circ(\text{CO}_2)$) ermittelt sowie die relative Fragmenthäufigkeit H_i zusammengetragen.

Wird die relative Häufigkeit H_i für eine Normierung der Empfindlichkeiten berücksichtigt, so erhält man nach Gleichung 4-12 den relativen Ionisierungsquerschnitt σ_{rel} der Spezies. Es zeigt sich in Tabelle 4-3, dass für alle überprüften Alkene nahezu der gleiche

relative Ionisierungsquerschnitt vorliegt. Dadurch erscheint die Annahme gleicher Ionisierungswahrscheinlichkeiten für ähnliche Verbindungen brauchbar.

Tabelle 4-3. Relative Empfindlichkeit am Beispiel einiger ausgewählter Alkene

Substanz	m/z	H_i	$S^{\#} / 10^5$	S-Wert	σ_{rel}
Methan	15	0,4	0,50	0,51	3,44
Ethen	26	0,23	0,89	0,92	3,44
Ethan	26	0,11	0,42	0,44	3,40
Propen	39	0,19	0,74	0,77	3,47
Propan	29	0,31	1,20	1,24	3,45

(Die vollständige Liste der Alkene findet sich im Tabellenanhang im Datenanhang)

Tabelle 4-4. Eichgas Praxair/Airproducts

Substanz	m/z	Fragment	H_i	$E_{ap} / eV [^6]$	$S^{\#} / 10^5$	S-Wert	σ_{rel}
CO_2	44	CO_2^+	0,89	13,8-13,9	0,97	:=1,0	:=1,0
Xe	132	Xe^+	0,26	12,12	0,44	0,45	1,48
	129	Xe^+	0,26	33,5	0,44	0,45	1,50
Cyclohexan	84	$C_6H_{10}^+$	0,09	8,5-9,1	0,86	0,89	9,1
	56	$C_4H_7^+$	0,2	11,2	2,05	2,12	9,8
Benzen	78	$C_6H_6^+$	0,4-0,5	9,3-9,7	1,72	1,78	3,30
Butan	43	$C_3H_8^+$	0,31	11,0-11,5	1,30	1,34	3,68
Ethan	30	$C_2H_6^+$	0,12	11,5-11,8	0,46	0,48	3,41
	(28)	$C_2H_4^+$	0,45	12,1	2,88	2,99	(5,71)
Argon	40	Ar^+	0,87	15,7	0,97	1,00	0,991
	20	Ar^{++}	(0,13)	43	0,06	0,06	(0,420)

(DEMS-V: Parameter: RT, $p = 1-2 \times 10^{-4}$ mbar, $E_{ion} = 70$ eV, 1 mA Emissionsstrom)

⁵ aus eigenen Messungen an der DEMS-V Anlage ermittelt

⁶ Literaturwerte durch Elektronenstoßionisation (EI) aus: "Ionization and Appearance Potential Measurement", NSRDS-NBS 71, 1971-1981

In Tabelle 4-4 ist aber erkennbar, dass einige Substanzen, im Gegensatz zu den Alkenen in der Tabelle 4-3, deutlich unterschiedliche relative Ionisierungsquerschnitte aufweisen. Die Abweichung zu hohen relativen Ionisierungsquerschnitten von Cyclohexan ist nicht so leicht erklärbar, da dieser Wert auf eine besonders leichte Ionisierung des Cyclohexans im Vergleich zu Benzen hinweist. Da Cyclohexan eine dem Benzen vergleichbare Molekülgröße hat, könnte die besonders effektive Ionisierung eine Folge der geringeren Ionisierungsenergie des Cyclohexans sein. Ein Vergleich der „Bildungspotentiale“ E_{ap} von Benzen und den Aromaten (Datensatz der NSRDS-NBS Vol 71) in Tabelle 4-4 zeigt, dass Cyclohexan eine etwas geringere Ionisierungsenergie für die Bildung des Molekülions hat als Benzen.

Tabelle 4-5. Relative Empfindlichkeit einiger C_{6er}-Spezies ermittelt aus einem Gemisch

Substanz	m/z	H _i	Fragment	S(CO ₂) ^{exp}	σ_{rel} (Benzen)	S(CO ₂) ^{theo a)}
Benzen	78	0,43- 0,5	C ₆ H ₆ ⁺	1,8	:=1,0	1,8
Cyclohexen	82	0,09	C ₆ H ₁₀ ⁺	0,29-0,3	~0,8	0,4
Styren	104	0,39	C ₈ H ₈ ⁺	1,1-1,5	~0,74	1,6
Mesitylen b)	120	0,37	C ₉ H ₁₂ ⁺	(~0,3)	(~0,2)	1,5
	105	0,26	C ₈ H ₉ ⁺	0,8-1,0	~0,6	1,1

a) $S(\text{CO}_2)^{\text{theo}}$ gibt die relative Empfindlichkeit bezogen auf CO₂ bei angenommenem gleichen Ionisierungsquerschnitt aller C_{6er}-Spezies.

b) Für Mesitylen wurde, wegen der größeren Abweichung zwischen dem experimentell bestimmten Empfindlichkeitswert $S(\text{CO}_2)^{\text{exp}}$ und dem Erwartungswert $S(\text{CO}_2)^{\text{theo}}$, letzterer zur Quantifizierung verwendet. Das erscheint statthaft, da die beiden Moleküle, Benzen und Mesitylen, sehr ähnlich sind und eine ähnliche Ionisierungswahrscheinlichkeit haben sollten.

4.7 Quantifizierung der flüchtigen Reaktionsprodukte

DEMS erlaubt eine halbquantitative Bilanzierung flüchtiger elektrochemischer Reaktionsprodukte mit einer Fehlervarianz für Hauptprodukte von typischerweise ~10-20% des Messwertes (sofern die Empfindlichkeit des Massenspektrometers konstant ist). Bilanziert werden können etwa Desorptionsreaktionen präadsorbierter Spezies, Verdrängungsreaktionen von Adsorbaten oder auch Reaktionen unter kontinuierlichem Stoffumsatz. Dabei kann die Potentialabhängigkeit und die Menge der gebildeten Produkte „online“ erfasst und nachfolgend rechnerisch ermittelt werden.

4.7.1. Bilanzierung der Desorptionsreaktionen

Die Stoffbilanzen der untersuchten Reaktionen/Desorptionen werden auf die aktive Oberfläche der Arbeitselektrode bezogen. Die Stoffmengen des Adsorbats und der Desorptionsprodukte werden üblicherweise als Oberflächenkonzentrationen Γ in nmol/cm² angegeben. In den graphischen Darstellungen der DEMS-Experimente werden die Faradayströme I_F und die verschiedenen Ionenströme I_i der unterschiedlichen Produkte in einer gemeinsamen Darstellung aufgetragen. Die Ionenströme werden entsprechend der Empfindlichkeit des MS in Desorptionsraten der detektierten Spezies in den Dimensionen Stoffmenge/Fläche \times Zeit umgerechnet. Sofern das Adsorbat x quantitativ desorbiert und massenspektrometrisch detektierbar ist, lässt sich die Oberflächenkonzentration $\Gamma(X)$ ermitteln. Es gilt für die Oberflächenkonzentration:

$$\Gamma(x) = \frac{Q_i(x)}{K^\circ(x) \times N \times A_w} \quad (4-13)$$

Mit: Γ = Oberflächenkonzentration, $Q_i(X)$ = integrierte Ladung im Ionenstrom, $K^\circ(X)$ = Kalibrierungskonstante für die detektierte Masse X , A_w = experimentell bestimmte Elektrodenoberfläche, N = Übertragungsverhältnis der Zelle.

Die wahre Oberfläche A_w der einkristallinen Arbeitselektrode entspricht in guter Näherung der geometrischen Oberfläche. Da der Teflonabstandshalter weich ist, kann aber eine unterschiedliche Fläche benetzt sein. Die Oberfläche wird deshalb wie in 4.5.1 beschrieben bestimmt.

4.7.2. Messungen mit mehreren „online“ detektierten Massen

In den Massenspektren von chemisch ähnlichen Verbindungen treten oftmals massengleiche Fragmentationen auf. Folglich sind die schwereren Fragmente, insbesondere die Molekülpeaks, sehr viel charakteristischer als die „leichten“ Fragmentmassen, da der Beitrag anderer Reaktionsprodukte auf denselben Fragmentmassen unwahrscheinlicher ist. Die Molekülpeaks haben jedoch oft den Nachteil einer geringen Intensität —zumindest bei der Standardionisierungsenergie von 70 eV. Es ist möglich, dass Nebenprodukte auf intensitätsarmen Molekülpeaks nicht quantifiziert werden können bzw. auch nicht erkennbar sind.

Die Basispeaks der Produkte erzeugen aufgrund ihrer höheren Intensität eine größere Empfindlichkeit, jedoch kommt es oft zu Fremdbeiträgen auf diesen Massen. Für die eindeutige Identifikation ist es oftmals sinnvoll, die Hauptprodukte auf den „Molekülpeaks“

zu erfassen. Eventuelle Nebenprodukte können auf den „Basispeaks“ erfasst werden. In Tabelle 4-6 ist am Beispiel der möglichen Reaktionsprodukte von Propen und 1-Penten das Problem der fragmentreichen Spektren der Alkane aufgezeigt. Es kommt zu starken Überlappungen der einzelnen Fragmentmassen.

Im einfachsten Fall gibt es zumindest eine, von der Fragmentierung anderer Produktspezies ungestörte Masse, durch die das Produkt eindeutig quantifizierbar ist. Eventuelle Fragmentbeiträge eines schwereren Produktes auf den Fragmentationen eines weiteren (leichteren) Produktes lassen sich dann einfach korrigieren.

Für adsorbiertes Propen beispielsweise ist die Quantifizierung der Desorption komplexer und wird nachfolgend eingehend erläutert. Als mögliche Produkte können aufgrund der bisherigen Kenntnisse der Desorption von Ethen Hexan, Propan, Propen, Ethan und eventuell auch Methan als mögliche Produkte angenommen werden.

Hierfür finden sich folgende, geeignete Quantifizierungsmöglichkeiten:

Hexan kann über das eindeutige Massenfragment $m/z = 57$ identifiziert werden, das nicht durch andere erwartete Spezies signifikant gestört wird.

$$Q_i(57)_{Hexan} = Q_i(57)_{detektiert} \quad (4-14)$$

Butan kann auf dem Molekülpeak $m/z = 58$ wegen der geringen relativen Häufigkeit $H_i(\text{Butan})_{58} = 0,037$ nur schlecht detektiert werden, ist aber auf $m/z = 43$ gut detektierbar. Die Identifizierung von Butan erfolgt aber darüber, dass die Ionenströme auf $m/z = 58$ und $m/z = 43$ verglichen werden.

Für die Bilanzierung von Propan eignet sich der Basispeak $m/z = 29$. Hier liegen aber Störbeiträge von Butan und Hexan vor, die zu korrigieren sind. Es kann wie folgend korrigiert werden um die Ladung $Q_i(29)_{Propan}$ zu erhalten:

$$Q_i(29)_{Propan} = Q_i(29)_{detektiert} - Q_i(43)_{Hexan} \times \frac{H_i(29)_{Hexan}}{H_i(57)_{Hexan}} - Q_i(43)_{Butan} \times \frac{H_i(29)_{Butan}}{H_i(43)_{Butan}} \quad (4-15)$$

Es wird einfach nach Gleichung 4-15 der Fremdbetrag bzw. Störungsbeitrag des Hexans und evtl. des Butans auf Masse 29 abgezogen.

Im deutlich komplexeren Fall liegt eine wechselseitige Beeinflussung aller detektierten Spezies vor. Für adsorbiertes Propen ist dies der Fall für die möglichen Produkte Propan und Butan, die beide Beiträge auf den Massen $m/z = 43$ und $m/z = 29$ aufweisen.

Hier gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten, die Stoffmengen zu ermitteln: (i) Es wird ein Gleichungssystem für die gegenseitige Beeinflussung aller detektierten Massen aufgestellt. Das führt oftmals zu nicht brauchbaren Resultaten, da die Fehler der H_i -Werte deutlich auf die Lösung des Gleichungssystems einwirken und diese verfälschen können. (ii) Alternativ kann vereinfachend der Beitrag der Nebenprodukte auf die Hauptprodukte vernachlässigt werden. Der Störbeitrag der Hauptprodukte auf den Massenfragmenten der Nebenprodukte sollte allerdings korrigierend herausgerechnet werden. Der Fehler in den Stoffmengen der Hauptprodukte wird dadurch nicht relevant gestört.

Das Problem überlappender Fragmentmassen kann durch eine sanftere Ionisierungsmethode, etwa durch Elektrosprayionisation ESI behoben werden (s. letztes Kapitel). Im Fall der Elektronenstoßionisation EI besteht die Möglichkeit, durch geringere Ionisierungsenergien die Fragmentbildung zu unterdrücken bzw. zu minimieren. Die Verwendung kleiner Ionisierungsenergien führt aber mit Sicherheit zu weniger stabilen Ionenströmen und deutlich geringerer Empfindlichkeit. Testmessungen an DEMS V haben gezeigt, dass ein Nachweis des Eichgases für normale Einströmraten ($dn/dt \sim 1$ nmol/s) nicht mehr möglich ist.

Tabelle 4-6. Übersicht der H_i -Werte und der Fragmentüberlappung verschiedener einfacher Kohlenwasserstoffe

<i>m/z</i>	Methan	Ethan	Propan	Butan	Pentan	Hexan	Dekan	Propen	Penten
15	0,4	0,029	0,032	0,034	0,029	0,013	0	0,016	~0
16	0,444	0	0,001	0	0	0	0	0,001	0
28	0	0,469	0,18	0,103	0,025	0,02	0,011	0,004	0,006
29	0	0,099	0,307	0,139	0,073	0,115	0,082	0	0,059
30	0	0,12	0,007	0,003	0,001	0,002	0,002	0	0,001
41	0	0	0,041	0,092	0,128	0,133	0,093	0,263	0,123
43	0	0	0,075	0,313	0,295	0,16	0,227	~0	0,015
45	0	0	0,003	0	0	0	0	0	0
55	0	0	0	0,003	0,01	0,012	0,032	0	0,183
57	0	0	0	0,008	0,037	0,189	0,175	0	0
58	0	0	0	0,037	0,004	0,012	0,08	0	0

(Quelle der Spektren: NIST Chemistry Webbook⁷, sowie eigene Messungen)

⁷ <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html>

5. Allgemeiner Experimenteller Teil

5.1 Verwendete Chemikalien und Sauberkeit

Die verwendeten Chemikalien sind von möglichst hoher Reinheit. Alle Substanzen wurden eingesetzt, wie vom Hersteller geliefert. Die Liste der verwendeten Chemikalien befindet sich im Anhang in Tabelle 14-1: Verwendete Chemikalien.

Alle verwendeten Glasgeräte werden entweder vor dem Gebrauch für etwa einen Tag in Chromschwefelsäure verbracht und darin oxidativ gereinigt oder in 5 M Kalilauge entfettet und in einer Wasserdampfapparatur für zwei Stunden ausgedampft. (Die Lagerung der Geräte vor der Reinigung/Verwendung erfolgt unter 5 M Kalilauge.) Vor dem Gebrauch werden die Geräte mit Reinstwasser ($\text{TOC} = 2\text{-}10 \text{ ppb}^8$, $R = 18,2 \text{ M}\Omega \times \text{cm}$) erneut gründlich abgespült. Die Elektrolytlösungen sowie die Eduktlösungen werden mit Wasser aus der Milliporanlage (bestehend aus Elix 5 mit Gradient A10) hergestellt. Die Restkontamination mit Organika liegt routinemäßig unter 3 ppb. Als normaler Grundelektrolyt wird 0,5 M Schwefelsäure verwendet. Die Eduktlösungen werden, wenn nicht anders erwähnt, als gesättigte Lösungen der jeweiligen Substanz im Standard-Grundelektrolyten hergestellt. Für flüchtige Verbindungen wird eine kleine Menge der Substanz in einem Blasenähler vorgelegt und durch einen Argonstrom ($\text{Ar } 5,0$) in den Grundelektrolyten eingetragen und dieser so gesättigt. Alle anderen Lösungen werden durch Einwaage hergestellt. Die Lösungen werden durch Argon von Sauerstoff entgast.

5.2 Verwendete Elektroden

Als Referenzelektrode wird eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE) an Pt (5 N = 99,999 %) mit 0,5 M Schwefelsäure verwendet. Die Arbeitselektroden sind massive Platinkristalle mit einer chemischen Reinheit von ebenfalls 5 N. Die Stirnfläche der Kristalle beträgt $A_{\text{geo}} = 0,8 \text{ cm}^2$ und in der Dünnschichtzelle aufgrund des Abstandshalters mit einem Innendurchmesser von $\sim 0,6 \text{ cm}$ etwa $0,3 \text{ cm}^2$. Die Stirnfläche ist mit einer Präzision von etwa $0,5^\circ$ auf die jeweilige kristallographische Orientierung geschnitten. Die Kristalle werden in einer Propangasflamme im oxidativen Kegel der Flamme für etwa 1 Minute getempert, wobei sie Orange glut erreichen. Danach kühlen sie über reinem Wasser in einer Argonatmosphäre, im Fall der gestuften Kristalle in einer Argon/Wasserstoffatmosphäre für vier Minuten ab. Die Güte der Präparation wird anhand der Grundbilder der präparierten Oberflächen überprüft.^[10]

⁸ TOC = total organic content, 1 ppb = $1 \cdot 10^{-9} \text{ g CO}_2$ in 1g Wasser

Tabelle 5-1. Verwendete Arbeitselektroden

Kristall	Chem. Reinheit	Orientierung	Schnittwinkel (ideal)	Hersteller
Pt(111)	99.999 (5N)	$\pm 0,5^\circ$	0°	Metal Crystals & Oxides LTD.
Pt(665)	5N	$\pm 0,5^\circ$	4,76	Metal Crystals & Oxides LTD.
Pt(332)	5N	$\pm 0,5^\circ$	10,03	Metal Crystals & Oxides LTD.
Pt(331)	5N	$\pm 0,5^\circ$	22,00	Metal Crystals & Oxides LTD.
Pt(pc)	5N	keine	kein	Metal Crystals & Oxides LTD.

5.3 Test des elektrochemischen Aufbaus

Das Zellsystem wird vor den Versuchsreihen stets neu aufgebaut. Der Zellkörper aus Titan wird anodisch bei 30 V elektrochemisch passiviert. Eine Verschmutzung des Aufbaus mit organischen Substanzen, insbesondere Hautfett/Schweiß, wird ausgeschlossen, indem mit Edelstahltiegelzangen, Einweghandschuhen und Einwegtüchern gearbeitet wird. Vor den eigentlichen Experimenten wird die Zelle mit mindestens 1L Reinstwasser durchgespült, um evtl. Verunreinigungen herauszuspülen. Als Gütekriterium für die Reinheit wird vor dem Experiment der Aufbau elektrochemisch auf Verunreinigungen getestet, indem das Elektrodenpotential bei 0,35 V für etwa fünf Minuten gestoppt wird und Grundelektrolyt langsam durch die Zelle fließt. Danach wird ein CV des Grundelektrolyten und der Ionenstrom auf der Masse $m/z = 44$ aufgezeichnet. Der Zellaufbau wird als hinreichend rein angesehen, wenn keine metallischen Verunreinigungen im CV nachweisbar sind und die detektierte Menge Kohlendioxid bei dieser Leerprobe der Adsorption nicht größer als ein Bruchteil (~5%) einer Monolage adsorbierten Kohlenmonoxids ist. Diese Menge an Fremdschubstanz in der Lösung stört viele Adsorptionsexperimente nicht, da die Eduktlösungen in ihrer Konzentration viele Größenordnungen über der Kontamination des Grundelektrolyten liegen und folglich wird ausschließlich das jeweilige Edukt adsorbiert.

5.4 Durchgeführte Experimente

Alle Spezies, außer Kohlenmonoxid in den Eichexperimenten (K*-Experiment), werden bei 0,35-0,4 V vs. RHE adsorbiert. Nach der Adsorption, die in der Regel zwei Minuten dauert, wird die Zelle gründlich gespült, um überschüssige Edukte aus der Zelle heraus zu spülen. Dadurch werden nur die an der Arbeitselektrode adsorbierten Spezies untersucht.

5.4.1. Experimente der direkten anodischen Desorption

Die adsorbierte Substanz wird durch mehrfache anodische Potentialverläufe mit $v = 10 \text{ mV/s}$ Potentialvorschub zwischen 0,4 - 1,5 V sukzessive zu Kohlendioxid oxidiert und auf dem Massenkanal $m/z = 44$ im Massenspektrometer quantifiziert. Das anodische Stabilitätslimit ist durch den Beginn des Anstiegs im Faradaystrom gegeben oder besser belegt im Ionenstrom $I_i(44)$ auf dem Massenkanal $m/z = 44$.

5.4.2. Bestimmung der Elektronenwertigkeit z^{ox}

Die Elektronenwertigkeit z^{ox} einer anodischen Oxidation ist definiert als die Zahl der Elektronen, die pro gebildetem Kohlendioxidmolekül übertragen werden.

Für die Elektronenwertigkeit z der Oxidation gilt:

$$z^{\text{ox}} = \frac{\Sigma Q_F}{n(\text{CO}_2) \times F} = \frac{K^*(44) \times \Sigma Q_F}{\Sigma Q_i(44)}, \quad (5-1)$$

Mit z^{ox} als Elektronenwertigkeit der Oxidationsreaktion, Q_F der Faradayladung, $n(\text{CO}_2)$ der Stoffmenge an Kohlendioxid, K^* der Kalibrierungskonstante des Massenspektrometers, $Q_i(44)$ dem über $m/z = 44$ detektierten Integral des Ionenstroms.

Zur Bestimmung von z^{ox} nach Gleichung 5-1 wird die Summe der Faradayladung ΣQ_F mit der Summe der Ladung im Ionenstrom $\Sigma Q_i(44)$ auf der Masse $m/z = 44$ verglichen. Der Anionenbeitrag bleibt unberücksichtigt, da er für eine andere Spezies als adsorbiertes Kohlenmonoxid nicht genau bekannt ist. Vermutlich liegt der Ladungsbeitrag der Anionen bei etwa $1-2 \times 10^{-5} \text{C}$). Hierbei ist es bedeutsam, dass die Kohlendioxidbildung unter Umständen nicht der einzige Oxidationsprozess ist, da Teiloxidationen zu Carbonsäuren, Ketonen etc. während eines anodischen Potentialverlaufs ebenfalls auftreten können.

Insbesondere für komplexe Moleküle mit ausgedehnten, von der Elektrodenoberfläche herausragenden Teilstrukturen ist nicht gesichert, dass alle Teile des Moleküls vollständig zu CO_2 oxidiert werden können. Hier muss neben der Oxidationswertigkeit z^{ox} auch die Plausibilität der Ergebnisse durch den Vergleich mit einfacheren Modellverbindungen oder den Vergleich mit Literaturdaten aus anderen Messmethoden herangezogen werden.

Häufig kommt es auch im Verlauf einer vollständigen anodischen Desorption zunächst zu einer partiellen Oxidation des Adsorbats, ohne dass dabei Kohlendioxid gebildet wird. In diesen Fällen wird im ersten anodischen Potentialverlauf eine zu große

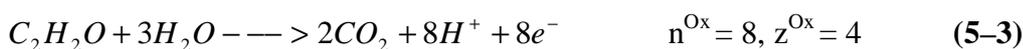
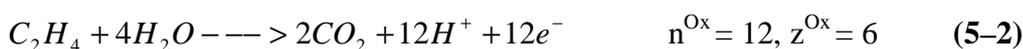
Elektronenwertigkeit gefunden und im zweiten und den folgenden Potentialverläufen dann eine zu geringe. In der Praxis bezieht sich z^{ox} auf die gesamte ausgetauschte Faradayladung und die Summe der Ladung des Ionenstroms aller relevanten Potentialverläufe.

5.4.3. Experimente der kathodischen Desorption

In den Experimenten zur kathodischen Desorption wird das Potential vom Adsorptionspotential mehrfach in kathodische Richtung und zurück mit $v = 10\text{mV/s}$ durchlaufen. Die Grenzen sind in der Regel $-0,1 - 0,4\text{ V}$ oder $-0,05\text{ V} - 0,4\text{ V}$ vs. RHE. Während der kathodischen Potentialverläufe werden geeignete Massen des Edukts und der möglichen Produkte mit dem QMS 422 „online“ erfasst, d.h., dass mehrere eindeutige und intensive Massen im Multiple Ion Modus (MID-Modus) mit geeigneter Zeitauflösung (typisch 50 ms bis 0,1 s) erfasst werden. Da in der Regel nicht das gesamte Adsorbat kathodisch desorbiert, wird im Anschluss eine anodische Desorption in den Grenzen von $0,4 - 1,5\text{ V}$ durchgeführt. Hierbei wird unterschieden zwischen Experimenten mit und ohne Elektrolytwechsel. Im ersteren Fall wird am kathodischen Umkehrpotential der Elektrolyt der Zelle gewechselt, um desorbierte aber nicht flüchtige Spezies aus der Zelle zu spülen, so dass diese nicht anodisch oxidiert werden. Im zweiten unterbleibt der Spülvorgang und die Spezies werden oxidiert.

5.4.4. H-Zellen-Messungen

Neben den obig beschriebenen DEMS-Experimenten fanden auch Messungen in klassischen H-Zellen (Glazelle) statt. Die Oberflächenkonzentrationen sind in diesen Experimenten ebenfalls zumindest abschätzbar. Bei einer anodischen Desorption ist die Stoffmenge aus der Faradayladung im anodischen Potentialbereich zugänglich. Dabei ist aber die Kenntnis der Adsorbatidentität ein gewisses Problem, da teiloxidierte Spezies unter geringerem Ladungsaustausch, d.h. unter kleineren n^{ox} -Werten oxidiert werden. Beispiel verschiedener möglicher adsorbierter Ethenspezies :



Kathodisch kann die Änderung der Adsorptionsladung im Wasserstoffbereich verfolgt werden, woraus sich Rückschlüsse auf die Desorption ziehen lassen. Die H-Zellenmessungen sind insbesondere interessant für einen Vergleich der Experimente in den Dünnschichtzellen, da die Sauberkeit in der H-Zelle aus Glas im Allgemeinen höher ist.

6. Charakterisierung einiger Gastmoleküle

Als erster Themenkomplex in der Untersuchung der Koadsorption an einkristallinen Elektrodenoberflächen wurden einige Modellmoleküle, die als Koadsorbentien bzw. „Gastmoleküle“ verwendet werden sollten, charakterisiert. Es wurde die Desorption einfacher Verbindungen wie Benzen, Mesitylen, Styren und Limonen, die für Koadsorptionsexperimente interessant sind, untersucht. Einige davon sind bislang noch nicht als Adsorbate auf Platinoberflächen beschrieben worden. Von Interesse waren u.a. das Verhalten bei der Adsorption und der kathodischen und anodischen Desorption sowie eventuelle Komplikationen im Reaktionsverhalten. Ein geeignetes „Gastmolekül“ sollte an den reinen Oberflächen möglichst unzersetzt adsorbieren und wieder größtenteils desorbierbar sein. *Im Gegensatz dazu sollen die „Modifizier“, die im Folgekapitel diskutiert werden, kathodisch nicht desorbierbar sein (vergl. Kapitel 7).*

6.1 Charakterisierung von Benzen und Mesitylen

Benzen und Mesitylen wurden als Koadsorbentien bzw. „Gastmoleküle“ ausgewählt, da für Benzen eine sichere Kenntnis über die Adsorption an Pt-Elektroden vorliegt und Mesitylen sterisch aufwendiger ist, aber eine vergleichbare und „beherrschbare“ Chemie erwarten lässt. (Es sollte am Beispiel des Mesitylens auch auf den sterische Einfluss der Methylgruppen abgehoben werden.)

Benzen ist bereits gut charakterisiert, so dass hier zunächst einige Bemerkungen zur Literatur angebracht sind. Benzen wird an den reaktiven (d.h. „hydrierungsaktiven“) Oberflächen, etwa Pt(110), Pt(331), Pt(332) etc. und Pt(pc), im Wesentlichen während der kathodischen Potentialverläufe als Cyclohexan (detektiert auf $m/z = 84$ oder $m/z = 56$) desorbiert.^[57, 104] Die Oberflächenkonzentration $\Gamma(\text{C}_6\text{H}_6)$ des planaren, η^6 -gebundenen Benzens liegt an den Elektrodenoberfläche des Pt(332)-(1 \times 1), Pt(332)_{fac} und des Pt(332)r bei etwa 0,35-0,38 nmol/cm².^[57, 104] Vergleichbare Belegungen werden auch mit EC-STM am Pt(111) in Perchlorsäure (0,4 nmol/cm² in Ref.^[117]) und im UHV durch Einkristalladsorptionskalorimetrie (engl. single crystal adsorption calorimetry; SCAC) (0,38 nmol/cm² in Ref.^[42]) berichtet. Die anderen Adsorbentien sind bisher nicht in der Literatur berichtet worden.

Es sind bereits DEMS-Experimente zur kathodischen Desorption von präadsorbiertem Benzen an der glatten Pt(111)-Oberfläche in unserer Gruppe untersucht worden, wobei eine fast vollständige Desorption beobachtet wurde.^[118] Im Gegensatz dazu wurde in Experimenten von T. Löffler an den gestuften Oberflächen keine vollständige

kathodische Desorption des Benzens beobachtet.^[57] Dieses Ergebnis wurde in meiner Diplomarbeit zwar reproduziert; aber es wurde bisher unterlassen, diesen interessanten Umstand näher zu analysieren.^[21] Was also ist der Hintergrund dieses abweichenden Desorptionsverhaltens? Liegt eventuell ein kleines Messartefakt in der Dünnschichtzelle vor? Aus diesem Grund fanden neben den DEMS-Messungen auch Untersuchungen zur Desorption von Benzen am Pt(332) und Pt(111) in einer H-Zelle statt.⁹

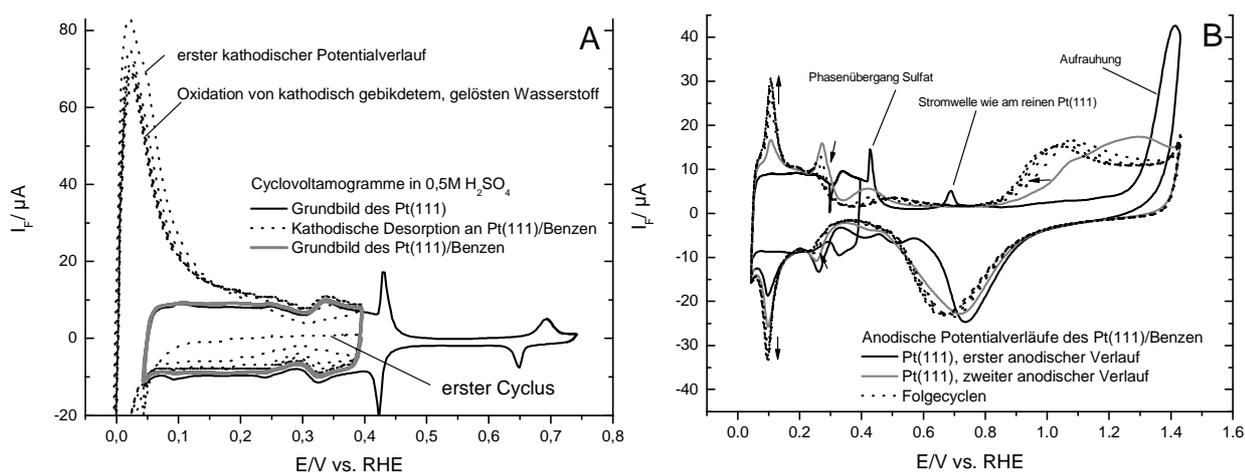


Bild 6-1. Kathodische Desorption von Benzen von der Pt(111)-Elektrodenoberfläche in 0,5 M H₂SO₄ mit nachfolgender anodischer Desorption

A. CV mit $v = 20 \text{ mV/s}$ in einer H-Zelle; schwarze Linie: Grundbild des reinen Pt(111), schwarze gepunktete Linie: kathodische Desorption von präadsorbiertem Benzen, graue Linie: Grundbild des Pt(111)/Benzen nach den kathodischen Potentialverläufen. **B** CV mit $v = 20 \text{ mV/s}$ in einer H-Zelle; dargestellt sind die nachfolgenden anodischen Potentialverläufe.

In der H-Zelle kann die Desorption zwar nicht massenspektrometrisch verfolgt werden, aber die Wasserstoffadsorption und die Oxidationsladung in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen können zur Bestimmung der Desorptionsbilanz herangezogen werden.

Wie in Bild 6-1-A erkennbar, findet am Pt(111) tatsächlich eine vollständige Desorption des Benzens statt. Nach den kathodischen Potentialverläufen entspricht die Wasserstoffadsorptionsladung des Pt(111)/Benzen in der grauen Linie wieder dem Grundbild des reinen Pt(111). Zusätzlich tritt in ersten anodischen Potentialverlauf in Bild 6-1-B die für eine Sulfatadsorption charakteristische scharfe Stromwelle bei 0,45 V auf. Es wird zudem keine Oxidationsladung für eine Oxidation von restlichem Adsorbat beobachtet, sondern nur die Aufrauung des reinen Pt(111) erfolgt (vergl. auch Bild 4-5).

⁹ Diese Experimente fanden erst während der Untersuchungen zur Koadsorption von Benzen am Pt(332)/Ethen und Pt(665)/Ethen statt, da trotz der nachgewiesenen selektiver Desorption eine stets ähnliche Benzenmenge koadsorbiert wurde.

Von Jerkiewicz u. Mitarbeitern wurde ebenfalls gezeigt, dass es in benzenfreier 0,05 M schwefelsaurer Lösung zu einer Desorption des Benzens im Potentialbereich von 0,05 - 0,8 V kommt.

In einem Experiment zur direkten anodischen Desorption (nicht gezeigt) wurde aus der Faradayladung eine adsorbierte Benzenmenge von etwa 0,3-0,32 nmol/cm² ermittelt. Die in DEMS-Experimenten ermittelte Belegung in der Größenordnung von etwa 0,3 nmol/cm² stimmt damit gut überein.

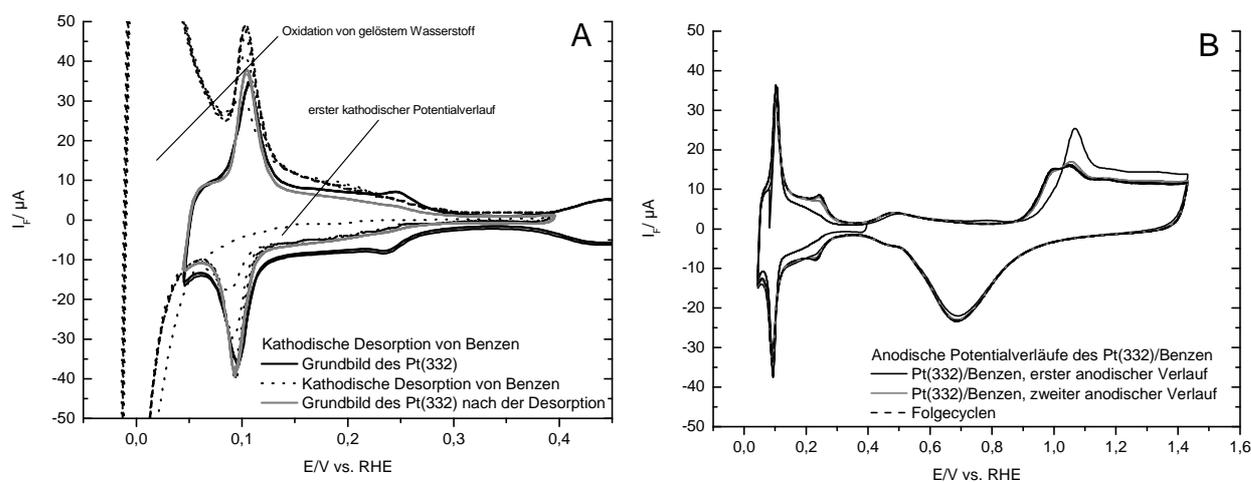


Bild 6-2. Kathodische Desorption von Benzen von der Pt(332)-Elektrodenoberfläche in 0,5 M H₂SO₄ mit nachfolgender anodischer Desorption

A. CV mit $v = 20 \text{ mV/s}$ in einer H-Zelle; schwarze Linie: Grundbild des reinen Pt(332), schwarze gepunktete Linie: kathodische Desorption von präadsorbiertem Benzen, graue Linie: Grundbild des Pt(332)/Benzen nach den kathodischen Potentialverläufen. **B** CV mit $v = 20 \text{ mV/s}$ in einer H-Zelle; dargestellt sind die nachfolgenden anodischen Potentialverläufe.

Am Pt(332) erfolgt die Desorption des Benzens zuerst von den (111)-Terrassen und dann erst von den (111)-Stufen des Kristalls, wie in Bild 6-2-A deutlich erkennbar. Auch hier wird die Oberfläche deutlich frei. In den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen ist aber eine Oxidation von Spuren von restlichem Benzen zu beobachten. Die Desorption ist aber fast vollständig, wie anhand der Wasserstoffadsorption in Bild 6-2 A beobachtet werden kann.

Zum Vergleich ist in Bild 6-3 die kathodische Desorption von Benzen am Pt(665) in einer Dünnschichtzelle dargestellt. Es ist im MSCV erkennbar, dass kathodisch Benzen ab etwa 0,25 V desorbiert und eine Desorption von Cyclohexan ab etwa 0,1 V erfolgt. Die Wasserstoffadsorptionsladung wird vor allem nach dem ersten kathodischen Verlauf deutlich größer. Eine Zunahme der Adsorptionsladung an den (111)-Stufen ist ebenfalls erkennbar,

aber die Oberfläche wird in der Dünnschichtzelle nicht vollständig frei. Eine signifikante Kohlendioxidbildung ($m/z = 44$) wird zudem in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen beobachtet.

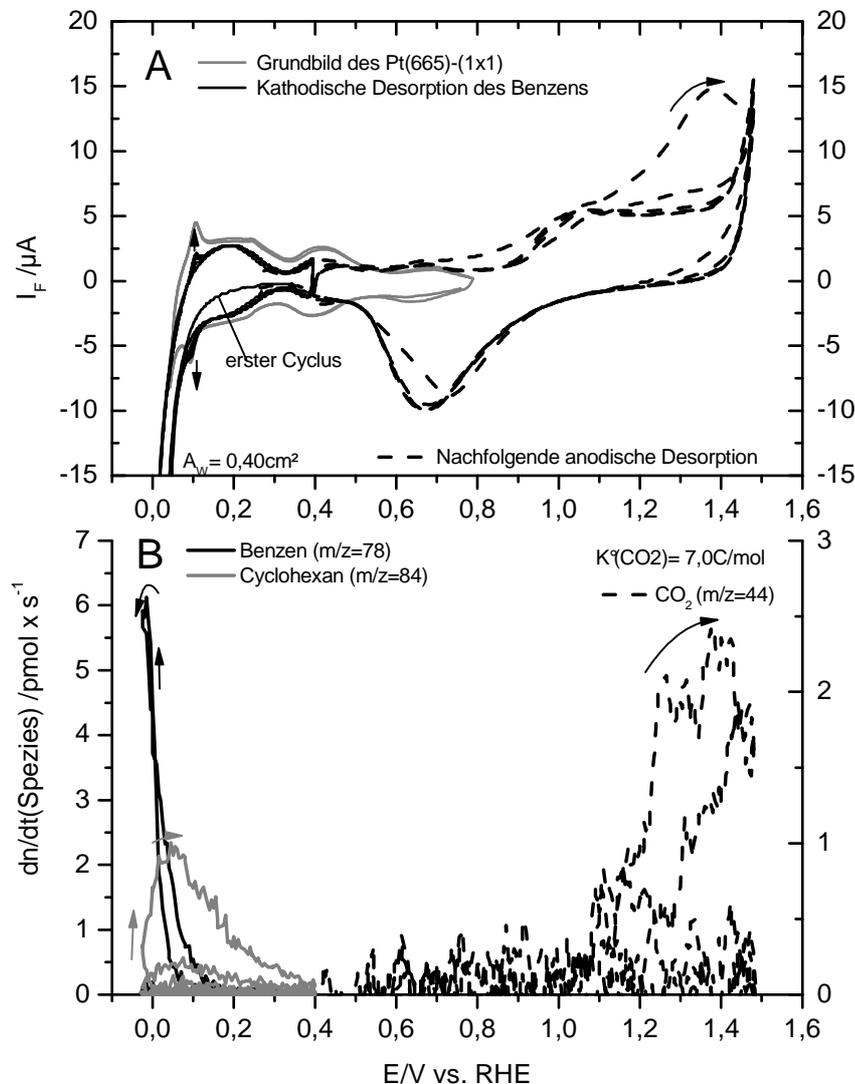


Bild 6-3. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Benzen von der Pt(665)-(1x1)-Elektrodenoberfläche mit nachfolgender anodischer Desorption

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, graue Linie: Grundbild des Pt(665), schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe, schwarze gestrichelte Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe;

B MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan), schwarze Linie: $m/z = 78$ (Benzen), schwarze gestrichelte Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid). Die Legende in CV und MSCV ist hier und in allen Abbildungen stets identisch; die Pfeile geben die Richtung des Signalverlaufes an.

Die in den DEMS-Experimenten zuvor ermittelte Oxidationsbeiträge eines (vermeintlichen) restlichen Adsorbats nach den kathodischen Potentialverläufen geht vermutlich immer auf restliches Benzen zurück, das noch in der Zelle vorliegt oder im Teflon gelöst ist und langsam in das Dünnschichtvolumen austritt. (Siehe hierzu auch die

Problemdiskussion im Kapitel 15.4.2.)

Mesitylen wird während der kathodischen Potentialverläufe am Pt(pc) in Bild 6-4 im Wesentlichen unter Abspaltung aller Methylgruppen als Cyclohexan ($m/z = 84$) desorbiert. Relevante Mengen von Mesitylen sind anhand des potentialabhängigen Ionenstroms ($m/z = 105$) aber auch nachweisbar, jedoch nur im ersten kathodischen Potentialverlauf. Das vollständig hydrierte Trimethylcyclohexan kann im MSCV nicht nachgewiesen werden.

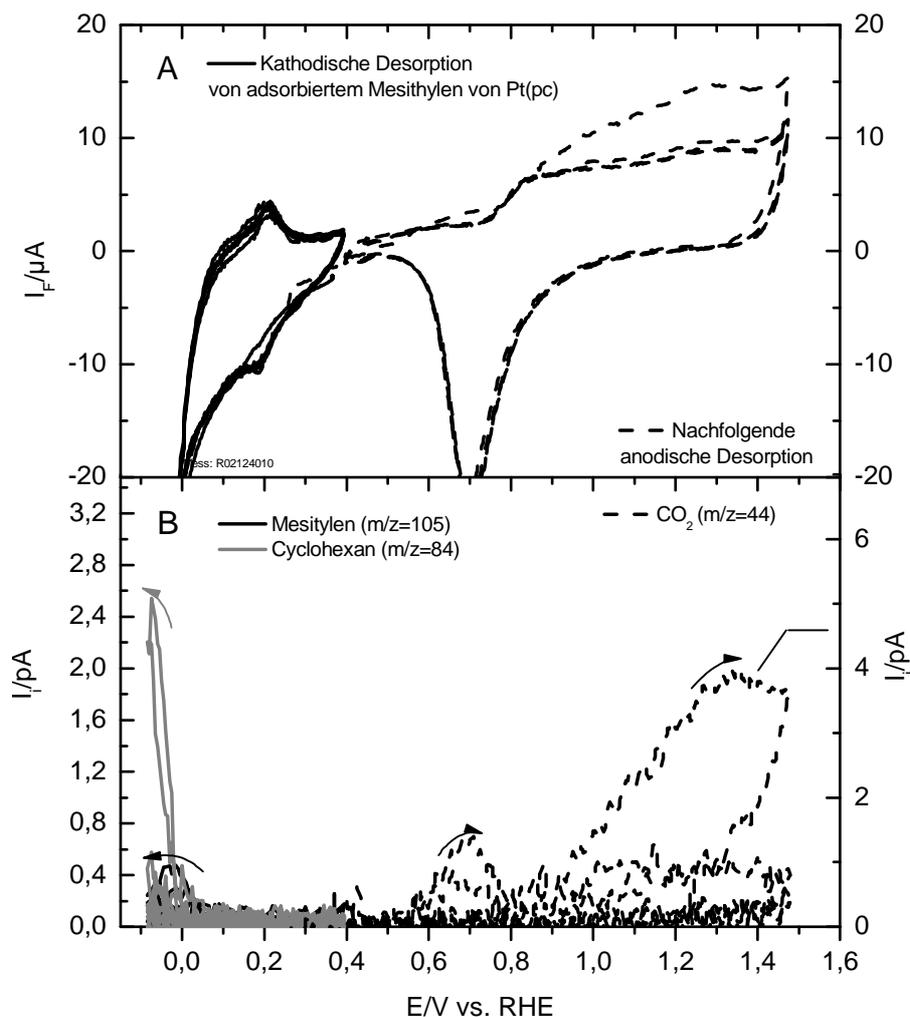


Bild 6-4. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Mesitylen von Pt(pc) mit nachfolgender anodischer Desorption

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe, schwarze gestrichelte Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe;

B MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan), schwarze Linie: $m/z = 105$ (Mesitylen), schwarze gestrichelte Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid). Die Pfeile geben die Richtung des Signalverlaufes an.

Durch die Desorption während der kathodischen Potentialverläufe am Pt(pc) ist es nicht klar, ob die Abspaltung der Methylgruppen bereits bei der Adsorption oder erst während der kathodischen Potentialverläufe erfolgt. Eine Verdrängung des Adsorbats durch

Cu(upd) gäbe Aufschluss; die Abspaltung während der kathodischen Potentialverläufe ist nach aller Erfahrung jedoch wahrscheinlicher. Das MSCV in Bild 6-4 zeigt, dass nach den kathodischen Potentialverläufen noch ein signifikanter potentialabhängiger Ionenstrom auf Masse 44 in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen auftritt. Es findet über etwa drei Vollcyclen eine Oxidation des restlichen Adsorbats anodisch von 0,9 V statt. Ein kleiner Vorpeak bei 0,7 V ist aber auch erkennbar, jedoch unbedeutend im Vergleich zum Hauptpeak.

Tabelle 6-1. Produktbilanz der kath. Desorption von adsorbiertem Mesitylen am Pt(pc)

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	Stoffmenge	$\Gamma(\text{Spezies})$	Verhältnis
(02.12.04)	m/z	/C	/nmol	/nmol cm ⁻²	
Mesitylen	105	$2,65 \times 10^{-11}$	0,04	0,11	26%
Benzen	78	0	Spuren	Spuren	~
Cyclohexan	84	$3,28 \times 10^{-11}$	0,07	0,17	40%
Kathodisch desorbierter Anteil des Adsorbats				0,28	$\Sigma=66\%$
CO₂	44	$3,56 \times 10^{-10}$	0,65	1,74*	Keine Angabe
Kathodisch nicht desorbiertes adsorbiertes Mesitylen $\Gamma_R(\text{Mesitylen})$				1,2 ÷ 9 = 0,13	34%
Ermittelte Gesamtbelegung $\Gamma(\text{Mesitylen})$				(0,41)*	

* Es muss dabei berücksichtigt werden, dass die abgespaltenen Methylgruppen des desorbierten Cyclohexans vermutlich noch auf der Oberfläche adsorbiert sind.

Tabelle 6-2. Produktbilanz der anodischen Desorption von ads. Mesitylen an Pt(pc)

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$	z^{ox}	$\Gamma(\text{Mesitylen})$
	m/z	/nC	/nmol		/nmol cm ⁻²
CO₂	44	1,77	3,23	7,0	0,35

$$K^\circ(\text{CO}_2) = 0,55\text{C/mol}$$

Die quantitativen Ergebnisse der Desorption von präadsorbiertem Mesitylen an einer polykristallinen Elektrode finden sich in Tabelle 6-1. Es konnte gezeigt werden, dass etwas weniger Mesitylen als Cyclohexan entstehen. Bei der Bestimmung der restlichen Adsorbatmenge muss beachtet werden, dass kein Methan detektiert wurde und deshalb die Methylgruppen noch auf der Oberfläche gebunden sind. Das bedeutet, dass die Menge des anodisch detektierten Kohlendioxids um das dreifache der detektierten Cyclohexanmenge zu

korrigieren ist.

Die aus der kathodischen Desorption ermittelte Gesamtbelegung ist hoch und deutet auf eventuell etwas größere Fehlerbeiträge bei der Quantifizierung des Mesitylens. Die anodisch ermittelte Oberflächenkonzentration von etwa 0,3-0,35 nmol/cm² erscheint weitaus realistischer, ist aber immer noch recht groß im Verhältnis zum etwas kleineren Benzen.

An einer monokristallinen Pt(111)-Oberfläche wurde deshalb die Adsorbatstruktur von Benzen und Mesitylen mit EC-STM vergleichend untersucht. Adsorbiert wurde in beiden Fällen aus dem gesättigten 0,05 M schwefelsauren Grundelektrolyten bei 0,55 V vs. Pt/PtO. Es zeigt sich in den STM-Aufnahmen des adsorbierten Benzens (Bild 6-5) die bereits von Itaya in HF-Elektrolyten berichtete $c(2\sqrt{3} \times 3)$ rect.-Struktur ($\vartheta = 0,17$; $0,4 \text{ nmol/cm}^2$)^[119], die auch bereits von X. Xiao in unserer Gruppe in 0,05 M Schwefelsäure am Pt(111) beobachtet werden konnte.^[113] Aus den STM-Messungen kann durch simples Auszählen der Moleküle eine Oberflächenkonzentration von etwa 0,3-0,35 nmol/cm² für Benzen und etwa 0,2 nmol/cm² für Mesitylen ermittelt werden.

In unseren Experimenten mit größerem Scanbereich (25×25 nm²) werden die Benzenmoleküle nur als helle Punkte aufgelöst. Details der Ringstruktur des adsorbierten Benzens waren, wie bei den Untersuchungen von Itaya u. Mitarbeitern am Pt-Substrat ebenfalls nicht zu beobachten.

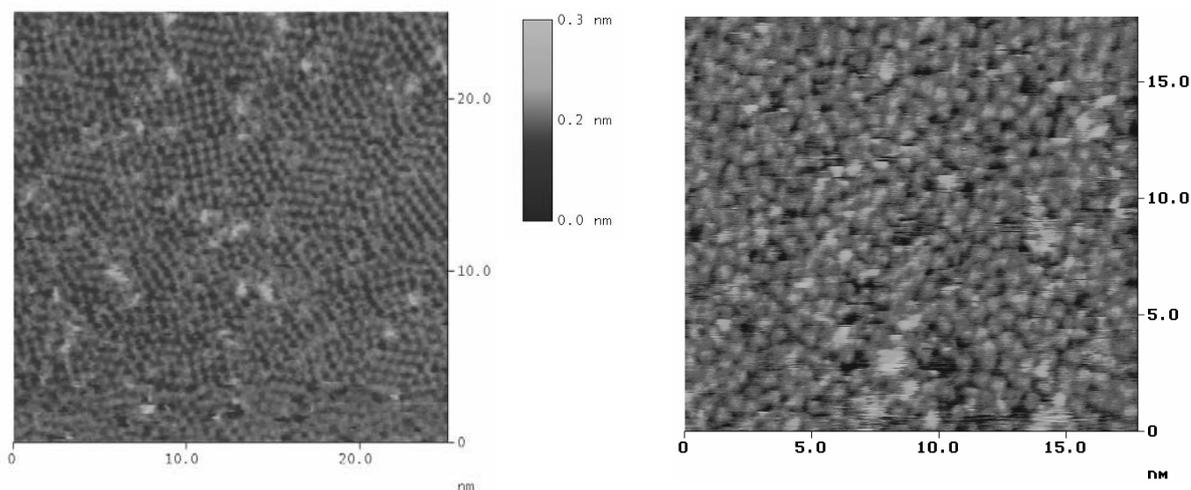


Bild 6-5. EC-STM Bilder von adsorbiertem Benzen (links) und adsorbiertem Mesitylen (rechts) an der Pt(111)-Elektrodenoberfläche

Parameter: $E = -550 \text{ mV vs. Pt/PtO}$, Scangeschwindigkeit: 8 Hz , $I_{\text{tip}} = 1 \text{ nA}$, $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T \sim 20^\circ\text{C}$, die Höhenskalierung ist für beide Experimente identisch.

Für das adsorbierte Benzen wird die $c(2\sqrt{3} \times 3)$ rect-Adsorbatstruktur beobachtet. Die ideale Oberflächenbedeckung dieser Struktur beträgt $\vartheta = 0,17$.

Eine gute Auflösung und detailreiche Abbildung der Ringstruktur des Benzens war

bei Itaya et al. auch nur an der Rh(111)-Oberfläche möglich.^[119] Die Adsorbatstruktur von Mesitylen wurde analog am Pt(111) untersucht. Es zeigte sich eine ungeordnete und weniger dichte Packung der Moleküle. Die Belegung mit Mesitylen liegt in den STM-Aufnahmen bei etwa 0,2-0,25 nmol/cm². Von Itaya sind bereits seit einiger Zeit STM-Aufnahmen von methylsubstituierten Aromaten (Toluen, Xylen und Mesitylen) an Rh(111)-Oberflächen in verdünntem HF-Elektrolyt berichtet.^[120]

Auf Rh(111) wurde eine deutlich bessere Auflösung erzielt und die Mesitylenmoleküle konnten als dreieckförmige Strukturen aufgelöst werden. An Pt(111) war eine so geordnete Struktur des Mesitylens nicht sehr wahrscheinlich, da bereits Benzen an der Rh(111)-Oberfläche mit langreichweitigerer Ordnung und weniger Defektstellen in der Adsorbatstruktur vorliegt.^[120]

6.2 Charakterisierung von Styren und Limonen

Neben präadsorbiertem Benzen und Mesitylen wurde Styren als eine weitere strukturell ähnliche Spezies an der elektrochemisch aufgerauten Pt(332)r-Oberfläche untersucht. (Die aufgerauten Oberflächen des Pt(332) sind in ihrer Reaktivität den glatten Oberflächen sehr ähnlich. Dies ist zum einen durch die nur geringe Veränderung im Grundbild nach der Aufrauung belegt (Bild 4-6), zum anderen durch die Desorptionsbilanz des Benzens am Pt(332)r (Bild 6-8).)

In den kathodischen Potentialverläufen in Bild 6-6 wird im MSCV die Desorption von Ethylcyclohexan ($m/z = 91$; schwarze Linie) und Ethylbenzen ($m/z = 83$; graue Linie) beobachtet. Die Desorption des Adsorbats ist für Ethylbenzen nach mehreren kathodischen Potentialverläufen beendet. Es ist aber zu erkennen, dass die Oberfläche nicht vollständig frei wird, wenschon die Wasserstoffadsorption an den Stufen deutlich zunimmt. Während der nachfolgenden anodischen Desorption sind in CV und MSCV ab 0,6 V deutliche Strombeiträge einer Oxidation erkennbar. Bei 0,6 V wird ein kleines Signal beobachtet. Die signifikante Desorption erfolgt erst ab 0,1 V vs. RHE.

Die quantitativen Resultate der Desorption von präadsorbiertem Styren sind in Tabelle 6-4 zusammengestellt. Es konnten hauptsächlich desorbierendes Ethylcyclohexan, die vollständig hydrierte Spezies, sowie Ethylbenzen nachgewiesen werden. Die Desorption ist ebenfalls deutlich unvollständig, da 0,22 nmol/cm² (~58% der Gesamtbelegung) erst anodisch desorbierbar sind. (Evtl. tritt für Styren eine Polymerisierung auf. Eine schlechte Desorbierbarkeit wurde auch für Naphthalen gefunden.^[121, 122])

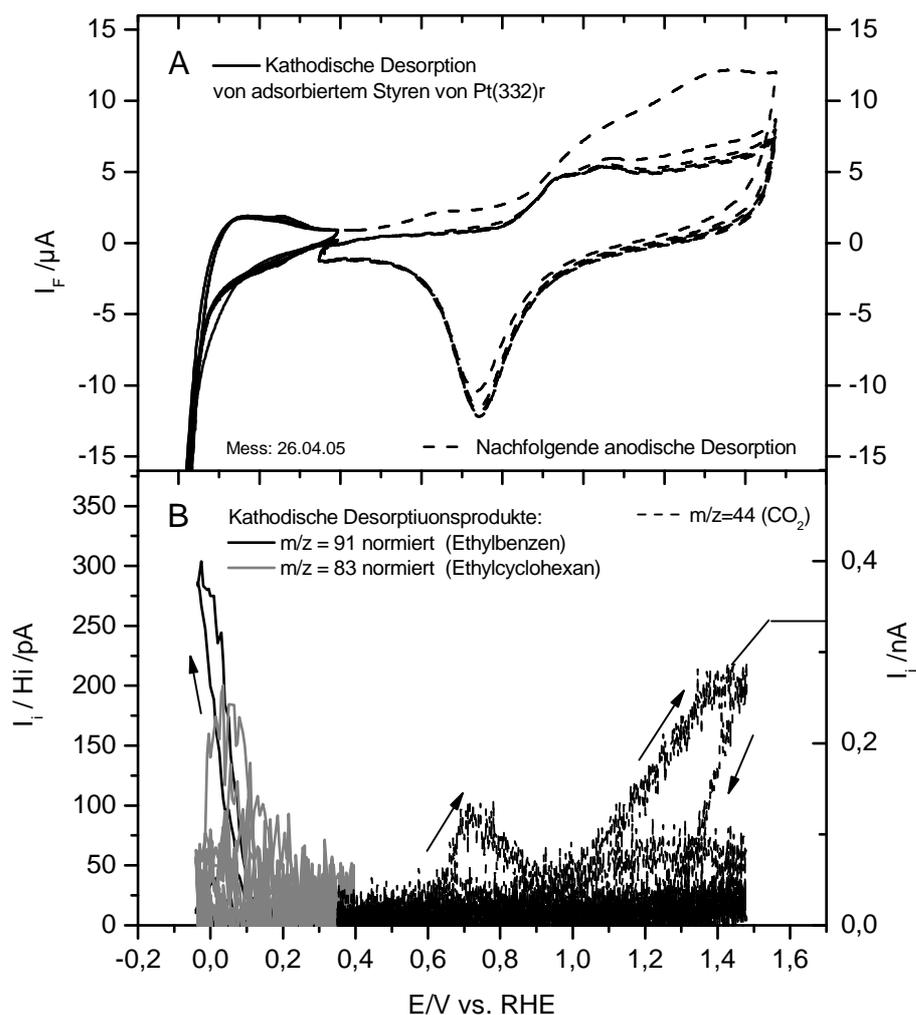


Bild 6-6. Kathodische Desorption von adsorbiertem Styren von Pt(332)r mit anschließender anodischer Desorption des Restadsorbats

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe des Pt(pc), schwarze gestrichelte Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe; **B** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, die Ionenströme sind durch die relative Fragmenthäufigkeit normiert und geben so die relativen Desorptionsmengen wieder; graue Linie: $m/z = 83$ (Ethylcyclohexan), schwarze Linie: $m/z = 91$ Ethylbenzen, gestrichelte Linie: (Kohlendioxid) $m/z = 44$.

Tabelle 6-3 Produktbilanz der anodischen Desorption von ads. Styren am Pt(332)r

Spezies	Fragmentmasse m/z	$Q_i(\text{Spezies})$ /C	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$ /nmol cm^2	z^{ox}	$\Gamma(\text{Styren})$ /nmol cm^{-2}
CO ₂	44	$4,07 \times 10^{-8}$	2,24	8,0	0,28-0,29

$$K^\circ(\text{CO}_2) = 40,91 \text{ C/mol}$$

Tabelle 6-4. Produktbilanz der kath. Desorption von ads. Styren an Pt(332)r

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	Stoffmenge	$\Delta I(\text{Spezies})$	Verhältnis
(26.04.05)	m/z	/C	/nmol	/nmol cm ⁻²	
Styren	104	$1,6 \times 10^{-10}$	0,002	0,005	~1% (Spuren)
Ethylbenzen	91	$2,83 \times 10^{-9}$	0,03	0,07	19%
Ethyl-cyclohexan	83	$1,66 \times 10^{-9}$	0,04	0,08	22%
Kathodisch desorbierter Anteil des Adsorbats				0,155	$\Sigma = 42\%$
CO₂	44	$3,30 \times 10^{-8}$	0,807 (CO ₂)	0,22 (Styren)	58%
Ermittelte Gesamtbelegung $\Gamma(\text{Styren})$				~0,37	

Limonen wurde analog dem untersuchten Styren am elektrochemisch aufgerauten Pt(332)r adsorbiert. In den kathodischen Potentialverläufen (ohne Abb.) wird für präadsorbiertes Limonen ausschließlich die Desorption von Perhydrolimonen (1-Methyl-Ethyl-4-methylcyclohexan) auf m/z = 97 und m/z = 55 beobachtet. Teilhydrierte Produkte oder die Desorption des Limonens selbst sind nicht nachweisbar. Die Desorption des Adsorbats ist auch für Limonen nicht vollständig, aber vollständiger als für Styren. Es wird in den anodischen Potentialverläufen ab 0,8 V eine deutliche Menge Kohlendioxid (m/z = 44) detektiert. Die Bilanz der Desorption ist in Tabelle 6-5 zusammengefasst.

Tabelle 6-5. Produktbilanz der kath. Desorption von adsorbiertem Limonen an der Pt(332)r-Oberfläche

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	Stoffmenge	$I(\text{Spezies})$	Verhältnis
(09.03.05)	m/z	/C	/nmol	/nmol cm ⁻²	
Limonen	68; 93	Kein Signal	0	0	0%
Perhydro-limonen	97	$3,42 \times 10^{-11}$	0,1	0,24	72%
	55	$9,12 \times 10^{-11}$	0,12	(0,29)	
Kathodisch desorbierter Anteil des Adsorbats				~0,24	~72%
CO₂	44	$8,69 \times 10^{-10}$	0,367 (CO₂)	0,09 (Limonen)	27%
Ermittelte Gesamtbelegung $\Gamma(\text{Limonen})$				0,33	

$$K^\circ(\text{CO}_2) = 2,37 \text{ C/mol}$$

6.3 Diskussion und Vergleich der Modellverbindungen

Die Bilanz der Desorptionsreaktion aller untersuchten Modelladsorbate ist in Bild 6-8 vergleichend zusammengefasst. Benzen wird am Pt(332)-(1×1) und am facettierten Pt(332)_{fac} während der kathodischen Potentialverläufe im Wesentlichen als Cyclohexan, neben wenig Benzen (<0,1 nmol/cm²) desorbiert. Die Menge des kathodisch nicht desorbierbaren Adsorbats, das erst während der anodischen Potentialverläufe desorbiert, beträgt etwa 0,05-0,1 nmol/cm² und entspricht damit etwa einem Fünftel des Gesamtadsorbates. Durch H-Zellenmessungen hat sich gezeigt, dass dieses Restadsorbat nur in den Experimenten in der Dünnschichtzelle auftritt und folglich einem Problem mit restlichem Benzen zuzuschreiben ist. Das Ausmaß dieses Fehlers ist aber noch akzeptabel, um Aussagen über verschiedene Oberflächen, insbesondere deren Reaktivität treffen zu können. Der Fehler muss aber in Bezug auf die Gesamtbelegung kritisch berücksichtigt werden.

Bei der Untersuchung der in Wasserstoff abgekühlten, nicht rekonstruierten Oberfläche und der in Argon abgekühlten und aufgrund des Sauerstoffpartialdruckes vermutlich facettierten Oberfläche zeigt sich kein nennenswerter Unterschied in der Belegung mit Benzen und dessen Desorptionsbilanz. Auch die elektrochemisch aufgeraute Oberfläche des Pt(332)_r zeigt eine vergleichbare Reaktionsbilanz, obwohl die Zahl der „Stufen“ durch eingefügte Defektstellen etwas größer sein sollte als an den glatten Vicinalflächen.

Am Pt(665)-(1×1) und Pt(665)_{fac} wird etwas mehr Benzen und deutlich weniger Cyclohexan desorbiert. Dies ist eine Folge der an dieser Vicinalfläche halb so großen Stufendichte im Vergleich zum Pt(332)-Substrat. Die Desorption von Benzen von der Pt(111)-Oberfläche verläuft ohne eine Hydrierung und wurde bereits von U. Schmiemann vor einiger Zeit mit DEMS beobachtet.^[118] Diese Tendenz der Desorptionsbilanz lässt vermuten, dass bei abnehmender Stufendichte die Cyclohexandesorption sukzessive abnimmt, bis im Grenzfall des glatten Pt(111) nur noch Benzen kathodisch desorbiert wird (vergl. Bild 6-7 und Bild 6-8). Die Benzenmoleküle werden induziert durch die Reaktivität der monoatomaren Stufen zu Cyclohexan hydriert, wobei das Benzen auf den stufenferneren Terrassenplätzen auf Basis der experimentellen Daten kathodisch ohne Hydrierung verdrängt wird. Dieser „reaktive“ Einfluss der Stufen wurde bereits in der Literatur u.A. im Zusammenhang mit einer Stufendekoration der Vicinalflächen durch Cu und Ag diskutiert.^[57, 104, 123]

Für die Reaktivität einer Oberfläche spielt aber auch das Verhältnis von Molekülgröße zur Terrassenbreite (bzw. Stufendichte) eine bedeutende Rolle, wie in Bild

6-7-A erkennbar ist. Hier ist die Desorptionsbilanz für adsorbiertes Benzen von verschiedenen Oberflächen der [1,-1,0]-Zone dargestellt. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Stufendichte die Reaktivität, d.h. der Anteil des zu Cyclohexan hydrierten Benzens, zunächst linear zunimmt. Zwischen der Pt(331) und der Pt(110)-Oberfläche zeigt sich aber keine weitere Reaktivitätszunahme, da bereits an der Pt(331)-Oberfläche jedes Benzenmolekül in Stufennähe adsorbiert, wie im simplen Modell in Bild 6-7-B gezeigt ist. Die mit DEMS bestimmten und in Bild 6-8 zusammengestellten mittleren Oberflächenkonzentration von Benzen sind im Vergleich zu Literaturwerten am Pt(111), bestimmt in EC-STM-Experimenten in HF und Perchlorsäure (in Ref. ^[119] und ^[117]), recht gut vergleichbar. Auch eine ältere Veröffentlichung von Stickney und Mitarbeitern zur theoretischen Oberflächenkonzentration von Benzen, errechnet aus dem Van-der-Waals-Radius ($\Gamma_{\text{Benzen}} \sim 0,31 \text{ nmol/cm}^2$), lässt die Größenordnung der Oberflächenbelegungen recht plausibel erscheinen.^[124]

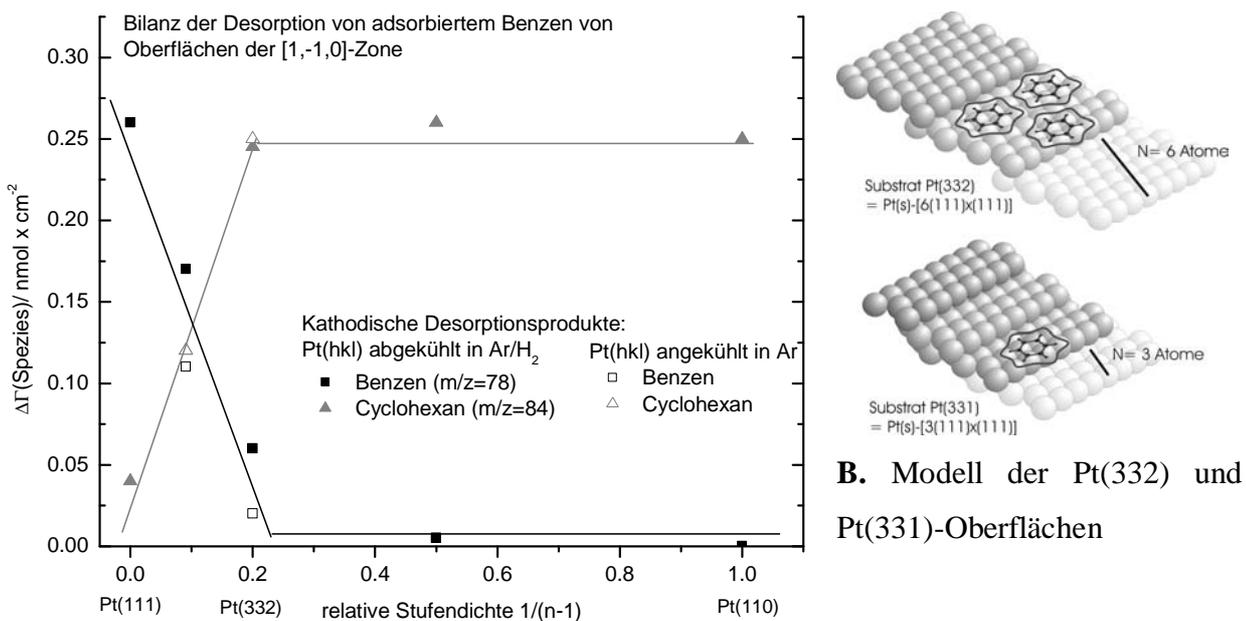


Bild 6-7. Abhängigkeit der kathodischen Desorption adsorbierten Benzens von verschiedenen Einkristalloberflächen der [1,-1,0]-Zone von der Stufendichte

Gezeigt ist unter A die Abhängigkeit des Verhältnisses des kathodisch desorbierenden Benzens und Cyclohexans von der relativen Stufendichte $1/(n-1)$ der Einkristalloberflächen. Es ist erkennbar, dass die Reaktivität nur bis zur Pt(332)-Oberfläche zunimmt. Im selben Maß vermindert sich die kathodisch desorbierte Benzenmenge. (Die Messung an der Pt(110)- und Pt(111)-Oberfläche stammt aus Ref.^[118]) B. Zeigt an einem einfachen Modell die Größenverhältnisse von ads. Benzen und den Terrassen des Pt(332) und Pt(331).

Mesitylen wird an einer polykristallinen Oberfläche primär unter Abspaltung der Methylgruppen als Cyclohexan kathodisch desorbiert. Cyclohexan und unverändert

desorbiertes Mesitylen entstehen in etwa im gleichen Mengenverhältnis. Eine Desorption von Methan, dem möglichen Spaltprodukt der drei Methylgruppen des Mesitylens, deren Verbleib bei der Bildung von Cyclohexan zu klären ist, ist mit DEMS auf $m/z = 15$ nicht nachweisbar. Vermutlich bleiben die Fragmente der Methylgruppen auf der Oberfläche gebunden und werden nur anodisch desorbiert. Eine Desorption von Trimethylcyclohexan ist ebenfalls nicht nachweisbar. Die kathodische Desorption von Mesitylen verläuft weniger quantitativ als bei Benzen, da etwa ein Drittel des Adsorbats nach den kathodischen Potentialverläufen noch auf der Oberfläche verbleibt.

Aufgrund der direkten anodischen Desorption wird eine Belegung von etwa $0,3 \text{ nmol/cm}^2$ für Mesitylen ermittelt. Dieser im Vergleich zur kathodischen Desorption und Restoxidation etwas geringere Wert wird auch in EC-STM Experimenten an der glatten Pt(111)-Oberfläche, durch die dort beobachtete mittlere Belegung von $0,2 - 0,25 \text{ nmol/cm}^2$ bestätigt.

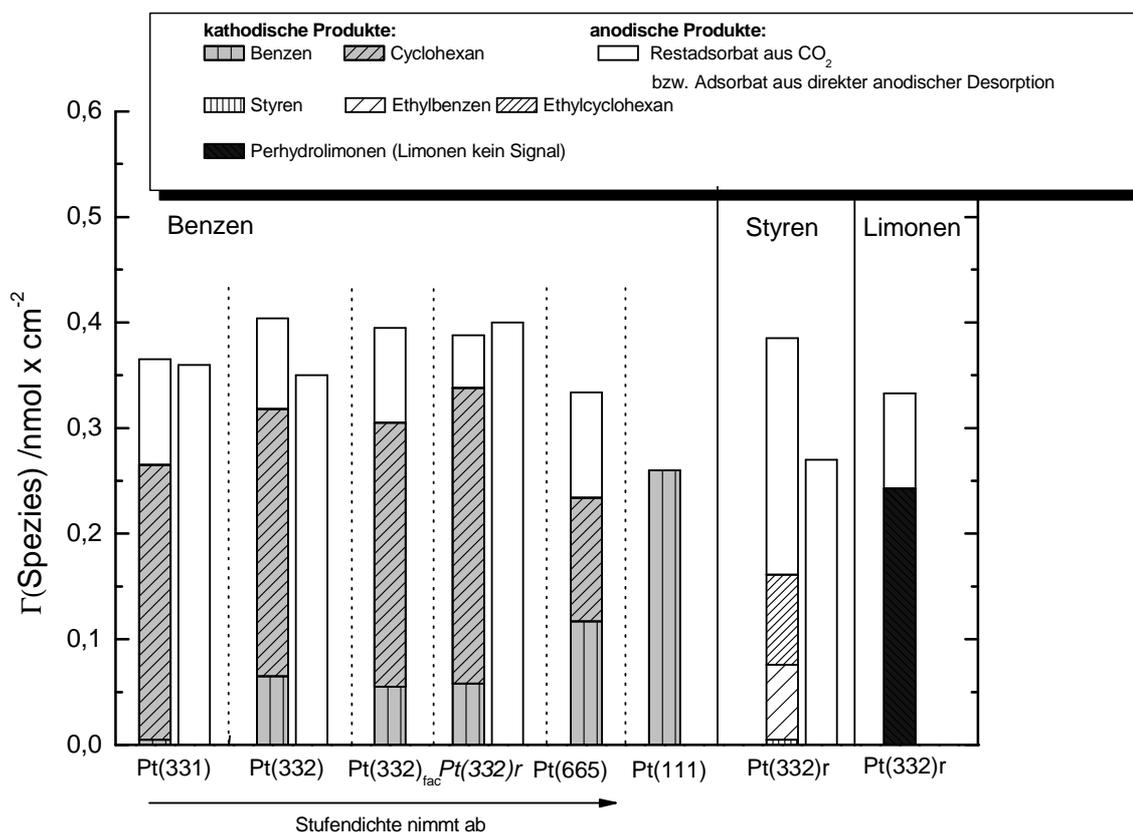


Bild 6-8. Reaktionsbilanzen der Desorptionsreaktionen von präadsorbiertem Benzen, Styren und Limonen an verschiedenen Platinelektrodenoberflächen

Für präadsorbiertes Benzen sind im linken Teil der Darstellung die Reaktionsbilanzen am nicht rekonstruierten Pt(332)-(1×1), am facettierten Pt(332)_{fac}, an einer aufgerauten Oberfläche des Pt(332)_r und am nicht rekonstruierten Pt(665)-(1×1) aufgeführt.

Bei einigen Substraten ist neben der Bilanz der kathodischen Desorption auch die Oberflächenkonzentration des Adsorbats, ermittelt durch direkte anodische Desorptionen, aufgeführt. Die Messung am Pt(111) stammt aus Ref. ^[118]

Styren wird sowohl als Ethylbenzen (die Vinylgruppe wurde bei dieser Spezies hydriert) als auch als Ethylcyclohexan in etwa gleichen Anteilen desorbiert. Eine signifikante Abspaltung der Vinylgruppe unter Bildung von Cyclohexan konnte nicht festgestellt werden. Auch für Styren verläuft die kathodische Desorption deutlich weniger quantitativ als für Benzen, etwa die Hälfte des Adsorbats kann nur anodisch desorbiert werden. Eine mögliche Ursache könnte eine Polymerisation des Adsorbats bei der Desorption sein.

Limonen wird während der kathodischen Potentialverläufe ausschließlich als vollständig hydriertes Perhydrolimonen (1-Methyl-4-(1-Methylethyl)cyclohexan) desorbiert. Die Desorption des Limonens (1-Methyl-4-(1-Methylethyl)cyclohexan) vom aufgerauten Pt(332)r ist ähnlich vollständig wie für präadsorbiertes Benzen oder Cyclohexan.

Von den vorgestellten Spezies scheinen Benzen und Limonen als Gastspezies besonders geeignet, da ihre Desorption hinreichend vollständig ist. Styren ist als Gastspezies aufgrund seiner schlechten kathodischen Desorbierbarkeit wenig geeignet, Mesitylen ebenfalls; wenngleich beide Moleküle wegen ihrer Sterik besonders interessante Gastspezies sind.

Die Summe der kathodisch nachgewiesenen Spezies, vor allem für die Desorption von Styren und Mesitylen, ist etwas größer, als die aus der vollständigen anodischen Desorption errechnete Oberflächenbelegung des Adsorbates. (Der Autor ist sich dieser Abweichung bewusst und sieht hier ein noch nicht vollständig gelöstes Problem bei der Quantifizierung der kathodischen Desorptionsprodukte. Evtl. spielt dabei ähnlich dem Benzen die Löslichkeit des Mesitylens und Styrens im Teflonabstandshalter der Dünnschichtzelle ebenfalls eine gewisse Rolle.)

Vergleicht man die ermittelten Oberflächenbelegungen der verschiedenen Spezies in Bild 6-8, so zeigen sich dennoch relativ plausible Oberflächenkonzentrationen im Vergleich zum Benzen. Die Belegungen von Mesitylen, Styren und Limonen liegen an der aufgerauten Oberfläche des Pt(332)r in der Größenordnung von etwa 0,3-0,35 nmol/cm². Der sterische Einfluss der Vinylgruppe des Styrens und der Ethylvinylgruppe des Limonens führt zu einer etwas geringeren Oberflächenkonzentration dieser Spezies.

7. Charakterisierung möglicher Modifier

Ethen, Propen und 1-Penten wurden als evtl. partiell desorbierbare Adsorbate auf verschiedenen Einkristallelektroden untersucht. Die Adsorption sowie die kathodische Desorption von Ethen wurden mit besonderem Fokus auf die Vollständigkeit der Desorption am Pt(332) und Pt(665) untersucht. Systematische Experimentalreihen mit verschiedenen langen Alkenspezies (Propen, 1-Penten) fanden vor dem Hintergrund der Untersuchung dieser Alkene als blockierende Adsorbate statt.

7.1 Desorption von Ethen an vicinal gestuften Platineinkristallen

Es wurden Experimente zur kathodischen Desorption von präadsorbiertem Ethen an den Pt(332) und Pt(665)-Elektroden durchgeführt. Die Stufendichte kann durch die Wahl dieser verschiedenen Einkristalle definiert variiert werden. Durch eine Abkühlung in reduzierender Atmosphäre werden die nicht facettierten (1×1)-Oberflächen erzeugt, wohingegen durch Sauerstoffspuren während des Abkühlvorgangs eine Facettierung, d.h. teilweise eine (1×2)-Rekonstruktion der Oberflächen zu erwarten ist. Mithin wurden als Substrate der nicht facettierte Pt(332)-(1×1) mit einer Terrassenbreite (n-1) von exakt fünf Atomen, sowie die Pt(665)-(1×1)-Oberfläche mit (n-1) = 11 und die beiden facettierten Oberflächen des Pt(332) und Pt(665) untersucht.

Ethen wurde auf diesen Oberflächen bei Raumtemperatur ($T = 20\text{-}25^\circ\text{C}$) und einem Adsorptionspotential von 0,35 V adsorbiert. Durch sukzessive kathodische Potentialverläufe bis -0,05 V vs. RHE wird ein Teil des Adsorbats kathodisch als Butan ($m/z = 43$), Ethan ($m/z = 30$) und Methan ($m/z = 15$) desorbiert (vergleiche etwa das MSCV in Bild 7-1). Der Hauptteil der Produkte wird im ersten kath. Potentialverlauf detektiert. Die Desorption ist nach dem dritten kathodischen Potentialverlauf zumeist beendet. Das verbliebene Adsorbat ist nur in nachfolgenden anodischen Potentialverläufen als Kohlendioxid desorbierbar. Es wurde in H-Zellenmessungen (S. 85 f.) gezeigt, dass die in den DEMS-Messungen bestimmte restliche Adsorbatmenge für Ethen kein Messartefakt ist. Dabei ist insbesondere in Bild 7-1-A erkennbar, dass die Wasserstoffadsorption im CV bei 0,1 V vs. RHE während der Desorption des Adsorbats zunimmt. Mithin wird ein Teil der Stufenplätze des Pt(332)_{fac} durch die Desorption des Ethens wieder für die Wasserstoffadsorption, verfügbar. Die Unterdrückung der Wasserstoffadsorption ist jedoch im Vergleich mit dem Grundbildern der reinen Oberfläche des Pt(332)_{fac}, insbesondere an den Terrassen noch deutlich erkennbar. Das CV in der Dünnschichtzelle lässt erkennen, dass sowohl ein kleiner Teil der Stufen- (bei 0,1 V) als auch ein Teil der Terrassenplätze des Pt(332)_{fac} noch von adsorbiertem Ethen

blockiert ist.

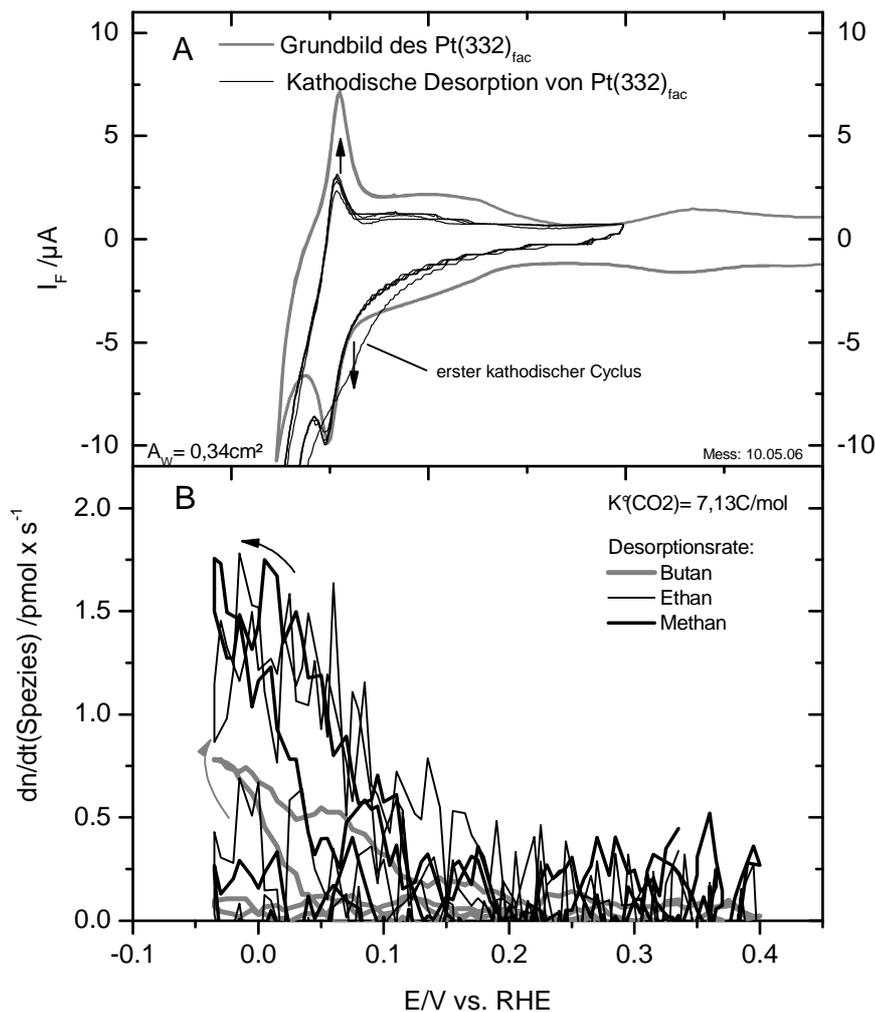


Bild 7-1. Kathodische Desorption von adsorbiertem Ethen von Pt(332)_{fac}

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, graue Linie: Grundbild des Pt(332)_{fac} in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe des Pt(332)/Ethen;

B. MSCV: $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 43$ (Butan), schwarze gepunktete Linie: $m/z = 30$ (Ethan), schwarze Linie: $m/z = 15$ (Methan); Die Pfeile geben die Richtung des Signalverlaufes im MSCV an.

Durch die kathodische Desorption von durchschnittlich etwa $0,35\text{-}0,4 \text{ nmol/cm}^2$ des präadsorbierten Ethens wird folglich die Oberfläche des Pt(332)_{fac} nur teilweise frei. Es entstehen insbesondere „freie Bereiche“ an den Stufen der Vicinalfläche. Die Produktbilanz des Desorptionsexperiments an der Oberfläche des Pt(332)_{fac} befindet sich in Tabelle 7-1 weiter unten. Im Vergleich mit früheren Messungen zur Desorption von Ethen zeigen sich Übereinstimmungen, aber auch deutliche Abweichungen. Als Hauptprodukt wird, analog den Messungen von T. Löffler^[62] in unserer Gruppe, die auch am facettierten Pt(332)_{fac} durchgeführt wurden, Ethan detektiert. Weiterhin können auch die anderen Spezies Butan und Methan nachgewiesen werden.

Tabelle 7-1. Produktbilanz der kath. Desorption von ads. Ethen von Pt(332)_{fac}

<i>Spezies</i>	<i>Fragmentmasse</i> <i>m/z</i>	<i>I(Spezies)</i> <i>/nmol cm⁻²</i>	<i>Produkt-</i> <i>verteilung</i>	<i>I(Spezies)</i> <i>/nmol cm⁻²</i>	<i>Produkt-</i> <i>verteilung</i>
Butan	43	0,14	63%	0,05	35%
Ethan	30	0,11	25%	0,15	52%
Ethen	26	0	0	0	0
Methan	15	0,11	12%	0,07	13%
desorbiertes Adsorbat bezogen auf Ethen*		$\Delta I(\text{Ethen}) = 0,44 \sim 0,4$ (Mess. 19.01.05)		$\Delta I(\text{Ethen}) = 0,29 \sim 0,3$ (Mess. 10.05.06)	

* Wert gibt die Menge des kathodisch als Methan, Ethan und Butan desorbierten Ethens an

In einigen Messungen wurde aber anstatt Ethan als Hauptprodukt Butan detektiert. In diesen Messungen wurde mit 0,45 nmol/cm² auch eine etwas größere Menge des präadsorbierten Ethens kathodisch desorbiert; vergleiche hierzu Tabelle 7-1. Die desorbierten Stoffmengen liegen im Mittel bei etwa 0,35-0,4 nmol/cm² und damit hinreichend vergleichbar zu den Ergebnissen von Löffler, wo etwa 0,5 nmol/cm² bei Raumtemperatur desorbiert wurden. Eine drastische Abweichung zeigt sich aber in der desorbierten Ethanmenge (m/z = 30, 26) selbst. Hier konnte eine nur halb so große Stoffmenge wie bei T. Löffler quantifiziert werden. (Dies mag insbesondere an der abweichenden Empfindlichkeitskonstante S_#(30) liegen; vergl. dazu auch Tabelle 4-2. Die hier verwendete neue Empfindlichkeitskonstante ist durch die Betrachtung zur relativen Ionisierungswahrscheinlichkeit der Alkene und durch Vergleichsmessungen von J. Steidtner besser abgesichert.^[23])

An der Oberfläche des Pt(665)_{fac} zeigt sich während der kathodischen Potentialverläufe, dass eine deutlich geringere Menge des präadsorbierten Ethens desorbiert wird als am Pt(332)_{fac}. In Tabelle 7-2 ist die Reaktionsbilanz der kathodischen Desorption von präadsorbiertem Ethen am Pt(665)_{fac} aufgeführt. Ethan wird wieder als primäres Desorptionsprodukt detektiert. Das Potentialverhalten der Desorptionsprodukte ist identisch den Experimenten am Pt(332); siehe Bild 7-2. Es zeigt sich auch, dass die relative Produktverteilung am Pt(665) der am Pt(332)_{fac} nahezu vergleichbar ist. Insgesamt wird aber nur etwa 50-60 % der Stoffmengen im Vergleich mit den Experimenten an der facettierten Oberfläche des Pt(332) desorbiert.

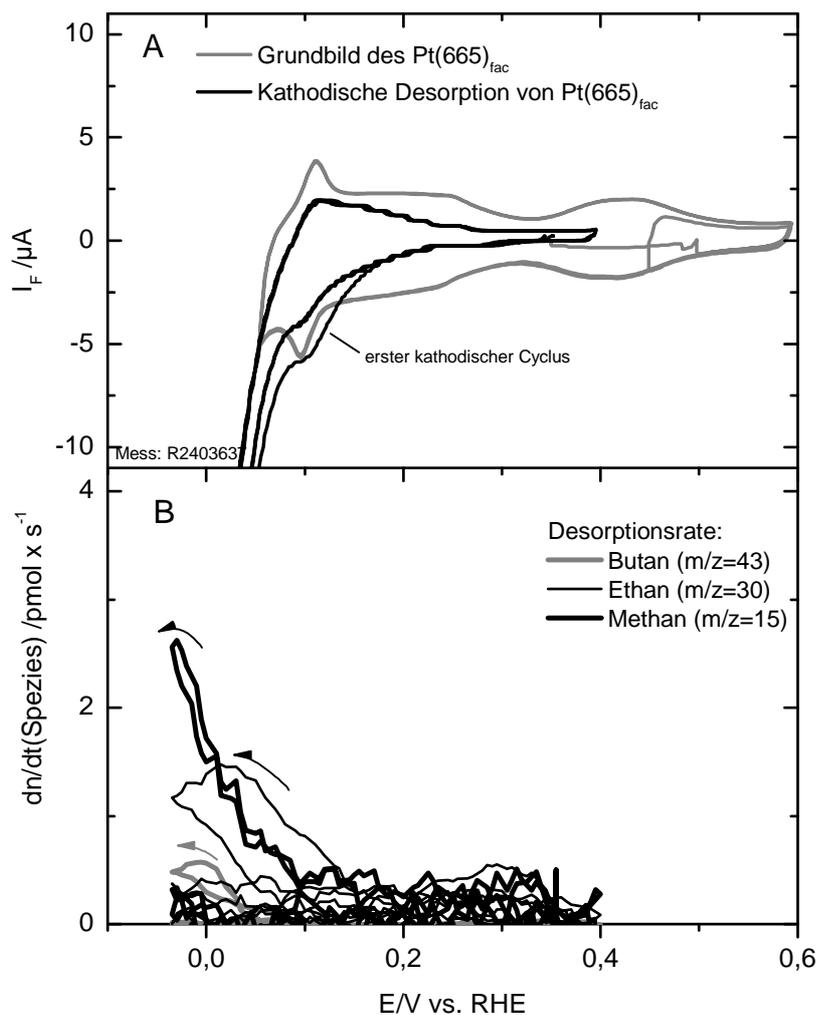


Bild 7-2. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Ethen von Pt(665)_{fac}

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, graue Linie: Grundbild des Pt(332) in $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe des Pt(332)/Ethen; **B** MSCV: $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 43$ (Butan), graue dicke Linie: $m/z = 30$ (Ethan), schwarze dicke Linie: $m/z = 15$ (Methan); die Pfeile geben die Richtung des Signalverlaufes an.

Tabelle 7-2. Produktbilanz der kath. Desorption von ads. Ethen von Pt(665)_{fac}

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	Stoffmenge	$\Gamma(\text{Spezies})$	Produkte
(24.03.06)	m/z	$/nC$	$/nmol$	$/nmol \text{ cm}^{-2}$	des Ethens
Butan	43	0,168	0,006	0,021	23%
Ethan	30	0,255	0,027	0,089	50%
Methan	15	0,295	0,029	0,097	27%
kathodisch desorbiertes Adsorbat bezogen auf Ethen				$\Delta\Gamma(\text{Ethen}) = 0,18 (\sim 0,2)$	

Durch die am Pt(665) im Vergleich zum Pt(332) reduzierte Stufendichte, d.h. bei etwa verdoppeltem mittleren Abstand zwischen zwei Stufen, scheint die Menge des

desorbierten Ethens, unter Berücksichtigung der bereits bekannten vernachlässigbaren Desorption am Pt(111) ^[62], zunächst grob linear mit der Stufendichte zu korrelieren. Für weitere Untersuchungen war dieser Zusammenhang zwischen Stufendichte und Desorption des Ethenadsorbats von besonderem Interesse und wurde an verschiedenen weiteren Oberflächen verfolgt.

7.1.1. Einfluss der Oberflächenstruktur auf die Desorption des Ethens

Um den Einfluss der Stufendichte besser zu verstehen, wurden systematische Untersuchungen an den Oberflächen des Pt(332) und Pt(665) durchgeführt und mit Ergebnissen auf anderen Einkristalloberflächen verglichen. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die Hydrierung organischer Adsorbate ausschließlich an den monoatomaren Stufen (aber auch an Defektstellen sowie Halbkristalllagen) abläuft. ^[57, 104] Die Terrassen mit (111)-Geometrie tragen nicht zur reduktiven kathodischen Desorption bei, wie für verschiedene Adsorbate, u.a. Benzen, Cyclohexen und Ethen, in DEMS-Experimenten gezeigt werden konnte. ^[21]

In den Experimenten zur kathodischen Desorption an der Pt(332)-(1×1)-Oberfläche und an der facettierten Pt(332)_{fac}-Oberfläche zeigt sich weder in der Gesamtmenge des kathodisch desorbierten Adsorbats, noch in der Produktbilanz, d. h. im Verhältnis des gebildeten Butans, Ethans und Methans, ein signifikanter Einfluss der unterschiedlichen Abkühlbedingungen (siehe Tabelle 7-3). Offenbar ist die etwas stärker variierende Terrassenbreite im Fall der facettierten Oberfläche des Pt(332)_{fac} kein Hindernis für eine zum Pt(332)-(1×1) vergleichbar effektive Hydrierung.

Tabelle 7-3. Vergleich der mittleren Produktbilanz an den Vicinalflächen

Spezies	Fragmentmasse m/z	$I(\text{Spezies})$ /nmol cm ⁻²	$I(\text{Spezies})$ /nmol cm ⁻²	$I(\text{Spezies})$ /nmol cm ⁻²	$I(\text{Spezies})$ /nmol cm ⁻²
		Pt(332)-(1×1)	Pt(332) _{fac}	Pt(665)-(1×1)	Pt(665) _{fac}
Butan	43	0,032	0,085	0,008	0,043
Ethan	30	0,16	0,14	0,071	0,052
Ethen	26	0	0	0	0
Methan	15	0,19	0,12	0,003	0,069
Desorbiertes Ethen-Adsorbat		0,32	0,33	0,1	0,17

Die Desorptionsbilanz wurde aus mehreren Messungen gemittelt

Beim Übergang von der fünfatomigen Terrasse des Pt(332)-(1×1) zur elfatomigen Terrasse des Pt(665)-(1×1)-Substrates ist ein Distanzeffekt der breiteren Terrassen bereits eindeutig erkennbar (vergl. Tabelle 7-3). Dadurch wird auch sofort klar, dass von den vorab genannten Erklärungen für die ähnliche Reaktivität der in Wasserstoff und Argon abgekühlten Einkristallelektroden, nur die Erklärung einer unvollständigen (1×2)-Rekonstruktion mit sehr gering variierender Terrassenbreite plausibel sein kann.¹⁰ Von Herrero und Felio u. Mitarbeitern liegt eine systematische Untersuchung des Einflusses der Präparationsbedingungen auf die Struktur u.a. der Pt(10,10,9)-Oberfläche vor.^[20]

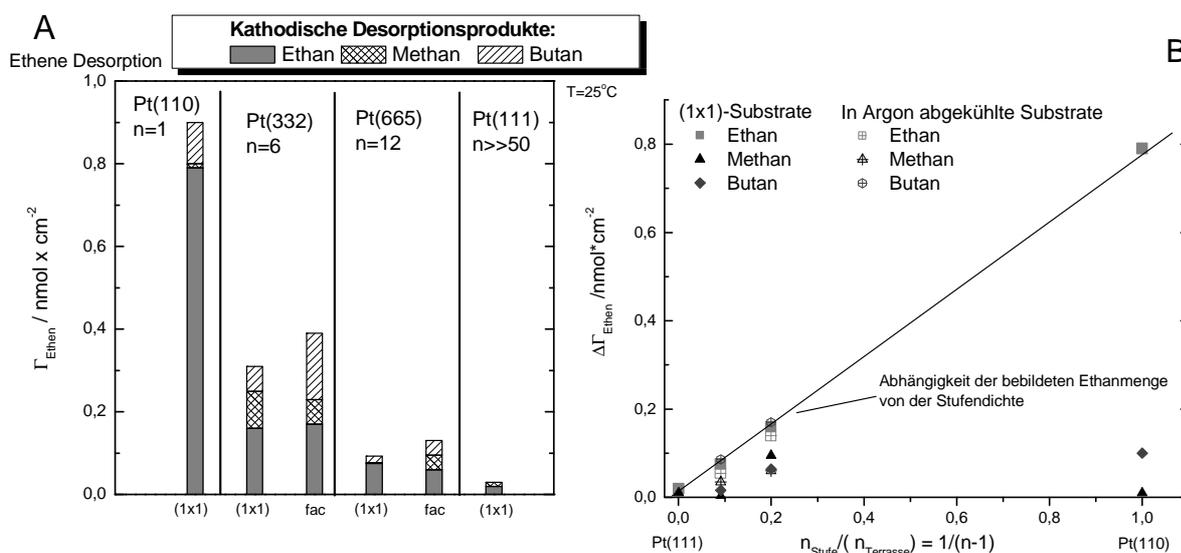


Bild 7-3. Bilanz der kathodischen Desorption präadsorbierten Ethens von verschiedenen Einkristalloberflächen

A. Bilanz der kathodischen Desorption an verschiedenen Oberflächen. Parameter: $T = 25^\circ\text{C}$ und $E_{ad} = 0,35 \text{ V vs RHE}$. Die Terrassenbreite beträgt $(n-1)$ -Atome —bezogen auf Stufen mit lokaler (111)-Geometrie— und $(n-2)$ -Atome für eine Beschreibung der Stufen als (110)-Ebenen. Die facettierten Oberflächen sind zum Vergleich ebenfalls angegeben.

B. Auftragung zur Anhängigkeit der Menge der kathodischen Desorptionsprodukte gegen die relative Stufendichte. Der Ausdruck $n_{\text{Stufe}} / (n_{\text{Terrasse}})$ gibt das Verhältnis der Zahl der Stufenatome zur Zahl der Terrassenatome einer Elementarzelle an. Die Desorptionsbilanzen der (1×1)-Oberflächen sind durch gefüllte Symbole dargestellt und jene der in Argon abgekühlten durch nicht gefüllte Symbole gleicher Farbe.

Wie in Kapitel 2.1.1 bereits berichtet, konnte gezeigt werden, dass die Abkühlung in Argon zu einer gewissen Streuung der Terrassenbreiten führt, aber keine drastische Abweichung vom Nominalwert auftritt. Diese Beobachtung unterstützt die hier getroffenen Aussagen für die beiden Vicinalflächen Pt(332) und Pt(665).

¹⁰ Von G. Samjeske wurde der in Argon abgekühlte Pt(332) und der in Argon/Wasserstoff abgekühlte Pt(665) mit dem EC-STM untersucht.[125] G. Samjeske, X.-Y. Xiao, H. Baltruschat, *Langmuir* **2002**, *18*, 4659. Die

Ein weiteres Element zum Verständnis des Einflusses der Oberflächenstruktur, d.h. dem Verständnis des Einflusses der Stufenzahl und Stufendichte, liefern der Vergleich der Reaktionsbilanzen von präadsorbiertem Ethen an der Pt(665)-(1×1)- und der facettierten Pt(665)_{fac}-Oberfläche. Beide Oberflächen unterscheiden sich wieder, analog den Oberflächen des Pt(332), durch eine möglicherweise auftretende Facettierung der Oberfläche. Am Pt(665) werden kathodisch etwa 0,12-0,18 nmol/cm² des präadsorbierten Ethens als Butan, Ethan und Methan desorbiert. Das ist im Mittel etwa halb soviel wie an der Oberfläche des Pt(332), was wegen der halbierten Stufenzahl auch sehr plausibel ist. Auch in diesem Fall hat die Rekonstruktion durch Abkühlen in Argon keinen erkennbaren Effekt auf die Reaktivität des Substrates. Tatsächlich wurde in diesem Experiment sogar eine etwas geringere Stoffmenge an der nicht rekonstruierten Oberfläche desorbiert; für Butan und Methan etwa die Hälfte der Stoffmenge.^[20]

Betrachtet man im Folgenden die kathodisch desorbierbaren Stoffmengen von präadsorbiertem Ethen an verschiedenen Oberflächen in Bild 7-3 genauer, so zeigt sich folgende plausible Tendenzen: Am Pt(110) wird während der kathodischen Desorption mit ~0,8-0,9 nmol/cm² das Adsorbat fast vollständig desorbiert. Am weniger gestuften Pt(332) werden mit durchschnittlich 0,3-0,4 nmol/cm² immer noch signifikante Mengen des Adsorbats desorbiert. Beim Übergang zum Pt(665) ist der größte Teil des Adsorbats bereits nicht mehr kathodisch desorbierbar. Am glatten Pt(111) ist die kathodische Desorption unsignifikant. Große Mengen eines mobilen Ethenadsorbats sind somit auszuschließen, da die Desorption deutlich unvollständiger wird, wenn die Stufendichte sinkt (s. Bild 7-3-A). In Bild 7-3 (B) sind die desorbierten Stoffmengen normiert auf Ethen gegen die relative Stufendichte $1/(n-1)$ aufgetragen. (Dabei ergibt sich die relative Stufendichte aus dem Verhältnis der Zahl der Terrassenatome zu der Zahl der Stufenatome der Elementarzelle.) Es ist erkennbar, dass die als graue Punkte angegebene desorbierbare Ethanmenge offenbar linear mit der relativen Stufendichte korreliert. Die Butanmengen können weniger gut mit der Stufendichte korreliert werden, die Methanmenge korreliert gar nicht mit dieser Größe. (Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die in Ref. ^[62] quantifizierte Ethanmenge sich nicht in diese lineare Tendenz einfügt, sondern deutlich vom linearen Zusammenhang zwischen Stufendichte und Ethanmenge nach oben abweicht.)

Pt(332)_{fac}-Oberfläche zeigt hier eine deutliche Terrassenverbreiterung.

Untersuchung der Desorption von präadsorbiertem Ethen in der H-Zelle

Um die Desorption des präadsorbierten Ethens von den Terrassen- und Stufenplätzen der Vicinalflächen besser verfolgen zu können, fanden zusätzlich H-Zellenexperimente an den Pt(111)-, Pt(665)- und Pt(332)-Oberflächen statt. In der H-Zelle ist die Potentialkontrolle besser als in der Dünnschichtzelle, wodurch dann die Veränderung der Wasserstoffadsorptionsladung im Cyclovoltamogramm exakter als in der Dünnschichtzelle zu verfolgen sein sollte. Zunächst wurde die Desorption von präadsorbiertem Ethen am glatten Pt(111) untersucht. Dies ist in Bild 7-4 dargestellt.

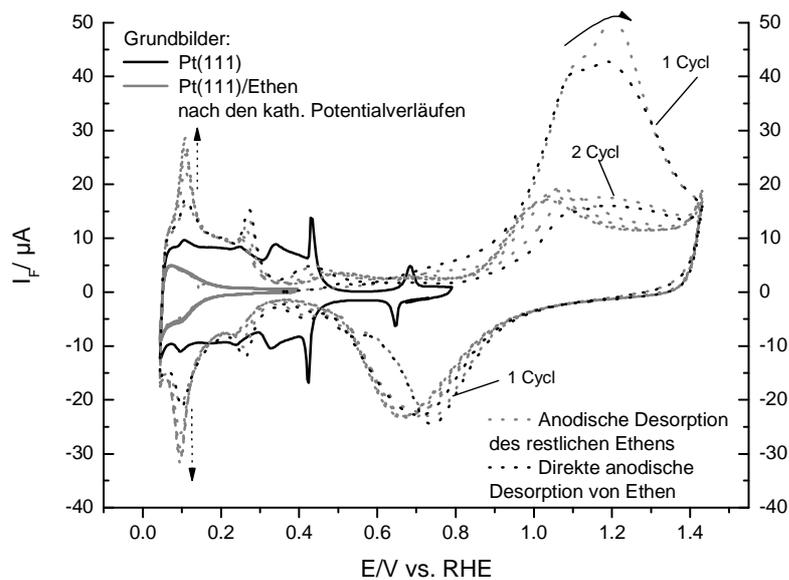


Bild 7-4. Vergleich der Ethenmenge nach der kathodischen Desorption mit der durch direkte anodische Desorption bestimmten Ethenmenge an einer Pt(111)-Oberfläche

Die kathodische Desorption von präadsorbiertem Ethen in der H-Zelle selbst ist nicht gezeigt. Vorschubgeschwindigkeit $v = 20\text{mV/s}$; schwarze Linie: Grundbild des Pt(111), graue Linie: „Grundbild“ der Oberfläche des Pt(111)/Ethen nach den kathodischen Potentialverläufen, graue gepunktete Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe bis $+1,5\text{ V vs. RHE}$. Schwarze gepunktete Linie: direkte anodische Potentialverläufe mit präadsorbiertem Ethen.

In Bild 7-4 ist, anhand des Vergleichs des Grundbildes des Pt(111) und des Grundbildes des teilbelegten Pt(111)/Ethen (graue Linie) deutlich erkennbar, dass nach den kathodischen Potentialverläufen die Wasserstoffadsorption am Pt(111)/Ethen weiter stark unterdrückt ist. Im nachfolgend durchgeführten Experiment der Restoxidation (graue gepunktete Linie) ist ein signifikanter Oxidationsstrom im ersten bis dritten anodischen Potentialverlauf erkennbar. Der Verlauf der Desorption ist fast identisch zum Experiment der direkten anodischen Desorption von Ethen am Pt(111) (schwarze gepunktete Linie). Die Desorptionsbilanz kann auch aus diesen reinen H-Zellenexperimenten, ohne

massenspektrometrische Informationen zu den Desorptionsprodukten, zumindest abgeschätzt werden. Im Experiment der anodischen Desorption nach den kathodischen Potentialverläufen wird eine Oxidationsladung Q_f von $875 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ermittelt. Folglich sind noch etwa $0,75 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ des adsorbierten Ethens auf der Oberfläche gebunden. Diese Stoffmenge ist der Ethenbelegung von $0,77 \text{ nmol}/\text{cm}^2$, bestimmt aus der direkten anodischen Desorption, fast identisch. Ganz analog den DEMS-Experimenten erfolgt am Pt(111) fast keine kathodische Desorption des Adsorbats. Die Wasserstoffadsorption geht vermutlich primär auf „Lücken“ in der Adsorbatstruktur des Ethens zurück. In Bild 7-5 ist ein repräsentatives H-Zellenexperiment zur kathodischen Desorption von präadsorbiertem Ethen am Pt(332)-(1×1) gezeigt. In der Darstellung A sind die kathodischen Potentialverläufe aufgetragen. Es ist erkennbar, dass sich bereits nach dem ersten kathodischen Cyclus der Ladungsbeitrag der Wasserstoffadsorption deutlich erholt. Die Wasserstoffadsorption erreicht nach der kathodischen Desorption etwa 50% der des reinen Pt(332). Insbesondere die Stromwelle bei $0,1 \text{ V}$, bedingt durch Adsorptionsphänomene an den freien (111)-Stufen, ist wieder deutlich erkennbar. Die Wasserstoffadsorption an den Terrassen bleibt weiterhin deutlich unterdrückt. Folglich desorbiert das Ethen hauptsächlich von den Stufen des Einkristalls, nicht aber von den (111)-Terrassen.

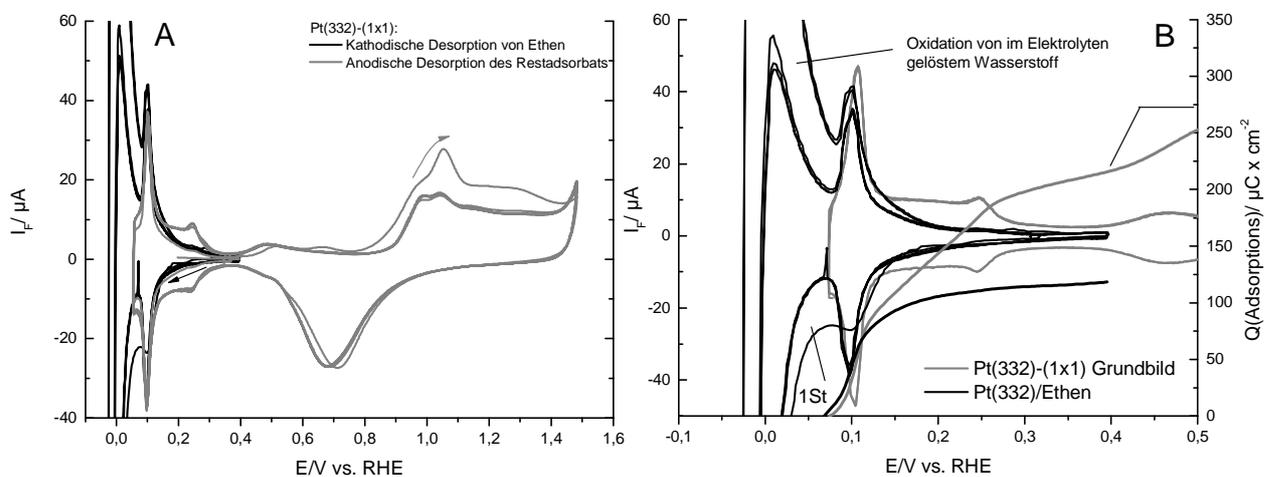


Bild 7-5. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Ethen von Pt(332)-(1×1)

A. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Ethen in der H-Zelle mit anschließenden anodischen Potentialverläufen zur Desorption des restlichen Adsorbats, $v = 20 \text{ mV}/\text{s}$, $T = 20^\circ\text{C}$; schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe bis $-0,05 \text{ V}$ vs. RHE, graue Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe bis $+1,5 \text{ V}$ vs. RHE. **B.** Detail der Cyclovoltamogramme im Wasserstoffbereich; graue Linie: Grundbild des reinen Pt(332), schwarz: Cyclovoltamogramm der kathodischen Desorption. (Die großen Ströme der Wasserstoffentwicklung und der Oxidation von gelöstem Wasserstoff sind durch die Skalierung abgeschnitten.)

Ein Vergleich der integrierten Ladung im Wasserstoffbereich (0,07-0,32 V) zeigt, dass die Blockierung der Adsorptionsladung am teilblockierten Pt(332)/Ethen in den H-Zellenexperimenten bei etwa 40% liegt. Die durch Integration ermittelte Stufenladung am Pt(332)/Ethen beträgt $40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Die Stufen sind nach den kathodischen Potentialverläufen damit fast vollständig frei. In der nachfolgenden anodischen Desorption wird eine Oxidationsladung Q_{F}^{Ox} von $281 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ im ersten anodischen Potentialverlauf durch Integration des Cyclovoltamogramms ermittelt.

In der H-Zelle konnte die, im Vergleich zum glatten Pt(111), deutlich vollständigere Desorption von der gestuften Oberfläche somit reproduziert werden. Die Gesamtbelegung mit Ethen vor der kathodischen Desorption kann in H-Zellenexperimenten relativ gut abgeschätzt werden, indem die Blockierung der Wasserstoffadsorption der Pt(332)/Ethen-Oberfläche mit der restlichen Ethenmenge verglichen wird. Dabei muss aber zwingend berücksichtigt werden, dass an der Pt(111)-Oberfläche eine Wasserstoffadsorption von etwa $35\text{-}40 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in einer intakten Ethenschicht erfolgt. Das bedeutet, dass dieser Beitrag zur Bestimmung des Effektes der kathodischen Potentialverläufe berücksichtigt, d.h. abgezogen werden muss. Die Koadsorption von Wasserstoff ist in Bild 7-6 in der schwarzen gestrichelten Linie des Pt(111)/Ethen erkennbar.

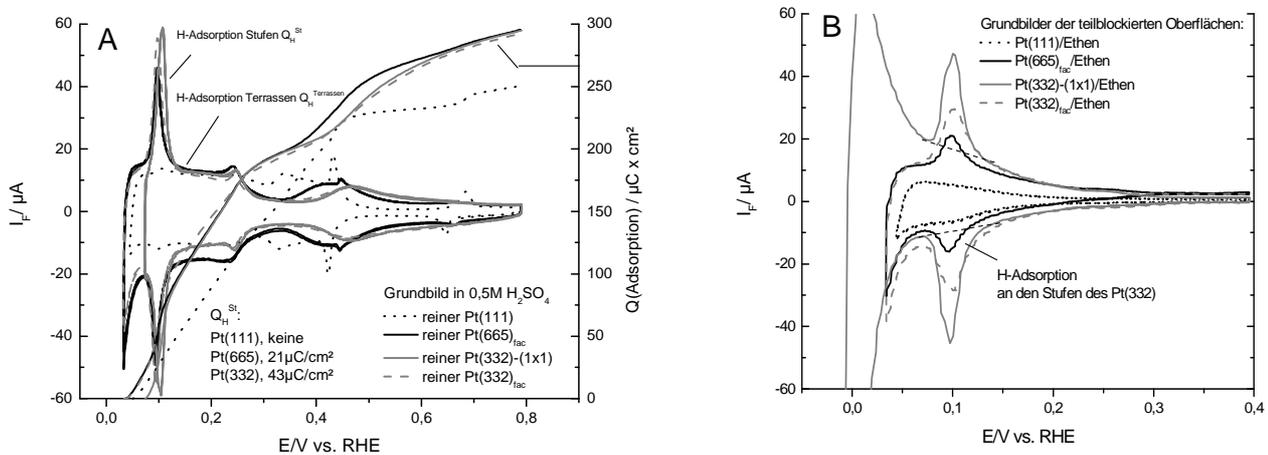


Bild 7-6. Vergleich der Cyclovoltamogramme der reinen und der mit Ethen belegten Pt(111)-, Pt(665)- und Pt(332)-Oberflächen

A. Grundbilder der reinen Oberflächen: schwarze gepunktete Linie: Pt(111), schwarze Linie: Pt(665)_{fac}, graue Linie: Pt(332)-(1x1), unterbrochene graue Linie: Pt(332)_{fac}; Vorschubgeschwindigkeit ist jeweils $v = 20\text{mV/s}$; **B.** Detail der Cyclovoltamogramme im Wasserstoffbereich der Oberflächen nach der partiellen Desorption von Ethen, Legende analog A. Die gestrichelte schwarze Linie trennt den Ladungsbeitrag der Stufen vom Terrassenbeitrag für den Pt(332)_{fac}.

Am Pt(332) ergibt sich aus der integrierten Adsorptionsladung unter

Berücksichtigung der restlichen Adsorbatmenge eine kathodisch desorbierte Ethenmenge von etwa 0,32-0,4 nmol/cm², was gut mit den in Tabelle 7-3 A durch elektrochemische Massenspektrometrie ermittelten Daten übereinstimmt.

Zum Vergleich wurde am Pt(332)-(1×1) auch eine direkte anodische Desorption des Ethenadsorbats in der H-Zelle durchgeführt. Dabei wurde eine Oxidationsladung von 1009 μC/cm² ermittelt, was einer Ethenmenge von etwa 0,87 nmol/cm² entspricht. Dieser Wert ist etwas größer als der über die Blockierung der Wasserstoffadsorption und die restliche Adsorbatmenge errechnete Bedeckungsgrad von etwa 0,6-0,7 nmol/cm², liegt aber in der richtigen Größenordnung. Es ist dabei zu beachten, dass die Bestimmung der Desorptionsbilanz nur aus den ermittelten Oxidationsladungen Q_F^{Ox} mit einem systematischen Fehler behaftet ist, der durch den nicht ganz definierten Oxidationszustand des Adsorbats bedingt wird. Die DEMS-Messungen sind an dieser Stelle sicher etwas genauer. Am facettierten Pt(332)_{fac} liegt die Gesamtblockierung der Wasserstoffadsorptionsladung bei etwa 30% und damit in derselben Größenordnung wie am Pt(332)-(1×1). Die Stufen sind in der Größenordnung von etwa 10% blockiert. In diesem Experiment wurde eine restliche Oxidationsladung von 372 μC/cm² detektiert, entsprechend einer Restbelegung von etwa 0,32 nmol/cm².

Tabelle 7-4. Ergebnisse der H-Zellenmessungen an Pt(hkl)/Ethen

Pt(hkl)/Ethen	1/(n-1)	Q_H /μC/cm ²	$\Theta_H(\text{Korr})$ [112]	$\Delta\Gamma(\text{Ethen})$ /nmol/cm ²	$\Gamma_{\text{Rest}}(\text{Ethen})$ /nmol/cm ²	$\Gamma_{\text{ges}}(\text{Ethen})$ /nmol/cm ²
Pt(332) _{fac}	0,2	144,5	0,5	0,32	0,32	0,64
Pt(332)	0,2	119,9	0,4	0,25	0,35	0,6 (0,8 ^[b])
Pt(665) _{fac}	0,091	92,4	0,27	0,16	0,41	0,6
Pt(665)	0,091	119,0	0,27	0,2	0,58	0,8
Pt(111)	0	42,8	-	nicht bestimmbar	0,75	0,75 (0,75 ^[b])

^[112] Zur Bestimmung von $Q_H(\text{Korr.})$, der zusätzlichen Wasserstoffadsorptionsladung durch die Desorption des Ethens, wurde der Beitrag von 43 μC/cm² für die Wasserstoffadsorption in einer intakten Ethenmonolage am Pt(111) abgezogen. [b] Ethenbelegung bestimmt aus der direkten Oxidation.

Am weniger stark gestuften Pt(665) fanden analoge H-Zellenexperiment statt. Hier wurde ebenfalls eine primäre Desorption von den (111)-Stufen des Kristalls beobachtet. Die Blockierung der Wasserstoffadsorptionsladung liegt insgesamt bei etwa 50-55%. Die (111)-Stufen sind deutlich weniger blockiert, da die am Pt(665)/Ethen bestimmte Adsorptionsladung der Stufen bei etwa 15-16 μC/cm² liegt. Die Blockierung der Stufen

durch restliches Ethenadsorbat liegt damit im Vergleich zur unmodifizierten Oberfläche des Pt(665) bei deutlich weniger als 20%.

Interessant ist auch ein Vergleich der aus den H-Zellenmessungen ermittelten kathodischen Desorptionsmengen mit den zuvor gezeigten massenspektrometrisch ermittelten Daten. Es zeigt sich, dass die Zunahme der Wasserstoffadsorptionsladung $Q_H(\text{Korr})$ (graue gepunktete Ausgleichsgrade) linear mit der Stufendichte korreliert. Ebenso korreliert die kathodisch desorbierte Stoffmenge, in Übereinstimmung mit Bild 7-3, linear mit der Stufendichte ($1/(n-1)$) und bestätigt somit die DEMS-Experimente.

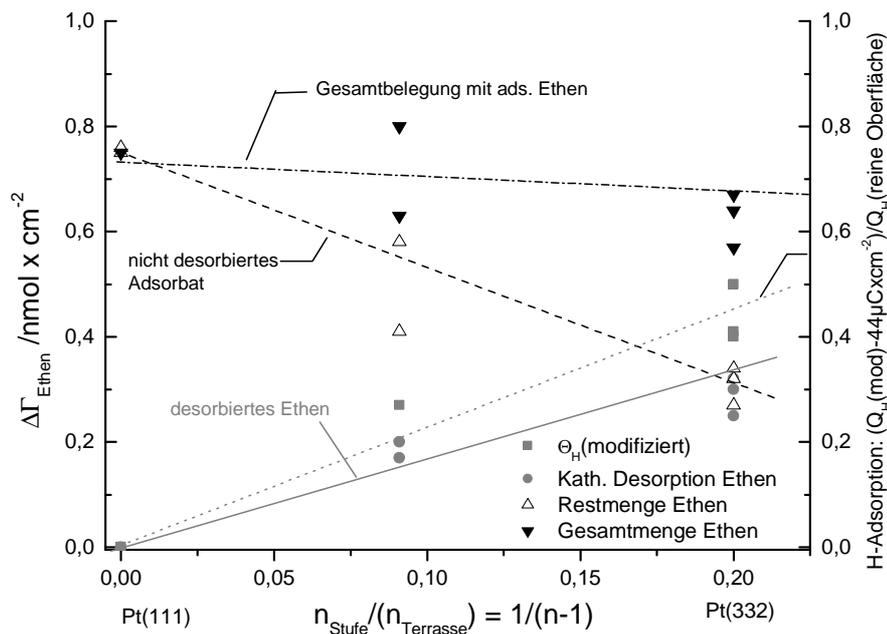


Bild 7-7. Abhängigkeit der desorbierten Ethenmenge von der Stufendichte der verschiedenen Einkristalloberflächen

Dargestellt sind die aus den Cyclovoltamogrammen in den H-Zellenexperimenten ermittelten Größen vs. $1/(n-1)$ als Maß der relativen Stufendichte. Graue Quadrate: Zusätzliche Wasserstoffadsorptionsladung $Q_H(\text{korr})$ nach der kathodischen Desorption, graue Punkte mit grauer Ausgleichsgrade: Errechnete kathodisch desorbierte Stoffmenge bezogen auf Ethen, schwarzes leere Dreiecke: restliche adsorbierte Ethenmenge, schwarzes gefüllte Rechtecke: Gesamtmenge des adsorbierten Ethens.

Insgesamt zeigen die experimentellen Daten der H-Zellenmessungen bei Raumtemperatur, dass eine bevorzugte Desorption des präadsorbierten Ethens von den Stufen des Einkristalls auftritt, wohingegen die Desorption von den Terrassen weniger signifikant ist. Eine Erzeugung reaktiver Taschen, d.h. selektiv freier Bereiche an den Stufen der Vicinalflächen scheint möglich. Ebenso erscheint eine Koadsorption an diesen teilblockierten Oberflächen möglich, da eine partielle Desorption des Ethens nachgewiesen wurde und die freien Stufenplätze für eine Wasserstoffadsorption zur Verfügung stehen.

7.1.2. Koadsorption von ^{13}CO und Ethen an Pt(332)

Neben den zuvor besprochenen Experimenten zur kathodischen Desorption von adsorbiertem Ethen wurden an derselben Oberfläche und an einer raueren polykristallinen Elektrodenoberflächen DEMS-Experimente zur Koadsorption von ^{13}CO mit und ohne vorherige Desorption des präadsorbierten Ethens durchgeführt. Der Anspruch bei diesen Experimenten war, die Koadsorbierbarkeit eines sehr kleinen Moleküls zu untersuchen, um diese für die verschiedenen adsorbierten Alkene (Propen, Penten) später vergleichen zu können.

Wie in Bild 7-8 dargestellt, werden die Oberflächenkonzentrationen des präadsorbierten Ethens in diesem Experiment mit etwa 1,1-1-2 nmol/cm² am Pt(332)_{fac} und mit etwa 1,4 nmol/cm² an der polykristallinen Oberfläche bestimmt. (Wird anstatt aus gesättigter Lösung aus einer um den Faktor einhundert verdünnter Lösung adsorbiert, so sinkt die Ethenkonzentration auf etwa 1,0 nmol/cm² an einer polykristallinen Elektrodenoberfläche.) Die unten vorgestellten DEMS-Experimente zeigen eine deutlich größere Belegung als in den H-Zellenexperimenten, was zum einen auf die Fehlerbeiträge von restlichem Ethen in möglichen Todvolumina der Dünnschichtzelle und in restlichem Ethen gelöst in den Teflonabstandshaltern zurückgehen könnte. Es ist aber auch zu beachten, dass in den H-Zellenexperimenten keine gesättigte Lösung angeboten wird, da beim Einspritzen in die H-Zelle eine nur kleine Menge verwendet wird, die sofort verdünnt wird. Bei den Experimenten von Löffler und den zuvor vorgestellten H-Zellenexperimenten liegt die Oberflächenkonzentration bei etwa 0,8-1,0 nmol/cm². Die Übereinstimmung ist nicht gut aber akzeptabel.

Relevant sind an dieser Stelle vor allem die koadsorbierbaren ^{13}CO -Mengen mit und ohne vorherige Desorption des Ethens. In Bild 7-8 (links) sind an der Pt(332)-Oberfläche zwei Experimente (A, B) im Vergleich dargestellt. Im Experiment A fand eine direkte anodische Desorption von präadsorbiertem Ethen mit bei 0,35 V koadsorbiertem ^{13}CO statt. Hier koadsorbiert das ^{13}CO in die präadsorbierte Ethenmonolage ohne eine nennenswerte Verdrängung des Ethens, da die Gesamtmenge des adsorbierten Ethens unverändert ist. Es können etwa 0,8 bis 0,9 nmol/cm² ^{13}CO in die Monolage des adsorbierten Ethens koadsorbiert werden. Im Vergleich dazu ist im Experiment B die ^{13}CO -Menge, die koadsorbiert werden kann, nachdem etwa 0,4 nmol/cm² des präadsorbierten Ethens in den kathodischen Potentialverläufen desorbiert wurden, um etwa 0,4 nmol/cm² größer. Die freien Plätze auf der Elektrodenoberfläche können also von dem koadsorbierten ^{13}CO effektiv

genutzt werden. Im Experiment an einer raueren, polykristallinen Pt-Elektrode (Bild 7-8 rechts) kann mit etwa 0,7-0,8 nmol/cm² ebenfalls eine signifikante Menge ¹³CO koadsorbiert werden, ohne einen deutlichen Einfluss auf die Menge des adsorbierten Ethens zu haben. Die so erreichten Packungsdichten sind recht hoch.

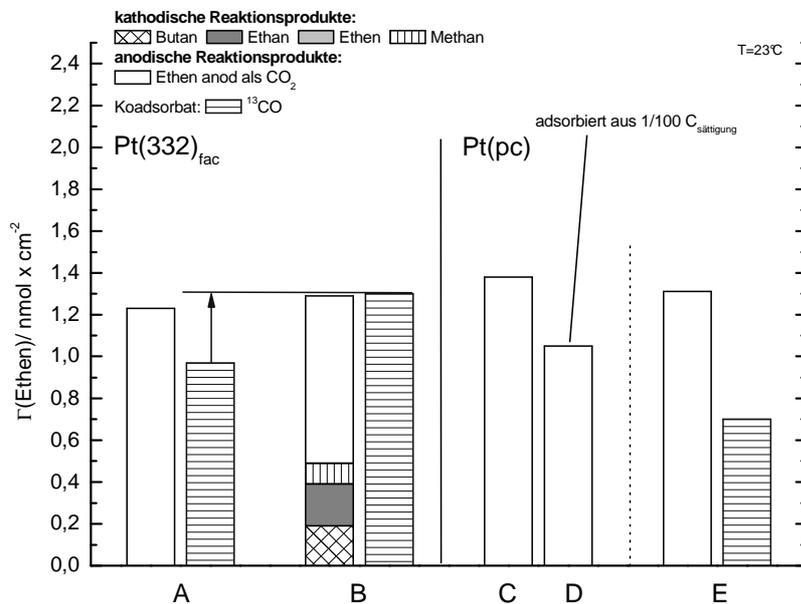


Bild 7-8. Vergleich der Oberflächenkonzentrationen von präadsorbiertem Ethen an Pt(332) und Pt(pc) mit und ohne Koadsorption von ¹³CO

Dargestellt ist die anodische und kathodische Desorption nach der Koadsorption von ¹³CO bei 0,35 V: **A.** Koadsorption in eine intakte Ethenmonolage ohne vorherige partielle Desorption des Ethens; Die waagrecht schraffierte Säule gibt die Menge des koadsorbierten ¹³CO an; **B.** Koadsorptionsexperiment von ¹³CO nach der partiellen kathodischen Desorption des Ethens; **C** direkte Oxidation von Ethen adsorbiert aus einer gesättigten Lösung; **D** direkte Oxidation von Ethen adsorbiert aus einer verdünnten Lösung ($c \sim c_{\text{sätt}}/100$); **E** ¹³CO wurde am Pt(pc) bei 0,35 V ohne kathodische Desorption adsorbiert.

Die präadsorbierten Ethenspezies sind folglich überwiegend stark und irreversibel gebunden, da sie nicht durch das ¹³CO verdrängt werden. Der Anteil der verdrängbaren, π -gebundenen (C₂)^α-Spezies konnte, in Übereinstimmung mit älteren Ergebnissen, als sehr gering bestätigt werden.^[57] Die in einer intakten Ethenmonolage koadsorbierte ¹³CO-Menge zeigt, dass die Ethenschicht deutlich kompressibel ist oder durch lokale „Fehlstellen“ oder Lücken der Adsorbatschicht noch freie Adsorptionsplätze für kleine Moleküle vorliegen.

Diese Lücken der Adsorbatsstruktur sind für eine geplante Anwendung des adsorbierten Ethens als blockierender Spezies ungünstig und es stellt sich die Frage, ob auch größere Moleküle als Ethen in eine intakte Ethenschicht koadsorbiert werden können. Das wird ausführlich in Kapitel 8 im Zusammenhang mit den Untersuchungen zur Koadsorption unterschiedlicher Spezies thematisiert.

7.2 Charakterisierung von präadsorbiertem Propen

Propen wurde als längerkettiges, möglicherweise ebenfalls partiell desorbierbares Adsorbat zunächst an Pt(111) und polykristallinen Platinelektroden Pt(pc) charakterisiert. Über Propen als Adsorbat auf einkristallinen Pt-Elektroden wurde bisher in der Literatur nicht berichtet.

7.2.1. Direkte anodische Desorption von präadsorbiertem Propen

Zunächst wurde eine direkte anodische Desorption von präadsorbiertem Propen bei Raumtemperatur an verschiedenen Oberflächen durchgeführt. In Bild 7-9 sind repräsentative Experimente dazu dargestellt.

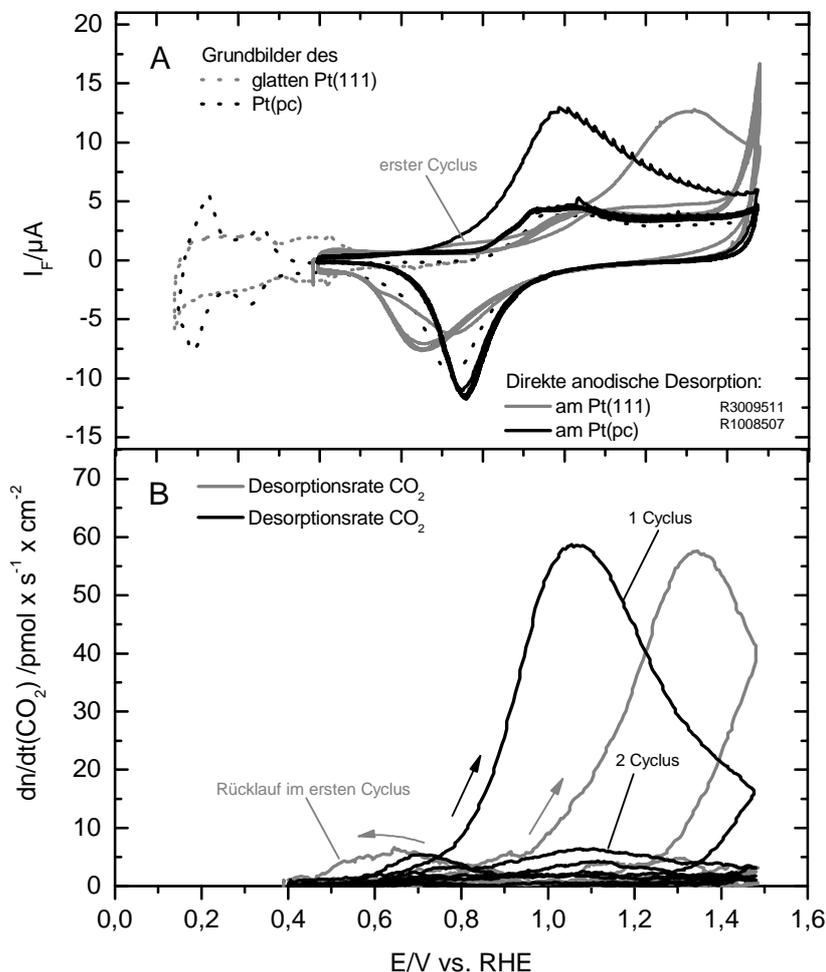


Bild 7-9. Vergleich der direkten anodischen Desorption von präadsorbiertem Propen von der Pt(111)- und der polykristallinen Elektrodenoberfläche bei $T = 20^\circ\text{C}$

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, gepunktete Linien zeigen die Grundbilder in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: grau für Pt(111), schwarze für Pt(pc); durchgezogene Linien: Vergleich der anodischen Desorptionen an Pt(111) (grau) und Pt(pc) (schwarz) unter identischen Bedingungen. **B.** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$ und über 20 Punkte geglättete Daten, $m/z = 44$ (Kohlendioxid), Farbkodierung analog A, die linke Achse gibt die Desorptionsrate $\text{dn}/\text{dt}(\text{CO}_2)$ an, der Ionenstrom ist hier nicht aufgetragen.

Bei der direkten anodischen Desorption von präadsorbiertem Propen erfolgt die Oxidation des Adsorbats an der monokristallinen Pt(111)-Oberfläche erst ab etwa 0,8 V, an der aufgerauten Oberfläche des Pt(111)r und der polykristallinen Oberfläche bereits ab etwa 0,6 V. Dies ist erkennbar am deutlichen Anstieg des Faraday- und Ionenstroms. Die Desorption von Kohlendioxid erfolgt an allen Substraten potentialgleich mit dem Anstieg des Faradaystroms im CV (siehe Bild 7-9). An der weniger reaktiven Oberfläche des Pt(111) ist das Maximum der Desorptionsrate bei deutlich anodischerem Potential als in Experimenten mit den „weniger geordneten“ Pt(111)r- und Pt(pc)-Oberflächen.

In temperaturabhängigen Messungen an einer aufgerauten Pt(111)r-Elektrode (nicht aufgeführt) wurde beobachtet, dass bei $T = 0^\circ\text{C}$ die Oxidation erst ab etwa 1,0 V einsetzt. Mit steigender Temperatur sinkt der Anstieg im Ionenstrom und der damit verbundene Beginn der Desorption von Kohlendioxid, auf etwa 0,5-0,6 V für $T = 45^\circ\text{C}$ ab. In Tabelle 7-5 sind die aus der direkten anodischen Desorption ermittelten Kohlendioxidmengen $\Gamma(\text{CO}_2)$, jeweils bezogen auf die Elektrodenoberfläche, angegeben. Zur Berechnung der Propenbelegung wird eine vollständige Oxidation aller drei Kohlenstoffatome angenommen, wodurch sich eine Oberflächenkonzentration des adsorbierten Propens an der glatten Pt(111)-Elektrode und der aufgerauten Oberfläche des Pt(111) von etwa 0,7-0,8 nmol/cm² ergeben. Gestützt wird diese Annahme durch eine Elektronenwertigkeit z^{ox} von etwa 5-7 Elektronen.

Tabelle 7-5. Direkte anodische Desorption von Propen an Pt(111), Pt(111)r und Pt(pc)

Kristall	T	A_w	Q_f^{ox}	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$	z^{ox}
$Pt(h,k,l)$	$/^\circ\text{C}$	$/\text{cm}^2$	$/\mu\text{C}\times\text{cm}^{-2}$	aus Q_f^{ox}	aus $m/z = 44$	
				$\text{nmol}\times\text{cm}^{-2}$	$\text{nmol}\times\text{cm}^{-2}$	
Pt(111)	20°C	0,29	1269	2,2	3,3	(4,0)
Pt(111)r	0°C	0,51	1170	2,0	1,7	7,3
Pt(111)r	20°C	0,50	1190	2,1	2,4	5,1
Pt(111)r	45°C	0,50	1478	2,5	2,0	7,5
Pt(pc)	20°C	0,37	1071	1,8	2,5	4,4
Pt(pc)*	20°C	0,39	1084	1,9	2,9	(4,0)

*Vergleichsexperiment am Pt(pc) unter identischen Parametern

Dieser z^{ox} -Wert schließt Nebenreaktion, die nicht zu Kohlendioxid führen, aus. Der theoretische Wert für eine vollständig Oxidation liegt bei $z^{\text{ox}} = 6$. Mit diesem Wert wurde

zum Vergleich aus der Faradayladung Q_F^{Ox} in Tabelle 7-5 die Kohlendioxidmenge ($\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$ aus Q_F^{Ox}) berechnet. Hierbei zeigt sich, dass die so ermittelte Oberflächenkonzentration an der glatten Pt(111)-Oberfläche etwas geringer ist als die massenspektrometrisch ermittelte Belegung ($\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$ aus $m/z = 44$). Dies ist teilweise auf eine partielle Oxidation der Adsorbatspezies zurückzuführen.

7.2.2. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Propen

In Bild 7-10 ist erkennbar, dass die potentialabhängigen Ionenströme der beiden Ionenspezies $m/z = 43$ (Molekülpeak) und $m/z = 29$ (Basispeak) des Propans nach der Normierung durch die relative Fragmenthäufigkeit H_i für Propan identisch sind. Sie gehen deshalb beide auf die Ionisation dieser Spezies zurück. Folglich wird während der kathodischen Potentialverläufe im Wesentlichen Propan als Hydrierungsprodukt gebildet. Die Desorption findet primär im ersten kathodischen Potentialverlauf statt. Weitere mögliche Desorptionsprodukte, wie etwa Methan und Ethan als hydrierte Spezies möglicher Spaltprodukte des Propens oder Hexans als dimeres Desorptionsprodukt, konnten nicht nachgewiesen werden. Nach insgesamt drei kathodischen Potentialverläufen ohne Elektrolytwechsel wird während der anodischen Potentialverläufe das restliche Adsorbat als Kohlendioxid desorbiert.

Tabelle 7-6. Kathodische Desorptionsprodukte von präads. Propen an Pt(111)r

Kristall	T	A_w	$K(\text{CO}_2)^\circ$	$\Delta\Gamma(\text{Ethan})$	$\Delta\Gamma(\text{Propan})$	$\Delta\Gamma(\text{Hexan})$	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$
	$/^\circ\text{C}$	$/\text{cm}^2$	$/\text{C mol}^{-1}$	$/\text{nmol cm}^{-2}$	$/\text{nmol cm}^{-2}$	$/\text{nmol cm}^{-2}$	$/\text{nmol cm}^{-2}$
Pt(111)r	0°	0,51	4,13	0	0,6	0	0,59
Pt(111)r*	0°	0,51	3,23	0	0,5	0	0,43
Pt(111)r	0	0,51	2,55	0	0,6	0	0,4 ¹² CO ₂
Koadsorbierte ¹³ CO-Menge							0,23 ¹³ CO ₂
Pt(111)r	20	0,54	1,53	0	0,24	~0,01	0,48
Pt(111)r*	20	0,41	2,26	0	0,5	0	0,3
Pt(111)r	45	0,50	1,59	0	0,45	0,03	0,53

*Die Experimente bei $T = 0$ und 20°C wurden innerhalb der Messreihe wiederholt, um die Schwankungen bei abzuschätzen. Das restliche Adsorbat ist für alle Experimente als Menge des detektierten Kohlendioxids bezogen auf die Elektrodenoberfläche $\Gamma(\text{CO}_2)$ angegeben.

Die Oxidation des restlichen Adsorbats nach den kathodischen Potentialverläufen

weist entgegen der bereits diskutierten direkten Oxidation zwei getrennte Stromwellen auf. Die erste Stromwelle erreicht ihr Maximum bei etwa 0,7 V, verbunden mit einer parallel auftretenden maximalen Bildungsrate für Kohlendioxid im MSCV (Bild 7-10-B). Die zweite Stromwelle beginnt bei etwa 1,0 V und erstreckt sich über den Potentialumkehrpunkt hinaus bis 1,2 V in kathodischer Durchlaufrichtung des Potentials. Das Maximum liegt in anodischer Richtung bei 1,25 V. Der Peak in CV und MSCV bei 0,7 V kann als bereits weniger anodisch erfolgende Oxidationsreaktion einer adsorbierten „sauerstoffhaltigen Spezies“ interpretiert werden. Ein analoges auf dem Substrat gebundenes Zerfallsprodukt wurde auch für adsorbiertes Ethen postuliert und wird potentialgleich oxidiert. Auch für Propen wurde an einer porösen Pt-Elektrode von Beltowska-Brzezinska u. Mitarbeitern ein sauerstoffhaltiges Adsorbat nachgewiesen.^[71]

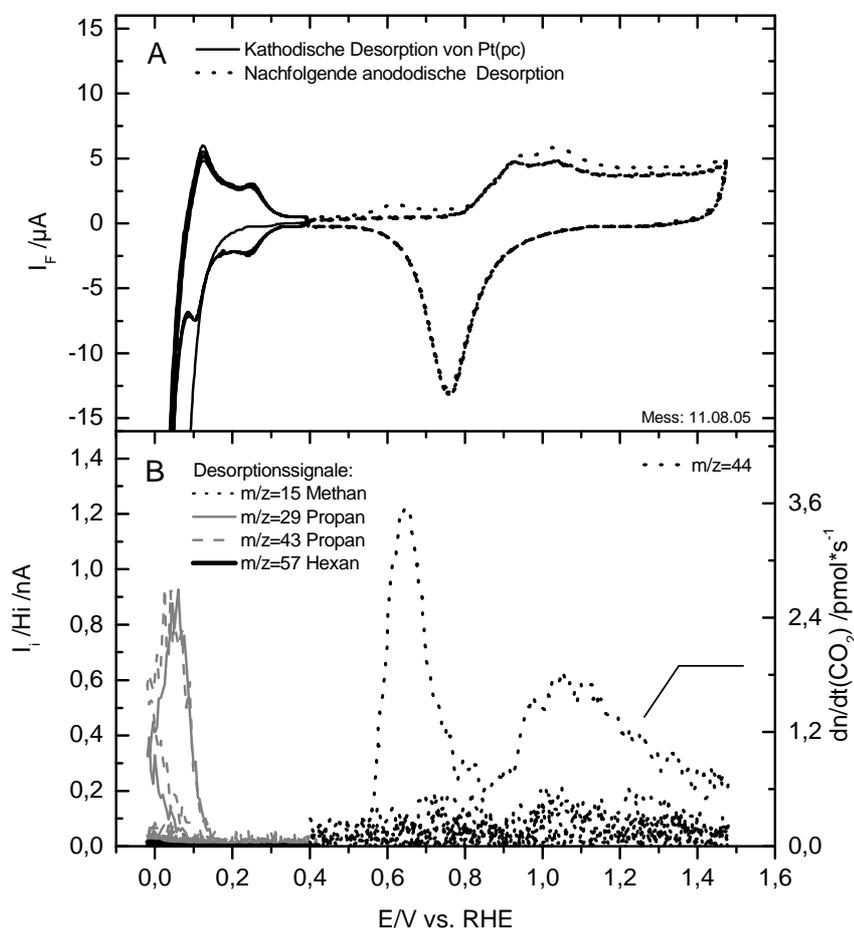


Bild 7-10. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Propen von Pt(pc) mit anschließender anodischer Desorption des Restadsorbates

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe des Pt(pc), gestrichelte Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe; **B.** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$. Ionenströme I_i auf $m/z = 29$ und $m/z = 43$ sind durch die relative Fragmenthäufigkeit H_i für Propan normiert, graue Linie: $m/z = 29$ (Propanfragment), graue gestrichelte Linie: $m/z = 43$ (Propan) schwarze Linie: $m/z = 57$ Hexan; anodischer Verlauf: gestrichelte Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid).

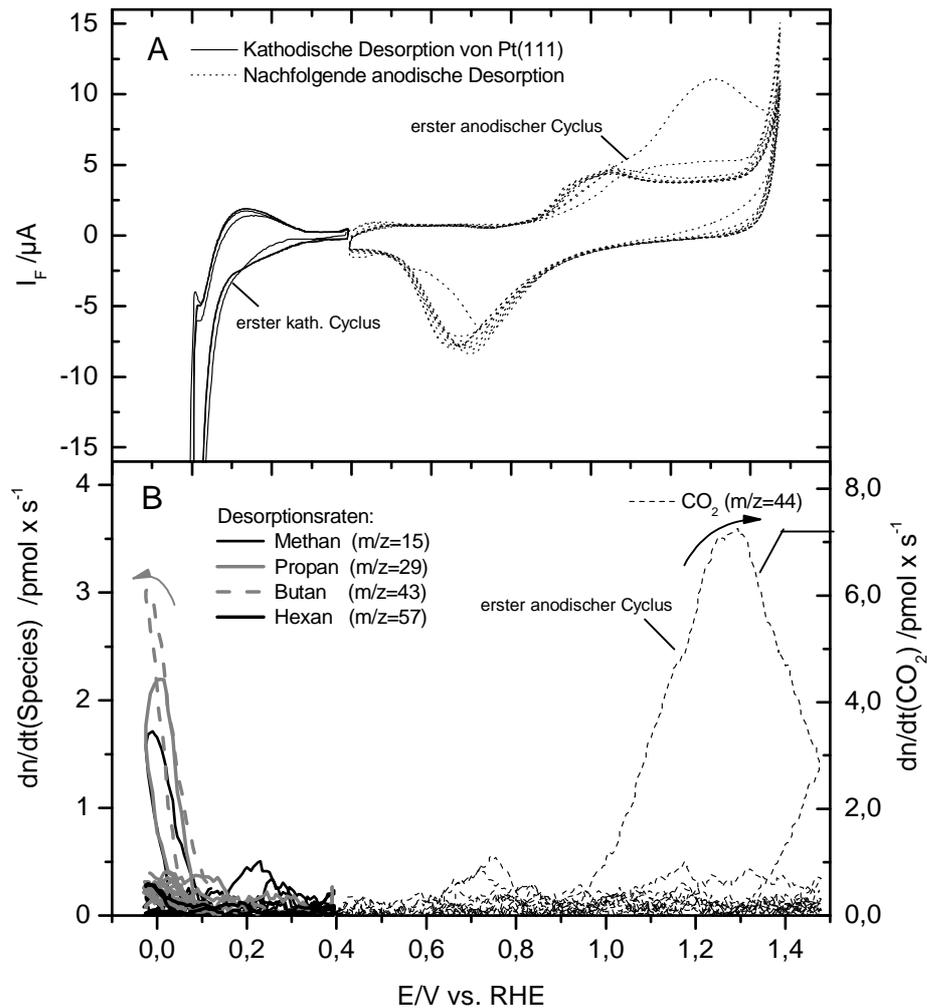


Bild 7-11. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Propen von Pt(111)

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe des Pt(pc), gestrichelte Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe, $T=20 \text{ °C}$; **B.** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, Ionenströme I_i sind in Desorptionsraten umgerechnet: schwarze Linie: $m/z = 15$ (Methan), graue Linie: $m/z = 29$ (Propanfragment), graue gestrichelte Linie $m/z = 43$ (Butanfragment), der Fremdbeitrag von Propan auf derselben Masse wurde subtrahiert, dicke schwarze Linie: $m/z = 57$ Hexan; anodischer Verlauf: gestrichelte Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid).

An der monokristallinen Pt(111)-Oberfläche werden kathodisch in Bild 7-11-B zwar deutliche Desorptionssignale für Methan ($m/z = 15$), Propan ($m/z = 29$) und Butan ($m/z = 43,58$) beobachtet. Die relative Menge des desorbierenden Adsorbats ist aber geringer als in den Experimenten an den polykristallinen oder aufgerauten Substraten. Erkennbar ist dies auch an der größeren anodisch gebildeten Kohlendioxidmenge, die in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen aus dem restlichen Adsorbat gebildet wird. Besonders auffällig ist, dass die Aufspaltung in zwei Stromwellen an diesem Substrat nicht, bzw. nur sehr schwach beobachtet wird. Die Signaländerung bedingt durch die Desorption

des anodisch gebildeten Kohlendioxids setzt wieder zeitgleich in CV und MSCV bei etwa 0,9 V ein. An dieser Oberfläche wird folglich die postulierte sauerstoffhaltige Spezies im Gegensatz zur polykristallinen — und der aufgerauten Oberflächen des Pt(111) nicht gebildet.

An der einkristallinen Oberfläche des Pt(111) werden aber trotz der geringeren Reaktivität des Pt(111) neben Propan auch Butan und Spuren von Methan detektiert. Butan, das nicht als simples Hydrierungsprodukt zu erwarten war, ist deutlich in Bild 7-11-B erkennbar. (In Bild 7-11 sind zur besseren Veranschaulichung die aus der Kalibrierung und dem Ionenströmen errechneten Desorptionsraten (dn/dt) der verschiedenen Spezies aufgetragen.) Die Identifikation der Spezies erfolgt durch eine Analyse der Zerfallsmuster und Messung auf geeigneten Kanälen ($m/z = 58, 57, 43, 29$). Das Vorgehen wurde bereits im Kapitel zur Quantifizierung beschrieben. Der Ionenstrom ist im MSCV (nicht gezeigt) nach einer Normierung der Signale für Propan deutlich größer als der Ionenstrom von $m/z = 29$. Da die Masse 29 dem Basispeak von Propan entspricht, sollte der Ionenstrom nach der Normierung dieselbe Intensität wie das Signal auf Masse 43 haben, wenn hier nur der Molekülpeak des Propans beiträgt. In diesem Fall trägt aber eine andere Spezies bei, die anhand der hohen Intensität auf $m/z = 43$ und 58 Butan zuzuordnen ist. Hexan ist auszuschließen, da die Signalintensität auf $m/z = 57$ zu gering ist. Insgesamt wird für das präadsorbierte Propen an der Pt(111)-Oberfläche etwas weniger Propan während der kathodischen Potentialverläufe detektiert als an der polykristallinen Oberfläche. Das Adsorbat wird von der glatten (111)-Oberfläche überwiegend als Kohlendioxid während der anodischen Potentialverläufe desorbiert.

Tabelle 7-7. Kathodische Desorptionsprodukte von präads. Propen am glatten Pt(111)

Kristall	T	A _w	K(CO ₂) ^o	ΔΓ(Methan)	ΔΓ(Propan)	ΔΓ(Butan)	ΔΓ(CO ₂)
	/°C	/cm ²	/C mol ⁻¹	/nmol cm ⁻²	/nmol cm ⁻²	/nmol cm ⁻²	/nmol cm ⁻²
Pt(111)	20	0,32	8,26	0,06	0,23	0,15	1,25
Gesamtbelegung: $\Gamma_{ges}(C3\text{-Spezies})^*$						0,86 (~0,9)	
Pt(111)	20	0,35	2,24	0,2	0,27	0,27	0,96
Gesamtbelegung: $\Gamma_{ges}(C3\text{-Spezies})$						1,02 (1,0)	

*Die Gesamtbelegung wird auf die adsorbierte C3-Spezies bezogen. Dieser Wert setzt sich aus den auf eine C3-Spezies normierten kathodischen Desorptionsprodukte und dem durch drei geteilten Beitrag des restliches Adsorbats, dem ermittelten Beitrag $\Delta\Gamma(CO_2)$, zusammen.

Wie schon für adsorbiertes Ethen an der Pt(111)-Oberfläche nachgewiesen wurde, ist auch für das untersuchte Propen eine deutliche Desorption von restlichem Adsorbat in den nachfolgenden, anodischen Potentialverläufen zu beobachten. Abweichend von den Experimenten mit präadsorbiertem Ethen findet für Propen aber auch eine signifikante kathodische Desorption von 0,4-0,5 nmol/cm² des Adsorbats statt.

Interessant ist in diesem Zusammenhang ein Vergleich der Kohlenstoffbilanz zwischen den Experimenten zur kathodischen Desorption mit nachfolgender Restoxidation und der direkten anodischen Desorption. Das entsprechende Experiment zur direkten anodischen Desorption (Tabelle 7-5, oben rechts) zeigt eine anodisch gebildete Kohlendioxidmenge von 3,2 nmol/cm². In den kathodischen Potentialverläufen werden etwa 0,4-0,5 nmol der adsorbierten C3-Spezies desorbiert. Zusammen mit der erst anodisch gebildeten mittleren Kohlendioxidmenge von 1,1 nmol/cm² sind rund 2,6 nmol/cm² Kohlenstoff desorbiert worden. Die Übereinstimmung ist akzeptabel und zeigt, dass Propen folglich in den anodischen Potentialverläufen vollständig zu Kohlendioxid oxidiert wird und keine umfangreicheren weiteren — und hier nicht detektierten — Produkte kathodisch entstehen.

Untersuchung der Desorption von präadsorbiertem Propen in der H-Zelle

Neben den bereits besprochenen DEMS-Experimenten in der Dünnschichtzelle fanden ebenfalls Messungen in der H-Zelle mit den beiden gestuften Oberflächen statt. Es sollte dadurch das Desorptionsverhalten von präadsorbiertem Propen von den Vicinalflächen mit dem des präadsorbierten Ethens verglichen werden.

In Bild 7-12 A sind die Cyclovoltamogramme der reinen Oberflächen des Pt(111), aufgerauten Pt(111) und der beiden Vicinalflächen Pt(665) und Pt(332) dargestellt. Während der kathodischen Potentialverläufe wird präadsorbiertes Propen desorbiert (Experiment nicht gezeigt). Wie anhand der deutlichen Wasserstoffadsorption in Bild 7-12-B erkennbar ist, wurde präadsorbiertes Propen auch von den Terrassen desorbiert. Auch an der Oberfläche des glatten Pt(111) findet eine Desorption des Propens statt, wie bereits anhand der DEMS-Experimente gezeigt wurde. Aus dem Vergleich der Wasserstoffadsorption der reinen Pt(111)- und der teilblockierten Pt(111)/Ethen-Oberfläche nach den kathodischen Potentialverläufen wird eine Desorption von etwa 60% des präadsorbierten Propens ermittelt. Dieses Ergebnis und die ermittelte Restbelegung mit etwa 0,3 nmol/cm² adsorbierten Propens stimmen sehr gut mit den DEMS-Experimente am Pt(111) in Bild 7-13 überein. An der elektrochemisch aufgerauten Oberfläche des Pt(111) ist die Desorption

nahezu quantitativ. Es verbleibt nur eine Adsorbatmenge von etwa $0,09 \text{ nmol/cm}^2$ nach den kathodischen Potentialverläufen gebunden; auch das stimmt gut mit den zuvor gezeigten DEMS-Experimenten überein.

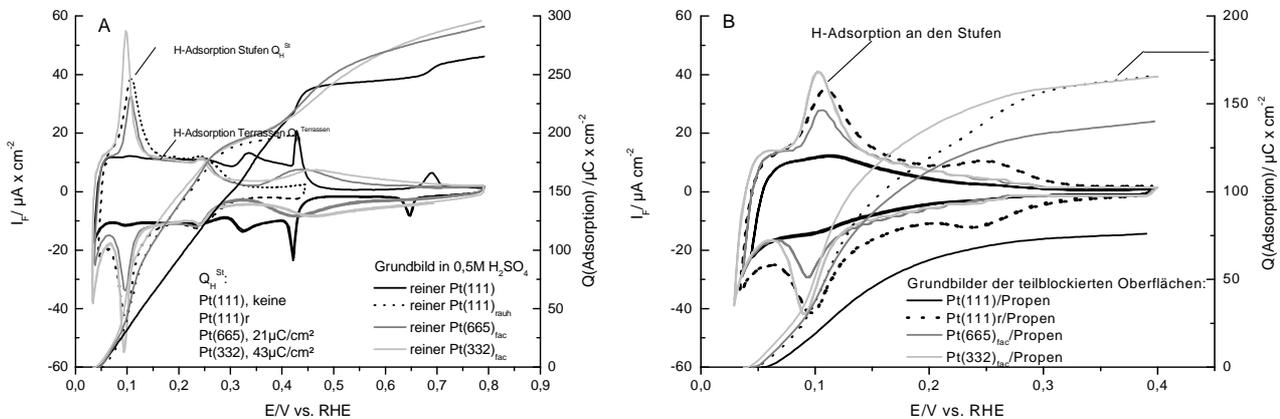


Bild 7-12. Vergleich der Cyclovoltamogramme der reinen und der mit Propen belegten Pt(111)-, aufgerauten Pt(111)r-, Pt(665)- und einer Pt(332)-Oberfläche

A. Grundbilder der reinen Oberflächen des: schwarze Linie: Pt(111), schwarze gepunktete Linie Pt(111)r, dunkelgraue Linie: Pt(665)_{fac}, hellgraue Linie: Pt(332)_{fac}, Vorschubgeschwindigkeit $v = 20 \text{ mV/s}$; **B.** Detail der Cyclovoltamogramme im Wasserstoffbereich der Oberflächen nach der partiellen Desorption von Ethen. Die Legenden in A und B sind identisch.

Auch an den beiden Vicinalflächen ist eine deutliche Desorption in den Cyclovoltamogrammen durch die Zunahme der Wasserstoffadsorption an den (111)-Stufen nach der kathodischen Desorption belegt. Dazu passend werden auch nur geringe, anodisch auftretende Oxidationsströme detektiert, d.h. es ist nur sehr wenig restliches Adsorbat auf der Oberfläche gebunden. Am Pt(332)/Propen ist in Bild 7-12-B nach der Desorption etwa 80% der Wasserstoffadsorptionsladung verfügbar. Die (111)-Stufen sind fast vollständig frei. Es wird eine restliche Adsorbatmenge von etwa $0,12 \text{ nmol/cm}^2$ —deutlich weniger als im Fall des Ethens— anhand der Oxidationsladung ermittelt. Die Gesamtbelegung wird in diesem Experiment zu etwa $0,6 \text{ nmol/cm}^2$ ermittelt, was gut mit der aus der direkten anodischen Desorption ermittelten Stoffmenge übereinstimmt.

Am Pt(665)_{fac} wird etwa 60% des Adsorbates kathodisch desorbiert, was ebenfalls anhand des Vergleiches der Wasserstoffadsorptionsladung in Bild 7-12-A und B erkennbar ist. Die restliche Adsorbatmenge beträgt hier etwa $0,2 \text{ nmol/cm}^2$, was mittels der Unterdrückung der Wasserstoffadsorption auf eine Gesamtbelegung von etwa $0,5 \text{ nmol/cm}^2$ schließen lässt. Am Pt(665)_{fac} wurde dazu passend durch direkte anodische Desorption eine Oberflächenbelegung von etwa $0,5\text{-}0,6 \text{ nmol/cm}^2$ ermittelt.

7.3 Charakterisierung von adsorbiertem 1-Penten

1-Penten wurde nur auf polykristallinen Platinelektroden und am stärker aufgerauten Pt(111)r charakterisiert, da eine Verwendbarkeit als „Modifier“ aufgrund der vorab vorgestellten Ergebnisse von präadsorbiertem Propen am Pt(111) und den Vicinalflächen bereits sehr unwahrscheinlich war.

7.3.1. Direkte anodische Desorption von präadsorbiertem 1-Penten

Die Experimente zur direkten anodischen Desorption des präadsorbierten 1-Pentens wurden analog den zuvor vorgestellten Experimenten mit Propen durchgeführt. Eine Untersuchung des Temperatureinflusses wurde mit diesem Adsorbens jedoch nicht vorgenommen. Zusätzlich wurden Messungen zur Koadsorption von ^{13}CO beim Adsorptionspotential von 0,35 V durchgeführt, um Informationen über die Verdrängbarkeit von 1-Penten und die Koadsorbierbarkeit im Vergleich zu Ethen zu erhalten. In Tabelle 7-8 sind die Ergebnisse der direkten anodischen Desorption von 1-Penten am (stärker) aufgerauten Pt(111)r und zur anodischen Desorption nach der Koadsorption von ^{13}CO aufgeführt. Es zeigt sich, dass durch koadsorbiertes ^{13}CO die Stoffmenge des während der anodischen Potentialverläufe desorbierenden $^{12}\text{CO}_2$ um etwa 0,2 nmol/cm² sinkt. Folglich verdrängt das ^{13}CO nur einen geringen Anteil des präadsorbierten 1-Pentens. Der genaue Wert des verdrängten 1-Pentens ist nicht exakt zu ermitteln, da nicht gesichert ist, wie viele der Kohlenstoffatome der Pentenkette vollständig zu CO_2 oxidiert werden können. Unter der Annahme einer vollständigen Oxidation aller Kohlenstoffatome des adsorbierten Pentens adsorbieren etwa 0,45-0,5 nmol/cm² 1-Penten an der Elektrodenoberfläche. Das ist nur etwa halb soviel wie für das präadsorbierte Ethen, ermittelt aus den DEMS-Messungen.

Tabelle 7-8. Direkte anodische Desorption von präadsorbiertem 1-Penten von Pt(111)r bei Raumtemperatur; Vergleich mit koadsorbiertem ^{13}CO

Kristall	A_w /cm ²	K° /C mol ⁻¹	z^{ox}	Q_f^{ox} μC/cm ²	$\Gamma(^{13}\text{CO}_2)$ /nmol cm ⁻²	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$ /nmol cm ⁻²
Pt(111)r	0,5	1,59	4,5	1020	Keine	2,38
Pt(111)r	0,5	1,59	4,0	920	Keine	2,50
Experiment mit koadsorbiertem ^{13}CO						
Pt(111)r	0,5	1,59	(4,0)*	880	0,4	2,2

* z^{ox} bezieht sich nur auf die Bildung von $^{12}\text{CO}_2$, der Beitrag von ^{13}CO wurde herausgerechnet

Die Koadsorbierbarkeit von ^{13}CO ist den Experimenten mit Propen aber recht gut vergleichbar, was auf eine ähnliche Packungsdichte schließen lässt.

7.3.2. Kathodische Desorption von präadsorbiertem 1-Penten an Pt(111)r

Die kathodische Desorption von 1-Penten fand an der aufgerauten Pt(111)-Oberfläche und nach der Koadsorption von ^{13}CO statt. (Die Quantifizierung der Desorptionsprodukte ist für Penten sehr komplex, da sich die verschiedenen Fragmentmassen stark überlappen; Details dazu finden sich in der Diskussion zur Quantifizierung auf S. 20 ff.)

Tabelle 7-9. Kathodische Desorptionsprodukte von präadsorbiertem 1-Penten von Pt(111)r mit und ohne Koadsorption von ^{13}CO

Kristall	T	A_w	$K(\text{CO}_2)^\circ$	$\Delta\Gamma(\text{Pentan})$	$\Delta\Gamma(\text{Dekan})$	$\Delta\Gamma(^{12}\text{CO}_2)$	Koadsorbat
	/°C	/cm ²	/Cmol ⁻¹	/nmol cm ⁻²	/nmol cm ⁻²	/nmol cm ⁻²	$\Delta\Gamma(^{13}\text{CO}_2)$ /nmol cm ⁻²
A. Pt(111)r	20	0,5	1,53	0,6	~Spuren	0,7	wurde nicht angeboten
<i>Experiment mit koadsorbiertem ^{13}CO</i>							
B-1 Pt(111)r	20	0,5	1,59	0,2	0,2	0,5	0,4
B-2 Pt(111)r	20	0,5	1,59	0,46	0,14	0,5	0,4

A. Experiment am Pt(111)r ohne koadsorbiertes ^{13}CO , B-1 Experiment am Pt(111)r mit koadsorbiertem ^{13}CO und Auswertung über ein Gleichungssystem; B-2 Gleiches Experiment am Pt(111)r mit koadsorbiertes ^{13}CO und Auswertung unter vereinfachender Annahme

In Tabelle 7-9 sind die Ergebnisse der kathodischen Desorptionen zusammengefasst; im Wesentlichen kann bei der kathodischen Desorption von Penten Pentan als einfaches Hydrierungsprodukt (im MSCV detektiert auf $m/z = 43$) und Dekan ($m/z = 57$) als dimeres Hydrierungsprodukt nachgewiesen werden. Ohne Koadsorption von ^{13}CO wird fast ausschließlich Pentan desorbiert.

Die Menge des kathodisch nicht desorbierbaren adsorbierten 1-Pentens war in allen Experimenten gering. Es werden etwa $0,7 \text{ nmol/cm}^2$ Kohlendioxid detektiert. Nach der Koadsorption von ^{13}CO ändert sich das Desorptionsverhalten deutlich, es entsteht auch eine deutliche Menge Dekan. Die Menge des nach den kathodischen Potentialverläufen

adsorbierten 1-Pentens ist dem Experiment ohne ^{13}CO -Koadsorbat vergleichbar. Mit etwa $0,4 \text{ nmol/cm}^2$ wird die gleiche Menge ^{13}CO koadsorbiert wie bereits in den Experimenten zur direkten anodischen Desorption ermittelt. Die beiden unterschiedlichen Auswertungsmethoden der kathodisch desorbierten Spezies führen leider zu deutlich verschiedenen Ergebnissen, wie in Tabelle 7-9 unter B1 und B2 zusammengestellt ist. Rein qualitativ ändert sich die Aussage aber nicht und kann hier aufgeführt werden. Bei der vereinfachenden Annahme wird der Beitrag der leichteren Spezies auf den Ionenstrom des Molekülpeaks des Pentans als vernachlässigbar ignoriert. Es werden hier nur die Störbeiträge des Pentans auf den niedrigeren Massen berücksichtigt.

7.4 Diskussion der Experimente mit den präadsorbierten Alkenen

Für präadsorbiertes Ethen konnte eine eindeutige Abhängigkeit der kathodisch desorbierenden Stoffmenge von der Stufendichte der Einkristalloberflächen nachgewiesen werden. Die DEMS-Messungen zeigen dabei, dass insbesondere Ethan und teilweise auch die desorbierte Butanmenge dieser Tendenz folgt. Die gebildete Methanmenge kann nicht mit der Stufendichte korreliert werden.

In den DEMS-Experimenten zur direkten anodischen Desorption von Propen konnte gezeigt werden, dass die Belegung von adsorbiertem Propen an den aufgerauten Pt(111)-Oberflächen bei etwa $0,6\text{-}0,8 \text{ nmol/cm}^2$ liegt. Diese Belegung ist geringfügig größer als die mittlere Belegung von etwa $0,6 \text{ nmol/cm}^2$, die von Beltowska-Brzezinska u. Mitarbeitern an einer porösen Pt-Elektrode gefunden wurde.^[71] An der glatten Oberfläche des Pt(111) ist die Belegung um etwa $0,2 \text{ nmol/cm}^2$ größer als an der aufgerauten Oberfläche. Eine höhere Packungsdichte an den weniger rauen Oberflächen erscheint durchaus plausibel.

In temperaturabhängigen Messungen konnte an einer aufgerauten Pt(111)-Oberfläche zudem gezeigt werden, dass für niedrige Temperatur ($T = 0^\circ\text{C}$) die Oxidation erst bei deutlich höherem Potential (etwa $0,9 \text{ V}$) erfolgt. Die ermittelten Oberflächenbelegungen werden zusammen mit den Bilanzen der kathodischen Desorption in Bild 7-13 dargestellt.

Wie bereits für adsorbiertes Ethen bekannt^[3, 62], ist die Elektronenwertigkeit des Propens an polykristallinen und teilweise auch an der aufgerauten Elektroden mit $\sim 4\text{-}5 \text{ e}^-/\text{CO}_2$ geringer als theoretisch erwartet für intakte Adsorbate. Hier sollte die Elektronenwertigkeit etwa $z^{\text{ox}} = 6 \text{ e}^-/\text{CO}_2$ betragen. Dies weist auf eine teilweise Oxidation des Propens bei der Adsorption hin; hier ist u.a. eine Wasseraddition an die Doppelbindung unter Ausbildung einer sauerstoffhaltigen Spezies wahrscheinlich.

In den Experimenten zur kathodischen Desorption von präadsorbiertem Propen an den reaktiven Oberflächen (Pt(pc) und Pt(111)r) wurde bei allen Temperaturen Propan ($m/z = 29$) detektiert. Analog zu den Reaktionen von präadsorbiertem Ethen findet auch eine Dimerisierung — hier zu Hexan — bei der kathodischen Desorption statt. Die Bildung von Hexan wird aber nur bei höheren Temperaturen deutlich beobachtbar. Eine Bildung von Hexan wurde an einer porösen Elektrode von Beltowska-Brzezinska u. Mitarbeitern nicht beobachtet, diese Messungen erfolgten aber auch nur bei Raumtemperatur. ^[71]

Ethan, als mögliches desorbierendes Fragment einer sauerstoffhaltigen Adsorbatspezies, konnte im MSCV nicht nachgewiesen werden. Es könnten aber dennoch Spuren von Ethan entstehen.

In Bild 7-13 sind die quantifizierten Desorptionsprodukte an den untersuchten Substraten aufgetragen. Die ersten beiden Balken in der linken Spalte unter A zeigen die Bilanz der kathodischen Desorption bei $T = 0^\circ\text{C}$. Es wird kathodisch nur Propan und in der nachfolgenden anodischen Desorption eine Bildung von Kohlendioxid – in den Balken umgerechnet auf die äquivalente Menge des adsorbierten Propens – beobachtet. Die daraus errechnete anodisch oxidierte Propenmenge ist mit etwa $0,18\text{--}0,2 \text{ nmol/cm}^2$ nicht sehr groß. Es werden etwa $2/3$ des präadsorbierten Propens kathodisch desorbiert.

Wie erkennbar ist, hat die Temperatur an der aufgerauten Oberfläche des Pt(111)r keinen signifikanten Einfluss auf die Bilanz der Desorption. Die Gesamtoberflächenkonzentration ist nahezu konstant. Die Menge des nicht kathodisch desorbierbaren Adsorbats ist auch bei $T = 45^\circ\text{C}$ nur gering. Für Ethen wurde von T. Löffler an allen untersuchten Oberflächen eine starke Temperaturabhängigkeit der kathodisch desorbierbaren Stoffmenge gefunden. ^[57] Dies wird für Propen nicht beobachtet und ist so zu interpretieren, dass die Bildung der kathodisch nicht desorbierbaren Spezies erst bei deutlich höheren Temperaturen erfolgt. Es zeigt sich bei höherer Temperatur, dass verstärkt Hexan desorbiert wird. (Eine Zunahme der Dimerisierung als Funktion der Temperatur konnte für Ethen ebenfalls nicht ermittelt werden.)

Die Koadsorption von ^{13}CO (waagrecht schraffierter Balken in *Bild 7-13-B*) bei $T = 0^\circ\text{C}$ hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Desorptionsbilanz des Propens. Diese ist fast identisch zu den Experimenten ohne koadsorbiertes ^{13}CO . Mit etwa $0,2 \text{ nmol/cm}^2$ wird, im Vergleich zum adsorbierten Propen, als jedes zweite bis dritte Molekül ein ^{13}CO -Molekül in die Adsorbatschicht koadsorbiert. Bei den bereits zuvor gezeigten Experimenten mit Ethen am Pt(pc) (S. 90 f) konnte mit fast 1 nmol/cm^2 eine deutlich größere ^{13}CO -Menge

koadsorbiert werden. Folglich ist die Adsorbatschicht des Propens dichter gepackt als bei adsorbiertem Ethen, da deutlich weniger ^{13}CO koadsorbiert werden kann. In beiden Fällen kommt es zu keiner signifikanten Verdrängung des adsorbierten Alkens. Folglich bindet adsorbiertes Propen nicht primär als schwache, π -gebundene Spezies, da letztere Adsorbatspezies in Analogie zu π -gebundene Ethen durch CO verdrängbar sein sollte. [62, 64]

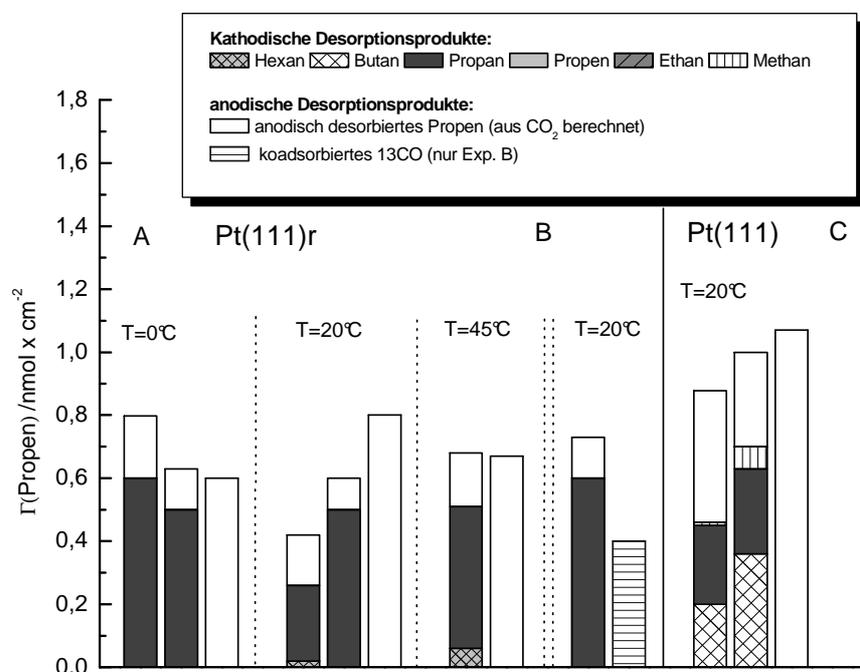


Bild 7-13. Vergleich der Desorptionen von präadsorbiertem Propen von einer Pt(111)r- und einer Pt(111)-Elektrodenoberfläche

A. Bilanz der mit DEMS ermittelten kathodischen Desorptionsprodukte in Abhängigkeit von der Temperatur ($T = 0\text{-}45^\circ\text{C}$) an der aufgerauten Pt(111)r-Oberfläche. Die Menge des restlichen Adsorbats ist aus der anodisch detektierten Kohlendioxidmenge unter Annahme einer vollständigen Oxidation errechnet. Im Vergleich dazu ist die Oberflächenbelegung aus einer direkten Oxidation bei $T = 20^\circ\text{C}$ dargestellt; **B.** Experiment mit koadsorbiertem ^{13}CO bei $T = 20^\circ\text{C}$, **C** zeigt die Bilanz der Desorption an der glatten Pt(111)-Elektrode. Die Desorptionsprodukte sind, außer $^{13}\text{CO}_2$, alle auf Propen normiert, d.h. die Höhe der Säulen gibt die Oberflächenkonzentration des Propens.

An der Pt(111)-Oberfläche findet eine weniger vollständige Desorption des adsorbierten Propens statt. Trotz der geringen Reaktivität des glatten Pt(111) desorbieren kathodisch etwa $0,4 \text{ nmol/cm}^2$ Propan. Etwa die gleiche Menge desorbiert erst in den anodischen Potentialverläufen als CO_2 . Die aus den direkten Oxidationen ermittelte mittlere Oberflächenkonzentration von etwa $1,0 \text{ nmol/cm}^2$ stimmt gut mit der Gesamtbilanz der kathodischen Desorption überein.

Als kathodische Desorptionsprodukte können am Pt(111) auch Butan auf $m/z = 43$, 58 und Spuren von Methan ($m/z = 15$) detektiert werden. (Dabei wurde der Fremdbeitrag auf

der Masse 43 natürlich berücksichtigt.) Propan ist ebenfalls in deutlicher Menge nachweisbar. Die Desorption am Pt(111) verläuft offenbar nach einem anderen Mechanismus als am aufgerauten Pt(111)r, da auch Butan entsteht. Die Desorption dieser Spezies kann durch eine Dimerisierung des Propens unter Verlust von zwei C-Gliedern erklärt werden. Ethan als „wahrscheinlichstes Nebenprodukt“ ist aber auf $m/z = 28$ bzw. 29 neben Propan nicht nachweisbar. Die Detektion von Methan lässt aber auch den Schluss zu, dass das C-Fragment evtl. weiter zerfällt und etwas Methan bildet, ein Teil jedoch gebunden bleibt. Die durchgeführten Experimente zeigen, dass die Desorption von Propen gewissen Schwankungen unter ansonsten konstanten experimentellen Bedingungen unterliegt. In Bild 7-13 ist bei der Desorption von der Pt(111)-Oberfläche erkennbar, dass die Menge des Propans zwar konstant ist, nicht aber die Menge des desorbierten Butans.

In Bild 7-14 ist die Bilanz der direkten anodischen Desorption und der kathodischen Desorption mit der anodischen Desorption des Restadsorbates für präadsorbiertes 1-Penten aufgetragen. Die anodisch detektierte Stoffmenge CO_2 auf Masse 44 ist größer als bei adsorbiertem 1-Propen. Auch hier deutet der z^{ox} -Wert auf eine vollständige Oxidation des Adsorbates, wodurch sich dann die Oberflächenkonzentration des adsorbierten 1-Pentens aus der anodischen Desorption errechnen lässt. Die Oberflächenkonzentration $\Gamma(1\text{-Penten})$ liegt bei etwa 0,4-0,5 nmol/cm² und ist geringer als für Propen. Die Koadsorption von ¹³CO resultiert in einer Belegung von etwa 0,4 nmol/cm² ¹³CO ohne eine signifikante Änderung der detektierten Kohlendioxidmenge bzw. der daraus ermittelten 1-Pentenmenge. Die Oberflächenkonzentration des koadsorbierten ¹³CO ist ähnlich groß wie für Propen, was zunächst überraschend ist, da Penten ein größeres Molekül ist. Erklärbar ist dies dadurch, dass die Adsorbatschicht des größeren und flexibleren 1-Pentens vergleichbar dicht gepackt ist wie Propen und folglich eine nahezu identische ¹³CO-Menge in die Adsorbatschicht eingelagert werden kann.

Die kathodische Desorption von Pt(111)r von präadsorbiertem 1-Penten ist zunächst der des 1-Propens oder auch Ethens sehr ähnlich, da als Hauptprodukt ein vollhydriertes Monomer, eben Pentan, desorbiert. Die kathodische Desorption von etwa 0,6 nmol/cm² Pentan, im Verhältnis zum anodisch als CO_2 desorbierten Penten von etwa 0,04-0,05 nmol/cm², ist nahezu vollständig.

Durch die Koadsorption von Kohlenmonoxid in die Adsorbatschicht verändert sich die Stoffbilanz der kathodischen Desorption in Menge und Produktverteilung deutlich. Es entsteht neben dem zuvor detektierten einzigen Produkt Pentan ($m/z = 43$) nun auch Dekan (58, 57) als hydriertes Dimersierungsprodukt des adsorbierten Pentens. Die forcierte

Dimerisierung an einer durch ^{13}CO modifizierten Oberfläche könnte evtl. durch eine geringere Wasserstoffadsorption erklärbar sein, die dann zu einer Dimerisierung des Pentens anstatt seiner Desorption als Pentan führt. Das ^{13}CO blockiert in dieser einfachen Interpretation als Koadsorbat die Oberfläche und verhindert die Wasserstoffadsorption und führt damit zu einer verstärkten Dimerisierung. (Für Propen wurde kein solcher Effekt der Koadsorption von ^{13}CO auf die kathodische Desorption beobachtet.)

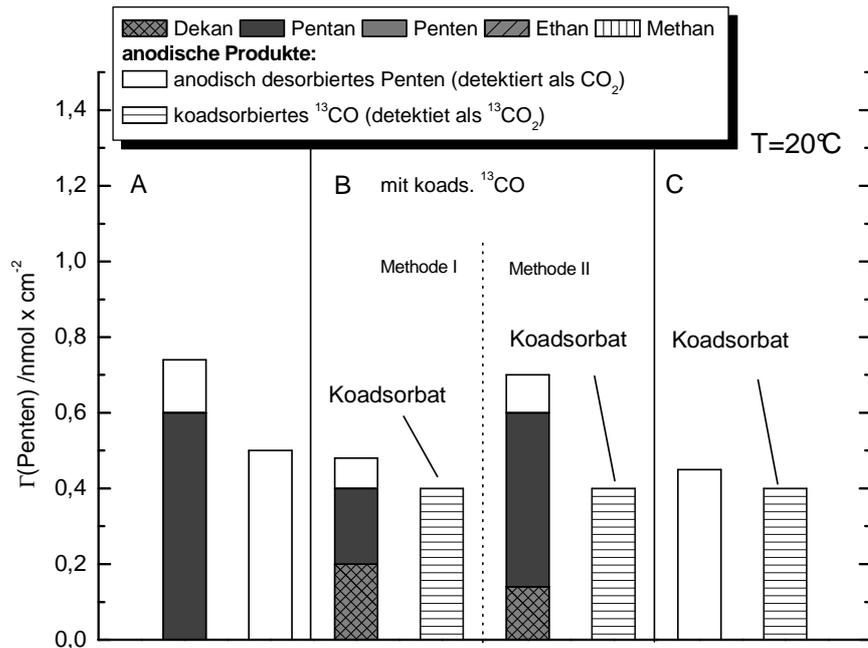


Bild 7-14. Vergleich der Desorptionsbilanzen von präadsorbiertem 1-Penten an einer aufgerauten Pt(111)-Oberfläche mit und ohne koadsorbiertes ^{13}CO

A Bilanz der mit DEMS ermittelten kathodischen – und direkten anodischen Desorptionsexperimente an der aufgerauten Pt(111)-Oberfläche. **B** Bilanz eines Koadsorptionsexperiments ermittelt nach zwei verschiedenen Auswertungsansätzen: Methode I: vereinfachende Annahme unter Vernachlässigung der Beiträge von Pentan auf $m/z = 57$ und 58 , Methode II: Quantifizierung durch ein Gleichungssystem das die Fragmentierung beider Spezies berücksichtigt. **C** Experiment zur direkten anodischen Desorption von 1-Penten nach der Koadsorption von ^{13}CO . Die Desorptionsprodukte sind, außer $^{13}\text{CO}_2$, alle auf Penten normiert, d.h. die Höhe der Säulen gibt die Oberflächenkonzentration des Pentens an.

7.5 Diskussion zur Verwendung von Alkenen als mögliche Modifier

Für die weiteren Arbeiten war es nötig zu entscheiden, welche Modifier geeignet sind, um eine partielle Desorption möglichst selektiv von den (111)-Stufen der Vicinalflächen zu ermöglichen. Ziel dabei ist es, wie in Kapitel 3.1 dargestellt, eine periodisch strukturierte Oberfläche mit freien Stufen und blockierten Terrassen zu erzeugen, um daran die Koadsorption einiger der bereits in Kapitel 6 charakterisierten Gastmoleküle zu untersuchen.

Im Gegensatz zu adsorbiertem Ethen ist ein großer Anteil des adsorbierten Propens auch auf der glatten (111)-Fläche reaktiv desorbierbar oder alternativ die Mobilität der adsorbierten Spezies so hoch, dass eine signifikante Hydrierung auch an wenigen Defektstellen der (111)-Oberfläche möglich ist.

Für Pentan wurde die Desorption am glatten Pt(111) bisher nicht untersucht. An der aufgerauten Elektrodenoberfläche findet eine fast vollständige kathodische Desorption statt. Eine mögliche einfache Erklärung für die fast vollständige Desorption von adsorbiertem Propen und 1-Penten unter elektrochemischen Bedingungen könnte an einer höheren Umwandlungsenthalpie dieser Spezies zum Alkylidin liegen. Ursache dafür könnte eine Störung schon bei der Bildung der di-sigma-Spezies, bedingt durch die längere Alkylkette, sein. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen mit RAIRS (reflection adsorption infrared spectroscopy) von Zaera u. Mitarbeitern unter UHV-Bedingungen am Pt(111)^[126] zeigen, dass adsorbiertes Propen in einer Reihe von unterschiedlichen, zum Teil komplexen Adsorbatzuständen vorliegt.^[127] Dabei tritt, analog dem adsorbierten Ethen, neben einer schwach π -gebundenen Spezies auch eine di- σ -gebundene Spezies auf. Bei tiefen Temperaturen (90 K) besitzt das adsorbierte Propen eine V-formige Adsorptionsgeometrie, wobei das mittlere C-Atom die σ -Bindung ausbildet. Die Methylgruppe hat bei Raumtemperatur einen Einfluss auf die Orientierung der di- σ -gebundene Spezies. Die Zunahme der C-CH₃-Streckschwingung ($\nu = 1088 \text{ cm}^{-1}$) deutet auf eine senkrechtere Anordnung der Methylgruppe.^[126] Dadurch wird die Anordnung der beiden anderen C-Atome in eine planare Geometrie gezwungen. Trotzdem findet, ab etwa 230-250 K eine graduelle Umwandlung in eine Alkylidenspezies statt. Die Autoren diskutieren aber auch das Auftreten stabiler Intermediate (vorgeschlagen werden 2-Propyl und/oder Propylene). Die Bildung von Propylidin wird anhand der asymmetrischen C-H-Steckschwingung ($\nu_a = 2960 \text{ cm}^{-1}$) verfolgt und deutet eine signifikante Umwandlung des Adsorbates in Propylidin ab 275 K an.

In den H-Zellenexperimenten konnte eindeutig gezeigt werden, dass die kathodischen Potentialverläufe zu einer bevorzugten Desorption des präadsorbierten Ethens von den Stufen führen, was im Hinblick auf die „Taschenbildung“ sehr günstig ist. Propen zeigt dieses Verhalten nicht. Eine signifikante Desorption präadsorbierten Ethens und Propens von den (111)-Stufen wurde von J. Steidtner in unserer Gruppe an dünnen Pd-Filmen auf Goldeinkristallen nachgewiesen.^[23] Dabei zeigte sich im Rahmen einer systematischen Untersuchung verschiedener Pd-Bedeckungen auf der Au(332)- und Au(665)-Oberfläche, dass die Hydrierung beider präadsorbierter Spezies im Wesentlichen an den äußeren Pd-

Stufen der dünnen Pd-Filme erfolgt. Eine Desorption von den (111)-Terrassen der Pd-Filme war nur anodisch als Kohlendioxid möglich. Dieses Reaktionsverhalten scheint auf den in dieser Arbeit untersuchten Pt-Vicinalflächen Pt(332) und Pt(665) ähnlich, jedoch desorbiert Propen auch von der reinen Pt(111)-Oberfläche mit nur sehr wenigen Stufen.

Zur ursprünglichen Zielsetzung, Propen und 1-Penten als "Modifier" an gestuften Elektrodenoberflächen zu verwenden, ist zu bemerken, dass diese Anwendung definitiv nicht sinnvoll ist, da in allen durchgeführten DEMS-Experimenten eine signifikante kathodische Desorption dieser Adsorbate beobachtet werden konnte. Selbst an der glatten Pt(111)-Oberfläche wurde eine deutliche kathodische Desorption detektiert. Dies ist ein Ausschlusskriterium, da die Modifizierung eine nur teilweise und natürlich möglichst selektive Desorption von den Stufen voraussetzt.

Eine Untersuchung der Koadsorption an teilblockierten Oberflächen wurde deshalb nur mit präadsorbiertem Ethen durchgeführt.

8. Koadsorption an vicinal gestuften Elektroden

An den mit Ethen teilblockierten vicinal gestuften Elektrodenoberflächen des Pt(332) und des Pt(665) fanden Untersuchungen zur Koadsorption aromatischer Moleküle wie Benzen, Mesitylen und Styren statt. Die Koadsorptionsexperimente mit ^{13}CO wurden bereits in der Diskussion der verschiedenen Modifier in Kapitel 7 abgehandelt. Das zunächst untersuchte Konzept verfolgte die bereits beschriebene partielle Desorption einer dichten Packung bei Raumtemperatur präadsorbierten Ethens. An den so erzeugten nur teilblockierten, vicinal gestuften Oberflächen wurden anschließend die o.g. Moleküle untersucht.

8.1 Koadsorption an den teilblockierten Oberflächen des Pt(332) und Pt(665)

Mit Benzen als Koadsorbenz fand eine systematische Untersuchung der Koadsorption in Abhängigkeit von der Stufendichte an den Oberflächen des Pt(332) und Pt(665) statt. Als erstes wurde jedoch die Readsorption von Ethen nach der partiellen kathodischen Desorption von präadsorbiertem Ethen untersucht. Ziel war es festzustellen, ob eine nahezu vergleichbare Ethenmenge wieder desorbiert werden kann. Dieses Experiment zielte darauf ab, zunächst zu verstehen, wie gut Ethen selbst in die entstandenen Lücken readsorbierbar ist.

8.1.1. Readsorption von Ethen am teilblockierten Pt(332)/Ethen

An der Oberfläche des teilblockierten $\text{Pt}(332)_{\text{fac}}$ /Ethen wurde Ethen bei 0,35 V readsorbiert und die kathodische Desorption des readsorbierten Ethens untersucht. In den kathodischen Potentialverläufen in Bild 8-1 werden etwa $0,3 \text{ nmol/cm}^2$ des readsorbierten Ethens als Butan, Ethan und Methan desorbiert. Desorbierendes Ethen konnte auch unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden. Die Stoffmenge des detektierten Butans (detektiert auf $m/z = 43$) ist deutlich geringer als an der unmodifizierten Oberfläche. In Tabelle 8-1 findet sich die mittlere Desorptionsbilanz der kathodischen Potentialverläufe an der teilbedeckten Oberfläche des Pt(332)/Ethen. Nach der Readsorption des Ethens an dieser Oberfläche desorbiert im Vergleich mit der zuvor am Pt(332) desorbierten Ethenmenge von $0,43 \text{ nmol/cm}^2$ etwa 70% des adsorbierten Ethens. Dies bedeutet, dass nicht das gesamte readsorbierte Ethen erneut desorbiert werden kann, weil auch bei der Readsorption ein Teil des Ethens ein nicht desorbierbares Adsorbat bildet. Es ist aber ebenfalls möglich, dass die Packungsdichte (und damit die Stoffmenge) des Ethens bei der Readsorption am Pt(332)/Ethen etwas geringer als bei der Adsorption am reinen Pt(332) ist. (Das kann im CV aber nicht durch eine Integration überprüft werden, da der Unterschied zu gering ist.)

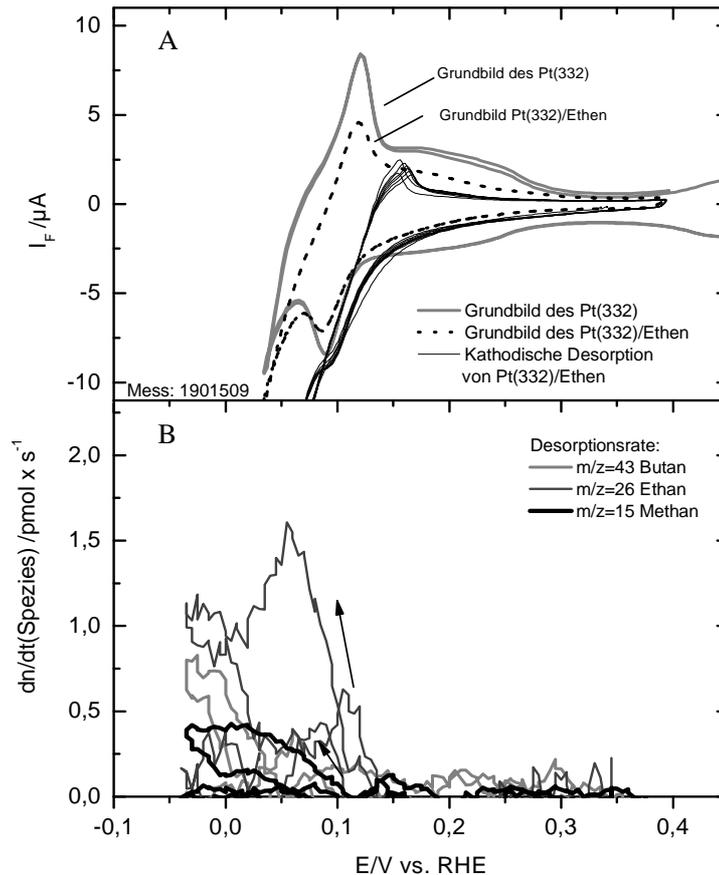


Bild 8-1. Kathodische Desorption von readsorbiertem Ethen von der modifizierten Oberfläche des Pt(332)/Ethen bei Raumtemperatur

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, graue Linie: Grundbild des Pt(332) und gepunktete Linie: „Grundbild“ des teilbelegten Pt(332)/Ethen in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe zur Desorption von readsorbiertem Ethen am Pt(332)/Ethen; **B** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 43$ (Butan), dunkelgraue Linie: $m/z = 30$ (Ethan), schwarze starke Linie: $m/z = 15$ (Methan).

Tabelle 8-1. Produktbilanz der kathodischen Desorption von readsorbiertem Ethen an Pt(332)/Ethen

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	Stoffmenge	$\Delta\Gamma(\text{Spezies})$	Mittelwert: ¹¹
(19.01.05)	m/z	pC	$/\text{nmol}$	$/\text{nmol cm}^{-2}$	$\Gamma(\text{Spezies})$ $/\text{nmol cm}^{-2}$
Butan	43	54,4	0,027	0,078	0,06
Ethan	30	30,8	0,050	0,14	0,16
Methan	15	61,2	0,078	0,02	0,06
Kathodisch desorbiertes Ethen- Adsorbat $\Delta\Gamma(\text{Ethen-Adsorbat})$				0,31	0,31

¹¹ Dies ist der Mittelwert aus insgesamt zwei Experimenten zur Readsorption von Ethen am $\text{Pt}(332)_{\text{fac}}/\text{Ethen}$.

Der Grund für eine etwas geringere Packungsdichte nach der kathodischen Desorption und Readsorption könnte auf immobile Adsorbatspezies zurückgehen. Diese könnten evtl. als statistisch auf der Substratoberfläche verteilte Hindernisse eine dichtere Packung des Ethens bei der Readsorption verhindern.

8.1.2. Koadsorption von Benzen und Ethen ohne vorherige Desorption

Es wurde zunächst Ethen am $\text{Pt}(332)_{\text{fac}}$ adsorbiert und anschließend nach einem Elektrolytwechsel beim gleichen Potential von 0,35 V Benzen angeboten. In den nachfolgenden kathodischen Potentialverläufen bis -0,05 V wurde nur die Desorption von Butan, Ethan und Methan detektiert. Es zeigte sich kein Hinweis auf eine Desorption von Benzen oder Cyclohexan. Folglich kann das deutlich größere Molekül Benzen nicht wie CO in eine intakte Monolage adsorbierten Ethens eingelagert werden. Eine Verdrängung von Ethen durch Benzen erfolgt auch nicht. In den nachfolgend gezeigten Experimenten zur Koadsorption nach einer partiellen Desorption des präadsorbierten Ethens findet eine Koadsorption von Benzen folglich nur an den zusammenhängenden freien Bereichen, d.h. an den Bereichen der Oberfläche statt, von denen das präadsorbierte Ethen kathodisch desorbiert wurde.

8.1.3. Koadsorption von Benzen am teilblockierten $\text{Pt}(332)$ und $\text{Pt}(332)_{\text{fac}}$

An modifizierten, teilbelegten $\text{Pt}(332)$ /Ethen-Elektrodenoberflächen finden, analog der gerade besprochenen Readsorption von Ethen, Experimente zur Koadsorption von Benzen am $\text{Pt}(332)$ -(1×1) und $\text{Pt}(332)_{\text{fac}}$ bei 0,35 V statt. Es zeigt sich, dass auch eine Koadsorption der deutlich größeren Modellspezies Benzen möglich ist, da in den kathodischen Potentialverläufen eine Desorption von Benzen auf $m/z = 78$ und von Cyclohexan auf $m/z = 84$ beobachtet wird.

Die Desorption des koadsorbierten Benzens erfolgt zunächst ab 0,1 V vs. RHE ohne Hydrierung. Ab etwa 0,03 V vs. RHE setzt dann eine Hydrierung des Koadsorbats zu Cyclohexan ein. Diese reduktive Desorption erfolgt, anders als die Desorption des Benzens am unmodifizierten $\text{Pt}(332)$, über insgesamt fünf kathodische Potentialverläufe. Die Desorption ist offenbar langsam im Vergleich zu einer unmodifizierten Oberfläche, an der bereits im dritten kathodischen Potentialverlauf zumeist keine Desorption mehr nachweisbar ist. Eine Erklärung ist eine evtl. verminderte Koadsorption der hydrierungsaktiven Wasserstoffspezies an den Stufen durch das dicht gepackte Benzen in den „Taschen“. Es wird insgesamt eine Menge von etwa 80-90 pmol/cm² kathodisch desorbiert. Als Hauptprodukt wird Cyclohexan desorbiert. Die Desorption von Benzen (s. Tabelle 8-2)

entspricht nur etwa 20% der kathodisch desorbierten Stoffmenge. Über die Vollständigkeit der Desorption des koadsorbierten Benzens kann nur eine mittelbare Aussage getroffen werden, da das in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen gebildete CO_2 aus dem Ethen- und Benzenadsorbat ohne eine ^{13}C -Markierung nicht unterscheidbar ist. Während der anodische Desorption werden etwa $1,25 \text{ nmol/cm}^2$ Kohlenstoffdioxid nachgewiesen. Das entspricht einer restlichen Ethenbelegung von etwa $0,6 \text{ nmol/cm}^2$ und lässt somit auf keine relevanten nicht desorbierten Benzenmengen schließen, da die anodisch detektierte Kohlendioxidmenge größtenteils durch restliches Ethen erklärbar ist.

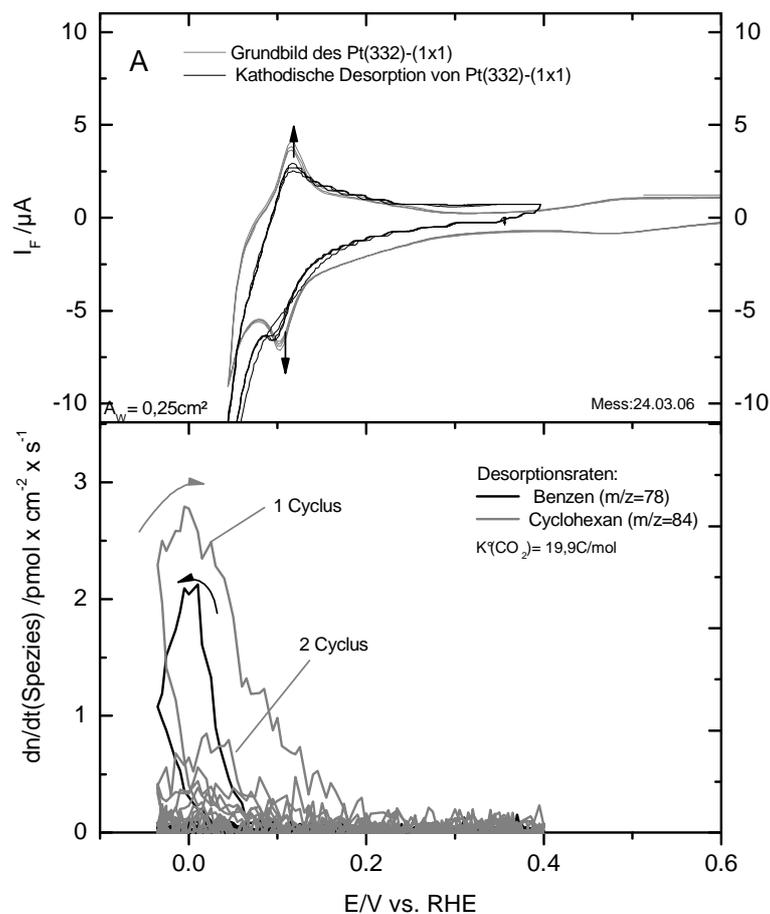


Bild 8-2. Kathodische Desorption von koadsorbiertem Benzen von der partiell blockierten Oberfläche des Pt(332)-(1x1)/Ethen

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, kathodische Potentialverläufe: graue Linie: Grundbild des Pt(332) in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; schwarze Linie: Desorption nach der ersten Koadsorption von Benzen;

B. MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, schwarze Linie: $m/z = 78$ (Benzen), graue Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan).

Auch die größtenteils wiederhergestellte Wasserstoffadsorption nach der Desorption des Ethens weist auf eine überwiegende kathodische Desorption des koadsorbierten Benzens hin. Die Koadsorption von Benzen am teilblockierten Pt(332)-(1x1)/Ethen wurde mehrfach reproduziert. Es wurde zunächst stets etwa $0,3 \text{ nmol/cm}^2$ des präadsorbierten Ethens

kathodisch als Ethan, Butan und Methan desorbiert und an der teilblockierten Oberfläche eine kathodische Desorption von etwa 0,07-0,09 nmol/cm² des koadsorbierten Benzens als Cyclohexan und deutlich weniger Benzen detektiert. Dies ist in Tabelle 8-2 zusammengefasst.

Tabelle 8-2. Kathodische Desorption von koads. Benzen von Pt(332)-(1×1)Ethen

<i>Spezies</i>	<i>Fragmentmasse</i>	<i>Q_i(Spezies)</i>	<i>Stoffmenge n</i>	<i>I(Spezies)</i>	<i>n(C₆H₆)/A_{frei}*</i>
(24.03.06)	<i>m/z</i>	<i>/nC</i>	<i>/nmol</i>	<i>/nmol cm⁻²</i>	<i>/nmol cm⁻²</i>
Benzen	78	0,161	0,005	0,02	0,03
Cyclohexan	84	0,304	0,018	0,072	0,11
Summe der desorbierten C₆er-Spezies				0,092	0,14

(*A_{frei}=0,17cm² beziehen sich auf die aus der Wasserstoffadsorption ermittelten freien Bereiche.)

Am facettierten Pt(332)_{fac} mit etwas weniger definierter Terrassenbreite als am Pt(332)-(1×1) wurde mit Benzen ein analoges Experiment zur Koadsorption an der teilblockierten Oberfläche durchgeführt. Im ersten bis vierten kathodischen Potentialverlaufs ist in Bild 8-3 im MSCV die kathodische Desorption des koadsorbierten Benzens als Cyclohexan auf Masse 84 deutlich erkennbar. An dieser facettierten Oberfläche ist die Stufendichte offenbar noch hoch genug, so dass primär eine Desorption des koadsorbierten Benzens als Cyclohexan auf Masse $m/z = 84$ nachgewiesen wird. Die Gesamtmenge des desorbierten Koadsorbats liegt bei 60 pmol/cm² und ist damit den Experimenten an der nicht facettierten Oberfläche des Pt(332)-(1×1) fast identisch und im Rahmen des Messfehlers ununterscheidbar. Im CV ist ebenfalls eine deutliche Zunahme der Wasserstoffadsorptionsladung bei 0,1 V vs. RHE zu sehen. Nach der Desorption des Benzens ist das Cyclovoltamogramm mit dem der teilblockierten Oberfläche nahezu identisch. Folglich wurde auch hier fast das gesamte Koadsorbats kathodisch desorbiert.

Aus der in Tabelle 8-3 angegebenen Benzen- und Cyclohexanmengen ergibt sich eine Benzenbelegung, die bezogen auf die freie Platinoberfläche am teilblockierten Pt(332)/Ethen, bei etwa 0,17-0,18 nmol/cm² liegt. Dieser Wert ist deutlich geringer als an einer unmodifizierten Pt(332)-Oberfläche mit typischen Oberflächenkonzentrationen von 0,35 bis maximal 0,4 nmol/cm². Dies deutet darauf hin, dass nicht alle Bereiche, die für eine Wasserstoffadsorption zugänglich sind, auch für die Benzenadsorption sterisch geeignet sind. Es liegt offenbar eine Blockierung durch das präadsorbierte Ethen vor. Dadurch verstärken sich die bereits vorhandenen Hinweise auf eine deutlich eingeschränkte Mobilität

des Ethens, da ansonsten die Packungsdichte bezogen auf die freie Fläche identisch zu der in den Experimenten am unmodifizierten Pt(332) sein müssten.

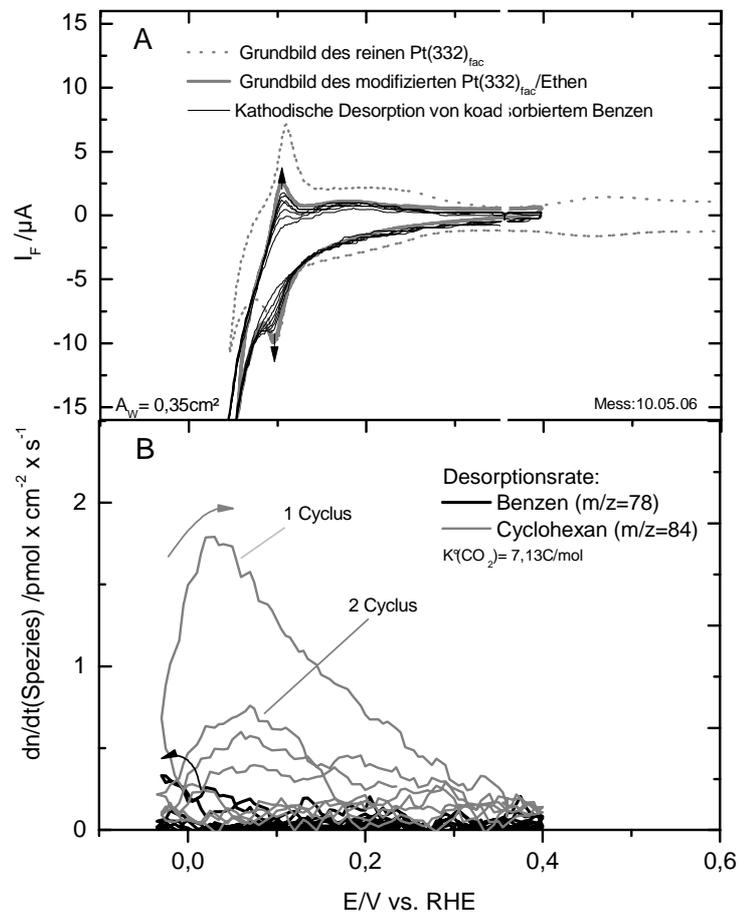


Bild 8-3. Kathodische Desorption von koadsorbiertem Benzen von der partiell blockierten Oberfläche des Pt(332)_{fac}/Ethen

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, kathodische Potentialverläufe: graue gepunktete Linie: Grundbild des Pt(332)_{fac} in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, graue Linie: Grundbild des Pt(332)_{fac}/Ethen in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; schwarze Linie: Desorption nach der Koadsorption von Benzen; B. MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, schwarze Linie: $m/z = 78$ (Benzen), graue Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan);

Tabelle 8-3. Kathodische Desorption von koad. Benzen von Pt(332)_{fac}/Ethen

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	Stoffmenge n	$\Delta I(\text{Spezies})$	$n(\text{C6H6})/A_{\text{frei}}^*$
(10.05.06)	m/z	/pC	/nmol	/nmol cm^{-2}	/nmol cm^{-2}
Benzen	78	41,2	0,003	0,009	0,027
Cyclohexan	84	120	0,017	0,05	0,16
Summe der desorbierten C6er-Spezies				0,06	0,19

(* $A_{\text{frei}} = 0,11 \text{ cm}^2$, bestimmt aus der Wasserstoffadsorption an der teilblockierten Elektrode.)

8.1.4. Koadsorption von Benzen am teilblockierten Pt(665)-(1×1) und Pt(665)_{fac}

Um den Einfluss der Stufen auf die Koadsorption zu erforschen, wurden auch Experimente am weniger stufenreichen Pt(665)-Substrat durchgeführt: An dieser Vicinalfläche ist die Zahl der Stufenatome pro Fläche halbiert im Vergleich zur Pt(332)-Oberfläche. An der nicht facettierten ethenmodifizierten Oberfläche des Pt(665) wird im MSCV (nicht gezeigt) eine Desorption von rund 50 pmol/cm² Benzen und 15 pmol/cm² Cyclohexan detektiert. Obwohl die Terrassenbreite des Pt(665)-(1×1) mit elf Atomen halb so groß wie die des Pt(332)-(1×1) ist, wird dennoch ein Desorptionsanteil von Cyclohexan beobachtet (s. Tabelle 8-4). Die etwas geringere Reaktivität ist eine Folge der pro Flächeneinheit halbierten Zahl der Stufenatome und der deutlich breiteren Terrassen im Vergleich zum Pt(332)-(1×1). Die Gesamtstoffmenge des desorbierten Koadsorbats liegt mit etwa 70 pmol/cm² in vergleichbarer Größenordnung wie am Pt(332). Die Halbierung der Stufenzahl und der „effektiven“ Stufendichte am Pt(665)-(1×1) hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Menge des kathodisch desorbierten Koadsorbats. Geht man auch hier von einem vergleichbaren Desorptionsanteil, d.h. einem vergleichbar geringen Anteil des kathodisch nicht desorbierbaren Koadsorbats aus, so wird auf beiden Oberflächen die gleiche Benzenmenge koadsorbiert.

Tabelle 8-4. Desorption von koadsorbiertem Benzen von Pt(665)-(1×1)/Ethen

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	Stoffmenge n	$\Delta I(\text{Spezies})$
(13.12.05)	m/z	$/nC$	$/nmol$	$/nmol\ cm^{-2}$
Benzen	78	0,266	0,019	0,052
Cyclohexan	84	0,0362	0,006	0,015
Summe der desorbierten C6er-Spezies				0,067

Es wurden zum Vergleich auch Experimente zur Koadsorption an der facettierten Pt(665)-Oberfläche durchgeführt. (Am Pt(665)_{fac} ist die Zahl der Stufenplätze der des Pt(665)-(1×1)-Substrates gleich, die Terrassenbreite aber teilweise größer als elf Atome.) Im MSCV in Bild 8-4 ist erkennbar, dass die Desorption von 40-50 pmol/cm² Benzens ab etwa 0,1 V im ersten und zweiten kathodischen Potentialverlauf erfolgt. Es werden mit etwa 15 pmol/cm² merkliche Mengen Cyclohexan über insgesamt fünf kathodische Potentialverläufe gebildet. Die Gesamtmenge des kathodisch desorbierten Koadsorbats, das

primär als Benzen, aber auch als Cyclohexan desorbiert wird, liegt bei $0,055\text{-}0,06\text{ nmol/cm}^2$ (s. Tabelle 8-5). Dieser Wert ist der desorbierten Stoffmenge am teilbelegten $\text{Pt}(665)\text{-}(1\times 1)$ sehr gut vergleichbar, und entspricht auch der detektierten Gesamtstoffmengen am teilblockierten $\text{Pt}(332)/\text{Ethen}$. Lediglich die Reaktivität der $\text{Pt}(665)$ -Oberfläche hat zur Folge, dass der Anteil des desorbierten Benzens deutlich größer ist als an dem vorab vorgestellten $\text{Pt}(332)$ -Substrat. Dieses Ergebnis ist zunächst ein wenig überraschend: An der unmodifizierten $\text{Pt}(665)$ -Oberfläche desorbiert ein größerer Benzenanteil als am $\text{Pt}(332)$, da die (111)-Terrassen breiter sind. Im Fall des modifizierten $\text{Pt}(665)/\text{Ethen}$ sollte das Benzen aber in Stufennähe koadsorbiert sein und folglich auch eine Hydrierung zum Cyclohexan erfolgen. (Eine dichtere Packung des Benzens an den Stufen könnte aber dazu führen, dass die Hydrierung nicht mehr die Primärreaktion ist.)

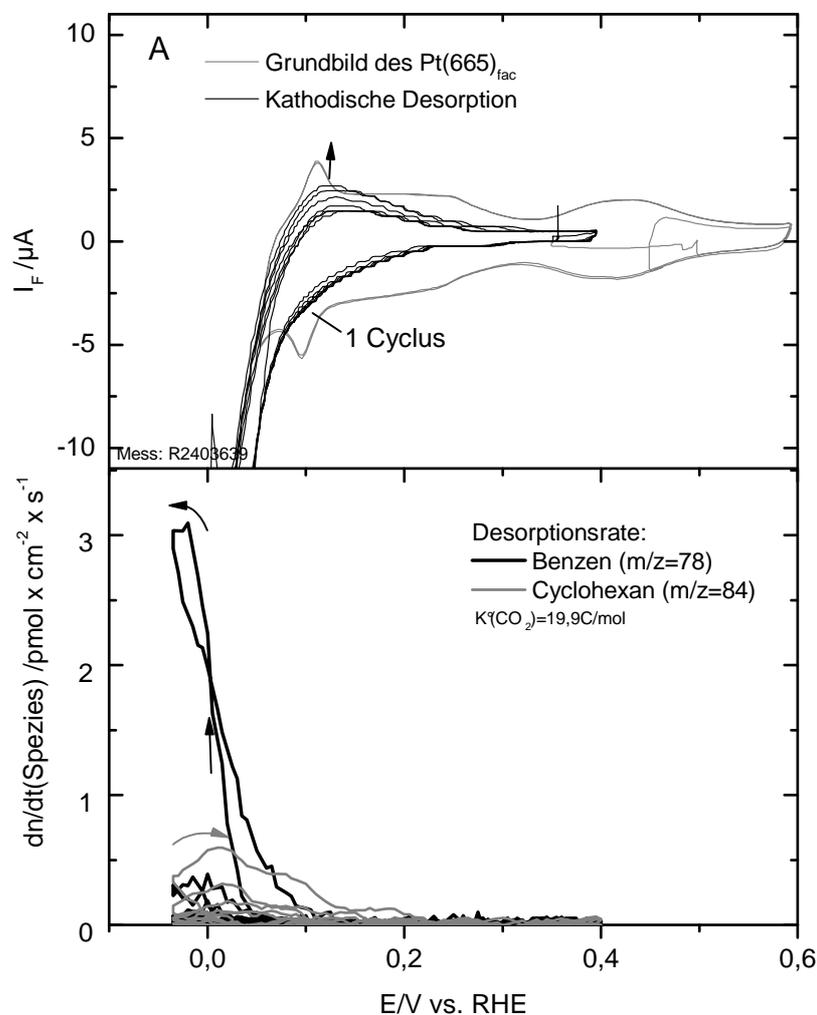


Bild 8-4. Kathodische Desorption von koadsorbiertem Benzen von der partiell blockierten Oberfläche des $\text{Pt}(665)_{\text{fac}}/\text{Ethen}$

A. CV mit $v = 10\text{ mV/s}$, kathodische Potentialverläufe: graue Linie: Grundbild des $\text{Pt}(665)_{\text{fac}}$ in $0,5\text{ M H}_2\text{SO}_4$, schwarze Linie: Desorption nach der Koadsorption von Benzen;

B. MSCV mit $\tau = 50\text{ ms}$, schwarze Linie: $m/z = 78$ (Benzen), graue Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan), zweite Koadsorption; (Restoxidation ist hier nicht gezeigt.)

Tabelle 8-5. Desorption von koadsorbiertem Benzen von Pt(665)_{fac}/Ethen

<i>Spezies</i>	<i>Fragmentmasse</i>	<i>Q_i(Spezies)</i>	<i>Stoffmenge n</i>	<i>ΔΓ(Spezies)</i>
(24.03.06)	<i>m/z</i>	<i>/nC</i>	<i>/nmol</i>	<i>/nmol cm⁻²</i>
Benzen	78	0,424	0,012	0,04
Cyclohexan	84	0,080	0,005	0,015
Summe der desorbierten C6er-Spezies: 0,055 nmol/cm²				

Analog zu den Experimenten an der Oberfläche des Pt(332)_{fac} wurde die Reversibilität der Koadsorption auch am Pt(665)_{fac} überprüft. Die Desorption des koadsorbierten Benzens wurde sequentiell durchgeführt, indem wieder nach der ersten kathodischen Desorption der Spezies neues Benzen angeboten wurde. Wie in Tabelle 8-6 aufgeführt ist, konnte in diesem Experiment mit 0,07 nmol/cm² eine vergleichbare Menge Benzen kathodisch desorbiert werden. (Das Experiment selbst ist hier nicht gezeigt.) Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlertoleranz der Messmethode. Dies weist darauf hin, dass die Desorption des zuvor adsorbierten Benzens vollständig war. Eine Desorption von Cyclohexan konnte in diesem Experiment, evtl. auch aufgrund der bei dieser Messung etwas geringeren Empfindlichkeit des Massenspektrometers, nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 8-6. Desorption von erneut koadsorbiertem Benzen von Pt(665)_{fac}/Ethen

<i>Spezies</i>	<i>Fragmentmasse</i>	<i>Q_i(Spezies)</i>	<i>Stoffmenge n</i>	<i>ΔΓ(Spezies)</i>
(13.12.05)	<i>m/z</i>	<i>/nC</i>	<i>/nmol</i>	<i>/nmol cm⁻²</i>
Benzen (1 Koadsorption)	78	0,518	0,038	0,078
Cyclohexan	84	0	0	0
Summe der nach der ersten Koads. desorbierten C6er-Spezies: 0,078 nmol/cm²				
Benzen(2 Koadsorption.)	78	0,481	0,035	0,073
„erneute Koadsorption“				
Cyclohexan	84	0	0	0
Summe der nach der zweiten Koads. desorbierten C6er-Spezies: 0,073 nmol/cm²				

8.2 Zusammenfassung der Messergebnisse mit koadsorbiertem Benzen

In Bild 8-5 ist die Desorptionsbilanz von koadsorbiertem Benzen an verschiedenen modifizierten Pt(332)-Elektroden dargestellt. Als Vergleich und zur Verdeutlichung des Effektes der Modifizierung ist weiterhin die Bilanz an der unmodifizierten Pt(332)-Elektrode in den Balkendiagrammen dargestellt.

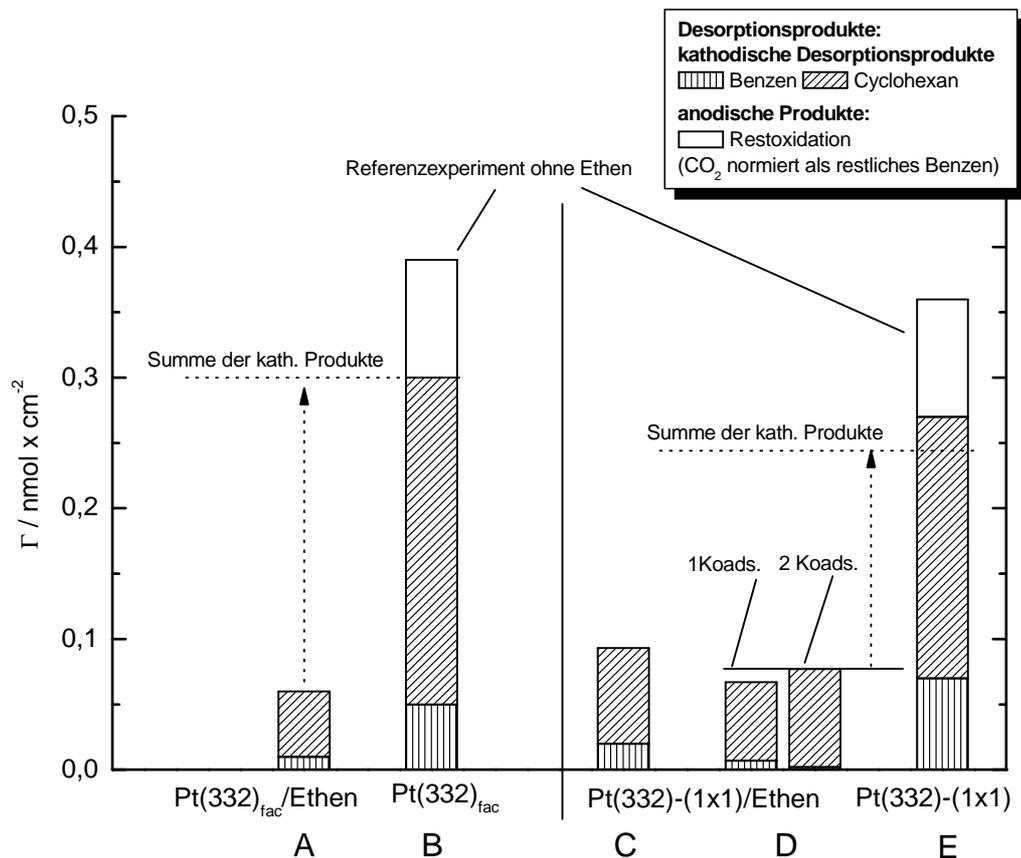


Bild 8-5. Vergleich der Koadsorption von Benzen an den teilblockierten Oberflächen Pt(332)_{fac}/Ethen und Pt(332)-(1x1)/Ethen mit den unmodifizierten Oberflächen

Dargestellt ist die Bilanz der kathodischen Desorption an modifizierten und unmodifizierten Oberflächen. Die beiden Referenzexperimente (B, E) geben die Desorptionsbilanz an den unmodifizierten Oberflächen an.

Im Vergleich dazu ist jeweils die Desorption von koadsorbiertem Benzen an den teilbelegten Oberflächen dargestellt: A. Desorption von koadsorbiertem Benzen am Pt(332)_{fac}, C. Desorption von koadsorbiertem Benzen am Pt(332)-(1x1), D. Am Pt(332)-(1x1)/Ethen wurde auch eine zweite kathodische Desorption nach der zuvor durchgeführten Readsorption untersucht; die schwarzen Pfeile deuten den Unterschied in den Summen der kathodischen Reaktionsprodukte zwischen den reinen und den modifizierten Oberflächen an.

Der Vergleich zeigt deutlich, dass an den unterschiedlich präparierten Oberflächen etwa dieselbe Gesamtstoffmenge kathodisch desorbiert wird. Die Produktverteilung ist am Pt(332)-(1x1) leicht zugunsten des Cyclohexans verschoben. Die Gesamtmenge des

desorbierten Benzens und Cyclohexans ist an beiden Oberflächen in etwa der Zahl der Stufenplätze zur Gesamtoberfläche proportional, da etwa ein Viertel des an der unmodifizierten Oberfläche des Pt(332)-(1×1) und Pt(332)_{fac} desorbierenden Benzens kathodisch desorbiert wird. Die etwas größere Terrassenbreite am Pt(332)_{fac} vermindert die kathodisch desorbierte Stoffmenge nicht signifikant, obwohl die effektive Stufendichte — der Abstand zweier Stufenplätze auf der Elektrodenoberfläche — durch die Abkühlung in Argon etwas größer sein sollte. (Es wurde bereits erläutert, dass die Abkühlung in Argon scheinbar nicht zu einer drastischen Rekonstruktion führt, obwohl im Fall des Pt(665) deutliche Veränderungen im CV erkennbar sind; vergleiche dazu auch S. 13 f.)

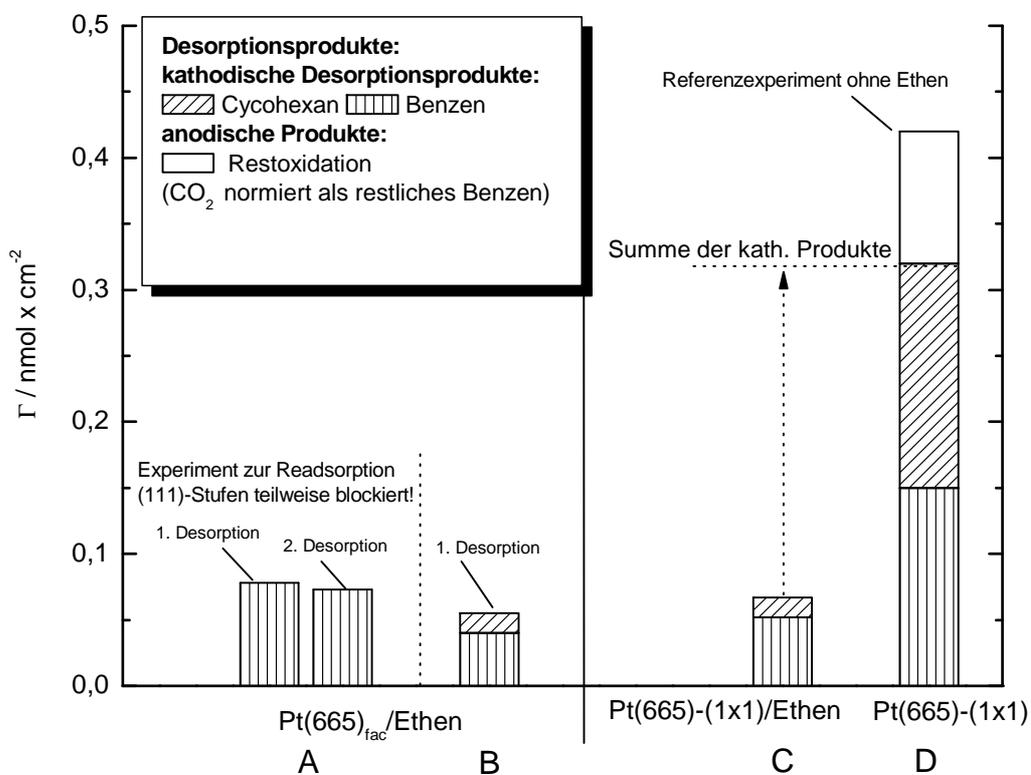


Bild 8-6. Vergleich der Koadsorption von Benzen an den teilblockierten Oberflächen Pt(665)_{fac}/Ethen und Pt(665)-(1×1)/Ethen

Dargestellt ist die Bilanz der kathodischen Desorption von koadsorbiertem Benzen an den Oberflächen des Pt(665)_{fac}; **A.** Kathodische Desorption von koadsorbiertem Benzen am facettierten Pt(665)/Ethen mit Readsorption von Benzen und erneuter kathodischer Desorption, **B.** Typisches Experiment der kathodischen Desorption von koadsorbiertem Benzen am facettierten Pt(665)/Ethen, **C.** Typisches Experiment der kathodischen Desorption von koadsorbiertem Benzen am nicht facettierten Pt(665)/Ethen, **D.** Vergleichsmessungen zur Desorption von der unmodifizierten Pt(665)-(1×1)-Oberfläche.

Ein Vergleich der Desorptionsbilanzen an den Pt(665)-Elektrodenoberflächen, mit einer halb so großen Stufendichte wie an der Pt(332)-Oberfläche zeigt, dass die Koadsorption überraschend auch an diesen Oberflächen zu einer vergleichbaren Gesamtmenge des Koadsorbats führt. (Zu erwarten war eine etwas geringere koadsorbierte Benzenmenge, da die freien Plätze an der Pt(665)-Oberfläche nur etwa halb so viele sind.)

Die Bilanz der Desorption in Bild 8-6 zeigt auch an der Pt(665)-Oberfläche einen tendenziell größeren Hydrierungsanteil an der nicht facettierten Oberfläche.

8.3 Koadsorption von Mesitylen an teilblockierten Pt(332)_{fac}/Ethen

Neben Benzen wurde auch Mesitylen als Gastspezies bzw. Koadsorbenz untersucht. Mesitylen ist durch die drei symmetrisch angeordneten Methylgruppen sterisch deutlich aufwendiger als Benzen, wodurch ein Einfluss der Molekülgröße auf die Koadsorption zu erwarten ist. Aufgrund einer rein sterischen Betrachtung kann zunächst vermutet werden, dass Mesitylen deutlich schlechter eingelagert werden sollte als Benzen, sofern die freien Bereiche an der teilbelegten Elektrode klein sind. Die Belegung und damit die desorbierbare Stoffmenge sollten im Vergleich zu Benzen sehr viel geringer sein.

In Experimenten zur Koadsorption an der Pt(332)_{fac}/Ethen-Oberfläche konnte keine signifikante Desorption von Mesitylen oder der Hydrierungsprodukte nachgewiesen werden. In den kathodischen Potentialverläufen wurde nur 61 pmol/cm² Methan im MSCV auf m/z = 15 detektiert. Die Wasserstoffadsorption nach den kathodischen Potentialverläufen nach der Koadsorption von Mesitylen war weiterhin stark unterdrückt. Folglich wurde Mesitylen adsorbiert, nicht aber wieder desorbiert.

In weiteren Experimenten wurde versucht, diese Blockierung zu verifizieren, indem Benzen als Koadsorbenz nach der Koadsorption von Mesitylen und den folgenden kathodischen Potentialverläufen angeboten wurde. Es sollte damit getestet werden ob Benzen koadsorbiert werden kann, oder eben nicht, wobei Letzteres eine Blockierung der „Taschen“ verifizierte. In den nachfolgenden kathodischen Potentialverläufen wurde der Ionenstrom auf m/z = 84 und m/z = 78 verfolgt. Es konnte mit etwa 20 pmol/cm² eine nur sehr geringe Menge Benzens detektiert werden, wodurch gezeigt wird, dass Mesitylen die freien Bereiche des Pt(332)/Ethen in Folge seiner Koadsorption blockiert und letztlich „vergiftet“. Mesitylen ist im Gegensatz zu Benzen nicht bzw. kaum desorbierbar. Die schlechte kathodische Desorbierbarkeit übersteigt die Ergebnisse in den Experimenten an den reinen Oberflächen des Pt(pc), die im Kapitel 6 vorgestellt wurden, deutlich.

8.4 Koadsorption von Styren am teilblockierten Pt(332)/Ethen

Styren wurde als weitere Koadsorbens an der modifizierten Pt(332)_{fac}/Ethen-Oberfläche untersucht, da der Einfluss der blockierten Terrassen auf die Adsorptions-, Hydrierungs- und Desorptionsreaktionen auch für Moleküle mit einer kleinen funktionellen Gruppe und einem großen aromatischen Ring untersucht werden sollte. (Styren weist eine aromatisch stabilisierte Doppelbindung auf.)

Im MSCV in Bild 8-7 ist erkennbar, dass signifikante Mengen des angebotenen Styrens koadsorbieren, und kathodisch unter Hydrierung zu Ethylbenzen und Ethylcyclohexan desorbiert werden. Primäres Desorptionsprodukt ist das vollständig hydrierte Ethylcyclohexan, erkennbar im MSCV auf Masse $m/z = 91$ (schwarze Linie). Bei diesem Produkt ist neben der Vinylgruppe auch der aromatische Ring hydriert. In den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen wird eine signifikante Kohlendioxidmenge detektiert. Die Stoffmenge (etwa 1,1-1,3 nmol/cm²) geht aber größtenteils auf restliches Ethen zurück, da am Pt(332) etwa 0,5-0,6 nmol/cm² des adsorbierten Ethens als nicht kathodisch desorbierbares Adsorbat verbleibt.

In Tabelle 8-7 ist die Reaktionsbilanz der kathodischen Desorption des koadsorbierten Styrens am teilblockierten Pt(332)_{fac} zusammengefasst. Insgesamt wurden etwa 0,1 nmol/cm² des koadsorbierten Styrens kathodisch als Ethylbenzen und Ethylcyclohexan desorbiert. Das entspricht etwa 40-50% der Stoffmenge, die an einer freien Elektrodenoberfläche desorbiert wird. Es zeigt sich, dass die Oberflächenkonzentrationen beider Produkte mit 0,28 nmol/cm², bezogen auf die freie Oberfläche, in etwa der Oberflächenkonzentration am unmodifizierte Pt(111)-Elektrodenoberfläche mit 0,18-0,2 nmol/cm² entsprechen und nur wenig geringer als am Pt(332)_r sind. Folglich kann das angebotene Styren die verfügbaren freien Bereiche auf der teilblockierten Elektrodenoberfläche deutlich besser ausnutzen, als das für Benzen der Fall ist.

Neben Ethylcyclohexan, dem vollhydrierten Desorptionsprodukt, wird etwa halb soviel Ethylbenzen detektiert. Bei letzterem Desorptionsprodukt ist nur die Vinylgruppe hydriert, nicht aber der aromatische Ring. Das Produkt desorbiert bei deutlich positiverem Potential, was aufgrund der leichteren Hydrierbarkeit der Vinylgruppe verständlich ist. Vergleicht man nur die Stoffmenge des Ethylcyclohexans, das vermutlich über den aromatischen Ring gebunden ist — da auch dieser bei der Desorption hydriert wird, mit der Menge desorbierten Benzens in den Experimenten zur Koadsorption von Benzen, so findet man ähnliche desorbierte Stoffmengen. Vermutlich liegen auf der modifizierten Oberfläche

zwei Adsorbatspezies vor. Es ist eine plausible Annahme, dass das als Ethylbenzen desorbierende Adsorbat nur über die Vinylgruppe gebunden ist und als zweite Adsorbatspezies zu der etwas höheren Packungsdichte im Vergleich zum adsorbierten Benzen führen. Für diese Adsorbatspezies kann eine Adsorption auf kleinen freien Bereichen auf den (111)-Terrassen sicher erfolgen, da der sterische Anspruch einer Vinylgruppe klein gegenüber einer planaren Adsorption des ganzen aromatischen Ringes ist.

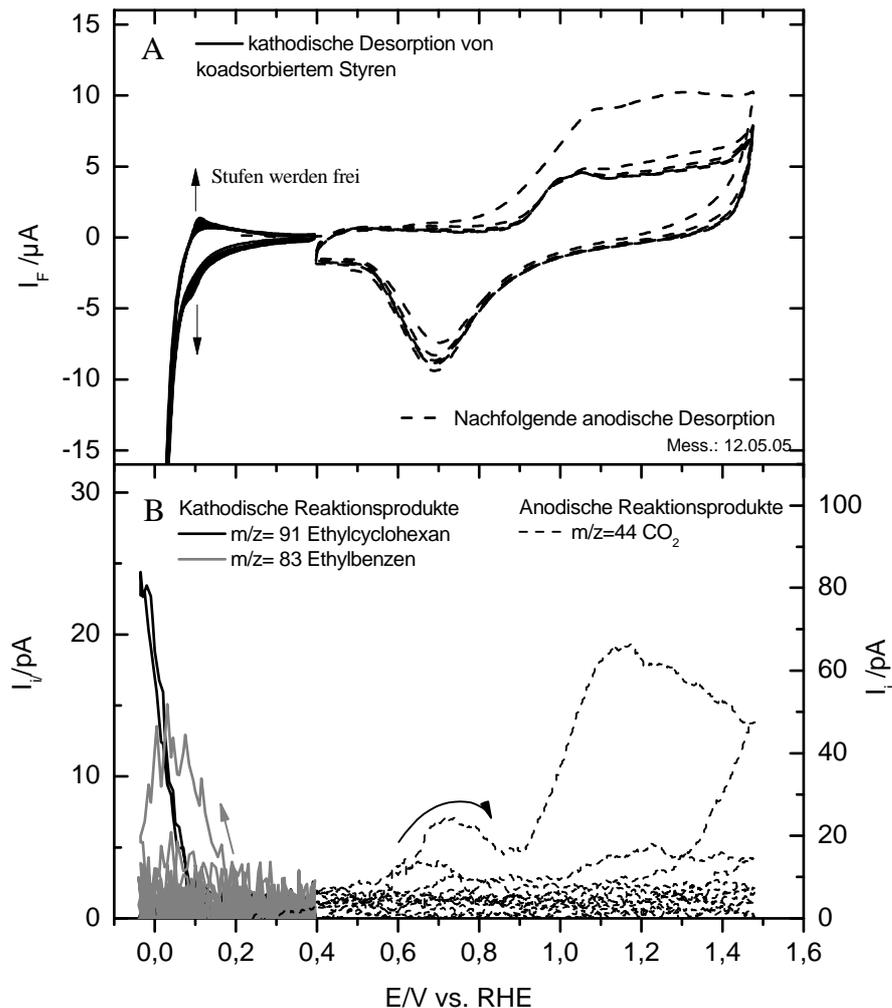


Bild 8-7. Kathodische Desorption von koadsorbiertem Styren von der teilblockierten Oberfläche des Pt(332)/Ethen mit anschließender anodischer Desorption des Restadsorbats

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe an der mit Styren belegten, teilblockierten Oberfläche des Pt(332)/Ethen, schwarze gepunktete Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe; **B.** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 83$ (Ethylcyclohexan), schwarze Linie: $m/z = 91$ Ethylbenzen, schwarze gestrichelte Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid)

Tabelle 8-7. Kathodische Desorption von koadsorbiertem Styren von Pt(332)Ethen

Spezies	Fragmentmasse	$Q_i(\text{Spezies})$	Stoffmenge n	$\Delta\Gamma(\text{Spezies})$	$n(\text{Spezies})/A_{\text{frei}}$
(12.05.05)	m/z	$/nC$	$/nmol$	$/nmol\ cm^{-2}$	$/nmol\ cm^{-2}$
Styren	104	0	0	0	0
Ethylbenzen	91	0,361	0,01	0,04	0,1
Ethylcyclohexan	83	0,32	0,018	0,07	0,18
Kathodisch desorbiertes Adsorbat $\Delta\Gamma(\text{Styren})$				0,11*	0,28

In Bild 8-8 sind die Experimente zur kathodischen Desorption von präadsorbiertem Styren vergleichend dargestellt. Analog den zuvor besprochenen Experimenten mit Benzen sind die Desorptionsbilanzen an der reinen Oberfläche des Pt(332) und an der mit Ethen teilbelegten Oberfläche des Pt(332)/Ethen aufgetragen. (Unter A und E ist zum Vergleich die Stoffbilanz der Desorption des präadsorbierten Ethens von der Pt(332) und der aufgerauten Pt(332)-Oberfläche aufgetragen, da diese Mengen deutlich unterschiedlich sind.)

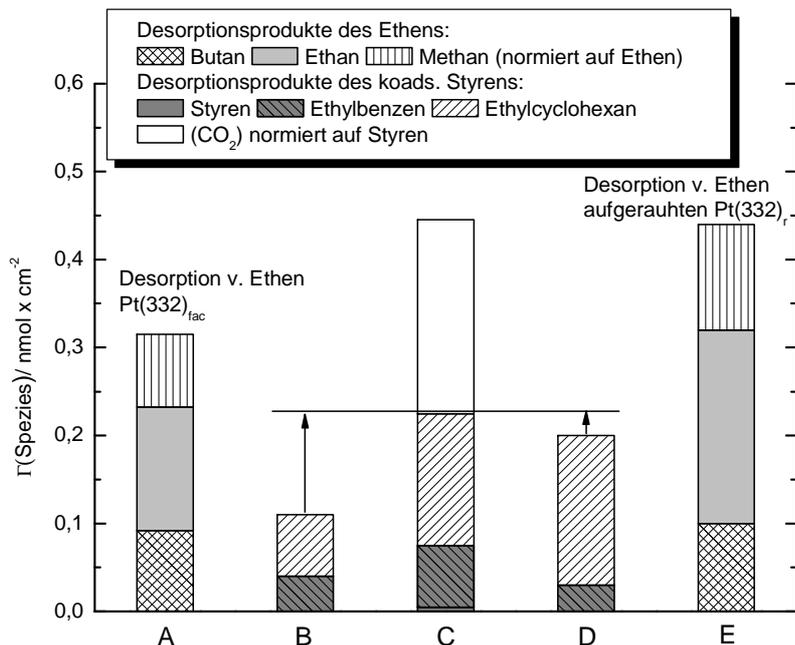


Bild 8-8. Vergleich der Koadsorption von Styren an einer teilblockierten Oberfläche des Pt(332)/Ethen und an einer teilblockierten, aufgerauten Pt(332)/Ethen-Oberfläche
A. Bilanz der kathodischen Desorption von präadsorbiertem Ethen, **B.** Desorption von koadsorbiertem Styren am $Pt(332)_{\text{fac}}/Ethen$, **C.** Referenzexperiment: Desorption von Styren am $Pt(332)r$, **D.** Desorption von Styren am aufgerauten $Pt(332)r/Ethen$, **E.** Desorption von Ethen am aufgerauten $Pt(332)r$, die Pfeile geben die Belegungsunterschiede an.

In Bild 8-8 ist aufgezeigt, dass bei der kathodischen Desorption von koadsorbiertem

Styren am teilblockierten Pt(332)/Ethen etwa die Hälfte der Stoffmenge, verglichen mit dem analogen Experiment am unmodifizierten Pt(332)_{fac}, desorbiert wurde. Styren kann im Vergleich zum Benzen offenbar in deutlich größerem Ausmaß an der durch Ethen teilblockierten Oberfläche des Pt(332)/Ethen koadsorbiert werden. Vergleicht man in der Desorptionsbilanz nur die Menge des kathodisch desorbierten Ethylcyclohexans, so zeigt sich in etwa eine dem Benzen vergleichbare desorbierte Stoffmenge. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass nur diese Adsorbatspezies, die in den kathodischen Potentialverläufen vollständig hydriert wird und Ethylcyclohexan bildet, analog dem Benzen als η^6 -gebundene Spezies vorliegt. Ethylbenzen könnte dann aus einem über die Vinylgruppe koordiniertem Adsorbat hervorgeht. Wie erwartet, zeigt sich am teilblockierten und aufgerauten Pt(332)_r/Ethen, dass eine noch größere Menge des Styrens koadsorbiert werden kann.

8.5 Alternativer Ansätze zur Erzeugung „reaktiver Taschen“

Ziel der weiteren Untersuchungen war es, nach alternativen Wegen zur Erzeugung „reaktiver Taschen“ an den Vicinalflächen zu suchen. Bei einer möglichst vollständigen Blockierung der Terrassenplätze sollten die Stufen vollständig frei sein. Um dies zu erreichen, wurde neben der zuvor beschriebenen partiellen Desorption von präadsorbiertem Ethens (**Weg A**) eine weitere Strategie ausprobiert (**Weg B**). Diese Strategie über den Umweg einer zunächst durchgeführten Stufendekoration wird in Bild 8-9 skizziert und verfolgt folgende Schritte:

- Stufendekoration der atomaren Stufen des Pt(332) mit Kupfer
- Adsorption von Ethen auf den Terrassen des Pt(332)/Cu
- Selektive anodische Oxidation des Cu bei $\sim 0,6-0,65$ V vs. RHE

In den Experimenten werden zunächst die Stufen der Pt(332)-Elektrode mit Kupfer durch eine Stufendekoration selektiv blockiert. An dieser Oberfläche wird dann auf den noch freien Terrassen Ethen bei 0,35 V, ganz analog den bisher besprochenen Experimenten, adsorbiert. Anschließend wird das Kupfer von den Stufen anodisch ab $\sim 0,6$ V vs. RHE abgelöst, wodurch die (111)-orientierten Stufen nahezu quantitativ frei werden sollten. Die Terrassen sollten dadurch— vorausgesetzt, dass keine signifikante anodische Desorption des adsorbierten Ethens erfolgt — weiterhin blockiert verbleiben.

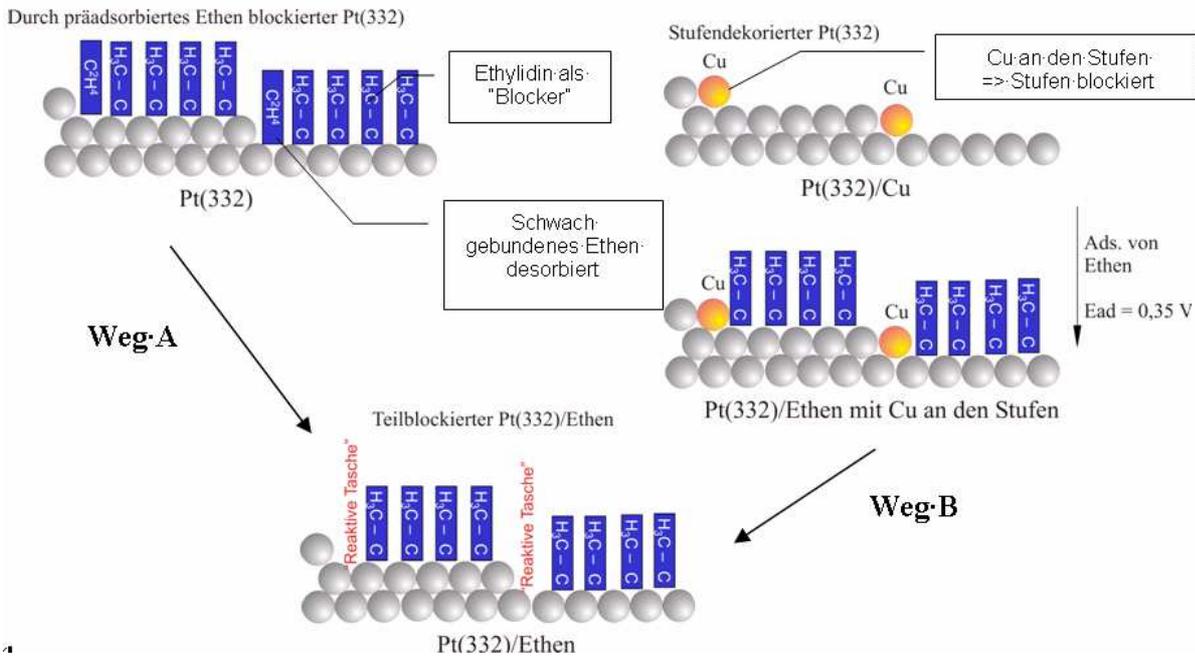


Bild 8-9. Strategien zur Erzeugung „reaktiver Taschen“ an gestuften Elektroden
 Dargestellt sind zwei unterschiedliche Ansätze zur möglichen Erzeugung reaktiver Taschen auf einer vicinal gestuften Platinoberfläche. Weg A wurde bereits diskutiert und hat sich als brauchbarer Ansatz erwiesen. Durch Weg B sollte eine alternative Strategie ausprobiert werden, um die Ergebnisse vergleichen zu können.

In einem ersten Experiment, das im Zusammenhang mit dieser alternativen Strategie zur Modifizierung der Vicinalflächen durchgeführt wurde, ist in Bild 8-10 erkennbar, dass die Stufen des Pt(332) durch die anodische Desorption des Kupfers deutlich frei werden, wie anhand der zunehmenden Wasserstoffadsorptionsladung erkennbar ist.

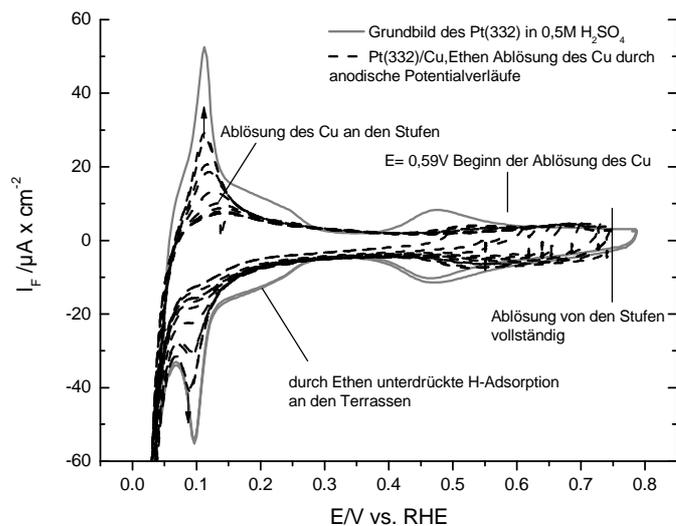


Bild 8-10. Anodische Desorption von Kupfer vom ethenbelegten Pt(332)/Ethen,Cu
 CV in der Dünnschichtzelle mit $v = 20 \text{ mV/s}$, graue Linie: Grundbild des reinen Pt(332)- (1×1) , schwarze gestrichelte Linie: sukzessiven anodischen Potentialverläufe zur Ablösung des Kupfers am Ethen bedeckten und durch Kupfer stufendekorierten Pt(332)/Cu, Ethen.

Die Adsorptionsladung an den Stufen des Einkristalls bei 0,12 V wird umso größer, je anodischer das obere Umkehrpotential in Bild 8-10 gewählt wird. Das anodische Umkehrpotential wird, beginnend ab 0,5 V sukzessive unter Auflösung des Kupfers, auf 0,7 V angehoben. Es zeigt sich, dass die Desorption des Kupfers in Gegenwart von adsorbiertem Ethen auf den (111)-Terrassen erst ab 0,65 V merklich beginnt, wie anhand der dann zunehmenden Stufenladung ersichtlich ist. Es ist zudem zu beobachten, dass auch die Wasserstoffadsorption auf den (111)-Terrassen durch die teilweise Oxidation des präadsorbierten Ethens merklich größer wird.

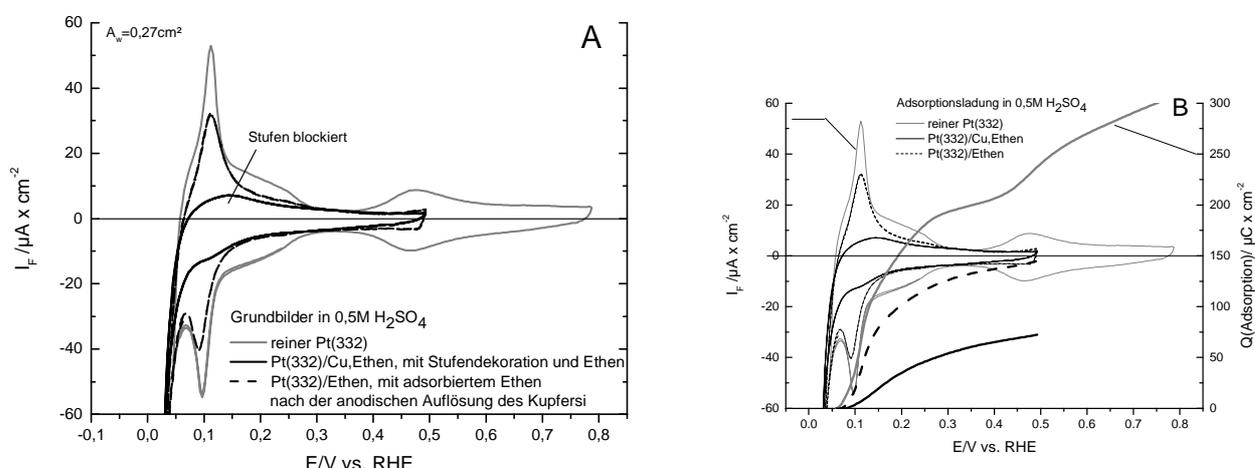


Bild 8-11. Vergleich der Oberflächen des Pt(332)-(1×1) und des nach Stufendekoration erzeugten Pt(332)-(1×1)/Ethen

A. CV mit $v = 20 \text{ mV/s}$, graue Linie: Grundbild des reinen Pt(332)-(1×1), schwarze Linie: Ethen bedeckter stufendekorierter Pt(332)Cu, schwarze gestrichelte Linie: modifizierte Oberfläche Pt(332)/Ethen nach der anodischen Auflösung des Kupfers; B. Zusätzlich sind die Integrale der Adsorptionsladung an den modifizierten Oberflächen angegeben; die Legenden sind in A und B identisch.

Tabelle 8-8. Vergleich der Wasserstoffadsorption an Pt(332) und Pt(332)/Ethen

Substrat	$Q_H(\text{Stufen})$ $/\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$Q_H(\text{Terrassen})$ $/\mu\text{C}/\text{cm}^2$	$Q_{\text{ges}}(\text{Stufen} + \text{Terrassen})$ $/\mu\text{C}/\text{cm}^2$
reiner Pt(332)	40,2	162,8	203 (~200)
Pt(332)/Cu	0	136,6	136,6
Pt(332)/Ethen (Weg B)	40,7	85,0	125,7 (~126)
Blockierung der H-Ads.	0%	48%	37%
Pt(332)/Ethen (Weg A)	40,0	80,0	120,0
Blockierung der H-Ads.	0%	49%	40%

Der Vergleich der Cyclovoltamogramme in Bild 8-11 zeigt, dass es trotz des sehr anodischen Auflösungs potentials des Kupfers zumindest zu keiner vollständigen Auflösung des adsorbierten Ethens am Pt(332)/Cu,Ethen kommt. Die Wasserstoffadsorption auf den Terrassenbereichen (01-0,3 V vs. RHE) nimmt durch die Auflösung des Kupfers zu, wie Anhand eines Vergleichs der Grundbilder des Pt(332)/Cu,Ethen und des Pt(332)/Ethen in Bild 8-11 erkennbar ist. Der parallel mit dem Massenspektrometer erfasste Massenkanal $m/z = 44$ ist durch den Spülvorgang und das dadurch eingetragene Kohlendioxid zu stark gestört. Folglich ist eine Oxidation des adsorbierten Ethens als Kohlendioxid auf $m/z = 44$ nicht quantifizierbar. Ein Vergleich der Wasserstoffadsorptionsladungen in Tabelle 8-8 zeigt, dass durch diese Art der Modifizierung der Elektrodenoberfläche nur durch restliches Ethen blockiert ist. Die Stufen sind zwar vollständig frei, ein Anteil von etwa 50% der Terrassenplätze aber ebenfalls.

Ein Vergleich der Adsorptionsladung der beiden Wege A und B in Tabelle 8-8 zeigt, dass in beiden Fällen die (111)-Stufen fast vollständig frei sind. Die Gesamtladung im Wasserstoffbereich erreicht aber etwa 50% der Adsorptionsladung einer reinen Oberfläche. Um die Oxidation des Ethens beurteilen zu können, muss berücksichtigt werden, dass an einer „intakten“ Ethenschicht an einer Pt(111)-Oberfläche eine Adsorptionsladung von etwa $44 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ detektiert wird. Wird dieser Wert in erster Näherung auch für die Pt(332)-Vicinalflächen berücksichtigt — was wegen der ähnlichen Oberflächenkonzentration realistisch erscheint, so wird durch die Auflösung des Kupfers nur etwa 40% der Oberfläche zusätzlich frei. Das bedeutet, dass nicht nur die Stufen frei werden, sondern auch ein Teil des Ethens oxidiert wird. Bei der selektiven Desorption ist die verbleibende Blockierung durch nicht kathodisch desorbierbares Ethen nur wenig stärker, denn es desorbieren etwa $0,4 \text{ nmol}/\text{cm}^2$ des präadsorbierten Ethens, wie in den DEMS-Messungen und anhand der H-Zellenexperimente zusätzlich bestätigt.

8.6 Koadsorption von Benzen am Pt(332)/Ethen erzeugt durch Cu-Stufendekoration

In einem Experiment zur Koadsorption von Benzen am teilblockierten Pt(332)/Ethen das in Bild 8-12 dargestellt ist, wird erkennbar, dass an dieser weniger blockierten Oberfläche neben Cyclohexan auf $m/z = 84$ auch erhebliche Mengen Benzen auf $m/z = 78$ desorbiert werden. Die freien Stufen forcieren die Desorption von Cyclohexan, die teilweise freien Terrassen erlauben hier offenbar aber bereits eine Desorption des koadsorbierten Benzens ohne Hydrierung, analog der unmodifizierten Oberfläche des Pt(332). (Nach den kathodischen Potentialverläufen im gezeigten Experiment wird das evtl. restliche noch in der

Dünnschichtzelle befindliche Benzen durch einen Elektrolytwechsel herausgespült.) Es zeigte sich im anschließend aufgenommen Grundbild des Pt(332)/Ethen (der grauen gepunktete Linie in Bild 8-12), dass ein deutlicher Teil der Oberfläche des Pt(332)/Ethen wieder für eine Wasserstoffadsorption verfügbar wird. Auch an den Terrassen des teilblockierten Einkristalls ist eine Wasserstoffadsorption wieder erkennbar. Somit wurde das koadsorbierte Benzen nahezu vollständig desorbiert.

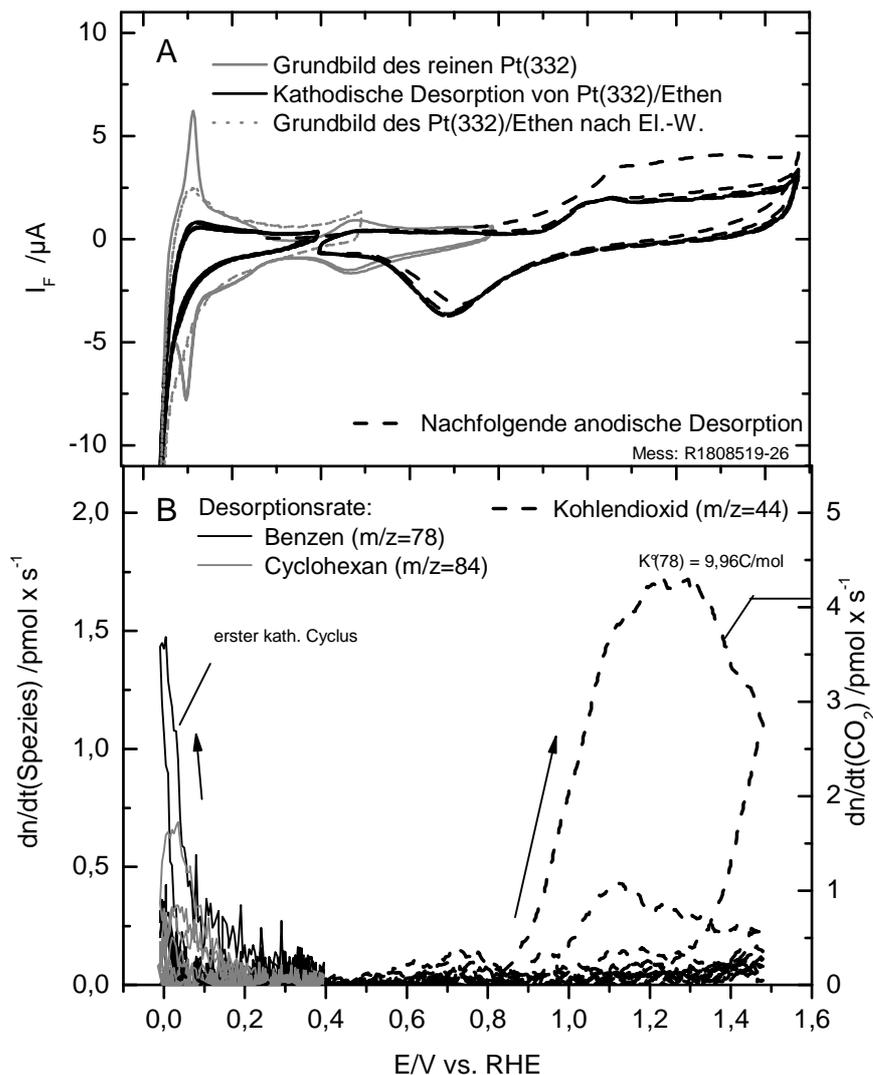


Bild 8-12. Kathodische Desorption von koadsorbiertem Benzen von durch Stufendekoration mit Cu erzeugten Pt(332)/Ethen

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, kathodische Potentialverläufe: graue Linie: Grundbild des Pt(332) in $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, graue gepunktete Linie: Grundbild des Pt(332)/Ethen nach der Desorption des Benzen und kathodischem Elektrolytwechsel, blaue Linie: kath. Desorption von koadsorbiertem Benzen; anodische Potentialverläufe: Desorption des restlichen Adsorbats (Ethen und nicht desorbiertes Benzen);

B. MSCV: $\tau = 50 \text{ ms}$, blaue Linie: $m/z = 78$ (Benzen), schwarze Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan); anodische Potentialverläufe: schwarze gestrichelte Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid).

Tabelle 8-9. Kathodische Desorption von koadsorbiertem Benzen von Pt(332)/Ethen

<i>Spezies</i>	<i>Fragmentmasse</i>	<i>Qi(Spezies)</i>	<i>Stoffmenge n</i>	<i>ΔI(Spezies)</i>
(18.08.05)	<i>m/z</i>	<i>/nC</i>	<i>/nmol</i>	<i>/nmol cm⁻²</i>
Benzen	78	0,371	0,021	0,07
Cyclohexan	84	0,139	0,016	0,06

In Tabelle 8-4 ist die Bilanz der kathodischen Desorption für koadsorbiertes Benzen am Pt(332)/Ethen zusammengestellt. Die Menge des koadsorbierten Benzens ist, mit etwa 0,13 nmol/cm², natürlich deutlich größer als in den vorab vorgestellten Experimenten an den durch partielle Desorption des Ethens erzeugten Pt(332)/Ethen-Oberfläche. Ursache hierfür ist die geringere Blockierung der partiell belegten Oberfläche.

8.7 Diskussion der modifizierten vicinal gestuften Oberflächen

An den vicinal gestuften Pt(332)-Elektrodenoberfläche wurden insgesamt zwei Strategien zur Erzeugung der „reaktiven Taschen“ überprüft. In der zunächst untersuchten partiellen kathodischen Desorption von präadsorbiertem Ethen (Weg A) wird ausgenutzt, dass schwach gebundenes Ethen (vermutlich nur die (C₂)^α und (C₂)^β-Spezies des Ethens) von den Stufen des Einkristalls desorbiert (Vergl. S. 82 f.). Der überwiegende Teil des präadsorbierten Ethens desorbiert von den (111)-Stufen, wie anhand der stärkeren Zunahme der Wasserstoffadsorption an den (111)-Stufen bei 0,1 V an allen modifizierten Oberflächen nachgewiesen werden konnte. Es findet gleichzeitig aber auch eine geringe Desorption des adsorbierten Ethens von den (111)-Terrassenbereichen der untersuchten Vicinalflächen statt. Wie eben ausgeführt, muss dabei die Wasserstoffadsorption von etwa 44 μC/cm² — entsprechend etwa 0,46 nmol/cm² adsorbierten Wasserstoffs — berücksichtigt werden. Diese Koadsorption von Wasserstoff in eine Ethenmonolage ist auch plausibel vor dem Hintergrund einer Koadsorption von mindestens 0,5-0,6 nmol/cm² Kohlenmonoxid in eine „intakte“ Ethenmonolage (vergl. Tabelle 7-7.). Zusammenfassend konnte durch die Experimente folgendes gezeigt werden:

- An den (111)-Terrassen liegt bei Raumtemperatur (~20°C) eine nicht desorbierbare und nicht signifikant mobile Ethenspezies — vermutlich Ethylidin— vor, da nur ein geringer Teil des Ethens (~0,3-0,4 nmol/cm²) kathodisch desorbiert wird. Zudem spricht das zeitlich unveränderliche Cyclovoltammogramm der teilblockierten

Oberfläche für eine fehlende Mobilität der Spezies, da anderenfalls die Adsorptionsladung an den Stufen Änderungen zeigen müsste.

- Die Desorption von den monoatomaren Stufen ist fast vollständig. Nur ein Teil der Stufen ist in einigen Experimenten partiell blockiert.
- Es scheint, dass ein Teil des präadsorbierten Ethens auch von den (111)-Terrassen desorbiert. Vermutlich erfolgt diese Desorption nur für mobile Adsorbatspezies, welche zu den Stufen diffundieren können. (Ein solcher Mechanismus ist etwa für den an der Pt(111)-Oberfläche desorbierenden Adsorbatanteil zu diskutieren. Die Menge entspricht etwa 10% der Ethenbedeckung und stimmt gut mit dem schwach gebundenen, durch Kupfer verdrängbaren Anteil überein.)

Wie zuvor ausgeführt, kann eine Diffusion zumindest einer mobilen Spezies von den (111)-Terrassen zu den Stufen angenommen werden. Primär ist es aber der lokale Effekt der Stufen, der eine Desorption des Ethens ermöglicht. Dies konnte eindeutig anhand der Auftragung der desorbierten Ethenmengen gegen den relativen Stufenanteil (Bild 7-3) gezeigt werden.

Die Desorption des präadsorbierten Ethens ist deshalb nicht quantitativ, da vermutlich nur die $(C_2)^\alpha$, deutlich weniger wahrscheinlich auch die $(C_2)^\beta$ -Spezies mobil sind. Das Ethylidin hingegen kann nicht mobil sein, da ansonsten auch an den schwach gestuften Oberflächen und vor allem der realen Pt(111)-Oberfläche an Defektstellen eine signifikante Desorption beobachtbar sein müsste, was nicht der Fall ist.^[3]

In den Experimenten zur Koadsorption an den Pt(332)- und Pt(665)-Oberflächen konnte gezeigt werden, dass die jeweiligen Gastspezies (die Koadsorbentien) eventuell auch auf den zusammenhängenden freien Bereichen auf den Terrassen adsorbieren, da kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Stufenzahl bzw. Stufendichte der verschiedenen Substrate und der Menge des koadsorbierten Benzens hergestellt werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass die bereits diskutierte Analyse der Wasserstoffadsorption in den H-Zellenexperimenten, zwar eine bevorzugte Desorption von den Stufen erkennen lässt, eine Ethenmonolage aber auch vor der kathodischen Desorption nicht dichtest gepackt ist. Die Defekt und Leerstellen der Ethenschicht sind zwar klein, aber Wasserstoff und CO können sie effektiv ausnutzen.

Der zu erwartende Unterschied der theoretisch in die „Taschen“ an den Stufen des Pt(332) und Pt(665) koadsorbierbaren Benzenmenge liegt bei etwa 50% der Koadsorbatmenge am Pt(332)/Ethen. Es muss an dieser Stelle deutlich gesagt werden, dass ein solch geringer Unterschied von etwa 20-30 pmol/cm² an der Messbarkeitsgrenze der

elektrochemischen Massenspektrometrie liegt. Insbesondere Spuren von restlichem Edukt, die aufgrund der guten Löslichkeit des Benzens in Teflon auftreten können, erschweren diese Unterscheidung.

Dennoch haben die Experimente interessante Details zur Koadsorption hervorgebracht: Eine Desorption von reabsorbiertem Ethen ist möglich, ebenso die Koadsorption von größeren Molekülen wie Benzen Styren und Mesithylen. Wobei die beiden letzteren Spezies nur wieder unzureichend desorbierbar sind.

Ein Vergleich der Reaktivität bei der Desorption von koadsorbiertem Benzen an den modifizierten Oberflächen zeigt, dass, an der teilblockierten Pt(665)-Oberfläche hauptsächlich Benzen, an der teilblockierten Pt(332)-Oberfläche hauptsächlich Cyclohexan gebildet wird.

Die ebenfalls untersuchte zweite Strategie, über eine zunächst durchgeführte Stufendekoration und anschließende Oxidation des Kupfers an den (111)-Stufen, führt zu einer weniger definierten taschenartigen Strukturen an den Stufen der Vicinalflächen. Es musste erkannt werden, dass zwar eine Stufendekoration leicht durchführbar ist, die anodische Auflösung des Kupfers aber auch dazu führt, dass ein Teil des adsorbierten Ethens als Kohlendioxid desorbiert. Mit diesem Vorgehen wird eine weniger definierte blockierte Oberfläche erzeugt. Dieses Konzept zur Erzeugung einer selektiv blockierten Oberfläche ist im Gegensatz zur partiellen Desorption weniger geeignet. Die koadsorbierbaren Stoffmengen sind hier deutlich größer.

9. Koadsorption von Benzen und Ethen am Pt(111)

Eine interessante weiterführende Fragestellung, motiviert durch die zuvor vorgestellten Experimente zur Koadsorption an den vicinal gestuften Pt-Oberflächen, war die nach dem Koadsorptionsverhalten einfacher Aromaten mit Ethen an einer glatten, monokristallinen Pt(111)-Elektrodenoberfläche. Es sei kurz erwähnt, dass auch hier länger-kettige Alkene wie etwa Propen oder 1-Penten als „Modifier“ aus demselben Grunde wie schon an den gestuften Oberflächen nicht in Frage kommen. Eine Modifizierung der (im idealen Fall) nicht gestuften Oberflächen erscheint aber u.a. durch die Koadsorption von Aromaten und Ethen möglich. Fragestellungen der Koadsorptions-Experimente waren:

- Unter welchen Bedingungen können Ethen und Benzen an der Pt(111)-Oberfläche koadsorbiert werden?
- Bildet sich dabei ein Mischadsorbat oder erfolgt eine Verdrängung des präadsorbierten Benzens?
- Kann, sofern ein Mischadsorbat gebildet wird, ein molekulares „Adsorptionstemplat“ erzeugt werden?

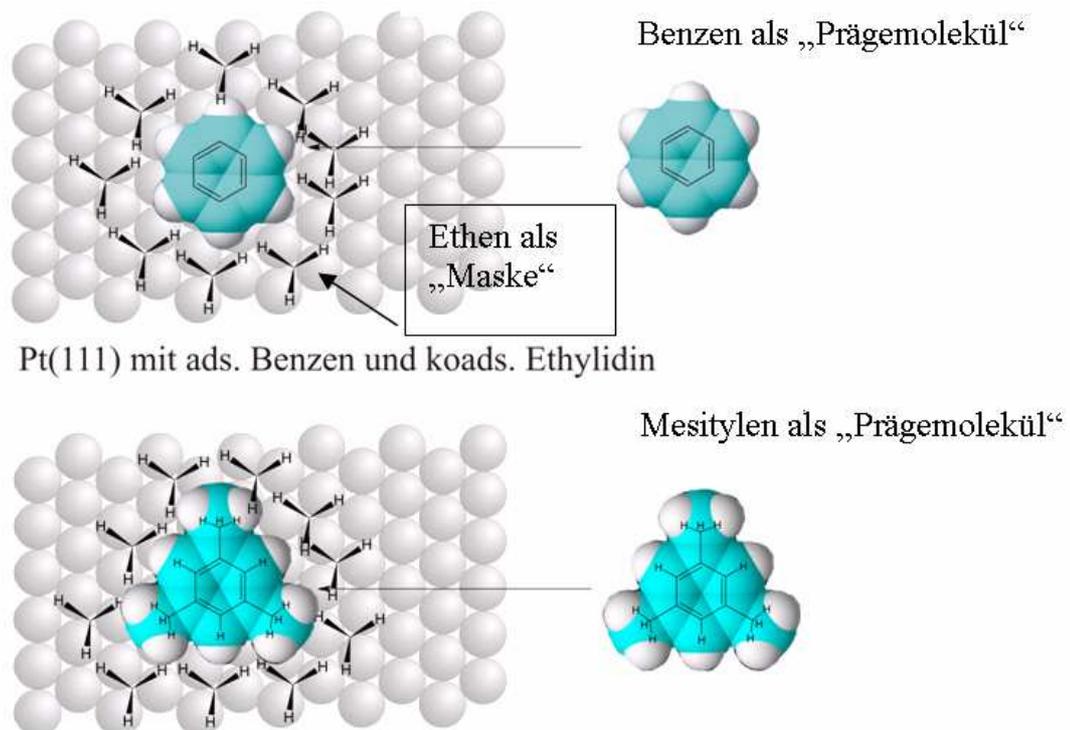


Bild 9-1. Schema einer Koadsorption von präadsorbiertem Benzen (oben) und Mesitylen (unten) mit Ethen am Pt(111)

Die Idee für diese Koadsorptionsexperimente ist, dass im Fall einer statistischen Koadsorption, d.h. für ein Mischadsorbat ohne Domänenbildung, die präadsorbierten Aromaten von koadsorbiertem Ethen umgeben werden könnte, wie in Bild 9-1 schematisch

veranschaulicht ist.

Da adsorbiertes Ethen am Pt(111) kathodisch fast nicht desorbiert (Ref. ^[62, 63]), Benzen aber vollständig desorbiert werden kann (Ref. ^[118]), sollten nach der Desorption des Benzens definierte „Lücken“ an der Elektrodenoberfläche entstehen. Diese Lücken könnten evtl. als „Adsorptionstemplat“ dienen, da sie eine Adsorption von nur kleineren oder gleichgroßen Molekülen erwarten lassen. Eine so erzeugte modifizierte Pt(111)/Ethen-Oberfläche, könnte durch eine koadsorbierte Molekülspezies, etwa Benzen als „Prägemoleküls“, strukturiert werden.

Bedingungen für die (mögliche) Ausbildung einer molekularen (nach der Definition des SFB 624 planaren) Templatstruktur sind:

- Koadsorption von Ethen zum präadsorbierten Aromaten erfolgt ohne vollständige Verdrängung und ohne Domänenbildung
- Das koadsorbierte Ethen ist nicht mobil, so dass es zu keiner signifikanten Diffusion des Modifiers nach der Desorption des Benzens (nach der Ausbildung der Lücken auf der Oberfläche) kommt.

Zielsetzung war es zunächst, die Koadsorption von Ethen an einer zuvor mit Benzen vollständig belegten Oberfläche mit DEMS und EC-STM zu verfolgen. Dabei bietet insbesondere das EC-STM die Möglichkeit, den zeitlichen Ablauf der Koadsorption zu verfolgen und die lokale Struktur des Mischadsorbats aufzulösen. Mit DEMS kann dies nicht verfolgt werden, dafür lässt sich aber die Desorption an diesen modifizierten Oberflächen genauer untersuchen und auch quantifizieren.

In Tabelle 9-1 ist die Bilanz der direkten anodischen Desorption von reinem Ethen und einem Koadsorbats von Ethen und Benzen aufgeführt. Es zeigt sich, dass die Menge des detektierten Kohlendioxids mit etwa 2,8-2,9 nmol/cm² annähernd gleich bleibt in beiden Experimenten. Die Elektronenwertigkeit z^{ox} ist aber deutlich verschieden, so dass hier bereits klar wird, dass Benzen koadsorbiert werden konnte. (Für ¹³C-markiertes Benzen wäre diese Spezies massenspektrometrisch von Ethen auch unterscheidbar.) Hier sollte aber nur die Menge des anodisch detektierten Adsorbats ermittelt werden, um bei den folgenden Experimenten mit kathodischen Potentialverläufen besser einschätzen zu können, ob signifikante Benzenmengen kathodisch nicht desorbieren und erst in den anodischen Potentialverläufen als Kohlendioxid desorbieren. Hierzu ist es wichtig, dass die Gesamtmenge des Kohlendioxids ohne eine vorherige Desorption des Benzens ermittelt wird.

Tabelle 9-1. Direkte anodische Desorption von Ethen/Benzen von Pt(111)r

System Adsorbat/Pt(hkl)	K° C/mol	Q_i /nC	Q_F / μ C	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$ /nmol cm ⁻²	z^{ox}
Ethen/Pt(111)r	2,99(\pm 0,24)	3,97	459	2,8	3,7
Ethen,Benzen/ Pt(111)r	2,99(\pm 0,24)	3,42	801	2,9*	7,0
<i>Koadsorption</i>					

*Über den relativen Beitrag der Kohlendioxidbildung aus Ethen und Benzen kann ohne eine ¹³C-Markierung keine Aussage getroffen werden.

Um die Koadsorption zu verfolgen, wurden kathodische Potentialverläufe nach der zeitgleichen Koadsorption von Benzen und Ethen aus einem Gemisch beider Spezies durchgeführt. In Tabelle 9-2 findet sich die Bilanz zweier Experimente. Im ersten Experiment (Experiment A) wurden 100 ml der gesättigten Ethenlösung mit 10-15 μ l einer mit Benzen gesättigten Lösung versetzt und bei 0,35 V vs. RHE koadsorbiert. Hierbei kam es zu keiner Adsorption von Benzen, da in den nachfolgenden kathodischen Potentialverläufen nur Desorptionsprodukte des adsorbierten Ethens detektiert wurden. Im zweiten Experiment (Experiment B) wurde eine sowohl mit Ethen als auch mit Benzen gesättigte Lösung angeboten. Auch hier konnte keine Desorption von koadsorbiertem Benzen mittels DEMS nachgewiesen werden. Die Elektronenwertigkeit der anodischen Desorption weist aber darauf hin, dass entweder doch etwas Benzen adsorbiert ist oder unwahrscheinlicher die Wasseraddition an das Ethenadsorbat, die zur Ausbildung einer teiloxidierten Spezies führt, durch geringe Mengen koadsorbierten Benzens deutlich unterbunden wird.

Da die Adsorption aus einem Gemisch von Benzen und Ethen hauptsächlich zu einer Adsorption von Ethen führt, wurde das experimentelle Vorgehen bei der Koadsorption verändert und zunächst Benzen aus einer 1 mM Lösung präadsorbiert. Danach wird aus einer gesättigten Ethenlösung Ethen, unter teilweiser Verdrängung des Benzens, koadsorbiert. In den nachfolgenden kathodischen Potentialverläufen konnte dann eine signifikante Desorption von Benzen und Cyclohexan von der aufgerauten Pt(111)r-Oberfläche detektiert werden (s. Tabelle 9-3). Eine Readsorption von erneut angebotenen Benzen in die nach der Desorption entstandenen Lücken war auch möglich. Nach der Readsorption des Benzens desorbiert kathodisch eine Stoffmenge von 0,06 nmol/cm² Benzen und etwa 0,07 nmol/cm² Cyclohexan, wie in Tabelle 9-3-B zusammengefasst ist. Die Gesamtmenge des nach der

kathodischen Desorption erneut eingelagerten Benzens sinkt somit um $\sim 0,14$ nmol/cm² vernehmlich auf $\sim 0,1$ nmol/cm² bei der zweiten Readsorption. Insgesamt wird aber der größte Teil des readsorbierten Benzens wieder desorbiert und auch eine dritte Readsorption und Desorption ist möglich.

Tabelle 9-2. Kathodische Desorption des Koadsorbats Ethen/Benzen von Pt(111)r

System Adsorbat/Pt(111)r	$\Delta\Gamma(\text{C}_2\text{H}_4)$ /nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{C}_2\text{H}_6)$ nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{C}_4\text{H}_{10})$ nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{C}_6\text{H}_6)$ nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{C}_6\text{H}_{12})$ nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$ nmol/cm ²
A. Ethen/Benzen	kein Signal 1,5 C/mol	0,51 0,75 C/mol	nicht erfasst	kein Signal	kein Signal	0,8 2,99 C/mol
B. Ethen/Benzen	kein Signal 1,5C/mol	0,19 0,75C/mol	0,072	kein Signal	kein Signal	1,09 2,99C/mol

A. Koadsorption aus einem Gemisch mit gesättigter Ethenlösung und verdünnter Benzenlösung

B. Koadsorption aus einem Gemisch mit $c(\text{Benzen}) = C_{\text{sätt}}$ und $C(\text{Ethen}) = C_{\text{sätt}}$

Tabelle 9-3. Kathodische Desorption des Koadsorbats Ethen/Benzen von Pt(111)r

System Adsorbat/Pt(111)r	$\Delta\Gamma(\text{C}_2\text{H}_4)$ /nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{C}_2\text{H}_6)$ /nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{C}_4\text{H}_{10})$ /nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{C}_6\text{H}_6)$ /nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{C}_6\text{H}_{12})$ /nmol/cm ²	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$ nmol/cm ²
A Ethen/Benzen	kein Signal (2,62 C/mol)	0,013 (1,1 C/mol)	Spuren	0,058	0,092	nicht durchgeführt (2,99C/mol)
B Ethen/Benzen	kein Signal	Spuren	Spuren	0,056	0,070	nicht durchgeführt
C Ethen/Benzen	kein Signal	kein Signal	Spuren	0,048	0,054	0,97

A. Desorption nach der Koadsorption von Ethen zu präadsorbiertem Benzen

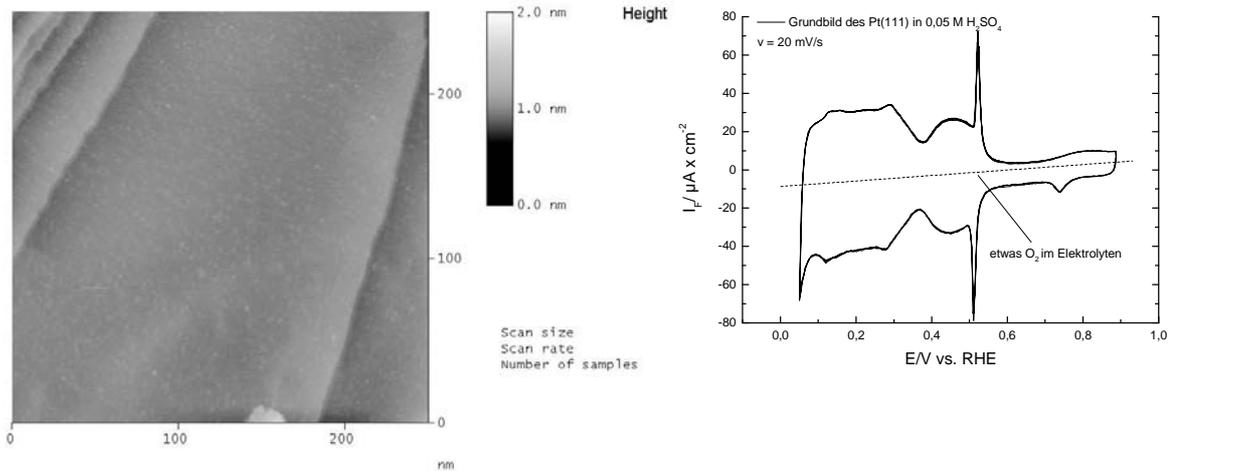
B. Desorption nach der ersten Readsorption am Pt(111)r/Ethen

C. Desorption nach der zweiten Readsorption am Pt(111)r/Ethen

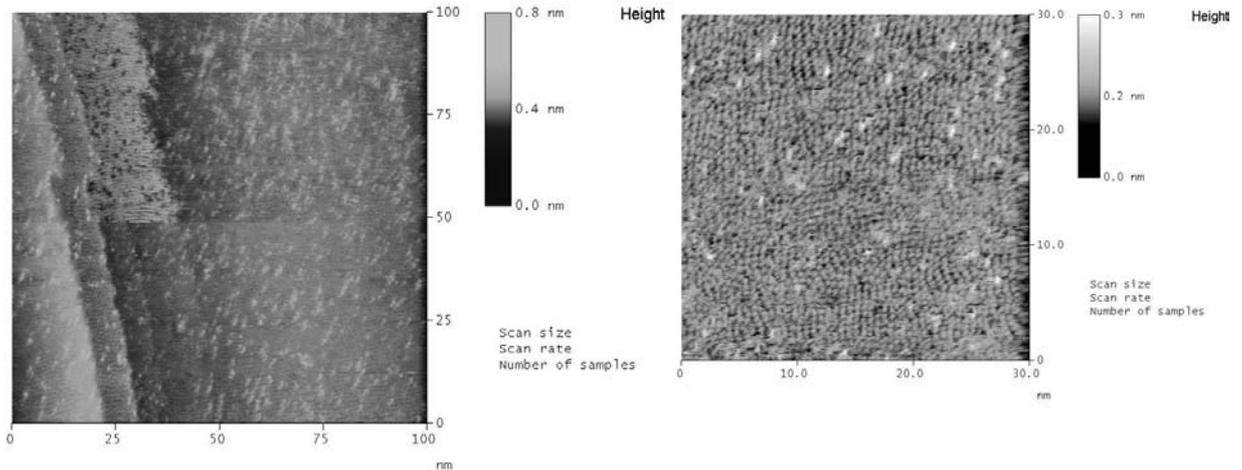
Vor weiteren DEMS-Untersuchungen am glatten Pt(111) war zu klären ob es evtl. möglich ist eine gemischte Koadsorption beider Spezies zu erzielen. Deshalb wurden zunächst ergänzend EC-STM Untersuchungen durchgeführt. Dadurch sollte die lokale Adsorbatstruktur ermittelt werden. Insbesondere sollte es möglich sein, dass Phänomen einer Domänenbildung zu untersuchen.

Mittels EC-STM kann zum einen die störende Bildung von Benzen- bzw. Ethen-Domänen und zum anderen evtl. auch die Mobilität des adsorbierten Ethens nach der

Desorption des Benzens nachgewiesen werden.



A. Scanbereich: (250 x 250) nm² 2,14 Hz



B. Scanbereich: (100 x 100) nm²

3,7 Hz

C. Scanbereich: (30 x 30) nm² 10,17 Hz

Bild 9-2. In situ EC-STM Aufnahme der Benzenadsorption an einer Pt(111)-Elektrodenoberfläche in 0,05 M H₂SO₄

A. reine Pt(111)-Oberfläche in 0,05 M H₂SO₄, das CV in der H-Zelle mit $v = 20 \text{ mV/s}$ ist rechts daneben abgebildet; B. Während der Adsorption von Benzen bei $-550 \text{ mV vs. Pt/PtO}$, C. Detail der Adsorbatstruktur des adsorbierten Benzens am Pt(111), volle Monolage ausgebildet; Parameter: $E = -550 \text{ mV vs. Pt/PtO}$, $I_{\text{tip}} = 1 \text{ nA}$, $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $T \sim 20^\circ\text{C}$, Scanbereich und Scangeschwindigkeit ist bei den Bildern selbst gegeben.

In Bild 9-2 ist oben zunächst unter A die Oberfläche des reinen Pt(111) in benzenfreiem Grundelektrolyten gezeigt. Erkennbar sind mehrere atomare Stufen auf der Oberfläche. In Gegenwart von Benzen ändert sich die Oberfläche drastisch (Bild-B) und zunächst ist die Ausbildung einer lokalen Adsorbatstruktur an den Stufen erkennbar. (Das Bild zeigt im unteren Drittel eine leichte Veränderung der STM-Spitze, die Auflösung wird schlechter. Es liegt keine Drift des Untergrundes vor.) Interessant ist in dieser Aufnahme,

das das Benzen in Stufennähe bereits eine dichte Packung aufweist, während die Terrassen noch unbedeckt sind. Die nur lokal geordnete Adsorbatstruktur an der Pt(111)-Oberflächen (Bild C) stimmt gut mit der in Ref. ^[128] beobachteten Adsorbatstruktur überein, die Itaya u. Mitarbeiter einer $(2\sqrt{3}\times 3)_{\text{rect}}$ -Struktur des Benzens zuschreiben. Die sehr hellen, unförmigen Bereiche in Bild C sind vermutlich adsorbierte Verunreinigungen welche die Translationsymmetrie des adsorbierten Benzens stören. Die STM-Aufnahme C (30×30 nm) zeigt aber dennoch mehrere geordnete Domänen mit den Benzenmolekülen aufgelöst als helle symmetrische Punkte. Insbesondere in kleinen Bereichen ist die Ordnung gut erkennbar. Im kleinen Ausschnitt in Bild 9.2-C, mit einem Scanbereich von 30×30 nm, wurde durch Auszählen der Benzenmoleküle eine Oberflächenkonzentration von etwa $0,3\text{--}0,4$ nmol/cm² bestimmt.

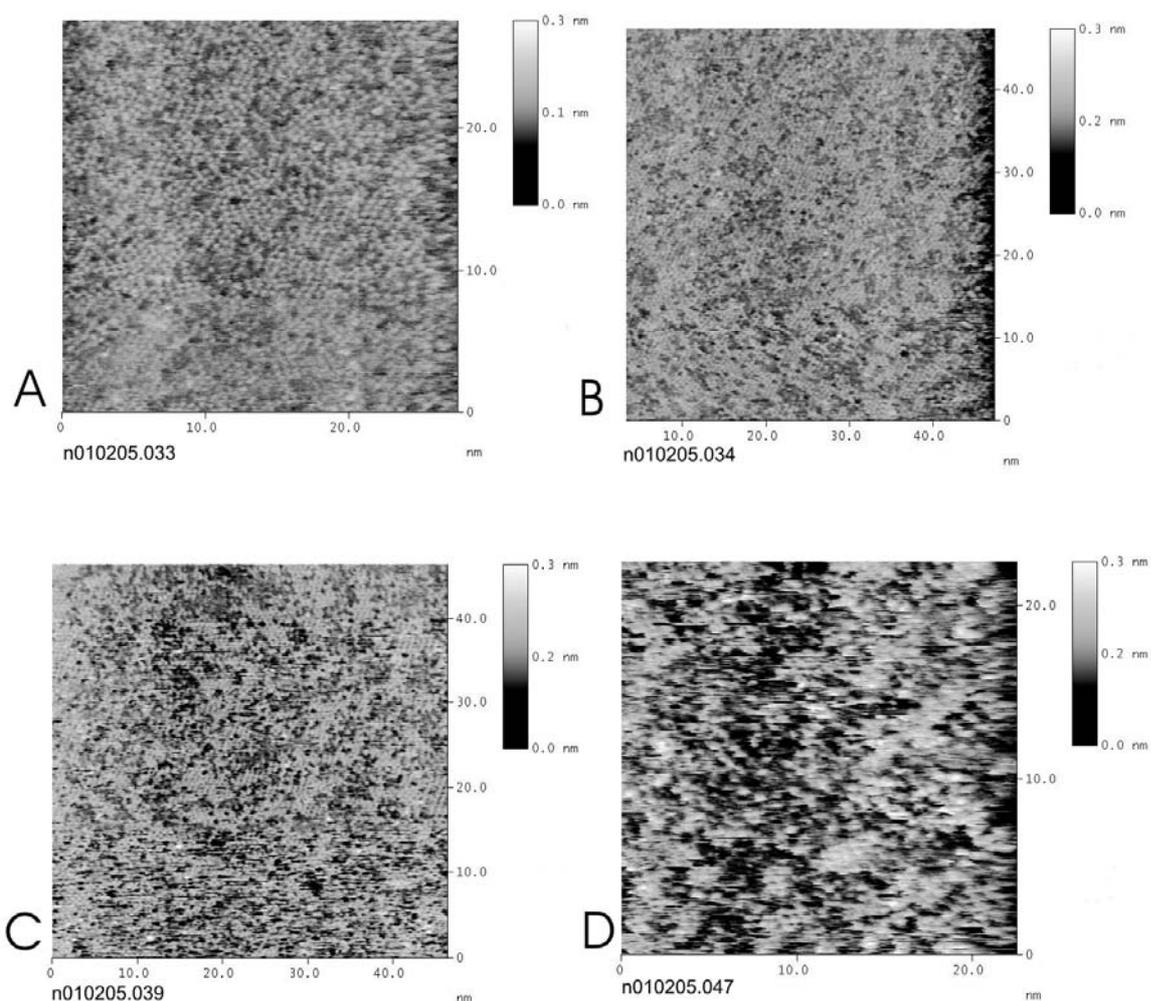


Bild 9-3. Ethenkoadsorption zu präadsorbiertem Benzen an Pt(111) in 0,05 M H₂SO₄
 Das Ethen diffundiert langsam aus der Gasphase durch den Elektrolyten an die benzenbelegte Oberfläche des Pt(111) in 0,05 M H₂SO₄; Parameter: $E = -550$ mV vs. Pt/PtO, $I_{\text{tip}} = 1$ nA, $T \sim 20^\circ\text{C}$, Scanweite und Scangeschwindigkeit: **A.** 27,60 nm, 10,17 Hz, **B.** 47,36 nm, 8,14 Hz, **C.** 46,39 nm, 8,14 Hz, **D.** 22,54 nm 13,56 Hz.

Mit DEMS wurde die Oberflächenkonzentration Γ_{Benzen} am Pt(111) auf $\sim 0,3 \text{ nmol/cm}^2$ ermittelt (Ref. ^[129] und ^[118]) und in dieser Arbeit konnte der Wert auch bestätigt werden.

Nach der Adsorption von Benzen aus 0,05 M Schwefelsäure wird die STM-Zelle mit Grundelektrolyt gespült und aus der Gasphase Ethen übergeleitet. Das Ethen reichert sich im Elektrolyten langsam an, und diffundiert innerhalb von etwa 30 Minuten zur Elektrodenoberfläche. Dadurch wird der Vorgang besser beobachtbar, als durch einen direkten Elektrolytwechsel mit Pipetten. (Zum damaligen Zeitpunkt war eine Durchflusszelle auch noch nicht verfügbar.) In Bild 9-3-A zeigt sich, dass zwischen den hellen Flächen des Benzenadsorbats dunkle, ungeordnete Bereiche entstehen, in denen kein Benzen mehr vorliegt. In Bild 9-3-B hat sich die Zahl der schwarzen Bereiche vermehrt. Ethen koadsorbiert, wie bereits aus den DEMS-Experimenten bekannt, unter Verdrängung des Benzens auf der Oberfläche. Die Koadsorption des Ethens erfolgt dabei unter Domänenbildung; d.h. die Bereiche in denen bereits Ethen adsorbiert sind wachsen beständig. Bereiche mit gemischter Zusammensetzung werden nicht bevorzugt gebildet. In Bild 9-3-D, nach etwa 53 Minuten seit Messbeginn bzw. 23 Minuten seit dem ersten Auftreten der Ethen-Domänen, ist die Benzenstruktur fast vollständig verschwunden. Die für Ethen typische, relativ ungeordnete Adsorbatstruktur kann jedoch noch nicht aufgelöst werden.^[69]

9.1 Diskussion der Koadsorption am Pt(111)

Eine dem „molekularen Imprinting“ ähnliche Templatstruktur aus koadsorbiertem Ethen, das einzelne präadsorbierte Benzenmoleküle oder sehr kleine Benzendomänen umgibt, ist nach den vorgestellten STM-Aufnahmen nicht zu erwarten. Die beobachtete Domänenbildung führt zu keinen molekülspezifischen „Ethenschablonen“ auf der Oberfläche des Pt(111)/Ethen. Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen Ethen und Benzen ist offenbar leicht repulsiv, bzw. weniger attraktiv als zwischen den Benzen- bzw. Ethenmolekülen untereinander. Andernfalls sollte anstatt der Domänenstruktur ein statisches Mischadsorbat entstehen, was hier nicht der Fall ist.

Es konnte auch in den parallel durchgeführten DEMS-Experimenten (nicht als Bild gezeigt) kein deutlicher blockierender Effekt auf die Einlagerung von Mesitylen an einer durch Benzen und Ethen vorgeprägten Oberfläche beobachtet werden. Eine Diskriminierung der Oberflächenkonzentration deutlich größerer Moleküle als Mesitylen, wie etwa Biphenyl oder Naphthalen, ist zwar nicht ausgeschlossen; der zu erwartende Effekt wird aber nicht

sehr deutlich sein, da die Domänengröße signifikant groß gegenüber dem Platzbedarf der „Gastadsorbentien“ ist.

Experimente zur Koadsorption verschiedener Moleküle sind aber auch prinzipiell interessant, da Informationen über die Wechselwirkungen untereinander und mit der Substratoberfläche erhalten werden können. In diesem Zusammenhang stellen sich u.a. Fragen zur Koadsorption von Molekülen die untereinander durch Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken können: **i)** Werden durch die funktionellen Gruppen Wasserstoffbrückenbindungen gebildet? **ii)** Werden dadurch bestimmte Adsorbatsstrukturen bevorzugt, und wie setzt sich die Adsorbatschicht als Funktion des Potentials und der Konzentrationen der Adsorbentien im Elektrolyten zusammen. (Hieraus könnte evtl. ein „Phasendiagramm“ der Adsorbatschicht mit den Freiheitsgraden Temperatur, Potential und Konzentration der Adsorbentien entwickelt werden.)

Für eine einfache „molekulare Erkennung“ auf der Basis freier, sterisch aber begrenzter Bereiche wurden die Bedingungen oben bereits zusammengefasst. Das gewählte System Pt(111)/Ethen, Benzen konnte diese Bedingungen jedoch nicht erfüllen. Andere Modifier könnten solche gemischten Adsorbatsstrukturen evtl. ermöglichen. An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass solche Koadsorptionsexperimente auch einen Zugang zur Abschätzung der Größenordnung von Diffusionskoeffizienten an Oberflächen ermöglichen. Die Selektivität eines nicht desorbierbaren Adsorbats nach der Desorption der koadsorbierten Gastspezies, d.h. der Einfluss des nicht desorbierten Adsorbats auf die Menge angebotener größerer Koadsorbentien, ist Maß für die Beweglichkeit des Modifiers. Eine Diskriminierung größerer Koadsorbentien tritt nur auf, wenn die Mobilität des Modifiers gering ist.

Interessant ist auch die in Bild 9-2 B beobachtete dichte Packung von adsorbiertem Benzen auf einer noch nicht vollständig belegten Oberfläche des Pt(111) in unmittelbarer Stufennähe. Das STM-Bild lässt die Vermutung zu, dass Benzen zunächst an den Stufen adsorbiert, bevor eine Adsorption auf den Terrassen erfolgt. Für den Einfluss der Stufen auf die Adsorption sind mehrere Hypothesen möglich: **i)** Benzen könnte, bedingt durch eine attraktive Wechselwirkung der Moleküle untereinander, bevorzugt in unmittelbarer Nachbarschaft von bereits an den Stufen adsorbiertem Benzen adsorbieren. **ii)** Alternativ ist auch eine Verdrängung von adsorbiertem Benzen an den Stufen auf die Terrassen durch weiteres Benzen, das an den Stufen zusätzlich adsorbiert, denkbar. Eine Diffusion von an den Stufen adsorbiertem Benzen auf die Terrassen ist ausgeschlossen. Dies ist belegt durch H-Zellen und DEMS-Messungen, in denen von den Terrassen bereits eine Desorption ab 0,2 V beobachtet wird, da es schwächer gebunden ist als an den (111)-Stufen.

10. Charakterisierung von Cinchonin als chiraler Modifizier

Neben der zuvor besprochenen Modifizierung von Platineinkristallen zur (möglichen) Erzeugung gröbenselektiver „Adsorptionstemplate“ ist es an achiralen Platineinkristallelektroden auch möglich durch Adsorption eines chiralen Moleküls bzw. „chiralen Auxilliars“, eine chirale „Funktion“ an der Elektrodenoberfläche zu etablieren. Es handelt sich hierbei um eine Modifizierung, die weitaus komplexer ist, als jene in den vorangegangenen Kapiteln besprochenen Ansätze.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es auch „intrinsisch chirale“ Elektrodenoberflächen gibt, und wenige erfolgreiche Umsetzungen an diesen bereits gefunden wurden. (Intrinsische Chiralität bedeutet, dass die Substrate selbst eine Chiralität besitzen und als Enantiomerenpaare auftreten. Ein Beispiel sind etwa die spiegelbildlichen Oberflächen des Pt(643) und des Pt(-6,-4,-3)). An solch einer Elektrodenoberfläche wurde die enantioselective Oxidation von Glucose durch Attard u. Mitarbeitern vor einiger Zeit nachgewiesen.^[75, 130] Eine geringere Selektivität als für die Platinsubstrate wurde aber auch an chiralen Goldelektroden nachgewiesen.^[76]

Ein ebenfalls interessanter Ansatz mit adsorbierten chiralen Auxilliaren ermöglicht es aber wesentlich einfachere, da achirale, Oberflächen zu verwenden, und dennoch eine chirale Information an der Oberfläche zu etablieren. Unter der Voraussetzung eines geeigneten Substratmaterials, etwa Pt oder Pd für Hydrierungsreaktionen, kann dann eine enantioselective Umsetzung erfolgen. Chinchonin wird als ein chirales Auxilliar der Oritoreaktion verwendet, und wurde in Kooperation mit G.A. Attard (Uni Cardiff) untersucht. Fragestellung der Untersuchungen war die Stabilität des adsorbierten Cinchonins, dessen Oberflächenkonzentration und Wechselwirkung mit dem Substratmaterial.

Zu klären waren u.a. der Einfluss des adsorbierten Cinchonins (CN) auf die verbleibende Reaktivität der Platinelektrode, die Oberflächenkonzentration des adsorbierten CN, sowie die kathodische und anodische Stabilität des Adsorbats. Letzteres ist gleichbedeutend mit dem Beginn der Bildung kathodischer und anodischer Zersetzungsprodukte des Adsorbats. Diese Fragen wurden u.a. in der Diplomarbeit von N. Fietkau untersucht und sind Gegenstand einer Veröffentlichung.^{[39] [131]} Das nachfolgende Kapitel beschäftigt sich primär mit der Bindungswechselwirkung von Cinchonin, das neben der Wechselwirkung über den aromatischen Chinolinring auch ein Bindungsbeitrag über die exocyclische Vinylgruppe des Chinuclidinrings aufweisen könnte.

10.1 Untersuchung zur Bindungswechselwirkung mit der Oberflächen

Da Cinchonin ein sehr komplexes Molekül ist, und deshalb verschiedene Neben- und Zerfallsreaktion möglich sind, wurde zunächst im Rahmen einer Diplomarbeit Chinolin als ein einfaches Modellmolekül untersucht.^[131] Hintergrund dieser Entscheidung war, dass der aromatische Chinolinring auch eine Teilstruktur des Cinchonins und auch des diastereomeren Cinchonidins ist, und signifikant zur Bindungswechselwirkung beiträgt (s. Bild 10-1).

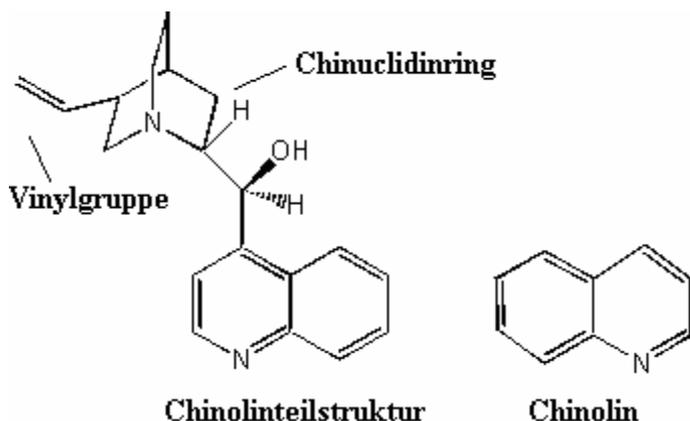


Bild 10-1. Strukturformel des Cinchonins und des Chinolins

Der aromatische Chinolinring ist eine Teilstruktur des komplexen Cinchonins und wurde zunächst als modellhaftes Adsorbat untersucht.

Adsorbiertes Chinolin wurde an unterschiedlichen Elektrodenoberflächen, von der atomar glatten und hydrierungsinaktiven Pt(111)-Oberfläche, dem gestuften Pt(332) bis hin zu polykristallinen Pt-Elektroden, mittels DEMS untersucht.^[6] Das experimentelle Repertoire bestand wiederum aus der anodischen Oxidation zur Bestimmung der Oberflächenkonzentration des Chinolins und der kathodischen Desorption zur Klärung der auftretenden Zerfallsreaktionen bzw. der Desorptionsprodukte.

Ein direkter Nachweis der kathodischen Desorptionsprodukte mit DEMS ist aufgrund der protonierten Stickstoffatome nicht möglich. Deshalb konnte das Ausmaß der kathodischen Desorption nur durch die verbliebene, in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen gebildete Kohlendioxidmenge abgeschätzt werden.

In Experimenten zur direkten anodischen Desorption (nicht gezeigt) wurde eine vollständige Oxidation des Chinolins von N. Fietkau gefunden, und eine mittlere Oberflächenkonzentration von etwa 0,21-0,25 nmol/cm² ermittelt,^[6, 131] die im Vergleich zur Naphthalenbelegung realistisch ist.^[121] Die Stoffmenge des adsorbierten Chinolins ist relativ unabhängig von der Oberflächenstruktur und legt eine planare η_6 -Konformation des Adsorbats nahe, da die Bedeckung etwa halb so groß ist wie für Benzen und etwa der des

adsorbierten Naphthalens ähnlich ist.^[122]

Es wurde gezeigt, dass Experimente mit kathodischen Potentialverläufen ohne einen Elektrolytwechsel keinen Einfluss auf die in den nachfolgenden anodischen Desorptionsexperimenten ermittelte Bedeckung haben. Wird aber am kathodischen Umkehrpotential der Grundelektrolyt gewechselt, so wird das desorbierte Reaktionsprodukt, das aufgrund der Protonierung nicht flüchtig ist, aus der Zelle herausgespült und die anschließend in anodischen Potentialverläufen nachgewiesene Stoffmenge an Pt(pc) und Pt(332) ist deutlich geringer, am Pt(111) sogar nahezu null.^[6, 131] Insbesondere die vollständige Desorption am Pt(111) ist von Bedeutung für die nun folgend besprochenen Experimente.

Geklärt werden sollte hier zunächst der Bindungswechselwirkung des Cinchonins (Struktur siehe Bild 10-1). Für den Fall, dass Cinchonin an der Pt(111)-Oberfläche nur über die Chinolinteilstruktur anbindet, sollte sich auch für dieses Adsorbat eine vollständige Desorption nach einem Elektrolytwechsel zeigen.

Cinchonin wurde deshalb, analog der zuvor diskutierten Modellverbindung Chinolin, aus einer 0,1 mM schwefelsauren Lösung bei 0,35 V vs. RHE präadsorbiert. Danach fanden kathodische Potentialverläufe statt, wobei in einem (oder mehreren) Potentialverläufen bei -0,05V der Grundelektrolyt gewechselt wurde, um das desorbierte und nicht flüchtige Cinchonin — bzw. dessen nichtflüchtige Hydrierungsprodukte — aus der Dünnschicht herauszuspülen.

Tabelle 10-1. Übersicht der desorbierten Stoffmengen von adsorbiertem Cinchonin mit und ohne kathodische Potentialverläufe an verschiedenen Oberflächen

<i>Oberfläche</i>	<i>Experiment</i>	$Q_i(44)$ <i>/nC</i>	$Q_f(Ox.)$ <i>/μC cm⁻²</i>	$\Delta\Gamma(CN)$ <i>/nmol cm⁻²</i>	$z(Ox)$
Pt(111) A_w=0,27	<i>Direkte anod. Desorption</i>	8,56 <i>K°=19,45C/mol</i>	970	0,18 <i>(0,15)*</i>	6,2
Pt(111) A_w=0,40	<i>anod. Desorption nach kath. Elektrolytwechsel</i>	0,555 <i>K°=0,85C/mol</i>	910	0,18 <i>(0,15)*</i>	5,8
Pt(111)r A_w=0,43	<i>anod. Desorption nach kath. Elektrolytwechsel</i>	11,2 <i>K°=19,45C/mol</i>	630	0,15 <i>(0,12)*</i>	4,9

$\Gamma(CN)$ entspricht der Oberflächenkonzentration des Cinchonins und wird aus $\Gamma(CO_2)/9$ berechnet, da alle C-Atome des Chinolinrings mit Sicherheit oxidiert werden. *Bedeckung errechnet für eine Oxidation auch der Vinylgruppe des ads. Cinchonins ($\Gamma(CO_2)/11$).

In Analogie zum Chinolin, das kathodisch am Pt(111) größtenteils desorbiert, sollte auch die Desorption des Cinchonins nach einem Elektrolytwechsel deutlich beobachtbar sein, sofern keine weitere irreversible Bindungswechselwirkung, zusätzlich zur erwarteten Anbindung über den aromatischen Chinolinring, vorliegt.

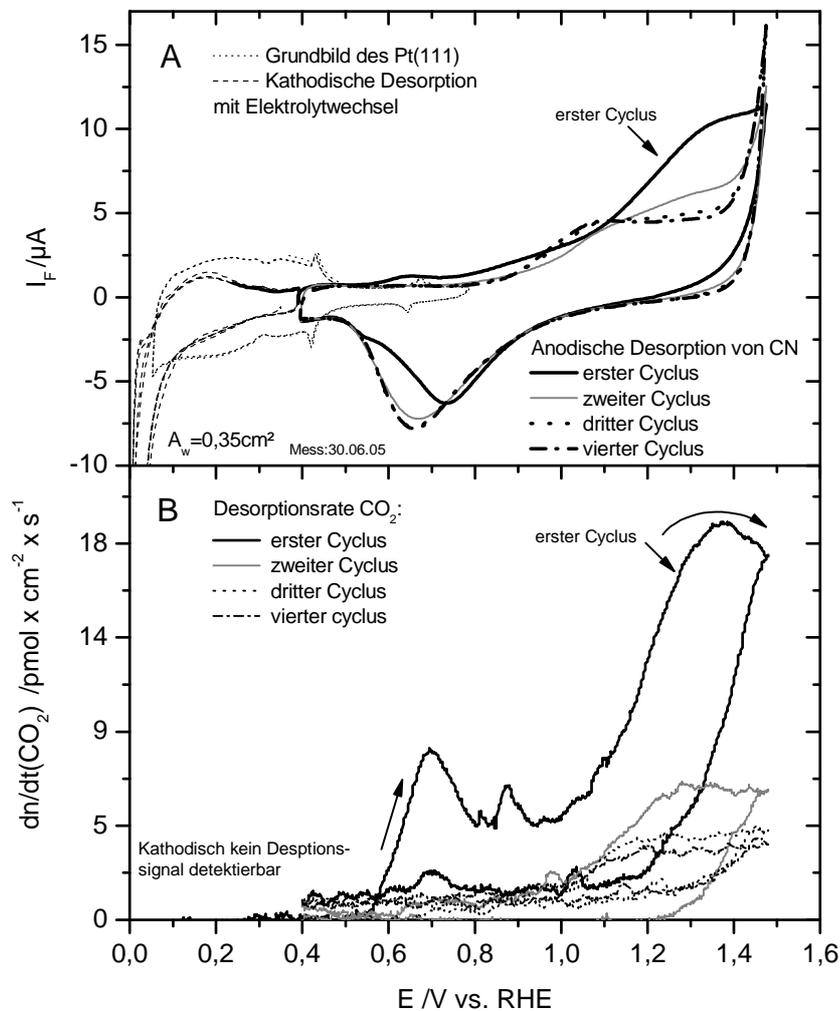


Bild 10-2. Anodische Desorption von präadsorbiertem Cinchonin von einer Pt(111)-Elektrodenoberfläche nach den kathodischen Potentialverläufen mit Elektrolytwechsel
A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, die kathodischen Verläufe selbst sind nicht gezeigt, schwarze Linie: erster anodischer Potentialverlauf, graue Linie: zweiter anodischer Potentialverlauf, gepunktete Linie: dritter anodischer Potentialverlauf, punktiert-gestrichelte Linie: letzter anodischer Potentialverlauf; **B.** MSCV: $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid), Daten über 20 Punkte geglättet. Die linke Achse gibt die Desorptionsrate $dn/dt(\text{CO}_2)$ an. (Die Farbkodierung ist identisch dem CV in A.)

In den am Pt(111) durchgeführten Experimenten in Bild 10-2 ist deutlich erkennbar, dass die kathodischen Potentialverläufe mit Elektrolytwechsel bei $-0,04 \text{ V}$ vs. RHE kaum Einfluss auf die nachfolgende anodische Desorption des adsorbierten Cinchonins haben, da immer noch relevante Kohlendioxidmengen anodisch desorbiert werden. Das

Vergleichsexperiment der direkten Oxidation ohne kathodische Potentialverläufe ist in Bild 10-3 gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Menge des anodisch gebildeten Kohlendioxids nahezu identisch ist in den Experimenten mit und ohne vorherige kathodische Potentialverläufe in Bild 10-2 und Bild 10-3. (Die Potentialabhängigkeit der Desorptionssignale für Kohlendioxid ist sehr ähnlich, lediglich die Stromwelle im CV und MSCV in Bild 10-2 bei etwa 0,7 V deutet auf die Oxidation einer leichter zu oxidierenden Spezies, vermutlich einem kathodisch gebildeten Zerfallsprodukt des adsorbierten Cinchonins. Dieser Beitrag ist aber im Vergleich zur primären Desorptionswelle des unzersetzten Cinchonins ab 0,9 V deutlich geringer und spielt in der weiteren Betrachtung keine Rolle.)

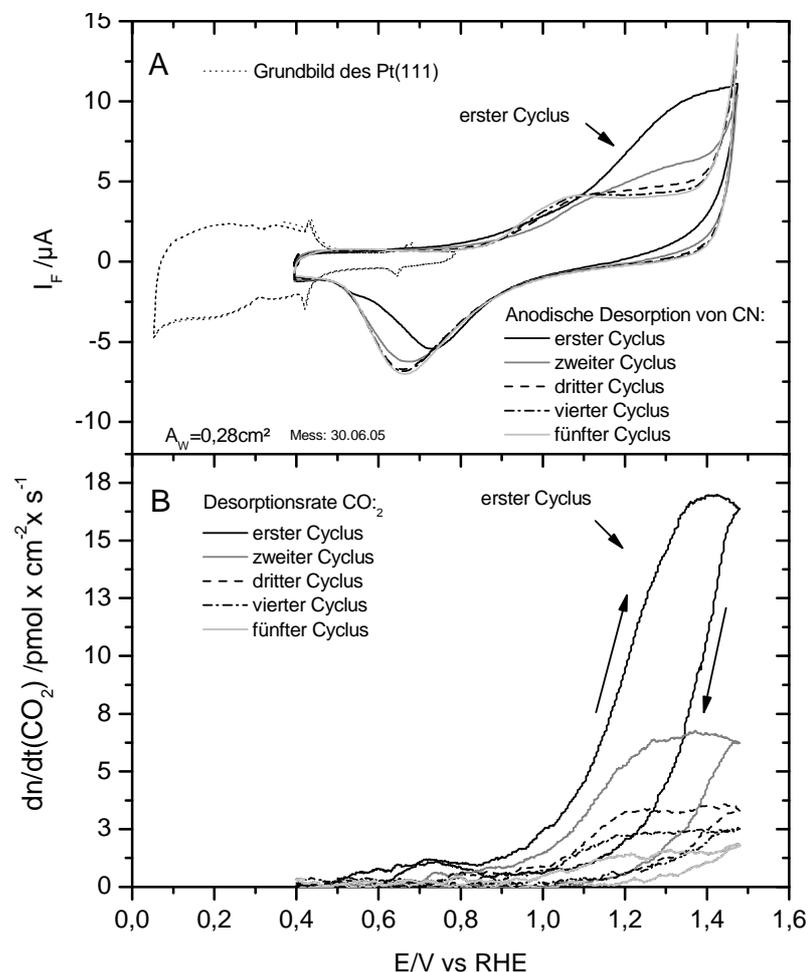


Bild 10-3. Anodische Desorption von präadsorbiertem Cinchonin von einer Pt(111)-Elektrodenoberfläche

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze gepunktete Linie: Grundbild des Pt(111), schwarze Linie: erster anodischer Potentialverlauf, graue Linie: zweiter anodischer Potentialverlauf, gepunktete Linie: dritter anodischer Potentialverlauf, punktiert-gestrichelte Linie: vierter anodischer Potentialverlauf, hellgraue Linie: letzter anodischer Potentialverlauf; **B.** MSCV: $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid), Daten über 20 Punkte geglättet, Die linke Achse gibt die Desorptionsrate $dn/dt(\text{CO}_2)$ an. (Die Farbkodierung ist identisch dem CV in A.)

Die Oberflächenbelegungen des Cinchonins in den Experimenten mit und ohne Elektrolytwechsel, auch an der glatten Pt(111)-Oberfläche, sind, wie in Bild 10-2 und Bild 10-3 erkennbar, nahezu identisch und folglich bindet das Cinchonin nicht nur über den Chinolinring. Eine zusätzliche Bindungswechselwirkung liegt entweder über die Stickstoffatome des Chinuclidinrings oder wahrscheinlicher über die Vinylgruppe vor.

Es wurden auch Experimente an der deutlich reaktiveren, aufgerauten Pt(111)-Oberfläche durchgeführt, und auch hier konnte keine signifikante Desorption des Cinchonins, nach einem kathodischen Elektrolytwechsel nachgewiesen werden. In der Literatur ist von Attard u. Mitarbeitern eine vollständige Desorption präadsorbierten Dihydrocinchonins, hier ist die Vinylgruppe des Cinchonins hydriert, von einer Pt(321)-Oberfläche berichtet worden, was für die Anbindung über die Vinylgruppe spricht.^[77]

10.2 Experimente zur Desorption von Cinchonin an Pt(pc)

Um die bisherigen Ergebnisse genauer zu verstehen und Messungen von N. Fietkau zu verifizieren, wurden Experimente zur kathodischen Desorption an Pt(pc) wiederholt. Cinchonin wurde analog zu den zuvor beschriebenen Experimenten auch an einer polykristallinen Platinelektrode Pt(pc) bei 0,35 V aus einer 0,1 mM Lösung adsorbiert.

Es wurden drei vergleichende Experimente durchgeführt: **i)** Eine anodische Desorption nach mehrfachem kathodischen Elektrolytwechsel (jeweils bei -0,05 V). **ii)** Eine direkte anodische Desorption und **iii)** zusätzlich eine direkte anodische Desorption mit anodischem Elektrolytwechsel bei 1,5 V.

Es zeigt sich auch am deutlich reaktiveren Pt(pc) kein signifikanter Unterschied in der Gesamtbelegung des adsorbierten CN und in der Desorptionsrate (dn/dt) für Kohlendioxid (Bild 10-4) in den Experimenten mit — und ohne Elektrolytwechsel. In H-Zellenexperimenten mit präadsorbiertem Cinchonin konnte von Bakos und Mitarbeitern, ebenfalls keine kathodische Desorption beobachtet werden.^[132]

Sowohl das Potentialverhalten des Ionenstroms für $m/z = 44$ während der anodischen Desorption als auch die detektierte Menge des Kohlendioxids in Bild 10-4 sind nahezu identisch. In allen Fällen wird ein kleiner Vorpeak im MSCV bei etwa 0,7 V beobachtet. Die dabei desorbierte Stoffmenge ist im Vergleich zur primären erfolgenden Desorption anodisch von 0,9 V jedoch unbedeutend. Eine Kontamination mit Kohlenmonoxid ist ausgeschlossen, da mit ^{13}CO geeicht wurde, welches auf $m/z = 45$ als Kontamination zu beobachten wäre, aber nicht nachgewiesen werden konnte.

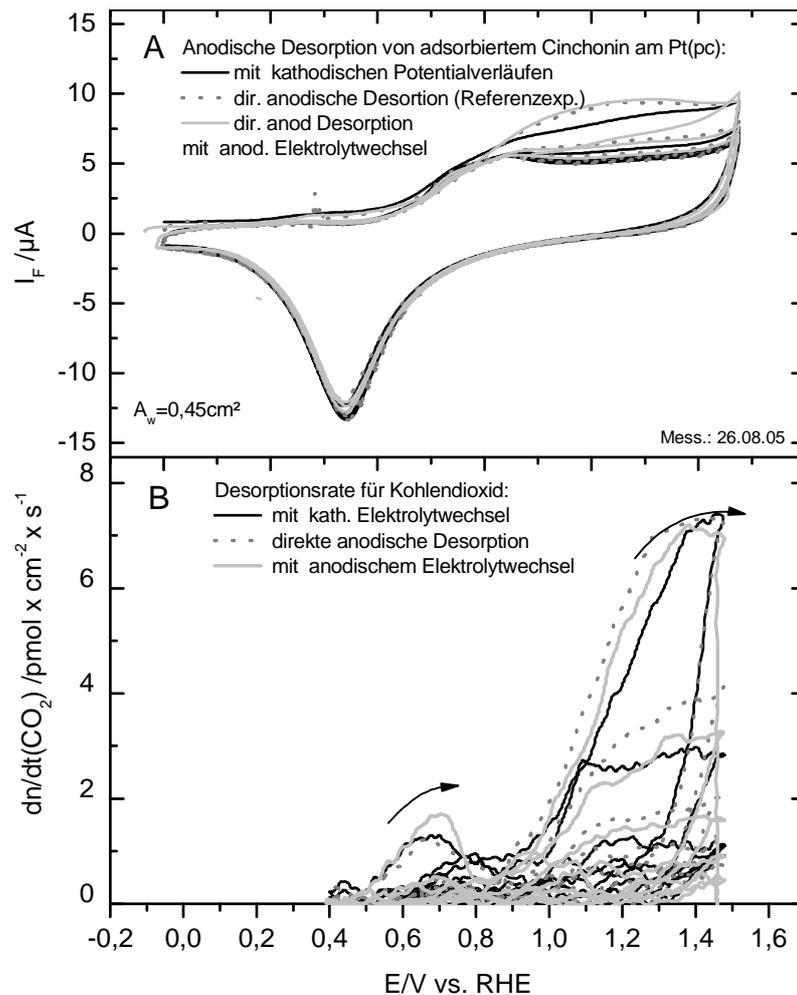


Bild 10-4. Vergleich der anodischen Desorption von präadsorbiertem Cinchonin von einer polykristallinen Elektrodenoberfläche mit und ohne Elektrolytwechsel

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, anodische Potentialverläufe: die schwarze Linie zeigt die anodische Desorption am Pt(pc) nach den kathodischen Potentialverläufen mit Elektrolytwechsel (nicht gezeigt), graue gepunktete Linie: direkte anodische Desorption mit anodischem Potentialstop und Elektrolytwechsel bei 1,5 V, dunkelgraue gestrichelte Linie: direkte anodische Desorption; **B.** MSCV: $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid) die rechte Achse gibt die Desorptionsrate $\text{dn/dt}(\text{CO}_2)$ an. (Die Farbkodierung ist identisch dem CV in A.)

Die Oberflächenkonzentration des Cinchonins $\Gamma(\text{CN})$ ist in allen Experimenten an der polykristallinen Oberfläche in der gleichen Größenordnung (siehe Tabelle 10-2). Daraus ergibt sich, dass weder durch die kathodischen Potentialverläufe mit Elektrolytwechsel noch durch den anodischen Elektrolytwechsel Substanzen aus der Zelle gespült werden und folglich das Cinchonin auch von Pt(pc) kathodisch nicht signifikant desorbiert wird. Weder werden während der kathodischen Potentialverläufe Cinchonin oder dessen Hydrierungsprodukte desorbiert, noch findet bei der direkten anodischen Desorption eine signifikante Desorption von anderen Spezies als Kohlendioxid statt. Diese experimentellen Ergebnisse haben weit reichende Konsequenzen für die Interpretation der

Bindungswechselwirkung des Cinchonins, die im Anschluss diskutiert werden.

Tabelle 10-2. Übersicht der desorbierten Stoffmengen von adsorbiertem Cinchonin (CN) mit und ohne kathodische Potentialverläufe von polykristallinem Platin

<i>Oberfläche</i> (26.08.05)	<i>Experiment</i>	$Q_i(44)$ /nC	$Q_f(Ox.)$ /μC cm ⁻²	$\Delta I(CN)$ /nmol cm ⁻²	z^{Ox}
Pt(pc) A_w = 0,43	Anodische Desorption nach kath. Elektrolytwechsel	2,58	630	0,07	9,2
Pt(pc) A_w = 0,45	Direkte anod. Desorption ohne Elektrolytwechsel	3,58 4,68	660 775	0,09 0,10	8,1 8,0
Pt(pc) A_w = 0,5	Direkte anod. Desorption mit anod. Elektrolytwechsel bei 1,5V	4,27	620	0,08	8,6

$$K^{\circ}(CO_2) = 0,026 \text{ C/(mol} \times \text{Min)} \times t \text{ (Min)} + 6,93 \text{ C/mol. } K_{gem}^{\circ} \sim 8,84 \text{ C/mol}$$

10.3 Diskussion der Bindungswechselwirkung von adsorbiertem Cinchonin

Für die Bindungswechselwirkung des Cinchonins lassen sich mehrere Hypothesen aufstellen, die im Folgenden an den experimentellen Ergebnissen überprüft und diskutiert werden. Es lässt sich konstatieren, dass Cinchonin mit dem Substrat entweder:

- ausschließlich über den Chinolinring (via. Ww. des π -Systems mit der Elektrodenoberfläche) oder
- sowohl über den Chinolinring als auch über die Vinylgruppe (letzter Bindungsbeitrag ähnlich einem höheren Alken) der Chinuclidin-Teilstruktur (vergl. Bild 10-1), oder
- ausschließlich über die Vinylgruppe der Chinuclidin-Teilstruktur wechselwirkt.

Die experimentellen Ergebnisse schließen die erste Hypothese sicher aus, da dann eine vollständige kathodische Desorption des Cinchonins, analog dem Chinolin zu erwarten wäre, was die Experimente widerlegen.

Da dies nicht beobachtet wurde, verbleiben die Hypothesen zwei und drei. Die anodisch detektierte Kohlendioxidmenge stimmt recht gut mit der Menge des anodisch detektierten Kohlendioxids für adsorbiertes Chinolin übereinstimmt. Gleichzeitig gibt die Elektronenwertigkeit z^{Ox} keinen Hinweis auf signifikante Nebenprodukte. (Nebenprodukte können etwa teiloxidierte Spezies wie Oxalsäure sein, die auftreten wenn ein Teil des Moleküls nicht nahe genug an der Oberfläche ist, um vollständig zu Kohlendioxid oxidiert

zu werden. Diese teiloxidierten Spezies diffundierten dann in das Innere der Dünnschicht und würden dann nicht weiter oxidiert, was in den Experimenten nicht der Fall ist.)

Die zum Chinolin vergleichbare Kohlendioxidmenge bei der anodischen Desorption deutet auf eine Bindung des adsorbierten Cinchonins über den Chinolinring. Eine solche Anordnung resultiert in einer ähnlichen Packungsdichte und damit in einer vergleichbaren Kohlendioxidmenge. Die Vinylgruppe muss aber ebenfalls an der Bindung beteiligt sein, da die vollständige Desorption des Cinchonins während der kathodischen Potentialverläufe verhindern ist. Cinchonin bindet also sowohl über den aromatischen Ring als auch über die Vinylgruppe.

Die Experimente mit anodischem Elektrolytwechsel zeigen, dass weder die detektierte Menge des Kohlendioxids, noch die detektierte Faradayladung Q_f — und damit die Elektronenwertigkeit z_{ox} — hierdurch eine Änderung erfahren. Eine Interpretation ist, dass die Chinuclidinteilstruktur (vergl. Bild 10-1) bei den anodischen Potentialverläufen sicher nicht zu Kohlendioxid oxidiert wird, da sie nicht direkt an die Oberfläche bindet und auch keine partielle Oxidation erfährt, da die Elektronenzahl pro detektiertem Kohlendioxidmolekül auch durch einen anodischen Elektrolytwechsel — wo die desorbierten und teiloxidierten Spezies aus der Zelle entfernt werden — keine Änderung erfährt.

An cinchoninmodifizierten Oberflächen konnte von N. Fietkau gezeigt werden, dass eine Koadsorption mit Ethen, Benzen und Naphthalen möglich ist.^[131] Kathodisch erfolgte eine Desorption der Koadsorbate auch unter teilweiser Hydrierung. Experimente zur Koadsorption von R- und S-Limonen wurden an einer mit Cinchonin modifizierten Pt(pc)-Oberfläche in einigen Vorversuchen untersucht. Auch für koadsorbiertes Limonen war eine Hydrierung des Koadsorbats möglich. Eine weitere Untersuchung mit diesem System fand bisher nicht statt.

Weitere Untersuchungen des Systems setzten entweder eine funktionierende Mischzelle zur Neutralisation protonierter Desorptionsprodukte oder besser eine ESI-MS-Kopplung voraus.

Eine interessante verbleibende Frage bezieht sich auf das Verhalten der Chinolinteilstruktur während der kathodischen Potentialverläufe. Nach bisherigen Kenntnissen für die Desorption von Naphthalen und Chinolin sollte es zu einer Hydrierung des Chinolinrings und dessen Desorption vom Substrat kommen. Dadurch sollte das Cinchonin dann ausschließlich über die Vinylgruppe an der Oberfläche gebunden sein. Die Ergebnisse der nachfolgenden anodischen Desorption deuten aber darauf, dass der

Chinolinring aber wieder reabsorbiert, sofern überhaupt zuvor eine partielle Desorption auftrat. Ein weiterer Nachweis für die starke Bindung des Cinchonins über die Vinylgruppe ist entweder durch die Untersuchung von Dihydrocinchonin (analog G.A. Attard in Ref. ^[77]) oder durch temperaturabhängige Messungen mit Cinchonin bei tiefen Temperaturen möglich, wodurch die postulierte Alkyldinbindung nicht ausgebildet werden sollte.

11. Untersuchungen adsorbierter Kronenether

Ziel der Experimente mit den in Bild 11-1 gezeigten Kronenethern war es, u.a. die Stabilität dieser adsorbierten Spezies, vor allem des leicht spaltbaren Kronenetherrings, erstmals auf den reaktiven Platinoberflächen zu testen. Zudem sollten die Oberflächenkonzentrationen, sowie die elektrochemischen Desorptionsreaktionen charakterisiert werden. In anschließenden Untersuchungen sollte auch die Verwendbarkeit der Kronenether als potentialschaltbare Wirtmoleküle thematisiert werden.

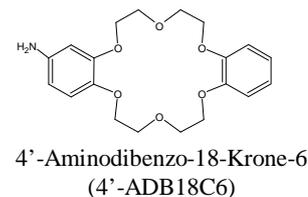
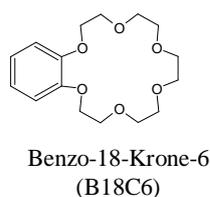
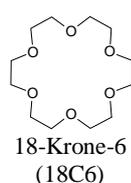


Bild 11-1. Untersuchte Kronenether in der Reihenfolge zunehmender Komplexität

11.1 Methoxybenzen als einfache Modellverbindung mit einer Ethergruppe

Da die Moleküle (18C6, B18C6 und 4'-ADB18C6) wesentlich komplexer sind als viele der bisher mit DEMS untersuchten Spezies, zudem empfindlich gegenüber einer sauren Hydrolyse sein könnten, wurde zunächst eine einfache Modellverbindung an Pt untersucht. Ausgewählt hierfür wurde Methoxybenzen (MB), da es den bisher untersuchten Systemen (verschiedene Aromaten etwa in Ref. ^[122]) ähnlich ist, aber eine Ethergruppe aufweist, und die möglichen Reaktionen überschaubar bleiben. Untersucht wurde für präadsorbiertes MB die kathodische Desorption mit anschließender anodischer Desorption des nicht desorbierten Adsorbates und die direkte anodische Oxidation des Adsorbates.

In Bild 11-2 auf der nächsten Seite ist die direkte anodische Desorption des adsorbierten Methoxybensens an polykristallinen Platin Pt(pc) dargestellt. Der Potentialverlauf der Oxidation ist sehr ähnlich zu früheren Ergebnissen mit Benzen und Toluol. ^[133, 134] Der Anstieg des Faradaystromes und des Ionenstromes (I_1 44 für CO_2) aufgrund der Oxidation des Adsorbats liegt bei etwa 0,8 V. Es ist kein Hinweis auf die Bildung von Kohlenmonoxid aus hydrolysierten Fragmenten des Kronenetherringes erkennbar, da andernfalls eine Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid bei 0,7 V als deutliches Signal auftreten sollte. ^[106]

Die mittlere Oberflächenkonzentration des Methoxybensens $\Gamma(\text{MB})$ kann aus der vollständigen Oxidation zu Kohlendioxid berechnet werden. Die Oberflächenkonzentration liegt bei 0,2 nmol/cm² und ist im Vergleich in Tabelle 11-1 zusammengestellt. Das

Adsorptionspotential hat keinen signifikanten Einfluss, da sowohl für die Adsorption bei 0,2 V, im Bereich der Wasserstoffadsorption (H-upd Bereich), als auch für eine Adsorption bei 0,5 V vergleichbare Mengen des Methoxybenzen (MB) adsorbieren und kein Zerfall des Adsorbats zu beobachten ist. Adsorbiertes MB zeigt im Vergleich zu adsorbiertem Benzen, mit Packungsdichten von 0,3 - 0,38 nmol/cm², eine deutlich geringere Oberflächenkonzentration auf Pt(pc).^[64] Die etwas geringere Packungsdichte des MB — hier etwa 0,57-0,66% von $\Gamma(\text{C}_6\text{H}_6)$ — geht zum größten Teil auf den Platzbedarf der intakten Methoxygruppe zurück, kann aber auch auf die geringere Symmetrie des Moleküls und eine daraus resultierende weniger symmetrische Adsorbatschicht erklärt werden. (EC-STM Untersuchungen mit adsorbiertem MB, etwa an Pt(111), sind bisher nicht publiziert.)

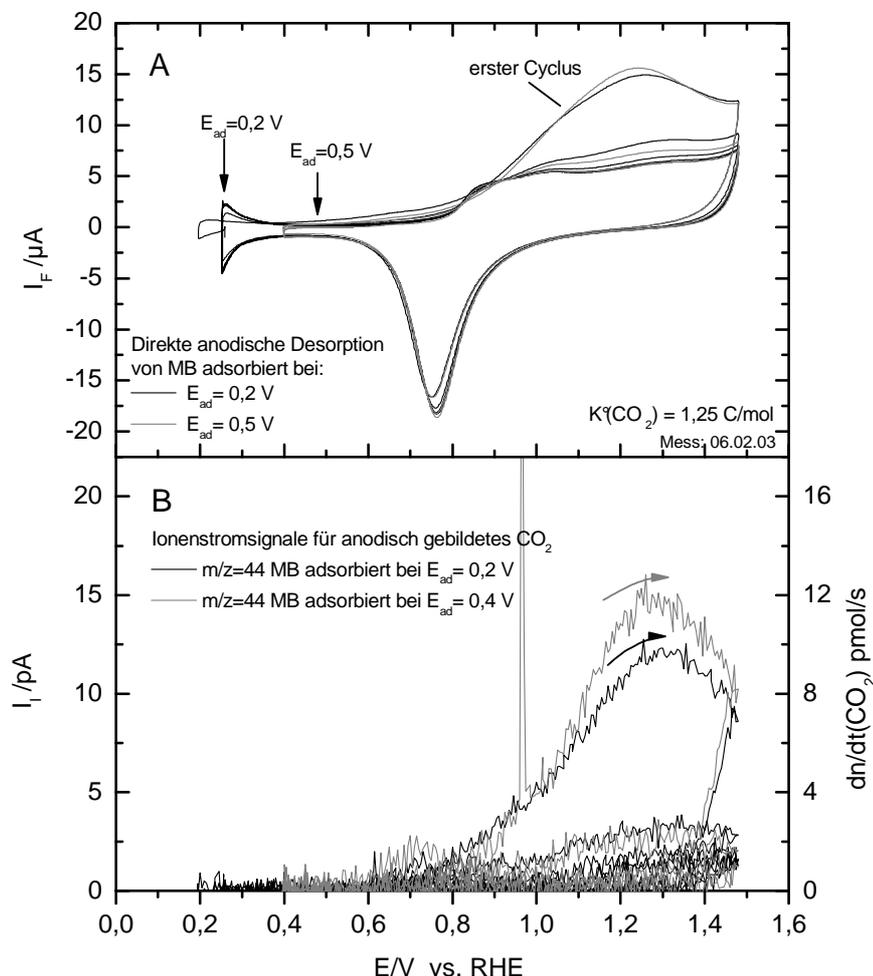


Bild 11-2. Direkte anodische Desorption von präadsorbiertem Methoxybenzen von einer polykristallinen Elektrodenoberfläche Pt(pc)

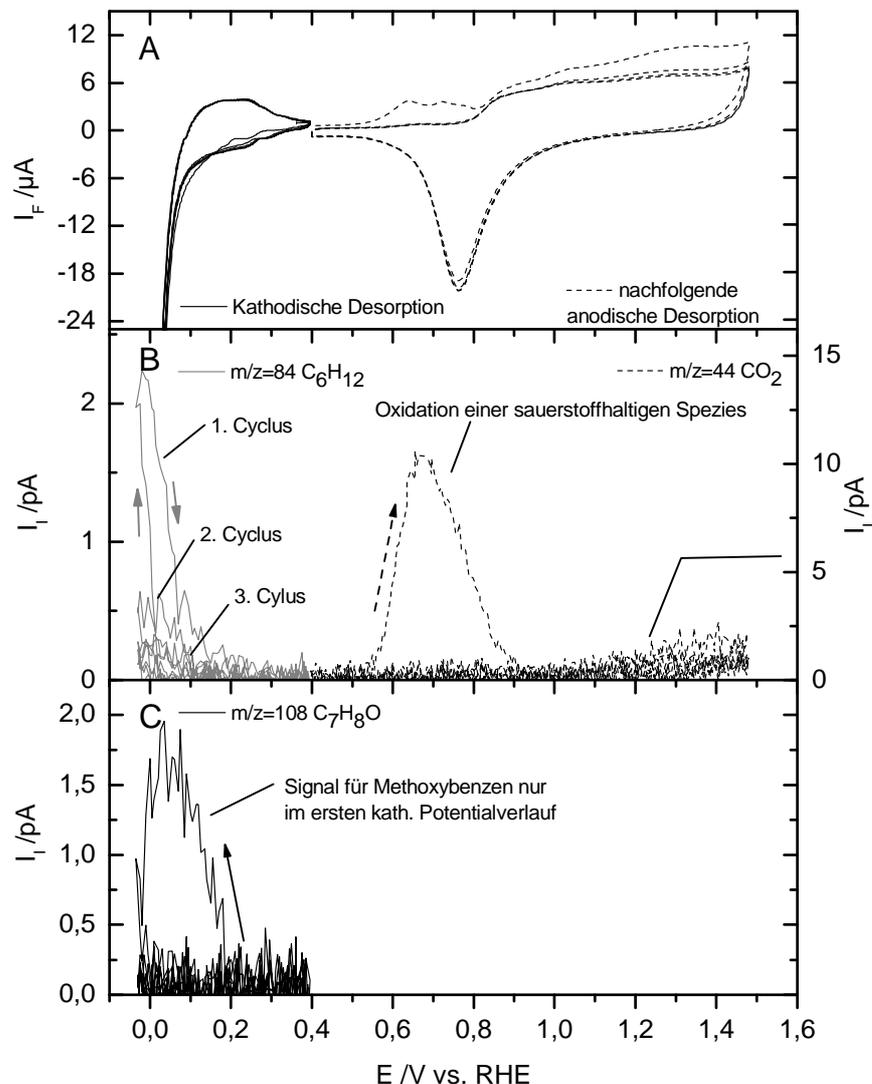
A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, gezeigt ist jeweils die direkte anodische Desorption von adsorbiertem Methoxybenzen für unterschiedliche Adsorptionspotentiale des Aromaten, schwarze Linie: Adsorption bei 0,2 V, graue Linie: Adsorption bei 0,4 V

B. MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid), die rechte Achse gibt die Desorptionsrate $dn/dt(\text{CO}_2)$ an.

Tabelle 11-1. direkte anodische Desorption von ads. Methoxybenzen an Pt(pc)

Fragment	Q_i (Spezies)	K^* (Spezies)	z^{ox}	Γ (Methoxybenzen)*
$m/z = 44$	1,16 nC	1,25 C/mol	6,9	0,22 nmol cm ⁻²
$m/z = 44$	1,12 nC	1,25 C/mol	6,2	0,21 nmol cm ⁻²

*bestimmt aus der anodisch detektierten Kohlendioxidmenge

**Bild 11-3. Kathodische Desorption von präadsorbiertem Methoxybenzen von Pt(pc)**

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe, schwarze unterbrochene Linie: anodische Potentialverläufe, **B.** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan), schwarze Linie: $m/z = 105$ (Methoxybenzen), schwarze unterbrochene Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid).

In den kathodischen Potentialverläufen mit präadsorbiertem Methoxybenzen bis $-0,1 \text{ V}$ wird die Bildung von $0,17 \text{ nmol/cm}^2$ Cyclohexan (auf $m/z = 84$) als Hauptprodukt und etwa $0,05 \text{ nmol/cm}^2$ Methoxybenzen ($m/z = 108$), sowie mit $0,01 \text{ nmol/cm}^2$ Spuren von Benzen ($m/z = 78$) detektiert. Es konnte an der Pt(pc)-Oberfläche kein desorbierendes

Methoxycyclohexan, die vollständig hydrierte und intakte Spezies, detektiert werden. Im nachfolgenden Experiment der anodischen Desorption des restlichen Adsorbats fällt bei 0,7 V im Vergleich zum Experiment der direkten anodischen Desorption die deutlich hervortretende Stromwelle im Faradaystrom und Ionenstrom auf. Die Potentiallage der Stromwelle und die ermittelte Elektronenwertigkeit z^{ox} von etwa zwei Elektronen pro gebildetes Kohlendioxidmolekül, weist auf die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid hin. Offenbar ist durch einen Zerfallsmechanismus des adsorbierten Methoxybenzens während der kathodischen Potentialverläufe, Kohlenmonoxid entstanden. Die Bilanz der kathodischen Desorption findet sich in Tabelle 11-2. Die Menge des adsorbierten Methoxybenzens wird aus der Summe der kathodischen Desorptionsprodukte und des restlichen Adsorbats ermittelt. Die Oberflächenkonzentration des Methoxybenzens von etwa 0,27-0,28 nmol/cm² stimmt, innerhalb der Fehlergrenzen der Messung, gut mit dem aus der direkten anodischen Desorption ermittelten Oberflächenkonzentration von etwa 0,2 nmol/cm² überein. Es ist somit plausibel, dass keine weiteren Desorptionsprodukte vorliegen.

Tabelle 11-2. Produktbilanz der kathodischen Desorption an Pt(pc)

Fragment	$Q_i(\text{Spezies})$	$K^\circ(\text{Spezies})$	Molmenge	$\Delta\Gamma(\text{Spezies})$	Verhältnis
<i>m/z</i>	/C	/Cmol ⁻¹	/nmol	/nmol cm ⁻²	
108	$4,28 \times 10^{-11}$	1,29	0,033	0,05	27%
84	$1,12 \times 10^{-10}$	1,12	0,105	0,17	67%
78	$1,75 \times 10^{-11}$	2,32	0,007	~0,012	~6%
Summe der kathodischen Reaktionsprodukte				0,23 nmol/cm²	:=100%

Tabelle 11-3. Restoxidation nach der kathodischen Desorption

Fragment	Oxidation	$Q_i(\text{Spezies})$	$K^\circ(\text{Spezies})$	Molmenge	$\Delta\Gamma(\text{CO}_2)$
<i>m/z</i>	bei	/Cmol ⁻¹	/Cmol ⁻¹	<i>n</i> (CO ₂)	/nmol cm ⁻²
44	0,7 V	$2,08 \times 10^{-10}$	1,25	0,166	0,28
44	>0,7 V	$2,63 \times 10^{-10}$	1,25	0,21	0,35
Restliches Adsorbat Γ_{Rest}(Methoxybenzen)				0,35/7 = 0,05 nmol/cm²	
Gesamtbelegung Γ(Methoxybenzen)*				0,28 nmol/cm²	

*Summe der kathodisch und anodisch detektierten Spezies umgerechnet auf adsorbiertes Methoxybenzen

11.2 Anodische Desorption der präadsorbierten Kronenether

Ziel dieser Experimente war es, die chemische Stabilität der adsorbierten Kronenether, insbesondere gegenüber einem spontanen Zerfall des Kronenetherringes zu adsorbiertem Kohlenmonoxid, sowie die eventuell oberflächenabhängige Adsorbatmenge auf verschiedenen Platineinkristallektroden zu ermitteln.

11.2.1. Direkte anodische Desorption von 18-Krone-6 (18C6)

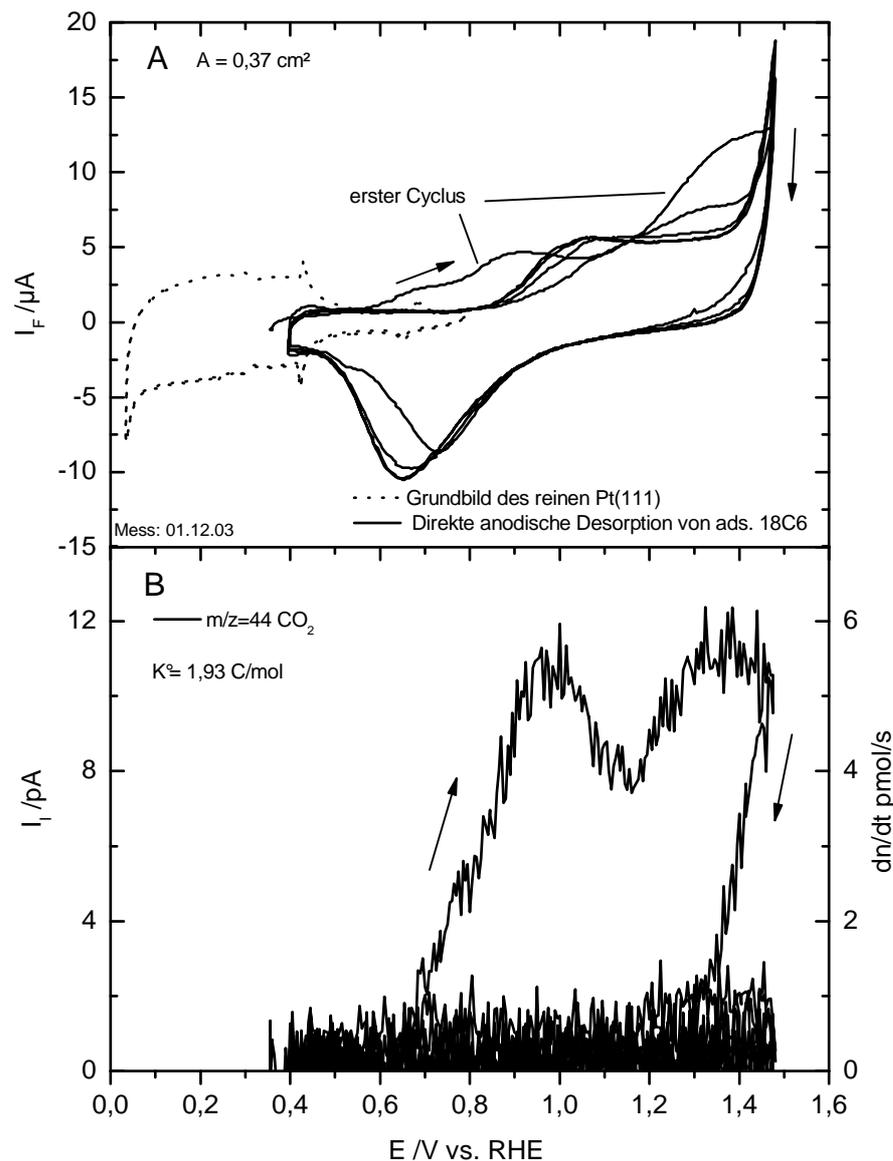


Bild 11-4. Anodische Desorption von präadsorbiertem 18C6 von einer Pt(111)-Elektrodenoberfläche

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze gepunktete Linie: Grundbild des Pt(111), schwarze Linie: anodische Potentialverläufe mit adsorbiertem Kronenether,

B. MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid) die rechte Achse gibt die Desorptionsrate $dn/dt(\text{CO}_2)$ für anodisch gebildetes Kohlendioxid an.

Analog dem zuvor besprochenen Methoxybenzen bindet der unsubstituierte Kronenether (18-Krone-6, 18C6) auch irreversibel an den Platinelektroden, da auch nach Entfernen der Eduktlösung des 18C6 und Spülen der Dünnschichtzelle mit Grundelektrolyt die Spezies adsorbiert bleibt und anhand von Reaktionen nachgewiesen werden kann.

Bild 11-4 zeigt exemplarisch die direkte anodische Desorption des adsorbierten 18C6 an Pt(111). Anders als für adsorbiertes Methoxybenzen zeigt sich in diesem Experiment eine deutliche Schulter in CV und MSCV bei 0,9 V, gefolgt von einem etwas geringeren, aber wieder ansteigenden Signalbeitrag bis 1,5 V. Die beobachteten Stromverläufe bei 0,9 V am Pt(111) und etwa 0,7-0,8 V am Pt(pc), letzteres Experiment ist hier nicht gezeigt, deuten auf einen partiellen Zerfall des Kronenethers schon bei der Adsorption hin. Dieser Beitrag ist jedoch nicht in jedem Experiment sichtbar. (In einigen Experimenten war nur eine sehr kleine Schulter erkennbar.) Temperaturabhängige Untersuchungen sind bisher nicht durchgeführt worden. Vermutlich kann bei niedrigeren Temperaturen der Zerfall weiter vermindert werden.

Wie in Bild 11-4 ersichtlich, ist die anodische Desorption nach dem dritten Cyclus beendet. Die Oberflächenbelegung liegt an Pt(pc) bei etwa 0,09 - 0,1 nmol/cm² und an der Oberfläche der glatten Pt(111)-Elektrode bei etwa 0,13 nmol/cm².

Um einen möglichen Einfluss von Kationen auf die Bindungswechselwirkung mit der Oberfläche zu ermitteln, wurden die Experimente an Pt(pc) in Gegenwart von ~0,5 M Kaliumsulfat in 0,5 M Schwefelsäure durchgeführt. Trotz der hohen Komplexbildungskonstante mit Kaliumionen¹² konnte kein signifikanter Effekt auf die Belegung beobachtet werden (Experiment nicht gezeigt). Folglich ist die Bindungswechselwirkung des Kronenethers mit der Oberfläche stärker als mit den Kaliumionen.

Um die Bindungswechselwirkung der Kronenether besser zu verstehen, wurden zudem noch Verdrängungsexperimente mit ¹³CO an Pt(pc) durchgeführt. Diese Experimente werden weiter unten auf S. 160 f. beschrieben.

¹² Die Bildungsenthalpie des Komplexes beträgt: $\log K(18C6/K^+) = 2,03$ in Wasser bei $T = 298,15$ K (aus Ref. [142]: H. K. Frensdorff, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, 600)

11.2.2. Direkte anodische Desorption von adsorbiertem B18C6

Analog 18C6 wurde Benzo-18-krone-6 (B18C6) an den Oberflächen einer polykristallinen Elektrodenoberfläche, der Pt(111)- und der elektrochemisch aufgerauten Pt(111)r-Oberfläche untersucht. Der Pt(111)r weist wiederum eine durch mehrere anodische Potentialverläufe aufgeraute Oberfläche auf.

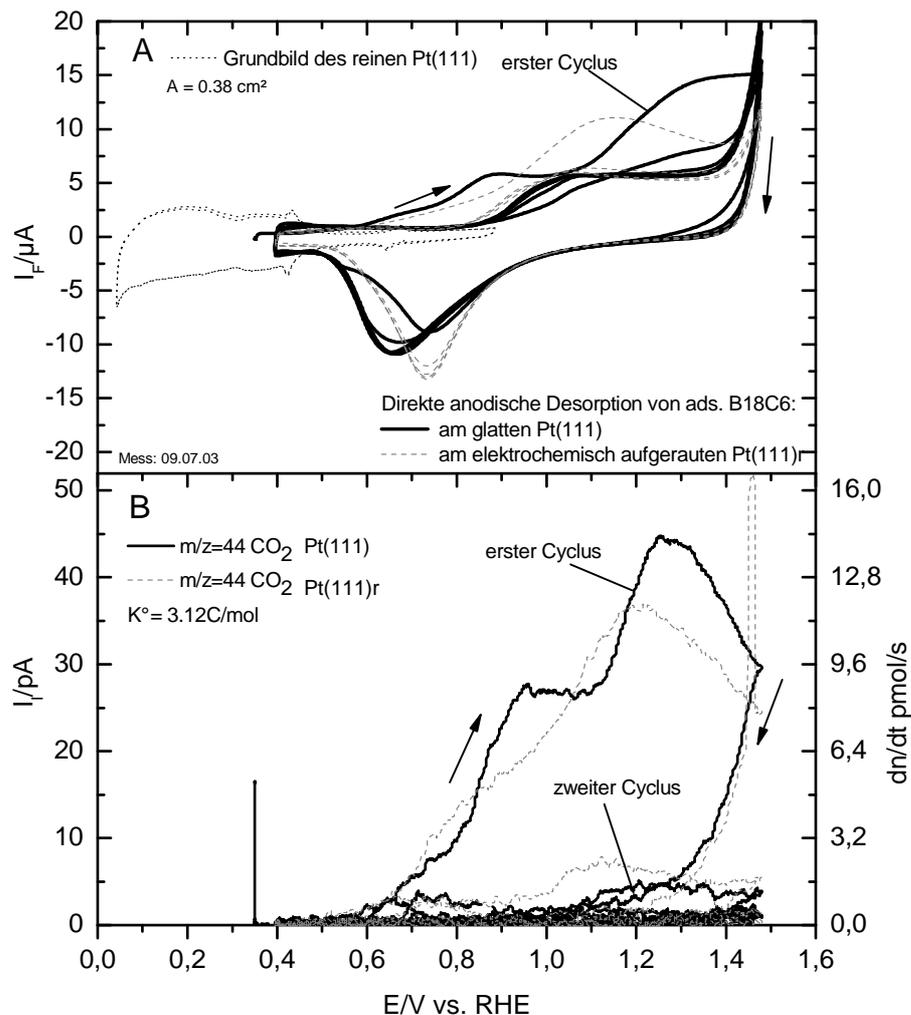


Bild 11-5. Anodische Desorption von präadsorbiertem B18C6 von einer Pt(111)- und einer elektrochemisch aufgerauten Pt(111)r-Elektrodenoberfläche

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze gepunktete Linie: Grundbild des Pt(111), schwarze Linie: anodisches Desorptionsexperiment am Pt(111), graue gestrichelte Linie: am elektrochemisch aufgerauten Pt(111)r; **B.** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid) die rechte Achse gibt die Desorptionsrate $dn/dt(\text{CO}_2)$ an.

Das Experiment zur direkten anodischen Desorption von präadsorbiertem B18C6 ist in Bild 11-5 dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Desorption in CV und MSCV ab etwa 0,6 V zum Anstieg des Faradaystromes und des Ionenstromes auf Masse $m/z = 44$ führt. Das Experiment zeigt, analog dem bereits diskutierten Fall von adsorbierten 18C6, eine deutliche

Schulter im CV und MSCV bei 0,9 V. Die Desorption ist nach drei anodischen Potentialverläufen beendet. Die mittlere Elektronenzahl pro gebildetem Kohlendioxidmolekül liegt bei $z^{\text{ox}} = 5-6$ und deutet auf eine vollständige Oxidation des adsorbierten Moleküls zu Kohlendioxid hin.

Die katalytische Aktivität einer aufgerauten Pt(111)r-Oberfläche nimmt durch die eingeführten Defekte bei der elektrochemischen Aufrauung stark zu, was auch in der Veränderung des Wasserstoffbereichs im CV erkennbar ist.¹³ Der Pt(111)r wurde hier ebenfalls untersucht, da die Oberfläche in der Reaktivität zwischen der Oberfläche des glatten Pt(111) und der polykristallinen Oberfläche liegt.^[122] Während der direkten anodischen Desorption setzt die Oxidation des Adsorbats wieder bei etwa 0,7-0,8 V (vergleiche Bild 11-4) ein.

Die Oberflächenkonzentration von B18C6 ist an allen untersuchten Oberflächen höher als für 18C6 — umgekehrt zum Verhältnis der Molekülgrößen. Eine mögliche Erklärung dafür ist die stärkere Bindungswechselwirkung des Benzo-18-krone-6 über die vorhandene Benzengruppe des Kronenethers. Diese Wechselwirkung sollte im Vergleich zum unsubstituierten 18C6 stärker sein und könnte auch die Ursache der dichteren Packung der Adsorbatmoleküle sein.

Um den Einfluss des Adsorptionspotentials genauer zu untersuchen, wurden an einer polykristallinen Oberfläche mehrere Experimente mit von 0,1 V bis 0,4 V vs. RHE variierenden Adsorptionspotentialen durchgeführt (Experimente hier nicht gezeigt). Es wurde jedoch kein signifikanter Einfluss auf die Belegung der Elektrode beobachtet. Ebenso trat kein Effekt auf die Stromwellen bei 0,7 V, d.h. auf eine Zersetzung des Adsorbates auf.

11.2.3. Direkte anodische Desorption von adsorbiertem 4'-ADB18C6

Um den adsorbierten Kronenether in eine möglichst flache Konformation zu zwingen, damit der Einfluss der Molekülgröße besser verstanden werden kann, sollte ein Kronenether mit zwei symmetrischen am Etherring annelierten Benzenringen untersucht werden. Da Dibenzo-18-krone-6 eine zu geringe Löslichkeit in 0,5 M Schwefelsäure hat, wurde der besser lösliche substituierte 4'-Aminodibenzo-18-krone-6 (4'-ADB18C6) stattdessen untersucht.

Die direkte anodische Desorption des adsorbierten 4'-ADB18C6 (Bild 11-6) verläuft in Form und Potentialabhängigkeit fast identisch zum Experiment mit präadsorbiertem B18C6. Das Startpotential der Oxidation liegt wieder bei 0,8 V vs. RHE, und der

¹³ Genaueres findet sich auf S. 47 ff.

Hauptbeitrag der Oxidation erfolgt anodisch von 1 V. Die in den anderen Experimenten beobachtete Schulter bei 0,8 V existiert in Ansätzen auch für 4'-ADB18C6 und weist auf eine teilweise Zersetzung des adsorbierten Kronenethers hin. Die Elektronenzahl, mit $z^{\text{ox}} \sim 5-6$ Elektronen pro Kohlendioxidmolekül, weist auf eine vollständige Oxidation des Adsorbates hin. Die Oberflächenkonzentration ist mit $0,1 \text{ nmol/cm}^2$ geringer als für B18C6, was zum einen auf die Größe des Moleküls zurück geht und zum anderen auf eine repulsive Wechselwirkung der protonierten Aminogruppen untereinander zurückführbar ist.

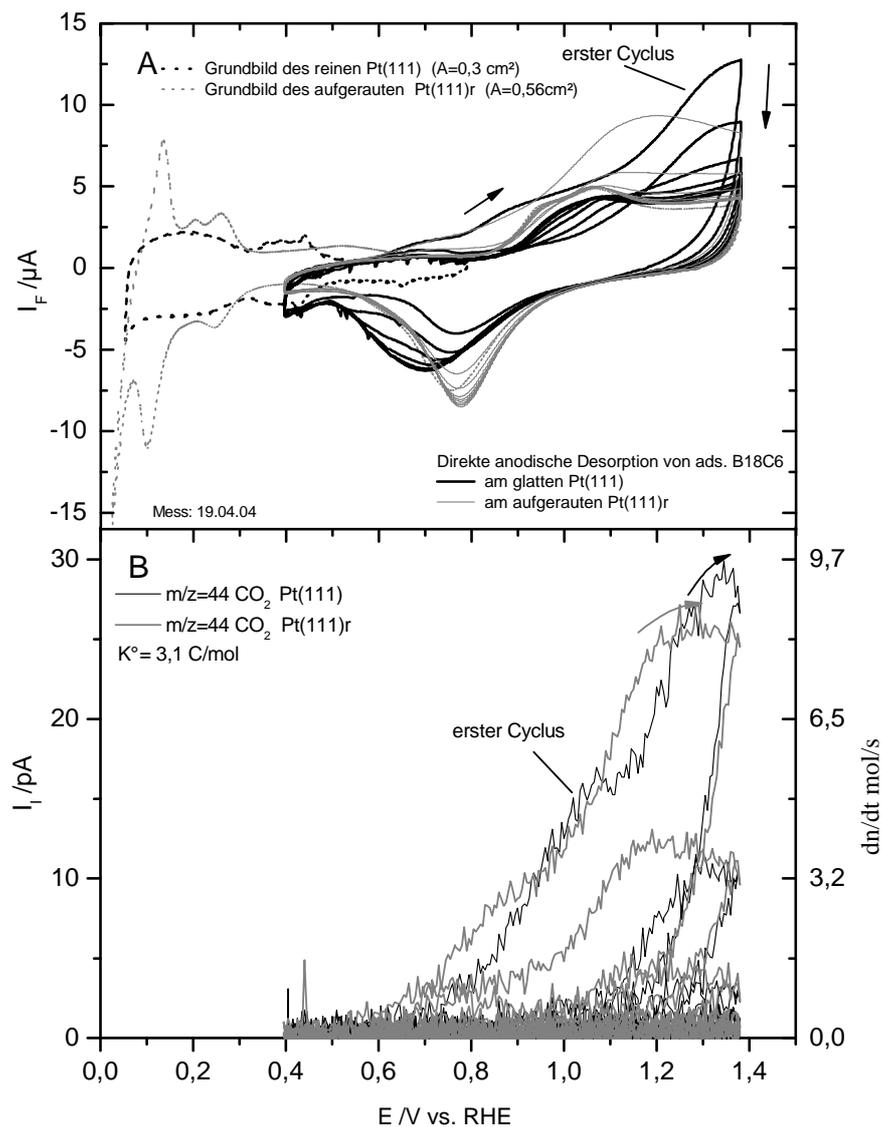


Bild 11-6. Anodische Desorption von präadsorbiertem 4'-AB18C6 von einer Pt(111)- und einer elektrochemisch aufgeraute- Pt(111)r-Elektrodenoberfläche

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: anodische Desorption am Pt(111), graue gestrichelte Linie: am elektrochemisch aufgerauten Pt(111)r; die gepunkteten Linien geben mit identischer Farbzweisung die Grundbilder der beiden Elektrodenoberflächen,

B. MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid) die rechte Achse gibt die Desorptionsrate $dn/dt(\text{CO}_2)$ an. (Die Farbzweisung der Experimente ist in A und B identisch.)

11.3 Verdrängung der präadsorbierten Kronenether durch ^{13}CO

Um die Bindungswechselwirkung der Kronenether mit der Oberfläche besser interpretieren zu können, wurden Experimente zur Koadsorption von ^{13}CO aus gesättigtem Elektrolyten an polykristallinen Elektroden durchgeführt. Die Fragestellung war, ob 18C6 deutlich schwächer bindet als die beiden mit Benzogruppen substituierten Spezies B18C6 und 4'-ADB18C6.

Als mögliche Bindungswechselwirkungen der Kronenether kommen in Frage:

- Eine schwache Wechselwirkung über den Ethersauerstoff wodurch eine reversible Adsorption des 18C6 vorliegen sollte. Hier sollte ^{13}CO das Adsorbat verdrängen können.
- Eine starke Bindungswechselwirkung über eine oder mehrere Pt-C Bindung des Etherrings nach einer α -H-Spaltung, die durch die Ethergruppen induziert wird. Hier sollte durch ^{13}CO keine Verdrängung möglich sein.

Es wurde in älteren Experimenten gezeigt, dass Ethen an Platinoberflächen nur zum Teil verdrängt werden kann. Diese verdrängbare Spezies wird dem π -gebundenen Ethen zugeordnet. Die anderen Ethenspezies, di- σ gebundenes Ethen and Ethylidin, können durch CO nicht verdrängt werden.^[64, 135] Um analog dazu die „Bindungswechselwirkung“ von 18C6 zu bestimmen, wurde dieser wie zuvor adsorbiert und hiernach ^{13}CO bei zwei verschiedenen Potentialen (0,3 und 0,5 V vs. RHE) koadsorbiert. In der danach durchgeführten anodischen Desorption von 18C6 in Bild 11-7 ist deutlich erkennbar, dass auf Masse $m/z = 44$ kein potentialabhängiges Signal mehr auftritt. Es zeigt sich nur ein unsignifikantes Signal bei 0,7 V, das einem geringen Anteil zerfallenem Kronenether zuzuordnen ist. (In einem Vergleichsexperiment mit reinen ^{13}CO wurde überprüft und bestätigt, dass der Beitrag auf Masse 44 nicht auf den ^{12}CO -Anteil im isotopenmarkierten Edukt zurückgeht.) Folglich wurde der präadsorbierte Kronenether durch das ^{13}CO verdrängt (siehe auch Tabelle 11-4 mit den quantitativen Daten).

Auf $m/z = 45$ ist bei 0,7 V die anodische Desorption des koadsorbierten ^{13}CO als $^{13}\text{CO}_2$ detektierbar. Die Oberfläche ist mit etwa $1,5 - 1,7 \text{ nmol/cm}^2$ Kohlenmonoxid belegt. (Die Belegung ist hoch, aber noch innerhalb der sinnvollen Grenzen für adsorbiertes CO, wenn die Fehlergrenzen von etwa 10-20% der Oberflächenkonzentration berücksichtigt werden).^{[16][136]} Die beiden Experimente mit unterschiedlichem Adsorptionspotential in Bild

11-7 zeigen, dass 18C6 durch das angebotene ^{13}CO bei beiden Adsorptionspotentialen fast vollständig verdrängt werden kann.

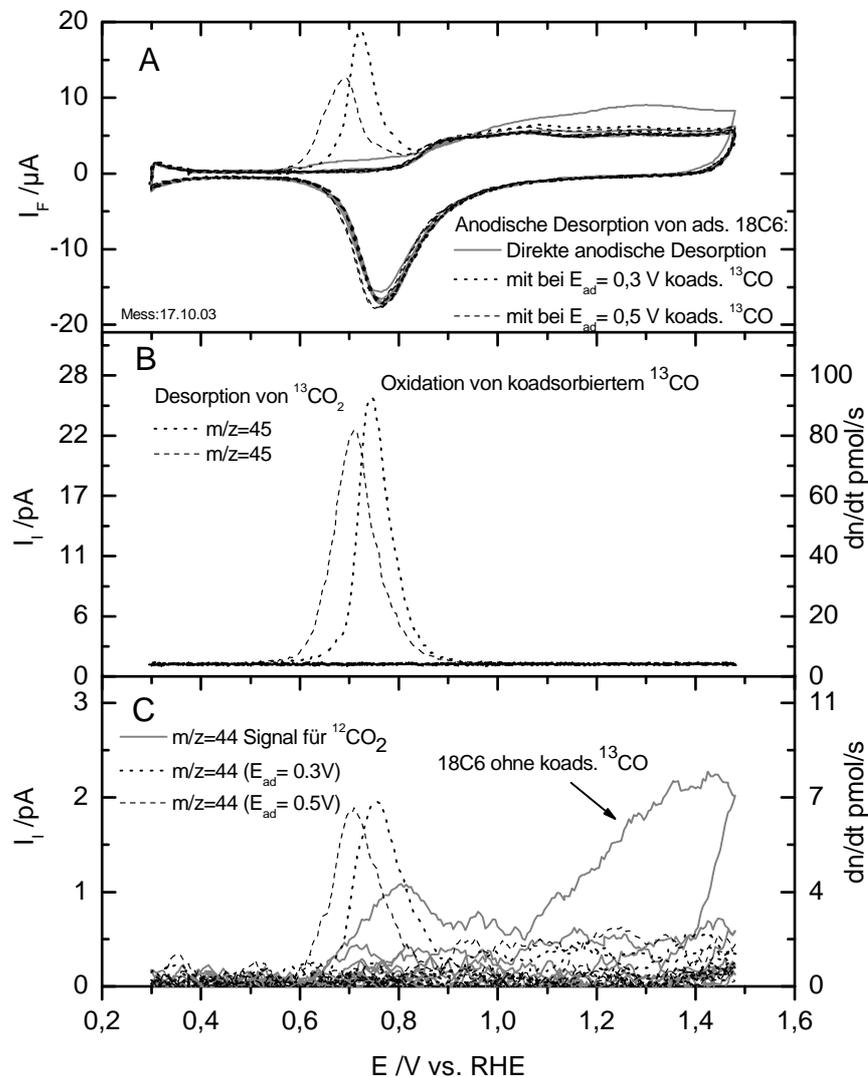


Bild 11-7. Vergleich der anodischen Desorption von 18C6 von einer polykristallinen Elektrode nach der Koadsorption von ^{13}CO

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, graue Linie: direkte anodische Desorption ohne koadsorbiertes ^{13}CO , schwarze gepunktete Linie: anodische Desorption mit bei $0,3 \text{ V}$ koadsorbiertem ^{13}CO , schwarze gestrichelte Linie: anodische Desorption mit bei $0,5 \text{ V}$ koadsorbiertem ^{13}CO ; **B.** MSCV: $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 45$ (Kohlendioxid aus ^{13}CO), **C.** MSCV: $\tau = 50 \text{ ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid aus dem 18C6), die rechte Achse gibt jeweils die Desorptionsrate $dn/dt(\text{CO}_2)$ an. (Die Farbuweisungen der Experimente sind in A, B und C identisch.)

Neben den für 18C6 bereits diskutierten Bindungswechselwirkungen über den Kronenetherring selbst bieten B18C6 und 4-ADB18C6 noch zusätzliche Wechselwirkungen über die Benzenteilstrukturen. Deshalb wurde das analoge Experiment auch für den präadsorbierten B18C6-Kronenether durchgeführt.

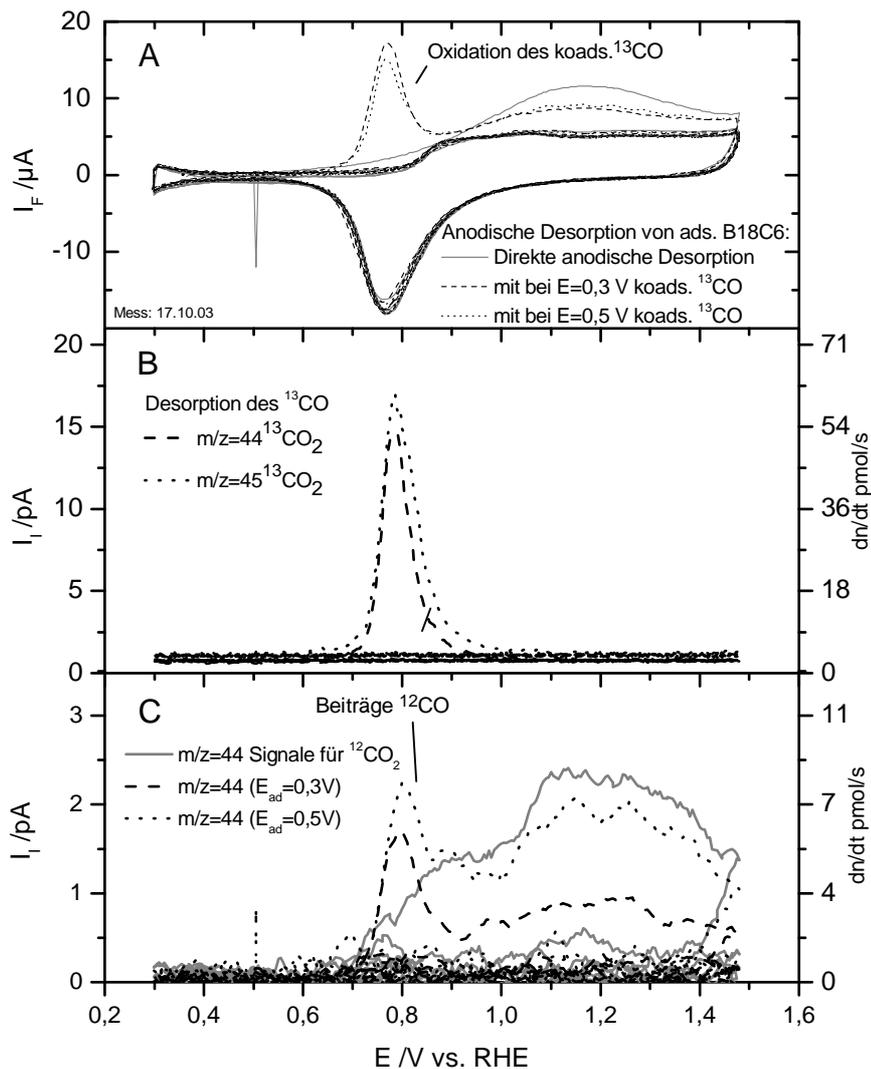


Bild 11-8. Vergleich der anodischen Desorption von B18C6 von einer polykristallinen Elektrode nach der Koadsorption von ^{13}CO

A. CV mit $v = 10$ mV/s, graue Linie: direkte anodische Desorption ohne koadsorbiertes ^{13}CO , schwarze gepunktete Linie: anodische Desorption mit bei 0,3 V koadsorbiertem ^{13}CO , schwarze gestrichelte Linie: anodische Desorption mit bei 0,5 V koadsorbiertem ^{13}CO ;

B. MSCV: $\tau = 50\text{ms}$, $m/z = 45$ (Kohlendioxid aus ^{13}CO); **C.** MSCV: $\tau = 50\text{ms}$, $m/z = 44$ (Kohlendioxid aus der Oxidation des ads. B18C6), die rechte Achse gibt jeweils die Desorptionsrate $dn/dt(\text{CO}_2)$ an. (Die Farbzugehörigkeiten der Experimente sind in A, B und C identisch.)

Für präadsorbiertes B18C6 zeigt sich in Bild 11-8 anhand der auf $m/z = 44$ detektierten deutlichen potentialabhängigen Ionenstromintensität, dass das Adsorbat bei 0,5 V durch koadsorbiertes ^{13}CO kaum verdrängt wird. Dieses Verhalten steht in deutlichem Kontrast zum vorab besprochenen 18C6, wo anodisch keine verbleibende potentialabhängige Intensität im MSCV auf Masse 44 detektiert wird. Auf dem Massenkanal $m/z = 45$ ist trotzdem die Oxidation einer signifikanten Menge ^{13}CO erkennbar, die in die

präadsorbierte Monolage des B18C6 koadsorbiert wurde. Durch eine Koadsorption bei 0,3 V findet eine teilweise Desorption/Verdrängung des B18C6 statt. Nur etwa 50% des ursprünglich adsorbierten B18C6 verbleiben auf der Oberfläche (s. Tabelle 11-4). Der Unterschied im Desorptionsverhalten des B18C6 bei den beiden Koadsorptionspotentialen kann durch eine unterschiedliche relative Bindungsstärke des ^{13}CO und der Benzengruppen des Kronenethers bei den beiden Potentialen erklärt werden. Die Gesamtbelegung, sowohl des restlichen Kronenethers als auch des koadsorbierten ^{13}CO ist sehr hoch und deutet darauf hin, dass B18C6 zumindest in Gegenwart von koadsorbiertem ^{13}CO nicht mehr vollständig flach an die Oberfläche bindet. Vermutlich kann der Kronenetherring selbst, ganz analog dem 18C6, durch das ^{13}CO vollständig verdrängt werden, so dass die Anbindung nur noch über die Benzogruppen vorliegt.

Tabelle 11-4. Bilanz der Verdrängungsexperimente der adsorbierten Kronenether mit ^{13}CO

<i>Adsorbat</i>	$E_{ad}(^{13}\text{CO})$	$\Gamma(\text{Kronenether})/\text{nmol}/\text{cm}^2$		$\Gamma(^{13}\text{CO})/\text{nmol}/\text{cm}^2$	$\Gamma(\text{“C”})/^*$ <i>nmol}/\text{cm}^2</i>
		<i>Oxidation bei 0,7 V</i> <i>(zersetzt zu CO)</i>	<i>Oxidation > 0,7 V</i> <i>(intaktes Adsorbat)</i>		
^{13}CO	0,1 V			1,5	1,5*
B18C6	-	unsignifikant	0,1	-	1,6
<i>B18C6</i>	<i>0,35 V</i>	unsignifikant	<i>0,05</i>	<i>1,1</i>	<i>2,1</i>
<i>B18C6</i>	<i>0,5 V</i>	unsignifikant	<i>0,09</i>	<i>0,09</i>	<i>1,53</i>
18C6	-	unsignifikant	0,08	-	0,96
<i>18C6</i>	<i>0,35 V</i>	<i>(0,04)</i>	-	<i>1,6</i>	<i>2,1</i>
<i>18C6</i>	<i>0,5 V</i>	<i>(0,03)</i>	-	<i>1,7</i>	<i>2,1</i>

*Bei $\Gamma(\text{“C”})$ handelt es sich um die Summe des Kohlenstoffs, sowohl im restlichen Kronenether als auch um koadsorbiertes ^{13}CO .

Die fett hervorgehobenen Experimente sind Referenzexperimente ohne Koadsorption von Kohlenmonoxid (CO).

11.4 Kathodische Desorption der präadsorbierten Kronenether

Durch die Experimente zur kathodischen Desorption der präadsorbierten Kronenether sollte das kathodische Stabilitätslimit der adsorbierten Moleküle und die auftretenden Zerfallsreaktionen genauer charakterisiert werden.

11.4.1. Kathodische Desorption von adsorbiertem 18C6

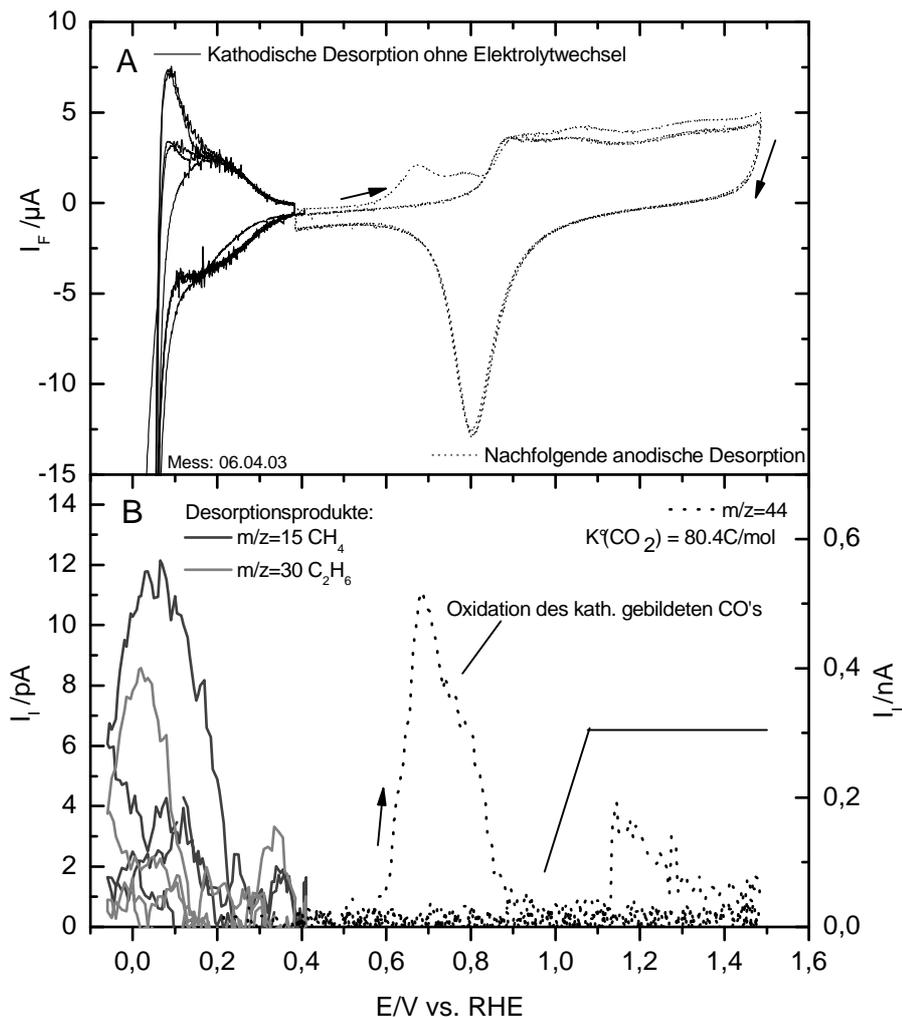


Bild 11-9. Kathodische Desorption von 18C6 von Pt(pc) ohne Elektrolytwechsel mit nachfolgender anodischer Desorption des Restadsorbats

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, **B.** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 30$ (Ethan) schwarze Linie: $m/z = 15$ (Methan), schwarze unterbrochene Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid); bei der Intensität bei $\sim 1,1\text{-}1,2 \text{ V}$ handelt es sich um eine Störung des Messsignals und keine potentialabhängige Änderung des Ionenstroms.

Während der kathodischen Potentialverläufe des adsorbierten 18C6 (siehe Bild 11-9) werden geringe Mengen Methan ($10\text{-}30 \text{ pmol/cm}^2$) auf $m/z = 15$ und etwas Ethan ($\sim 15 \text{ pmol/cm}^2$) auf $m/z = 30$ detektiert. (Im CV ist in anodischer Laufrichtung eine deutliche

Oxidation von kathodisch gebildetem, im Elektrolyten gelösten Wasserstoffs erkennbar, es handelt sich dabei um keine Besonderheit der Desorption.) Im nachfolgenden Experiment mit anodischen Potentialverläufen bis 1,5 V wird ein sehr deutlicher Peak in CV und MSCV bei 0,7 V detektiert. Der kathodisch nicht desorbierte Teil des Adsorbats wird in diesem Potentialbereich als Kohlendioxid desorbiert. Nur wenig Kohlendioxid wird im MSCV im Bereich anodisch von 1 V detektiert. Im Faradaystrom des CV's zeigt sich jedoch ein deutlicher Oxidationsbeitrag auch in diesem Potentialbereich, was darauf deutet, dass die ablaufende Oxidation nicht vollständig zu CO₂, sondern auch zu teiloxidierten Spezies führt.

Die Quantifizierung der experimentellen Daten bestätigt, dass die Summe der kathodisch und nachfolgend anodisch detektierten Spezies deutlich geringer ist, als aufgrund der (mittleren) Belegung von 18C6 (~0,1 nmol/cm²) zu erwartet. Folglich werden neben Methan und Ethan weitere, vermutlich nichtflüchtige Spezies desorbiert. Die Oxidation des restlichen Adsorbats nach den kathodischen Potentialverläufen führt wie schon erwähnt nicht ausschließlich zu CO₂. Dies lässt vermuten, dass die oxidierte Spezies nicht auf der Oberfläche sitzt, sondern sich in Lösung befindet. Um die Menge der kathodisch gebildeten und nicht flüchtigen Spezies abzuschätzen, wurde in einem weiteren Experiment die Dünnschichtzelle mit Grundelektrolyt bei einem Potential von -0,1 V gespült, um die desorbierten Produkte aus der Zelle zu entfernen. Ihr Beitrag im CV und MSCV sollte dadurch eliminiert werden. Durch den durchgeführten Elektrolytwechsel wurde hauptsächlich die Menge des bei 0,7 V oxidierten Kohlenmonoxids bzw. einer „sauerstoffhaltigen Spezies“ von 0,3 nmol/cm² auf unter 0,2 nmol/cm² reduziert. Dieser Effekt auf die Belegung ist nicht sehr deutlich, der Faradaystrom jedoch ist in diesem Experiment deutlich geringer, aber nicht null. (Spuren von gelösten Substanzen konnten nicht vollständig herausgespült werden.)

Die während der kathodischen Potentialverläufe detektierten Produkte entstehen nach einer einfachen, der chemischen Intuition folgenden Interpretation, durch den Zerfall von 1,2-Ethandiol oder Ethanol. Eventuell spielen auch größere, nur teilweise hydrolysierte Fragmente des Etherrings als intermediärer Spezies eine Rolle. Messungen von Gootzen u. Mitarbeitern mit adsorbiertem 1,2-Ethandiol („Ethylenglykol“) unterstützen diese Hypothese. Für einen Alkohol, der hier als Intermediat vermutete wird, fanden sie ebenfalls fast ausschließlich Kohlenmonoxid als Adsorbat nach den kathodischen Potentialverläufen.^[137] Analog wurde bei kathodischen Potentialverläufen für präadsorbiertes Ethanol von Baltruschat u. Mitarbeitern auch Methan als Zersetzungsprodukt des Ethanols detektiert.^[64] In den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen wird ebenfalls adsorbiertes

Kohlenmonoxid beim charakteristischen Potential von 0,7 V oxidiert.^[138] Beide experimentellen Resultate mit Alkoholen zeigen, dass diese prinzipiell zur Bildung von Kohlenmonoxid als Zersetzungsprodukt neigen, gleichzeitig kathodisch Methan und Ethan entstehen.

11.4.2. Kathodische Desorption von adsorbiertem B18C6

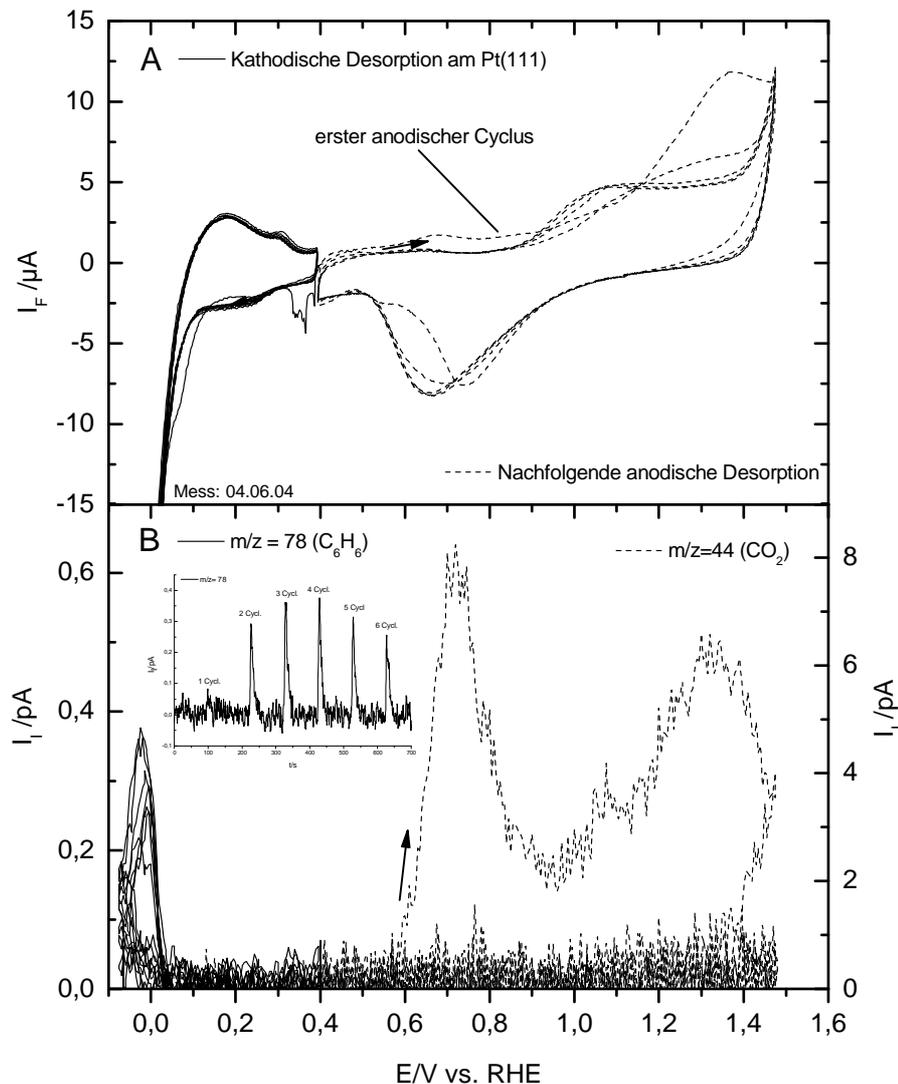


Bild 11-10. Kathodische Desorption von präadsorbiertem B18C6 von Pt(111)

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe, schwarze gestrichelte Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe;

B. MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, schwarze Linie: $m/z = 78$ (Benzen). Eingeschobener Graph: Ionenstrom $I_i(78)$ vs. Zeit, schwarze gestrichelte Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid).

In Experimenten zur kathodischen Desorption von präadsorbiertem B18C6 an Pt(111) in Bild 11-10 wird im ersten kathodischen Potentialverlauf im MSCV überraschend

kein Desorptionssignal beobachtet. Die Desorption von Benzen auf $m/z = 78$ beginnt erst mit dem zweiten kathodischen Potentialverlauf. Der zeitliche Verlauf des Signals ist zur besseren Verdeutlichung in Bild 11-10-B auch als Funktion der Zeit eingefügt. Erkennbar ist, dass die Desorption über mehrere kathodische Potentialverläufe erfolgt. Neben wenig Benzen, dem Hauptprodukt, werden Spuren von Cyclohexan auf $m/z = 84$ beobachtet (nicht gezeigt). Anders als bei der Desorption von den reaktiven Oberflächen (etwa Pt(pc) in Bild 11-11) findet sich in der nachfolgenden anodischen Potentialverläufe noch eine deutliche potentialabhängige Ionenstromintensität. Folglich findet eine Desorption von Kohlendioxid nach der kathodischen Desorption statt.

Die Experimente mit präadsorbiertem B18C6 an der Pt(111)-Oberfläche zeigen anhand der detektierten Desorptionsprodukte im kathodischen und nachfolgenden anodischen Potentialverlauf, dass B18C6 auch an dieser wenig reaktiven Oberfläche zerfällt. Die erst im zweiten kathodischen Zyklus auftretende Desorption von Benzen ist erklärbar durch einen langsamen Zerfall des Adsorbates unter Abspaltung des Etherrings. Teile des Kronenetherrings zerfallen nach dieser Hypothese größtenteils weiter zu adsorbiertem Kohlenmonoxid. Die beobachtete Bildung von Cyclohexan geht vermutlich auf die Defektstellen des Pt(111) zurück. Die insgesamt geringe Stoffmenge der kathodisch desorbierten Spezies, und die ebenfalls geringe Stoffmenge des restlichen Adsorbats weist darauf hin, dass kathodisch weitere, nicht im MSCV detektierte Spezies desorbieren.

Eine mögliche Spezies die mit DEMS aufgrund ihres geringen Dampfdruckes (Henry Konstante: $K^{\circ}_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2) = 4600 \text{ mol/kg}\times\text{bar}$, zum Vergl. $K^{\circ}_{\text{H}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,18 \text{ mol/kg}\times\text{bar}$ bei $T = 298,15 \text{ K}$ aus Ref. ^[139]) nicht detektiert werden kann, ist 1,2-Dihydroxybenzen. Eine solche — oder chemisch sehr ähnliche Spezies— kann auch als adsorbiertes Intermediat angenommen werden, das nur langsam und unvollständig durch Abspaltung der Hydroxygruppen zu Benzen reagiert und auf $m/z = 78$ detektierbar desorbiert. Ein vergleichbarer Reaktionsweg wurde kürzlich in DEMS-Untersuchungen von adsorbiertem Hydrochinon an Pt(pc) gefunden: Hier konnte kathodisch die Desorption von Benzen und Cyclohexan nachgewiesen werden.^[140] An der Pt(111)-Elektrodenoberfläche konnte keine relevante Desorption von Cyclohexan nachgewiesen werden.

Die genaue Identität der an der Oberfläche vorliegenden Spezies kann bisher nur vermutet werden, da ein direkter Nachweis mit DEMS oder EC-STM nicht möglich ist. Auf den reaktiveren Oberflächen, Pt(111)r und Pt(pc), werden die Zerfallsreaktionen des adsorbierten B18C6 vollständiger als am Pt(111). Im MSCV weiter unten in Bild 11-11 ist anhand des deutlichen Desorptionssignals auf Masse 84 erkennbar, dass der präadsorbierte

B18C6 während der kathodischen Potentialverläufe (-0,1 V bis 0,4 V) am Pt(pc) im Wesentlichen zu Cyclohexan zerfällt. Das Signal im MSCV ist im ersten und zweiten kathodischen Potentialverlauf deutlich erkennbar. Im Folgcyclus ist die Desorption abgeschlossen. Der Zerfall an der hier vorgestellten, reaktiveren Oberfläche ist erwartungsgemäß vollständiger als an der glatten Pt(111)-Oberfläche.

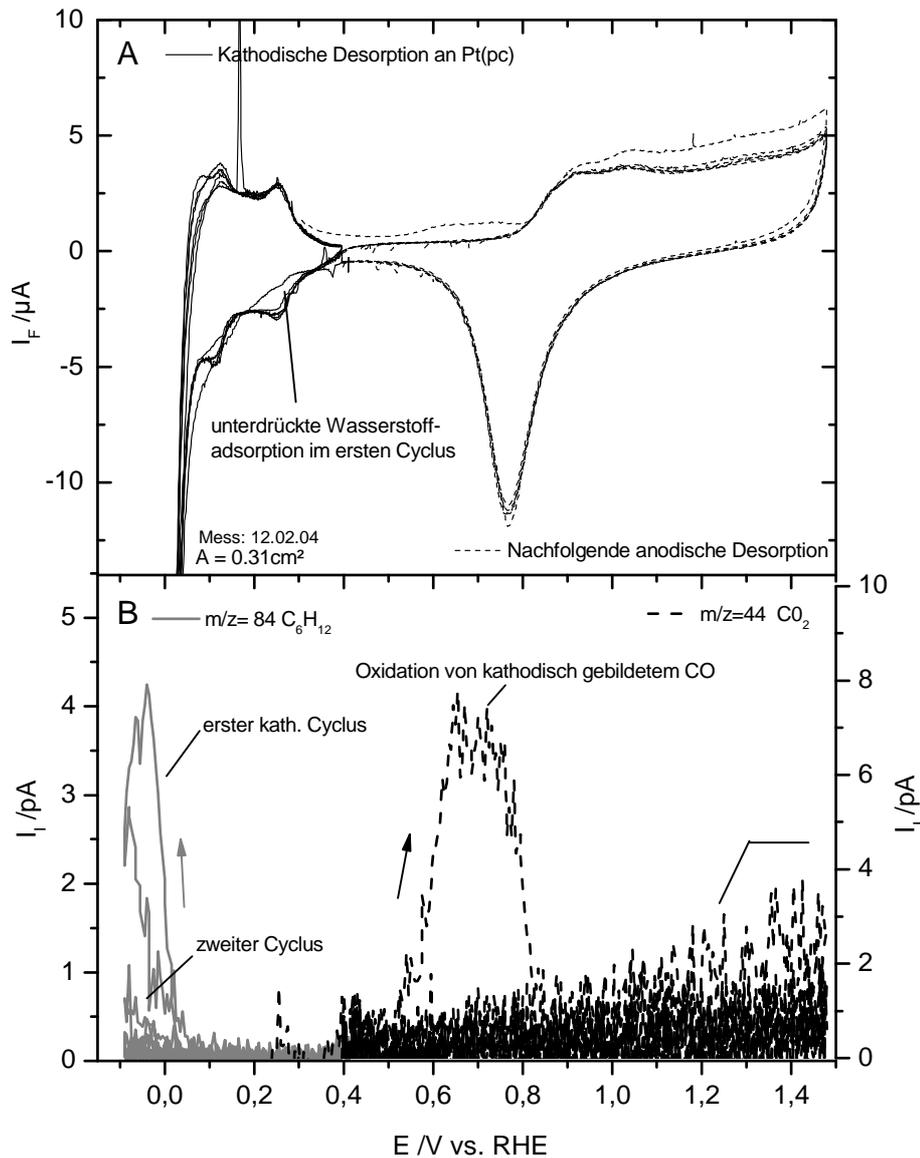


Bild 11-11. Kathodische Desorption von präadsorbiertem B18C6 von Pt(pc)

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: kathodische Potentialverläufe, schwarze gestrichelte Linie: nachfolgende anodische Potentialverläufe mit adsorbiertem Kronenether.

B. MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan), schwarze unterbrochene Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid).

In den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen wird im MSCV ebenfalls ein deutliches Signal bei 0,7 V beobachtet. Es findet wiederum die Oxidation von adsorbiertem

Kohlenmonoxid statt, woraus zu schließen ist, dass der Etherring des B18C6 einem kathodischen Zerfall ähnlich dem 18C6-Adsorbat unterliegt.

Eine quantitative Betrachtung des postulierten Zerfalls zeigt, dass im Falle eines vollständigen Zerfalls des Etherrings das Verhältnis aus anodisch oxidiertem Kohlenmonoxid und kathodisch desorbiertem Cyclohexans etwa 1:6 für die Bildung von je einem CO-Molekül pro C2-Brücke, bzw. 1:12 bei einer vollständigen Hydrolyse des Etherrings zu 1,2-Ethandiol betragen sollte. Experimentell wird aber ein Wert von etwa 1:3 gefunden. Obwohl die Quantifizierung nur semiquantitativ sein kann, verweist dieses Ergebnis deutlich auf einen nicht vollständigen Zerfall des Etherrings. Die Abweichung ist entweder eine Folge der nicht vollständig planaren Konformation des Etherrings — mit Teilen des Rings in größerer Entfernung zur Elektrodenoberfläche — oder geht auf eine nur unvollständige Bildung von Kohlenmonoxid an einer teilbelegten Elektrode zurück. Es ist auch nicht klar, ob die Hydrolyse tatsächlich vollständig zu 1,2-Ethandiol führt. Insoweit ist eine Abweichung vom Verhältnis des kathodisch detektierten Cyclohexans und der nachfolgend anodisch bei 0,7 V oxidierten, sauerstoffhaltigen Spezies verständlich.

Neben dem schon zuvor erwähnten Oxidationsbeitrag im MSCV bei 0,7 V, wird weiter anodisch im MSCV nur wenig Kohlendioxid detektiert. Der parallel detektierte Faradaystrom gibt keinen Hinweis auf massive Nebenreaktionen, deutet aber auf gelöste und oxidierbare Spezies. Das anodisch von 0,7 V detektierte Kohlendioxid wird entweder aus intaktem noch adsorbiertem Kronenether oder aus anderen adsorbierten Zersetzungsprodukten gebildet. Da die genaue Identität des kathodisch nicht desorbierbaren Adsorbats ungeklärt ist, wird das restliche Adsorbat in der quantitativen Auswertung generell nur als Kohlendioxid angegeben und nicht in eine restliche Belegung des B18C6 umgerechnet. (Es sei hier kurz darauf hingewiesen, dass auch Benzen am Pt(100) nur zu etwa 50% desorbiert, hier ist jedoch ein Zerfall des adsorbierten Benzens nicht anzunehmen, sondern die Bindung des Benzens an den (100)-Facetten ist besonders stark. ^[118, 141])

Während der kathodischen Desorption von präadsorbiertem B18C6 wird, vergleichbar dem einfachen Modelladsorbat Methoxybenzen, die Bildung von Cyclohexan als Hauptprodukt und Spuren von Benzen detektiert. Für beide Spezies wurde ab ~0,1V, dem Beginn der Desorption von Cyclohexan, die chemische Bindung zum Kronenetherring gebrochen werden. Die größere Reaktivität des Pt(pc) und des aufgerauten Pt(111) im Vergleich zum glatten Pt(111) ist verständlich; vergleichbare Relationen der Reaktivität wurden an anderen Systemen wie Benzen, Naphthalen etc. untersucht und sind in der Literatur bekannt. ^{[121] [104]}

11.4.3. Kathodische Desorption von adsorbiertem 4'-ADB18C6

Während der kathodischen Desorption von 4'-ADB18C6 von der polykristallinen Elektrode (nicht gezeigt) wird ebenfalls ab etwa 0,1 V Cyclohexan auf $m/z = 84$ während des ersten und zweiten Potentialverlaufs detektiert. In einigen Experimenten werden neben Cyclohexan Spuren von Methan ($m/z = 15$) und Ethan ($m/z = 26; 30$) detektiert.

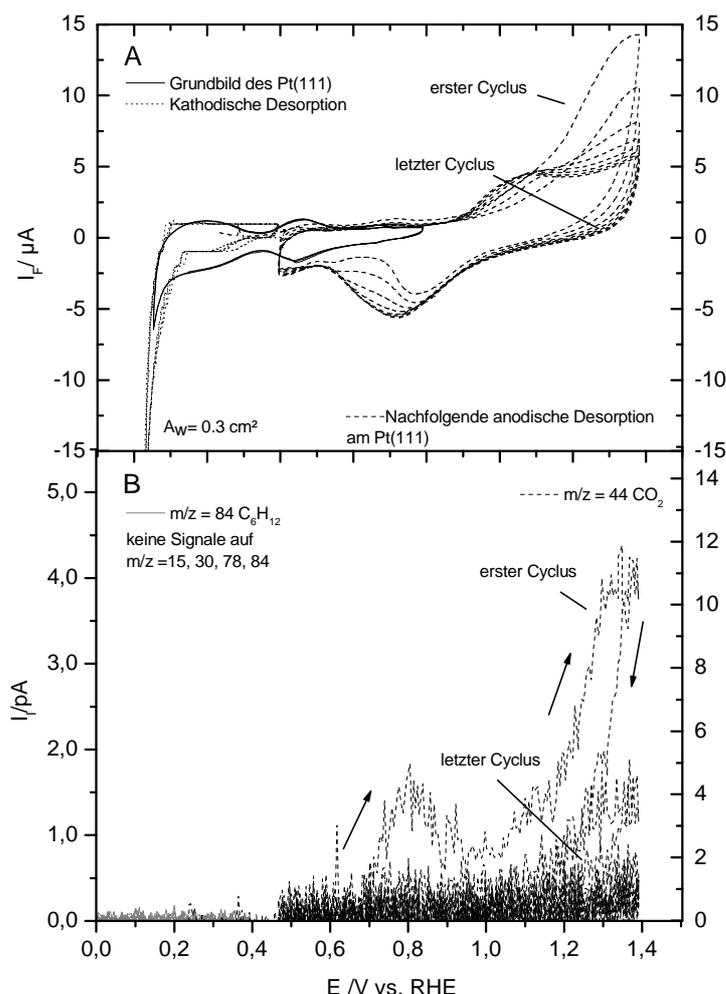


Bild 11-12. Kathodische Desorption von präadsorbiertem 4'-B18C6 von Pt(111)

A. CV mit $v = 10 \text{ mV/s}$, schwarze Linie: Grundbild des Pt(111), schwarze gepunktete Linie: kathodische Potentialverläufe, **B.** MSCV mit $\tau = 50 \text{ ms}$, graue Linie: $m/z = 84$ (Cyclohexan), schwarze unterbrochene Linie: $m/z = 44$ (Kohlendioxid).

Die Menge des in Bild 11-2 detektierten Cyclohexans ($0,1 \text{ nmol/cm}^2$) ist in derselben Größenordnung wie die zuvor ermittelte Belegung der Elektrode mit 4'-ADB18C6 ($\sim 0,08 \text{ nmol/cm}^2$). Würden beide Benzenteilstrukturen des 4'-ADB18C6 zu Cyclohexan hydriert, so wäre eine doppelt so große Menge zu erwarten. Aus früheren Experimenten mit adsorbiertem Anilin ist bekannt, dass es zu keiner Abspaltung der Aminogruppe kommt und

die kathodisch desorbierenden Produkte (Anilin selbst oder Aminocyclohexan als hydriertem Produkt) aufgrund der Protonierung nicht detektiert werden können.^[129]

Eine Erklärung für die beobachtete Abspaltung der Etherfunktionen des 4'-ADB18C6 und des am Anfang dieses Kapitels vorgestellten Methoxybenzens, nicht aber der Aminogruppe, liegt in der geringen Wechselwirkung der protonierten Aminofunktion mit der Oberfläche. Der Kronenethering in unmittelbarer Nähe der Benzenringe wechselwirkt stark mit der Oberfläche und wird deshalb kathodisch zerstört.

Für 4'-ADB18C6 findet ebenfalls ein partieller kathodischer Zerfall des Etherrings statt. Das Verhältnis von kathodisch desorbiertem Cyclohexan zum nachfolgend anodisch detektierten Kohlendioxid, das bei 0,7 V aus adsorbiertem Kohlenmonoxid gebildet wird, beträgt etwa 1:8. Der Erwartungswert für einen vollständigen Zerfall beider Benzenteilstrukturen zu Cyclohexan und einem vollständigen Zerfall des Etherringes zu adsorbiertem Kohlenmonoxid liegt bei einem Verhältnis von etwa 1:6 für das kathodisch gebildete Cyclohexan zu dem anodisch bei ~0,7 V oxidierten Restadsorbat. Im Fall des Zerfalls nur einer Benzenteilstruktur zu Cyclohexan und einem vollständigen Zerfalls des Etherringes halbiert sich der relative Anteil des Cyclohexans und es sollte zwölfmal mehr adsorbiertes Zerfallsprodukt bei 0,7 V oxidiert werden. Das experimentelle Ergebnis deutet auf den Zerfall nur der nicht substituierten Benzogruppe zu Cyclohexan; unterstützt wird diese Schlussfolgerung auch durch den Vergleich der ermittelten Gesamtbelegung des 4'-ADB18C6 von etwa 0,08 nmol/cm² und der kathodisch detektierten Cyclohexanmenge von etwa 0,1 nmol/cm². Gleiches gilt auch für die Desorption an der aufgerauten Oberfläche des Pt(111)r.

In Bild 11-12 wird für den präadsorbierten 4'-ADB18C6 an der Pt(111)-Oberfläche ein deutlich anderes Desorptionsverhalten beobachtet, da es kathodisch zu keiner Desorption von Benzen oder Cyclohexan kommt. Das CV zeigt aber, dass ein kleiner Teil der Oberfläche für die Adsorption von Wasserstoff frei wird, folglich ein Teil des Adsorbates desorbiert. In den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen zeigt sich eine nur geringe Menge Kohlendioxids. Wird aus der Menge des detektierten Kohlendioxids auf die Oberflächenbelegung umgerechnet, so ergibt sich eine geringe Restbelegung von etwa 50 - 60 pmol/cm², was nur etwa 50% der aus der direkten anodischen Desorption bestimmten Adsorbatmenge entspricht. Analog dem adsorbierten B18C6 ist die Bildung nicht flüchtiger Spezies (etwa 1,2-Dihydroxybenzen) anzunehmen. Eine intakte Desorption des Kronenethers ist ebenfalls diskutabel, da die Bindung wie zuvor gezeigt primär über die Benzengruppen erfolgt und von Pt(111) Benzen vollständig desorbiert werden kann.^[118]

11.5 EC-STM Untersuchung von 4'-Amino-dibenzo-18-krone-6 auf Pt(111)

4'-ADB18C6 erscheint von den untersuchten Kronenether am besten geeignet für eine Untersuchung mit EC-STM, da die Spezies vermutlich über beide Benzengruppen adsorbiert und sowohl symmetrischer als auch größer als die beiden anderen Moleküle ist. Der einfache 18C6 ist aufgrund seiner schwachen Bindungswechselwirkung besonders ungeeignet, da hier eine zu hohe Mobilität an der Oberfläche zu erwarten ist. Ziel der Messungen war es, die Struktur des adsorbierten 4'-ADB18C6 erstmals zu charakterisieren.

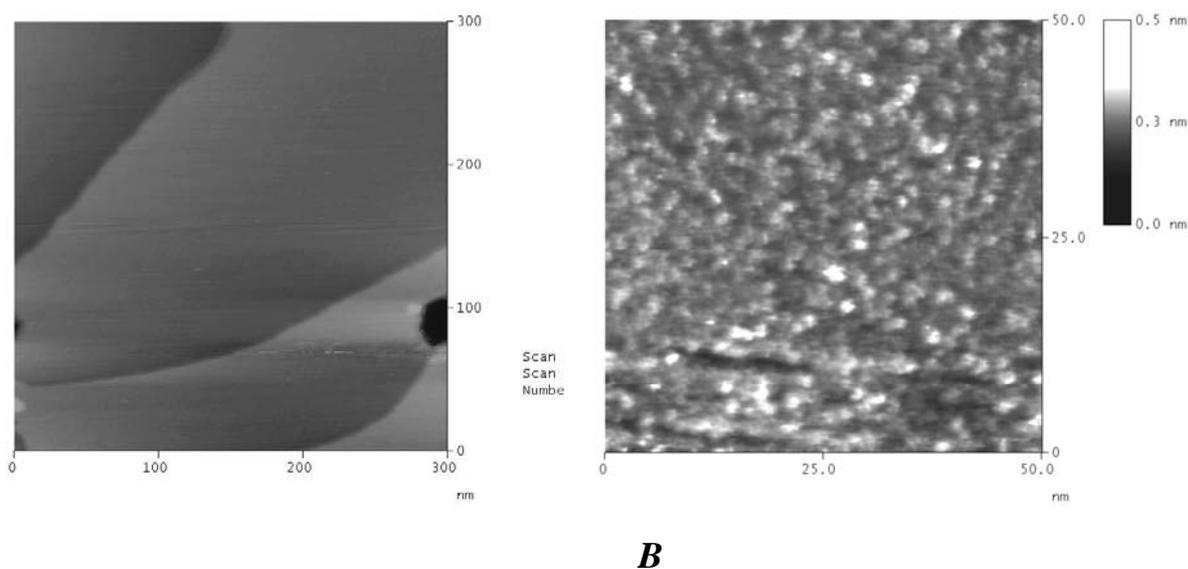


Bild 11-13. EC-STM Bild von adsorbiertem 4'-ADB18C6 an einer Pt(111)-Elektrodenoberfläche in 0,05 M H₂SO₄

Bilder in 0,05 M H₂SO₄ bei T~20-22°C; **A.** reine Oberfläche des Pt(111): -540 mV vs. Pt/PtO, $I_{Tip} = 0,85$ nA, $E_{Tip} = -730$ mV (Bias = 190 mV), 300 x 300 nm², Scangeschwindigkeit 1,7 Hz; **B.** Pt(111) mit adsorbiertem Kronenether: -500 mV vs. Pt/PtO, $I_{Tip} = 1,0$ nA, $E_{Tip} = -800$ mV (Bias = 300 mV), 50 x 50 nm², Scangeschwindigkeit: 13,2 Hz

Wie in Bild 11-13 erkennbar ist, adsorbiert der Kronenether — er wird mit den hellen Punkten identifiziert — auf dem Pt(111) ohne eine erkennbare Translationssymmetrie bzw. Fernordnung. Auch eine Nahordnung des Adsorbates ist nicht erkennbar. Teilbereiche der Oberfläche weisen zudem auch größere zusammenhängende Gebilde auf, die nicht einem einzelnen Adsorbatmolekül, den hellen Punkten, zugeordnet werden können.

Eine (grobe) Abschätzung der Oberflächenkonzentration ist aus dieser Messung auch möglich, indem man die hellen Punkte zählt und zum gescannten Bereich ins Verhältnis setzt. Es ergibt sich hierfür ein Wert von ~0,05 nmol/cm² und damit etwa die Hälfte des durch DEMS Experimente ermittelten Werte von 0,1 nmol/cm². Der dabei anzusetzende

Fehler dieser einfachen Zählmethode ist groß, da es u.a. ohne geeignete Filter schwer ist, zwischen den benachbarten Punkten zu unterscheiden. Unter Berücksichtigung dieses Fehlers sind die beiden Werte als hinreichend ähnlich anzusehen, so dass die Annahme, dass die hellen Punkte einzelne Kronenethermoleküle sind, plausibel erscheint.

Die nicht geordnete Adsorbatstruktur des 4'-ADB18C6 an Pt(111) geht vermutlich auf die unzureichende Symmetrie des Moleküls, in Verbindung mit evtl. repulsiven Wechselwirkungen der protonierten Aminogruppe zurück. Gestützt wird diese These durch vergleichende Untersuchungen von Benzen und Mesitylen. Für adsorbiertes Benzen wurde an Pt(111) in Bild 6-5 ein nur lokal geordnetes Adsorbat, vergleichbar der von Itaya u. Mitarbeitern bereits berichteten lokal geordneten Adsorbatstruktur, beobachtet.^[119] Die beobachtete Struktur ist vergleichbar der in den Untersuchungen von Itaya und Yau sowie Mitarbeitern und entspricht deshalb ebenfalls einer $(2\sqrt{3} \times 3)$ -Struktur.^[119] In einem Vergleichsexperiment mit dem weniger symmetrischen Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen), das nur noch eine C₃-Achse anstatt eine C₆-Achse als Hauptsymmetrieelement aufweist (Experiment bereits diskutiert auf S. 71), wurde eine deutlich weniger geordnete Adsorbatstruktur beobachtet. Folglich hat diese geringe Änderung der Symmetrie des Adsorbens bereits deutliche Auswirkungen auf die Ordnung der Adsorbatstruktur. Eine dann noch minder geordnete Adsorbatstruktur des noch weniger symmetrischen 4'-ADB18C6 erscheint somit plausibel.

11.6 Zusammenfassung und Diskussion der adsorbierten Kronenether

Die ermittelten Oberflächenbelegungen von Methoxybenzen, der zunächst untersuchten einfachen Modellverbindung, ist mit etwa 0,2 nmol/cm² sinnvoll im Vergleich zu dem bereits hinreichend charakterisierten adsorbierten Benzen.^[64] Die gefundene geringere Oberflächenkonzentration des Methoxybensens kann auf den größeren Platzbedarf der (zunächst) intakten Methoxygruppe zurückgeführt werden. Während der kathodischen Potentialverläufe konnte eine reduktive Spaltung der Methoxygruppe durch die beobachtete Cyclohexanbildung belegt werden. Die gleichzeitige Adsorption der Methoxygruppe als Kohlenmonoxid ist durch die Desorption von Kohlendioxid bei 0,7 V belegt, dessen Menge sehr gut mit dem kathodisch gebildeten Cyclohexan übereinstimmt. Als Nebenprodukt wurde intaktes Methoxybenzen detektiert. Dieses Desorptionsprodukt wird vermutlich, analog zu den Experimenten mit kathodischer Desorption von adsorbiertem Benzen, als Verdrängungsprodukt durch stark bindenden Wasserstoff (upd-Wasserstoff) freigesetzt.

Durch die kombinierten DEMS- und EC-STM Untersuchungen an den präadsorbierten Kronenethern konnte gezeigt werden, dass diese nach den Elektrolytwechseln im reinen Grundelektrolyten an den Platinelektrodenoberflächen irreversibel adsorbiert bleiben. Die potentiellen „Wirtmoleküle“ verbleiben also stabil gebunden, was eine wichtige Voraussetzung für evtl. Einlagerungsreaktionen von Kationen ist, die noch im Anschluss diskutiert werden wird.

Die untersuchten adsorbierten Spezies sind in einem Potentialbereich von 0,2 - 0,6 V vs. RHE auch im Wesentlichen chemisch intakt. Der Stabilitätsbereich von 0,2 - 0,6 V entspricht dabei dem Potentialfenster, in dem die Adsorbate keinen massiven, massenspektrometrisch verfolgbaren Zerfallsreaktionen unterworfen sind. Ein Teil des Adsorbates zerfällt dennoch bereits bei Raumtemperatur schon bei der Adsorption zu adsorbiertem Kohlenmonoxid, was anhand des Desorptionsverhaltens aufgeklärt werden konnte und von Nachteil ist.

Die Oberflächenkonzentrationen der Kronenether wurden genauer untersucht und sind in Tabelle 11-5 zusammenfassend aufgeführt. Es zeigten sich folgende Tendenzen: Die Belegung der Oberfläche sinkt mit steigender Größe der Spezies von B18C6 ($\Gamma_{\text{Pt}(111)}=0,2 \text{ nmol/cm}^2$) bis zu 4'-ADB18C6 ($\Gamma_{\text{Pt}(111)}=0,1 \text{ pmol/cm}^2$). Mit steigender Rauigkeit der Elektrodenoberfläche vom atomar glatten Pt(111) bis zur rauen Oberfläche des Pt(pc) sinkt die Belegung der Kronenether. Die Oberflächenkonzentration von 18C6 ist in allen Fällen geringer, da die Spezies deutlich schwächer bindet, wie in Verdrängungsexperimenten gezeigt werden konnte.

Tabelle 11-5. Mittlere Oberflächenkonzentration der adsorbierten Kronenether an verschiedenen Elektrodenoberflächen

<i>Spezies</i>	<i>Pt(111)</i>	<i>Pt(111)r</i>	<i>Pt(pc)</i>
	<i>Adsorbat an der Oberfläche</i>	<i>Adsorbat an der Oberfläche</i>	<i>Adsorbat an der Oberfläche</i>
	$\Gamma(\text{Spezies})/\text{nmol/cm}^2$ *	$\Gamma(\text{Spezies})/\text{nmol/cm}^2$	$\Gamma(\text{Spezies})/\text{nmol/cm}^2$
18C6	0,13	0,07	0,09
B-18C6	0,2	0,13	0,1
4'-ADB-18C6	0,1	0,09	0,08

**Die Belegungen wurden aus der CO₂-Menge der direktern anodischen Desorption unter Berücksichtigung der Zahl der Kohlenstoffe der Spezies ermittelt)*

Die Bindungswechselwirkung der Kronenether 18C6 und B18C6 konnte anhand von Verdrängungsexperimenten mit ^{13}CO weitgehend geklärt werden. Die detektierten Stoffmengen sind bereits in Tabelle 11-4 zusammengefasst. Eine vollständige Desorption/Verdrängung des 18C6 durch ^{13}CO wurde beobachtet, wohingegen B18C6 bei 0,3 V nur teilweise und bei einem Adsorptionspotential von 0,5 V für ^{13}CO , fast gar nicht desorbiert wird. Hieraus kann geschlossen werden, dass der 18C6 über eine nur schwache Wechselwirkung des Etherringes mit der Oberfläche interagiert. Der adsorbierte B18C6 bindet zusätzlich über die Benzengruppe.

Die kathodischen Desorptionsexperimente der Kronenether sind deutlich komplizierter als im Fall des adsorbierten Methoxybenzens, prinzipiell zeigt dieses Modelladsorbat aber schon die ähnliche Zerfallsreaktionen. Die detektierten Stoffmengen sind nach kathodischen und nachfolgend anodisch detektierten Produkten in Tabelle 11-6 aufgeschlüsselt.

Tabelle 11-6. Bilanz der kathodischen Desorption der adsorbierten Kronenether

<i>Spezies</i>	<i>Pt(111)</i>			<i>Pt(111)r</i>			<i>Pt(pc)</i>		
	<i>Reaktionsprodukte</i>			<i>Reaktionsprodukte</i>			<i>Reaktionsprodukte</i>		
	$\Delta\Gamma \text{ nmol/cm}^2$			$\Delta\Gamma \text{ nmol/cm}^2$			$\Delta\Gamma \text{ nmol/cm}^2$		
	C_6H_6	C_6H_{12}	CO_2	C_6H_6	C_6H_{12}	CO_2	C_6H_6	C_6H_{12}	CO_2
B-18C6	0,02	0,003	0,5	kein Signal	0,13	0,5	kein Signal	0,17	0,4
4'-ADB-18C6	kein Signal	kein Signal	1,0	kein Signal	0,09	0,3	kein Signal	0,1	0,9

Der Unterschied zwischen der durch direkte anodische Desorption bestimmten Oberflächenbelegung des 18C6 und der Summe der kathodisch (auf 18C6 normierten) Produkte weist auf weitere nicht detektierte kathodische Produkte hin.

B18C6 und 4'-ADB18C6 bilden in den kathodischen Potentialverläufen auf den reaktiven Oberflächen - Pt(111)r und Pt(pc)- als Hauptprodukte Cyclohexan durch reduktive Spaltung der Moleküle. Für 4'-ADB18C6 wird die Aminofunktion der Benzenteilstruktur nicht für alle adsorbierten Kronenethermoleküle abgespalten, so dass nur der Benzenring ohne Aminogruppe vollständig als Cyclohexan nachgewiesen werden kann. Auch die präadsorbierten Spezies B18C6 und 4'-ADB18C6 zeigen eine reduktive Spaltung des Etherrings unter Bildung einer adsorbierten sauerstoffhaltigen Spezies, vermutlich

adsorbiertes Kohlenmonoxid.

Auf der weniger reaktiven Pt(111)-Oberfläche bildet adsorbierter B18C6 während der kathodischen Potentialverläufe Spuren von Benzen. Für 4'-ADB18C6 wird hier im Vergleichsexperiment keine kathodisch desorbierende Spezies detektiert. In beiden Fällen ist die Summe der kathodisch detektierten Produkte, unter Berücksichtigung der Stöchiometrie des Zerfalls, nicht gleich der durch direkte anodische Desorption ermittelten Stoffmenge einer Monolagen von B18C6 und 4'-ADB18C6. Dies kann als Hinweis auf weitere, während der kathodischen Potentialverläufe gebildete Produkte gedeutet werden, die mit DEMS aufgrund ihrer fehlenden Flüchtigkeit nicht detektierbar sind. Eine Desorption der unzersetzten Kronenether an der Pt(111)-Elektrode ist auch denkbar. (Eine mögliche Detektion dieser oder anderer nichtflüchtiger Reaktionsprodukte durch einen geeigneten elektrochemisch gekoppelten ESI-MS-Aufbau wird in Kapitel 13 vorgestellt; zum Zeitpunkt dieser Experimente war die ESI-Technik noch nicht im Arbeitskreis etabliert.)

11.7 Diskussion der Kronenether als mögliche adsorbierte Wirtmoleküle

Wie in der Einleitung dieses Kapitels bereits erwähnt, wurden die Kronenether charakterisiert, um ihre mögliche Eignung als adsorbierte „Wirtmoleküle“ für die potentialabhängige Einlagerung von Kationen zu testen. In unserem Ansatz sollte dabei, anders als in der Literatur (etwa in den Ref. ^[93] ^[94]), die bereits die Verwendung von Kronenethern als „Kationenwirte“ kennt, eine Anbindung an definierten Einkristalloberflächen erfolgen und die Einlagerung der Kationen direkt durch Impedanzmessungen nachgewiesen werden. Die Verwendung einer Redoxspezies, wie etwa Ru in Ref. ^[95] bzw. ^[96], kam nicht in Frage, da eine direkte Messung der Elektrodenkapazität deutlich empfindlicher ist. Die zuvor vorgestellten 18C6-Derivate haben eine hohe Kaliumaffinität und könnten deshalb als adsorbierte Wirte zur Einlagerung von Kaliumionen dienen.

Die vorab zusammengefassten experimentellen Ergebnisse zeigen, dass die Kronenether zwar in einem geeigneten Potentialfenster irreversibel und (hauptsächlich) unzersetzt adsorbieren, aber eine deutliche Bindungswechselwirkung auch über den Ethersauerstoffe vorliegt. Vor allem das Experiment in dem 18C6 in Gegenwart von 0,5 M Kaliumsulfat erfolgreich und ebenfalls irreversibel adsorbiert werden konnte, zeigt dass die Bindungswechselwirkung zwischen dem Pt-Substrat und dem Ethersauerstoff zu groß ist. Die Wechselwirkung der Ethersauerstoffe wird deshalb für alle planar adsorbierten

Kronenether zum Problem, da dann die Kavität nicht mehr aktiv für eine Einlagerung der Kationen sein kann. Das hat zum einen sterische Gründe, da der Etherring evtl. verzerrt und zum anderen thermodynamische Gründe, da die Bindungswechselwirkung mit der Oberfläche eine Wechselwirkung der Kationen in Kronenetherring übertrifft. Alle dennoch durchgeführten Impedanzmessungen mit präadsorbierten Kronenethern waren folglich auch negativ. Es konnte keine Veränderung der Elektrodenkapazität im Doppelschichtbereich, bedingt durch eine Einlagerung von Kationen detektiert werden. Aufgrund der freien Bindungsenthalpie von etwa $-11,58 \text{ kJ/mol}$ ($\text{p}K_b = 2,03$, $T = 298 \text{ K}$, Ref. ^[142]) bei der Ausbildung des Kaliumkomplexes mit dem 18C6-Ring in Wasser, wäre evtl. eine Einlagerung schon etwa 120 mV anodisch vom Ladungsnullpunkt der Pt-Elektroden zu erwarten gewesen. Diese ursprünglich erhoffte Einlagerung von Kationen, bedingt durch die Komplexbindung der Kaliumkationen mit dem Kronenetherring, wurde unter diesen Bedingungen falsifiziert.

Da die planare Adsorption zu einer intensiven Wechselwirkung mit der Substratoberfläche führt, könnte eine andere Adsorptionsgeometrie, etwa eine senkrechte Adsorption geeignet substituierter Kronenether von Vorteil sein. In Betracht zu ziehen sind dabei solche Kronenether, die bevorzugt über eine funktionelle Gruppe (etwa eine Vinyl- oder Halogenmethylgruppe) adsorbiert werden können. Diese haben jedoch etliche Nachteile, etwa die nicht gesicherte irreversible Anbindung über eine Vinylgruppe, die möglichen Nebenreaktion bei der Verwendung von Halogenmethylgruppen. In diesem Fall könnte aber eine Anbringung an einer Pd-modifizierten, gestuften Goldelektroden als sinnvollerer Ansatz verwendet werden, was noch näher im Ausblick (auf S. 176 f.) diskutiert wird.

12. Zusammenfassung und Perspektiven

12.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur molekularen Modifizierung von Platineinkristallelektroden durchgeführt. Im ersten Themenkomplex wurde die Koadsorption von Ethen mit einigen Modellspezies wie Kohlenmonoxid, Benzen, Mesitylen und Styren untersucht. Die Experimente zur Koadsorption erfolgten an „teilkloierten“ vicinal gestuften Platinelektroden. Die Terrassenbreite der Vicinalflächen wurde systematisch variiert, wobei als Substrate die Oberflächen des Pt(332)-(1×1) mit einer Terrassenbreite von $(n-1) = 5$ Atomen und des Pt(665)-(1×1) mit $(n-1) = 11$ verwendet wurden. Ziel war es zunächst, den Einfluss der Stufendichte und Terrassenbreite $(n-1)$ auf die Desorption des Ethens und die dann mögliche Koadsorption besser zu verstehen. Neben den in Wasserstoffatmosphäre abgekühlten Vicinalflächen wurden auch die facettierten Oberflächen untersucht, wengleich auch dort die Terrassenbreite weniger definiert ist. Beim Übergang vom Pt(332)-(1×1) zum facettierten Pt(332)_{fac} zeigt sich, dass die Menge des desorbierbaren Ethenadsorbats davon nicht nachweislich beeinflusst wird. Offenbar ist die Facettierung der in Argon abgekühlten Oberfläche nicht so vollständig, dass ein deutlicher Einfluss auf die Reaktivität (d.h. auf die Menge der desorbierbaren Spezies) vorliegt, da in DEMS-Experimenten keine systematischer Unterschied beobachtet werden konnten.

Mit der abnehmenden Stufenzahl und Stufendichte von der Pt(332)-(1×1)- zur Pt(665)-(1×1)-Oberfläche nimmt die Reaktivität aber deutlich ab. Folglich können die adsorbierten Spezies Ethen und auch Benzen nicht signifikant mobil sein, da ansonsten auch an der (665)-Oberfläche eine vergleichbare Desorption durch Diffusion zu den (111)-Stufen möglich sein sollte.

Ein Vergleich der Wasserstoffadsorption an den verschiedenen Oberflächen nach der partiellen Desorption des präadsorbierten Ethens zeigte, dass die Desorption von den (111)-Stufen dominant ist. Folglich wird nur ein geringer Teil des präadsorbierten Ethens auch von den (111)-Terrassen kathodisch desorbiert. Am Pt(111) entspricht dieser Anteil etwa 10% des Gesamtadsorbats, wobei vermutlich nur die schwächer gebundenen Spezies zu den wenigen Defektstellen der Oberfläche diffundieren und dort desorbieren.^[57, 62] H-Zellenmessungen zeigen, dass eine selektive Desorption des Ethens erfolgt, und damit eine taschenartige Struktur an den Vicinalflächen erzeugt werden kann.

Eine Koadsorption an den durch Ethen teilkloierten Oberflächen, etwa der Pt(332)/Ethen-Oberfläche, ist sowohl für kleine Spezies wie ¹³CO und readsorbiertes Ethen,

als auch für Aromaten von zunehmender Größe, wie Benzen, Styren und Mesitylen, möglich. Die fast vollständige Desorption aller untersuchten Koadsorbate außer Mesitylen war möglich. Letzteres ist auch am unmodifizierten Pt(pc) nur teilweise desorbierbar und deshalb vermutlich in den freien Flächen der Oberfläche des Pt(332)/Ethen ähnlich stark gebunden.

Die systematische Variation der Terrassenbreite und der Stufendichte hat in den massenspektrometrischen Messungen keinen erkennbaren Einfluss auf die Menge des koadsorbierten Benzens, da an allen teilblockierten Oberflächen bei den Desorptionsexperimenten etwa 0,05-0,09 nmol/cm² des koadsorbierten Benzens nachgewiesen werden. (Ursache für den fehlenden Einfluss der Stufendichte auf die Koadsorption ist der sehr herausfordernde Anspruch an die Quantifizierung der Desorptionsprodukte mit einer Genauigkeit von etwa 30 pmol/cm². Dies ist zumindest bisher nicht routinemäßig erreichbar.)

Eine weitere mögliche Erklärung für die konstante kathodisch desorbierte Gesamtmenge von Benzen und Cyclohexan könnte die anteiligen Koadsorption von Benzen auf den freien, (111)-orientierten Terrassen sein. Gleichzeitig spielt auch die Löslichkeit von Benzen in Teflon, die zu einem störenden Reaktionsbeitrag zusätzlich zum adsorbierten Benzen führt, bei diesen sehr geringen Stoffmengenunterschieden eine Rolle. (Vergl. dazu auch Kapitel 15.4.2)

Eindeutig zeigen sich aber die Tendenzen der Reaktivität: An der Oberfläche des Pt(332)-(1×1) erfolgt die Desorption unter signifikanter Hydrierung zu Cyclohexan. An der Oberfläche des Pt(665)-(1×1) mit nur einer halb so großer Stufendichte ist die Hydrierung nicht die Hauptreaktion. Am facettierten Pt(665)_{fac} wird vergleichbar der nicht facettierten Oberflächen hauptsächlich Benzen desorbiert.

Um den Einfluss der Kettenlänge auf die Koadsorption an teilblockierten Oberflächen zu untersuchen, sollten ursprünglich auch Experimente mit länger-kettigen Alkenen an den vicinal gestuften Platineinkristallen erfolgen. Da die Adsorbate von Propen und Penten an Einkristallelektroden in der Literatur bisher nicht beschrieben sind, wurden Untersuchungen zur Adsorption und Desorption durchgeführt. Die Experimente zeigen, dass die Desorption des adsorbierten Propens im untersuchten Temperaturbereich (0-45°C) deutlich vollständiger ist als für präadsorbiertes Ethen. Folglich findet die Bildung einer Alkylidenspezies der länger-kettigen Alkene erst bei höheren Temperaturen als für Ethen statt. Analog dem präadsorbierten Ethen desorbieren die Alkene kathodisch unter Reduktion zum Alkan. Eine Dimerisierung tritt ebenfalls auf, jedoch weniger stark ausgeprägt als für präadsorbiertes Ethen.

Im Zusammenhang mit der Thematik zur Modifizierung von gestuften Platinelektroden wurde auch untersucht, ob Benzen und Ethen am Pt(111), bzw. aufgerauten Pt(111)r ein Mischadsorbat bilden. Die Experimente hierzu zeigten, dass eine Koadsorption beider Spezies möglich ist. Kathodisch wird eine fast vollständige Desorption des Benzens mit DEMS beobachtet. Eine Readsorption und erneute Desorption ist auch möglich. In EC-STM-Experimenten am Pt(111) wurde die Bildung separater Domänen beider Spezies erkannt. Da in diesem Fall Ethen und Benzen getrennt voneinander adsorbieren, entstehen nach der Desorption des Benzens keine definierten „Lücken“. Ein solches Koadsorbat kann deshalb nicht zur Erzeugung einer „Adsorptionsschablone“ genutzt werden.

Weiterhin wurden Untersuchungen mit Cinchonin als adsorbiertem, chiralem Auxilliar durchgeführt. Die kathodische Desorption von adsorbiertem Cinchonin, welches als ein Chinchonaalkaloid aus einem Chinolinring und einem Chinuclidinbicyclus mit exocyclischer Vinylgruppe besteht, wurde an verschiedenen Platinoberflächen systematisch charakterisiert. Es konnte verifiziert werden, dass Cinchonin auch über die exocyclische Vinylgruppe des Chinuclidinbicycluses an der Oberfläche bindet, da eine vollständige kathodische Desorption weder an der reaktiven Pt(pc)- noch an Pt(111)-Oberfläche möglich ist. Es kann vermutet werden, dass die Vinylgruppe trotz des sterischen Anspruchs des Chinuclidinrings ähnlich dem Ethen als Alkylidenspezies bindet und einen zusätzlichen Bindungsbeitrag liefert. Die Reaktivität einer mit Cinchonin teilbelegten Oberfläche wurde bereits von N. Fietkau charakterisiert, wobei gezeigt werden konnte, dass eine Koadsorption von Ethen, Benzen und Naphthalen möglich ist und diese Spezies hydriert werden können. ^[6, 131]

Als ein weiterer Ansatz zur molekularen Modifizierung der Pt-Oberfläche wurde die Adsorption von „Cavitanden“ am Beispiel ausgewählter Kronenether untersucht. Die Modelladsorbentien wurden nach zunehmender Komplexität (von einfachen 18C6, B18C6 bis zum komplexeren 4'-ADB18C6) ausgewählt. Sie konnten stabil und im Wesentlichen chemisch intakt auf unterschiedlichen Platinelektroden adsorbiert werden. Zerfallsreaktionen bei Überschreitung von Potentialgrenzen wurden zwar beobachtet, aber ein relativ großes Potentialfenster von 0,2-0,6 V ohne signifikante Zerfallsreaktionen existiert. Wobei die genannten Grenzen der anodischen und kathodischen Stabilität der Adsorbate mittels DEMS anhand der beobachteten Desorptionsreaktionen bestimmt wurden. Kathodisch erfolgt negativ von 0,1 V eine Zersetzung unter Bildung von Ethan für 18C6 sowie Cyclohexan und/oder Benzen für B18C6 und 4'-ADB18C6. Für alle drei adsorbierten Spezies bildet sich während der kathodischen Potentialverläufe adsorbiertes Kohlenmonoxid, das in den nachfolgenden anodischen Potentialverläufen als Kohlendioxid bei 0,7 V nachweisbar ist.

Die Tendenzen der Oberflächenkonzentrationen und Desorptionsreaktionen konnten geklärt werden: Die Belegung der Oberflächen nimmt mit wachsender Rauigkeit der Elektrode und wachsender Molekülgröße ab. Es zeigte sich, dass die Kronenether zwar irreversibel auch nach einem Wechsel zum eduktfreien 0,5 M schwefelsauren Elektrolyten binden, ihre Kavität (das 18C6-Ringsystem) jedoch für eine Einlagerung von Kationen nicht in Frage kommen, da der Ethernring vermutlich selbst über die Sauerstoffatome mit dem Substrat wechselwirkt.

12.2 Perspektive

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen können durch geeignete Anpassung der Strategien weitere Ziele im „Teilprojekt C4“ erreicht, bzw. neue Themengebiete erschlossen werden. In parallelen Arbeiten in unserem Arbeitskreis durch F. Hernandez konnte gezeigt werden, dass eine Stufendekoration vicinal gestufter Goldoberflächen mit Palladium möglich ist. Die Wasserstoffentwicklung an solchen bimetallic Oberflächen, sowie die Adsorption einfacher Moleküle wurden erfolgreich durchgeführt.^[23] Diese Elektrodenoberflächen wurden bereits zur Adsorption von Benzen und Hydrochinon^[39, 140] und Propen^[23] untersucht, und bieten sich u.a. an, um die Kronenether gezielter und vor allem senkrecht anzubringen.

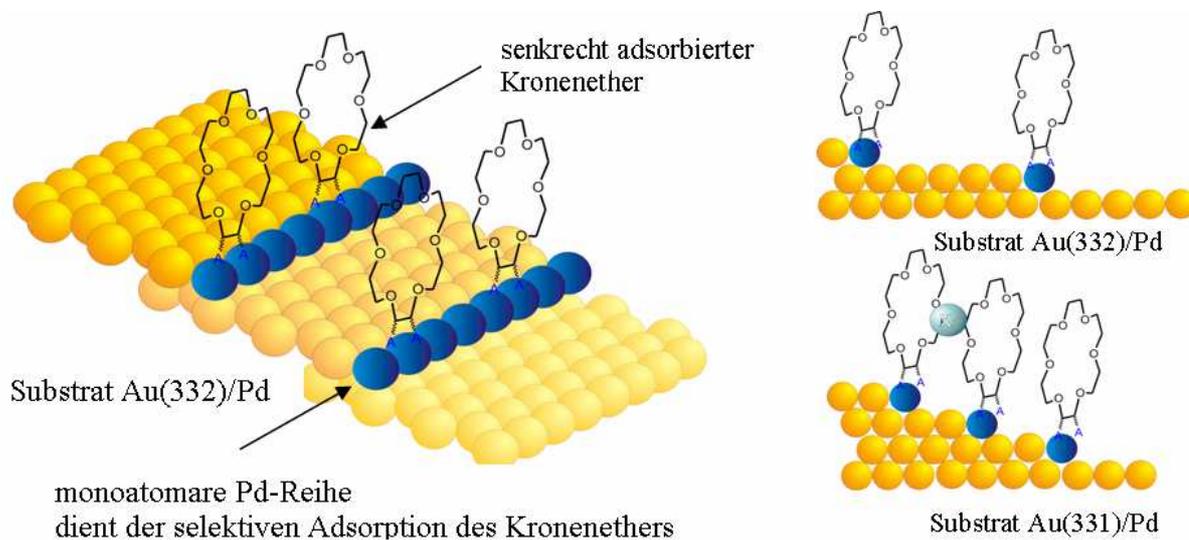


Bild 12-1. Schema einer möglichen senkrechten Anbindung der Kronenether an einer vicinal gestuften Goldelektrode mit Pd-dekorierten Stufen

Schräge Aufsicht auf den stufendekorierten Au(332)/Pd mit adsorbiertem 18C6-Drivat (links) und vergleichende Seitenansicht des Au(332)/Pd, Au(331)/Pd (rechts). Durch die Stufendekoration kann ein regelmäßiger Abstand der für die Adsorption aktiven Bereiche eingestellt werden.

In der Diskussion der Experimente mit den Kronenethern an Pt-Elektroden wurde bereits betont, dass eine senkrechte Anbindung sinnvoller und für eine Einlagerung von angebotenen Kationen wahrscheinlich unabdingbar ist. Durch eine gezielte Adsorption an den Pd-Reihen der Pd-dekorierten vicinal gestuften Goldelektrodenoberflächen kann die Strategie evtl. geeignet verbessert werden. Bisher war die Bindungswechselwirkung der Ethersauerstoffe mit dem Substrat ein Problem und führte zu einer Blockierung der Kronenetherringe. Eine senkrechte Adsorption über Ankergruppen, wie in der Modellvorstellung in Bild 12-1, könnte das Problem lösen. Gleichzeitig kann durch Variation der Terrassenbreite, d.h. durch geeignete Wahl des gestuften Substrateinkristalls, der Abstand zwischen den senkrechten Kronenethern als weiter Parameter variiert werden.

Mit dieser kombinierten Strategie, unter Verwendung einer Pd-dekorierten gestuften Au-Elektrode als „primärem“ Templat und einem daran senkrechte adsorbierenden Kronenether (mit geeigneten Ankergruppen), sollte es möglich sein, die an Pt-Elektroden nachteiligen Effekte zu überwinden. Die parallele Ausrichtung der an den gegenüberliegenden Stufen adsorbierenden Kronenether kann durch die Adsorption in Gegenwart eines größeren Kations, für 18C6-Systeme etwa Cäsiumionen, evtl. forciert werden.

Die Mischadsorbate, welche in dieser Arbeit am Beispiel von adsorbiertem Ethen und verschiedenen anderen molekularen Spezies untersucht wurden, sind nicht nur als mögliche Wirt/Gast-Strukturen interessant, sondern bietet die Möglichkeit Molekülwechselwirkungen direkt zu erforschen. Es wurden in der Literatur bereits EC-STM Ergebnisse zur Adsorption von Benzendicarbonsäure an Goldelektroden durch Wandlowski et al. berichtet.^[143] Interessant erscheint mir in diesem Zusammenhang das Verhalten von Adsorbentien wie etwa 1,3,5-Triaminobenzen. Diese Spezies ist als „dreiarmlige Lingandbildner“ in der Lage Wasserstoffbrücken untereinander auszubilden. Wenn für solche Adsorbentien eine Koadsorption etwa an Pt(111)-Elektrodenoberfläche durchgeführt wird, so ist auf Basis der bisherigen Erkenntnisse eine unzersetzte Adsorption zu erwarten. Im Gegensatz zum Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen), dass in dieser Arbeit an Pt(111) untersucht wurde, ist für die obige Spezies eine höhere Ordnung des Adsorbats zu erwarten. Die Adsorbatstruktur kann im EC-STM verfolgt und ausgewertet werden.

Fragestellungen sind:

- Gibt es Wasserstoffbrückenbindungen auch an Oberflächen und können dadurch langreichweitige Molekülnetzwerke mit übergeordneter Struktur erzeugt werden?

- Kann man bei der Adsorption ähnlicher Spezies, bspw. durch die Adsorption von 1,4-Diaminobenzol (zweizähniger Ligandbildner) bzw. 1,3,5-Triaminobenzol (dreizähniger Ligandbildner) zwischen linearen Ketten und zweidimensionalen Netzen mit Dreifachsymmetrie unterscheiden
- Welchen Einfluss hat das Elektrodenpotential?
- Welches Molekül koadsorbiert aus einem Gemisch verschiedener konkurrierender Adsorbentien zu einer präadsorbierten Spezies als Funktion der Temperatur des Elektrodenpotentials und des Substrats?

Insbesondere die Untersuchung der Koadsorption verschiedener Spezies aus einem definierten, aber in verschiedenen Experimenten natürlich variablen Substanzgemisch im Elektrolyten, lässt es evtl. zu, den Übergang von einer Struktur des reinen Adsorbats A zu einem Mischadsorbat AB zu erkennen. Aus der Stabilität der mit EC-STM aufgelösten Mischphase an der Oberfläche, bei unterschiedlicher Konzentration von A und B und parallel mit variabler Temperatur, lassen sich evtl. sogar Daten zur Wechselwirkungen der beiden Spezies gewinnen.

Durch eine Dissertation werden etliche Fragen beantwortet, auf einige andere bin ich aber erst durch meine Arbeit aufmerksam geworden. Es gibt noch einiges zu erforschen und viel Interessantes zu finden. Diese Arbeit versteht sich als kleiner Beitrag zum Verständnis der Koadsorption an Platineinkristallen und möchte zu weiteren Untersuchungen anregen.

13. Literaturverzeichnis

- [1] H. Baltruschat, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **2004**, *15*, 1693.
- [2] H. Baltruschat, in *Interfacial Electrochemistry* (Ed.: A. Wieckowski), Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **1999**, pp. 577
- [3] T. Löffler, X. Xiao, H. Baltruschat, **2006**, *in preparation*.
- [4] R. Bussar, M. Nielinger, **2006**, *in preparation*.
- [5] R. Bussar, M. Nielinger, H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, *578*, 259.
- [6] N. Fietkau, R. Bussar, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 5626.
- [7] L. A. Kibler, *Preparation and Characterization of Noble Metals Single Crystal Electrodes*, University of Ulm, **2000**.
- [8] S. J. Pratt, S. J. Jenkins, D. A. King, *Surface Science* **2005**, *585*, L159.
- [9] G. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ltd., London, Ithaca and London, **1981**.
- [10] J. Clavilier, K. El Achi, A. Rodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1989**, *272*, 253.
- [11] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1980**, *107*, 205.
- [12] J. Clavilier, K. E. Achi, A. Rodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1989**, *272*, 253.
- [13] J. Clavilier, K. El Achi, A. Rodes, *Chemical Physics* **1990**, *141*, 1.
- [14] A. Rodes, K. El Achi, M. A. Zamakhardi, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, *284*, 245.
- [15] A. Rodes, K. E. Achi, M. A. Zamakhchari, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1990**, *284*, 245.
- [16] V. Climent, R. Gómez, M. Feliu, *Electrochimica Acta* **1999**, *45*, 629.
- [17] F. Hernandez, PhD thesis, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2006**.
- [18] A. Hamelin, in *Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 16* (Eds.: B. E. Conway, R. E. White, J. O. M. Bockris), Plenum Press, **1985**, pp. 4.
- [19] G. Somorjai, D. W. Blakely, *Surface Science* **1977**, *65*, 419.
- [20] E. Herrero, J. M. Orts, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Surface Science* **1999**, *440*, 259.
- [21] R. Bussar, Diploma thesis, Rheinisch Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2002**.
- [22] J. Hernandez, J. Solla-Gullon, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 12651.
- [23] J. Steidtner, Diploma thesis, Universität Bonn (Bonn), **2005**.
- [24] L. A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2000**, *484*, 73.
- [25] R. Vogel, I. Kamphausen, H. Baltruschat, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* **1992**, *96*, 525.

- [26] J. Tersoff, Y. H. Phang, Z. Y. Zhang, M. G. Lagally, *Physical Review Letters* **1995**, 75, 2730.
- [27] H. Ibach, W. Schmickler, *Surface Science* **2004**, 573, 24.
- [28] H. Baltruschat, R. Bussar, S. Ernst, F. Hernandez-Ramirez, in *In-situ Spectroscopic Studies of Adsorption at the Electrode and Electrocatalysis* (Eds.: P. A. Christensen, A. Wieckowski, S.-G. Sun), Elsevier, **2006**.
- [29] J. Clavilier, R. Albalat, R. Gómez, J. M. Orts, J. M. Feliu, A. Aldaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, 330, 489.
- [30] R. Gomez, V. Climent, J. M. Feliu, M. J. Weaver, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 597.
- [31] V. Climent, G. A. Attard, J. M. Feliu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, 532, 67.
- [32] P. Berenz, Diploma thesis, University of Bonn (Bonn), **1997**.
- [33] E. A. Abd El Meguid, P. Berenz, H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 467, 50.
- [34] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surface Science Reports* **2002**, 45, 117.
- [35] P. Berenz, S. Tillmann, H. Massong, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 3035.
- [36] L. J. Buller, E. Herrero, R. Gomez, J. M. Feliu, H. D. Abruna, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92, 3757.
- [37] L. J. Buller, E. Herrero, R. Gomez, J. M. Feliu, H. D. Abruna, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 5932.
- [38] F. Hernandez, H. Baltruschat, *Langmuir* **2006**, 22, 4877.
- [39] J. Sanabria-Chinchilla, M. P. Soriage, R. Bussar, H. Baltruschat, *Journal of Applied Electrochemistry* **2006**.
- [40] D. A. King, *Surface Science* **1975**, 47, 384.
- [41] D. A. King, *Physica Scripta* **1993**, T49B, 560.
- [42] H. M. Ajo, H. Ihm, D. E. Moilanen, C. T. Campbell, *Review of Scientific Instruments* **2004**, 75, 4471.
- [43] Y. Y. Yeo, A. Stuck, C. E. Wartnaby, D. A. King, *Chemical Physics Letters* **1996**, 259, 28.
- [44] A. Stuck, C. E. Wartnaby, Y. Y. Yeo, D. A. King, *Physical Review Letters* **1995**, 74, 578.
- [45] W. A. Brown, R. Kose, D. A. King, *Surface Science* **1999**, 440, 271.
- [46] F. Zaera, *Chemical Reviews* **1995**, 95, 2651.
- [47] A. Cassuto, J. Kiss, J. White, *Surface Science* **1991**, 255, 289.
- [48] A. Cassuto, M. Mane, J. Jupille, *Surface Science* **1991**, 249, 8.
- [49] G. W. Watson, R. P. K. Wells, D. J. Willock, G. J. Hutchings, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104, 6439.
- [50] H. Steininger, H. Ibach, S. Lehwald, *Surface Science* **1982**, 117, 685.
- [51] C. H. Hwang, C. W. Lee, H. Kang, C. M. Kim, *Surface Science* **2001**, 490, 144.
- [52] E. Yagasaki, A. L. Backman, R. I. Masel, *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94, 1066

- [53] G. Somorjai, *Pure and Applied Chemistry* **1988**, *60*, 1499.
- [54] Q. Ge, D. A. King, *Journal of Chemical Physics* **1999**, *110*, 4699.
- [55] E. Yagasaki, R. Masel, *Surface Science* **1990**, *226*, 51.
- [56] E. Yagasaki, A. L. Backman, R. I. Masel, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1990**, *8*, 2610
- [57] T. Löffler, PhD thesis, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2003**.
- [58] K. R. McCrea, G. A. Somorjai, *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2000**, *163*, 43.
- [59] T. Ohtani, J. Kubota, J. N. Kondo, C. Hirose, K. Domen, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 4562.
- [60] C. Becker, T. Pelster, M. Tanemura, J. Breitbach, K. Wandelt, *Surface Science* **1999**, *435*, 822.
- [61] T. Pelster, C. Becker, M. Tanemura, J. Breitbach, K. Wandelt, *Surface Science* **1999**, *428*, 398.
- [62] T. Löffler, H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *554-555*, 333.
- [63] U. Müller, U. Schmiemann, A. Dülberg, H. Baltruschat, *Surface Science* **1995**, *335*, 333.
- [64] U. Müller, H. Baltruschat, *J. Phys. Chem. , B* **2000**, *104*, 5762.
- [65] M. F. Mrozek, M. J. Weaver, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 8931.
- [66] R. Gomez, J. Solla-Gullon, J. M. Perez, A. Aldaz, *Chemphyschem* **2005**, *6*, 2017.
- [67] U. Müller, PhD thesis, Universität Witten-Herdecke (Witten-Herdecke), **1996**.
- [68] J. F. E. Gootzen, A. H. Wonders, W. Visscher, J. A. R. vanVeen, *Langmuir* **1997**, *13*, 1659.
- [69] P. Berenz, X. Xiao, H. Baltruschat, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 3673.
- [70] S. Bruckenstein, J. Comeau, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1974**, *56*, 285.
- [71] M. Beltowska-Brzezinska, T. Luczak, H. Baltruschat, U. Müller, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 4793
- [72] M. Beltowska-Brzezinska, T. Luczak, M. Maczka, H. Baltruschat, U. Müller, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *519*, 101
- [73] C. F. McFadden, P. S. Cremer, A. J. Gellman, *Langmuir* **1996**, *12*, 2483.
- [74] A. Ahmadi, G. Attard, J. Feliu, A. Rodes, *Langmuir* **1999**, *15*, 2420.
- [75] G. A. Attard, A. Ahmadi, J. Feliu, A. Rodes, E. Herrero, S. Blais, G. Jerkiewicz, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1381.
- [76] A. Martins, V. Ferreira, A. Queiros, I. Aroso, F. Silva, J. Feliu, *Electrochemistry Communications* **2003**, *5*, 741.
- [77] G. A. Attard, *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105*, 3158.
- [78] Y. Orito, J. Imai, *J. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *8*.
- [79] C. Exner, A. Pfaltz, M. Studer, H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 1253.
- [80] H. Brunner, W. Zettlemeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis with Transition Metal Compounds*, VCH, Weinheim, **1993**.

- [81] R. Noyori, *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Wiley-VCH, New York, **1994**.
- [82] A. Tungler, *React.Kinet.Catal.Lett.* **2001**, *74*, 271.
- [83] A. F. Carley, M. K. Rajumon, M. W. Roberts, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 2167.
- [84] T. Evans, A. P. Woodhead, A. Gutiérrez-Sosa, G. Thornton, T. J. Hall, A. A. Davis, N. A. Young, P. B. Wells, R. J. Oldman, O. Plashkevych, O. Vahtras, H. Agren, V. Carravetta, *Surface Science.* **1999**, *436*, L691.
- [85] K. E. Simons, A. Ibbotson, P. Johnston, H. Plum, P. B. Wells, *Journal of Catalysis* **1994**, *150*, 321.
- [86] D. Ferri, T. Bürgi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12074.
- [87] D. Ferri, T. Bürgi, A. Bäiker, *Chem. Commun.* **2001**, 1172.
- [88] W. Chu, R. J. LeBlanc, C. T. Williams, J. Kubota, F. Zaera, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14365.
- [89] Z. Ma, J. Kubota, F. Zaera, *Journal of Catalysis* **2003**, *219*, 404.
- [90] J. Kubota, Z. Ma, F. Zaera, *Langmuir* **2003**, *19*, 3371.
- [91] Q. M. Xu, D. Wang, L.-J. Wan, C.-L. Bai, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14300.
- [92] D. Friebe, T. Mangen, B. Obliers, C. Schlaup, P. Broekmann, K. Wandelt, *Langmuir* **2004**, *20*, 2803.
- [93] V. S. Ijari, A. K. Srivastava, *Analytical Sciences* **2001**, *17*, 605.
- [94] V. S. Ijari, A. K. Srivastava, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2000**, *367*, 373.
- [95] S. Flink, B. A. Boukamp, A. v. d. Berg, F. C. J. M. v. Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4652.
- [96] S. Flink, F. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 6515.
- [97] M. A. Herranz, B. Colonna, L. Echegoyen, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2002**, *99*, 5040.
- [98] K. Morita, A. Yamaguchi, N. Teramae, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2004**, *563*, 249.
- [99] D. Wang, Q. M. Xu, L. J. Wan, C. Wang, C. L. Bai, *Surface Science* **2001**, *489*, L568.
- [100] M. J. Han, J. X. Diao, H. M. Zhang, J. L. Wan, K. Itaya, H. M. Zhang, *Langmuir* **2004**, *20*, 2807.
- [101] D. Friebe, P. Broekmann, K. Wandelt, *Langmuir* **2004**, *20*, 2808.
- [102] S. Yoshimoto, K. Suto, K. Itaya, N. Kobayashi, *Chemical Communications* **2003**, 2174.
- [103] S. Azad, B. Laack, W. T. Tysoe, *Surface Science* **2002**, *496*, 87.
- [104] T. Löffler, R. Bussar, E. Drbalkova, P. Janderka, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **2003**, *48*, 3829
- [105] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Zweite Auflage ed., VCh, Weinheim, **1985**.

- [106] Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, *Journal of the Electrochemical Society* **1999**, *146*, 1093.
- [107] M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *Chemie in Unserer Zeit* **2000**, *34*, 72.
- [108] D. M. Kolb, *Bunsen-Magazin* **2000**, *1*, 4.
- [109] R. H. Binnig G., *Reviews of Modern Physics* **1987**, 615.
- [110] T. Löffler, Diplom / Master thesis, Universität Bonn (Bonn), **1997**.
- [111] T. Biegler, D. A. J. Rand, R. Woods, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1971**, *29*, 269.
- [112] A. T. Hubbard, S. D. Rosasco, J. L. Stickney, G. N. Salaita, F. D. G, J. Y. Katekaru, B. C. Schardt, M. P. Soriaga, S. D. A, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1985**, *188*, 95.
- [113] X.-Y. Xiao, PhD thesis, Bonn University (Bonn), **2002**.
- [114] K. Domke, Diploma Thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2004**.
- [115] O. Wolter, J. Heitbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2.
- [116] H. Baltruschat, U. Schmiemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 452.
- [117] K. Itaya, *Electrochemistry* **2001**, *69*, 304.
- [118] U. Schmiemann, H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *347*, 93.
- [119] S. L. Yau, Y. G. Kim, K. Itaya, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 7795.
- [120] K. Suto, J. Inukai, K. Itaya, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *550*, 105.
- [121] J. Vrestal, T. Löffler, U. Müller, H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *461*, 90
- [122] T. Löffler, E. Drbalkova, P. Janderka, P. Königshoven, H. Baltruschat, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *550-551*, 81.
- [123] T. Löffler, H. Baltruschat, *GDCH-Monographie* **2001**, *23*, 217
- [124] J. Stickney, M. Soriaga, A. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.* **1981**, *125*, 73.
- [125] G. Samjeske, X.-Y. Xiao, H. Baltruschat, *Langmuir* **2002**, *18*, 4659.
- [126] F. Zaera, D. Chrysostomou, *Surface Science* **2000**, *457*, 71.
- [127] F. Zaera, D. Chrysostomou, *Surface Science* **2000**, *457*, 89.
- [128] S.-L. Yau, Y.-G. Kim, K. Itaya, in *Sixth International Symposium on Electrode Processes, Vol. 96-8* (Eds.: A. Wieckowski, K. Itaya), Electrochemical Society, L. A., **1996**, pp. 243.
- [129] U. Schmiemann, Z. Jusys, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **1993**, *39*, 561.
- [130] A. Ahmadi, G. Attard, J. Feliu, A. Rodes, *Langmuir* **1999**, *15*, 2420.
- [131] N. Fietkau, Diploma thesis, University of Bonn (Bonn), **2004**.
- [132] I. Bakos, S. Szabo, M. Bartók, E. Kálmán, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *532*, 113.
- [133] J. M. Zhu, T. Hartung, D. Tegtmeier, H. Baltruschat, J. Heitbaum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1988**, *244*, 273.
- [134] T. Hartung, U. Schmiemann, I. Kamphausen, H. Baltruschat, *Analytical Chemistry* **1991**, *63*, 44.

- [135] U. Müller, A. Dülberg, H. Baltruschat, *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 134, 155.
- [136] I. Villegas, M. J. Weaver, *Journal of Chemical Physics* **1994**, 101, 1648.
- [137] J. F. E. Gootzen, W. Visscher, J. A. R. vanVeen, *Langmuir* **1996**, 12, 5076.
- [138] U. Schmiemann, U. Müller, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 99.
- [139] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, **1999**.
- [140] F. Hernandez, J. Sanabria-Chinchilla, M. P. Soriaga, H. Baltruschat, in *Electrode Processes VII, Vol. 18* (Eds.: V.I. Birss, M. Josowicz, D. Evans, M. Osawa), Electrochemical Society Proceedings, Pennington, **2004**, p. 15.
- [141] H. Baltruschat, U. Schmiemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 452.
- [142] H. K. Frensdorff, *Journal of the American Chemical Society* **1971**, 93, 600.
- [143] T. Wandlowski, L. Zihihai, H. Bo, S. Gui-Jin, W. Li-Jun, in *ISE 2004 Annual Meeting, Vol. 1*, Ziti Publishing, Thessaloniki, **2004**, pp. 124.
- [144] O. Wolter, J. Heitbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2.
- [145] H. Wang, PhD thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2001**.
- [146] T. Duncan, W. J. Koros, R. M. Felder, *Journal of Applied Polymer Science* **1983**, 28, 209.

14. Tabellenanhang

Tabelle 14-1. Verwendete Chemikalien mit Hersteller und Reinheitsgrad

<i>Substanz</i>	<i>Reinheit</i>	<i>Hersteller</i>
<i>Argon</i>	5.0 N (99.999%)	<i>Air Products, später Praxair</i>
<i>Benzen</i>	99.9% (GC-Standard)	<i>Merck</i>
<i>Chinolin</i>	>97%	<i>Fluka</i>
<i>Cinchonin</i>	>99%	<i>Acros</i>
<i>Cyclohexen</i>	99.5% (GC)	<i>Fluka</i>
<i>Eichgasgemisch1</i>	5N (Xenon, Cyclohexan, Butan, Ethan, Argon, CO ₂)	<i>Airproducts</i>
<i>Eichgasgemisch2</i>	5N (Xenon, Cyclohexan, Benzen, Butan, Ethan, Argon, CO ₂)	<i>Praxair</i>
<i>Ethen</i>	99.95Vol%	<i>Air Liquide</i>
<i>1-Penten</i>	>99%	<i>Aldrich</i>
<i>1-Propen</i>	3.5N	<i>Air Liquide</i>
<i>Kohlenmonoxid 13C</i>	4.7 20%, Ar 5.0 80%	<i>Linde Spezialgase</i>
<i>Kohlenmonoxid 12C</i>	99.997Vol%	<i>Messer Griesheim</i>
<i>Kohlendioxid</i>	5.0 N	<i>Air Products</i>
<i>Kupfersulfat</i>	>99%	<i>Fluka</i>
<i>18-Krone-6</i>	>99%	<i>Merck</i>
<i>Benzo-18-krone-6</i>	>98% (GC)	<i>Fluka, Merck</i>
<i>4'-Aminodibenzo-18-krone-6</i>	>98%	<i>Fluka</i>
<i>R, S-Limonen</i>	>99% (GC)	<i>Fluka</i>
<i>Mesitylen</i>	>99%	<i>Fluka</i>
<i>Methoxybenzen</i>	>99%	<i>Fluka</i>
<i>Silber(I)oxid</i>	>99,99	<i>Alfa-Aesar</i>
<i>Schwefelsäure</i>	95-97%	<i>Merck, Fluka (Glasflaschen!)</i>
<i>Reinstwasser</i>	~3ppb TOC (total organic content)	<i>Widerstand 18,2 MΩcm</i>
<i>Wasserstoff</i>	6.0 N	<i>Air Products, später Praxair</i>
	5.0 N	<i>Air Liquide</i>

Tabelle 14-2. Relative Empfindlichkeit am Beispiel ausgewählter Alkene

<i>Substanz</i>	<i>m/z</i>	<i>H_i</i>	<i>S[#] / 10⁵</i>	<i>S-Wert</i>	<i>σ_{rel}</i>
<i>Methan</i>	15	0,4	0,50	0,51	3,44
<i>Ethin</i>	26	0,77	2,98	3,09	3,44
<i>Ethen</i>	26	0,23	0,89	0,92	3,44
	27	0,27	1,04	1,08	3,43
<i>Ethan</i>	26	0,11	0,42	0,44	3,40
	27	0,15	0,58	0,60	3,44
	30	0,12	0,46	0,48	3,41
<i>Propen</i>	39	0,19	0,74	0,77	3,47
	42	0,19	0,74	0,77	3,47
<i>Propan</i>	29	0,31	1,20	1,24	3,45
	39	0,06	0,23	0,24	3,41
	43	0,07	0,27	0,28	3,43
<i>Buten</i>	54	0,32	0,70	0,73	1,95
<i>Butan</i>	43	0,31	1,30	1,34	3,82
	58	0,04	1,66	0,16	3,82
<i>Pentan</i>	41	0,162	0,50	0,51	3,44
	43	0,295	0,90	0,94	3,44
	57	0,038	0,12	0,12	3,44
<i>Hexan</i>	29	0,11	0,43	0,45	3,48
	39	0,04	0,15	0,16	3,34
	42	0,08	0,31	0,32	3,45
<i>Hexan</i>	43	0,15	0,58	0,60	3,44
	57	0,19	0,74	0,77	3,47

Stand: 18:10.2005

Die neue ermittelte Empfindlichkeit $S(30)_{\text{Ethan}}$ und $S(26)_{\text{Ethan}}$ ist deutlich unterschiedlich von den alten Werten (siehe auch Tabelle 4-2).

15. Diskussion einiger Messparameter

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über relevante Fehler gegeben. Hierbei ist prinzipiell zwischen *systematischen* und *statistischen* Fehlern zu unterscheiden. Nur letztere können durch geeignete statistische Verfahren gefunden und minimiert werden. Zu den systematischen Fehlern zählen in diesem Zusammenhang alle unkorrekten Korrelationen, etwa falsche Wasserstoffadsorptionsladungen Q_H , falsche Übertragungseffizienzen N oder Empfindlichkeitskonstanten $S(X)$. Diese Werte wurden überprüft und lassen (zu diesem Zeitpunkt) keine signifikanten Mängel erkennen. Für den Ionenstrom kann sich ein signifikanter Fehler durch restliches Edukt, das nicht vollständig aus der Zelle gespült wurde, ergeben. Dadurch kann es zu einer Überlagerung der Reaktionen des Adsorbats und einer anteiligen kontinuierlicher Reaktion aus dem Dünnschichtvolumen kommen.

Für alle detektierbaren (also hinreichend flüchtigen und nicht protonierten) Edukte (bzw. Benzen, Cyclohexen, Naphthalen u.a.) kann dieser Fehler direkt im Ionenstrom der Eduktmasse erkannt werden, der einen langsamen exponentiellen Abfall (vergleiche Bild 15-1) zeigt.

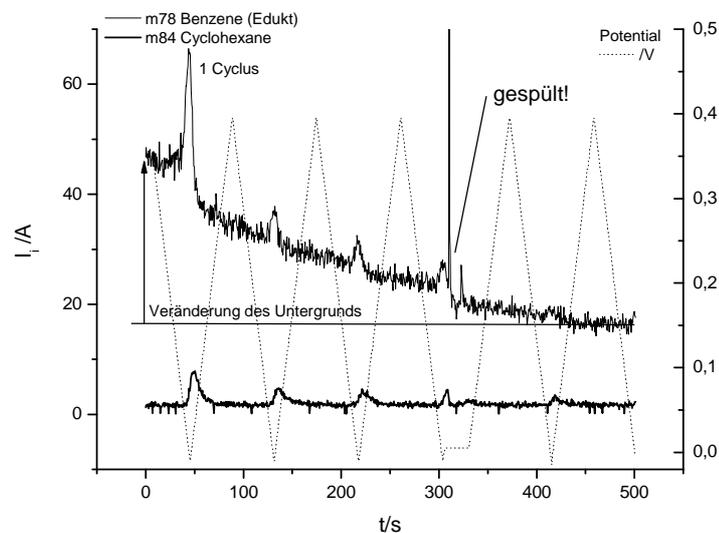


Bild 15-1. Störung einer Messung zur Desorption von Benzen durch in der Dünnschichtzelle gelöstes Benzen („Bulkbenzen“).

Zur Analyse der statistischen Fehler werden die einzelnen Beiträge einer Messung teilweise mehrfach ermittelt, etwa die Empfindlichkeit des MS über Eichexperimente $K^*(CO_2)$. Es werden Mittelwerte und bei größeren Abweichungen Mediane (der Median ist eine sehr viel robustere Größe als der Mittelwert M) gebildet. Die Empfindlichkeitskonstanten $S(X)$ (in Tabelle 14-2) wurden zusätzlich über Eichgasgemische neu ermittelt. Die desorbierte Stoffmenge einer Spezies wird als $\Delta\Gamma(\text{Spezies})$ in der

Dimension Stoffmenge/Oberfläche angegeben. Dabei gilt nach Gl (12):

$$\Gamma(\text{Spezies}) = \frac{Q_i(\text{Spezies})}{K^\circ(\text{Spezies}) \cdot N \cdot A_w} = \frac{Q_i(\text{Spezies})}{S(\text{Spezies}) * K^\circ(\text{CO}_2) \cdot N \cdot A_w}$$

Mit: Γ = Oberflächenkonzentration einer desorbierten Spezies; $Q_i(X)$ = integrierte Ladung im Ionenstrom $I_i(X)$ der detektierten Masse X einer Spezies; $K^\circ(X)$ = Kalibrierungskonstante für die detektierte Masse X , $S(\text{Spezies})$ relative Empfindlichkeit der Spezies bezogen auf CO_2 ; A_w = experimentell bestimmte Elektrodenoberfläche, N = Übertragungsverhältnis der Zelle; es gilt für die DZ näherungsweise, dass $N = 1$ ist .

Als Varianz von $\Delta\Gamma(\text{Spezies})$ ergibt sich nach der Fehlerfortpflanzung:

$$\begin{aligned} d\Gamma(\text{Spezies}) &= \frac{\partial\Gamma}{\partial Q(x)} dQ(x) + \frac{\partial\Gamma}{\partial K^\circ(x)} dK^\circ(x) + \frac{\partial\Gamma}{\partial A_w} dA_w \\ &= \frac{1}{K^\circ(\text{Spezies}) \cdot A_w} dQ(x) + \frac{-Q(x)}{K^\circ(\text{Spezies})^2 \cdot A_w} dK^\circ(x) + \frac{-Q(x)}{K^\circ(\text{Spezies}) \cdot A_w^2} dA_w \end{aligned}$$

Die Varianzen in der ermittelten Kalibrierungskonstante K° oder der ermittelten Oberfläche der Arbeitselektrode tragen u.a. zum Fehler der Oberflächenkonzentration $\Gamma(X)$ einer Spezies bei.

Schwankungen in $K^\circ(\text{CO}_2)$ entstehen etwa durch eine Änderung der Empfindlichkeit des Massenspektrometers. Genaueres wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Fehler in $Q_i(x)$ entstehen durch Schwankungen im Untergrund des detektierten Ionenstroms, welche evtl. eine optimale Lage der Basislinie erschweren. Fehler in A_w gehen auf kleine Fehler bei der Integration des Wasserstoffbereichs der Elektroden zurück. Eine exakte Fehlerdiskussion der einzelnen Messungen kann hier nicht erfolgen. Die mittlere Varianz liegt für Hauptprodukte bei etwa $\pm 10-15\%$ des Messwertes und für Nebenprodukte, mit etwa $\pm 20-30\%$ des Wertes, deutlich höher. Diese Messungen haben also semiquantitativen Charakter, sind aber als Beiträge zum Verständnis organischer Adsorbate auf Einkristalloberflächen sehr wertvoll. Die Genauigkeit (Abweichung vom „wahren“ Messwert) kann nur durch Vergleichsmessungen mit anderen Methoden oder mittels der Literatur beurteilt werden. Jedoch arbeiten vor allem an den Einkristallen und organischen Adsorbaten nur wenige andere Gruppen unter elektrochemischen Bedingungen. Vergleiche mit UHV-Messungen sind bereits weniger zutreffend. Letztlich können die Ergebnisse dann primär nur durch ein Gesamtbild und dessen Widerspruchsfreiheit beurteilt werden.

15.1 Einflüsse auf die Empfindlichkeit des Massenspektrometers

Die Massenspektrometerkonstante K° enthält in einer experimentellen Größe vereint alle Einflüsse auf die Proportionalität zwischen Teilchenfluss (dn/dt) einer Spezies und dem Ionenstrom I_i einer Fragmentmasse m/z dieser Spezies. Zu diesen Einflüssen des Aufbaus gehören: i) Die Übertragungseffizienz N des Teilchenflusses von der elektrochemischen Zelle in den Formationsraum (wird in Ref. ^[110]). ii) Die eingestellte Ionisierungsenergie E_{ion} und der eingestellte Emissionsstrom des/der Filamente im Formationsraum. iii) Die Empfindlichkeit des Detektors und der Verstärkungsfaktor des Sekundärelektronenvervielfachers (SEV). Der gemessene Ionenstrom ist stark vom Verstärkungsfaktor des Sekundärelektronenvervielfachers abhängig. Eine Abnahme der Empfindlichkeit, gleichbedeutend mit einer Abnahme des K° -Wertes, im Verlauf eines Messtages sollte im Wesentlichen auf eine geringere Verstärkung des SEV zurückführbar sein. Hier ist die wahrscheinlichste Ursache, dass sich eine Adsorbatschicht ausbildet und damit die Austrittsarbeit für Elektronen vergrößert wird.

Zu den Einflüssen der gemessenen Spezies selbst gehören u.a. der Ionisierungsquerschnitt der Teilchen und die relative Häufigkeit eines Fragments bei einer bestimmten Stossenergie. Das Fragmentierungsmuster der untersuchten Substanz ist eine Funktion der Ionisierungsenergie. Der Ionisierungsquerschnitt selbst ist eine stoffspezifische Eigenschaft und wird in unseren Untersuchungen als relative Ionisierungswahrscheinlichkeit, bezogen auf Kohlendioxid, angegeben. Die Fragmentierung einer Spezies, und damit die relative Häufigkeit H_i eines Fragments, ist abhängig von der Ionisierungsart (hier EI) sowie der eingestellten Ionisierungsenergie (Standard ~ 70 eV).

15.2 Fehlerquellen bei der Integration

In einigen K^* -Experimenten wurde eine Oxidationsstrom in CV und Ionenstrom auf $m/z = 44$ im MSCV deutlich anodisch von 0,7 V beobachtet. Es war zunächst nicht klar ob es sich nicht um Verunreinigungen in der Zelle handelt. Durch ein Potentialstopexperiment bei 0,7 V konnte gezeigt werden, dass die Oxidation ebenfalls von CO stammt.

Vermutlich handelt es sich bei den anodisch von 0,9 V beobachteten Strombeiträgen im CV um die Oxidation von geringen Mengen Kohlenmonoxids, welches entweder noch in der Dünnschicht vorliegt oder aus den Kapillaren der Zelle heraus diffundiert. Wird der Faradaystrom von 0,3 V im anodischen bis 0,3 V im kathodischen Durchlauf integriert („Rundumintegration“), so stört dieses Phänomen die Kalibrierung nicht. Eine

Rundumintegration der Faradayströme des Cyclovoltamogramms, zwischen 0,3 V im anodischen Verlauf und 0,3 V im kathodischen Rücklauf, führt dazu, dass die gesamte Faradaysche Ladung Q_F der CO-Oxidation berücksichtigt wird. Der Ladungsbeitrag der CO-Oxidation ergibt sich durch die Differenzbildung des ersten integrierten Potentialverlaufs und des zweiten Potentialverlaufs. Der ansonsten signifikante systematische Fehler in den K^* -Werten aufgrund der unberücksichtigten, anodisch von 0,8 V auftretenden CO-Oxidationsladung, ist so geringer.

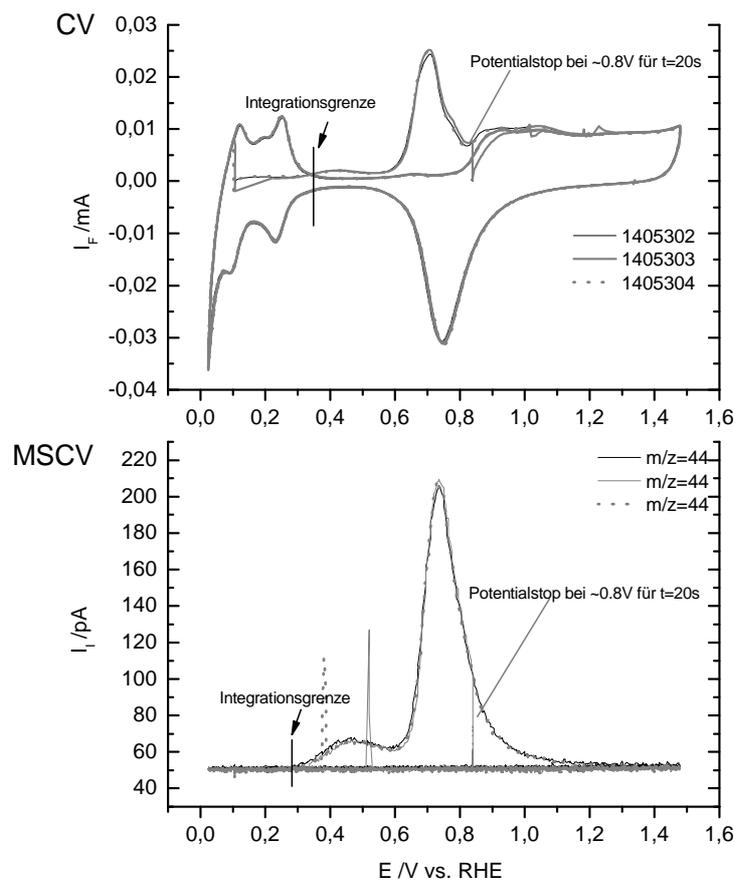


Bild 15-2. Beispiel eines $K^*(CO_2)$ Kalibrierungsexperiments an einer polykristallinen Elektrode Pt(pc)

Gezeigt sind drei K^* -Eichexperimenten. Im zweiten Experiment (graue Linie) fand ein Potentialstop bei 0,8 V statt, wodurch der zuvor noch anodisch von 0,8V beobachtete Strombeitrag im CV und MSCV verschwindet. Die anodisch beobachtete Ladung im CV und MSCV stammt folglich von adsorbiertem Kohlenmonoxid, das nur langsamer oxidiert wird.

15.3 Schwankungen der Kalibrierungskonstante $K^\circ(CO_2)$

Unter bisher nicht vollständig geklärten Bedingungen kommt es an den DEMS-Anlagen häufiger zu einer starken Abnahme der Messempfindlichkeit. (Vermutlich spielt das

Alter der Filamente und deren Verunreinigungsgrad dabei eine Rolle.) Das Störphänomen zeigt sich deutlich an sinkenden K^* -Werten im Verlauf eines Messtages. Es hat sich gezeigt, dass eine Auftragung der K^* -Werte, bzw. der damit direkt korrelierten K° -Werte, gegen die Messzeit eine hinreichend linearen Zusammenhang aufweist. In diesen Fällen hat es sich als sinnvoll erwiesen anstatt des Medians besser einen zeitanhängigen Wert $K^\circ = K^\circ(t)$ zu verwenden.

Diese einfache Näherung ist sicher nicht ideal, ist dem Mittelwert oder Median der Werte aber Überlegen, da es sich nicht um eine Schwankung des K° -Wertes handelt, sondern tatsächlich das Integral des Ionenstromes auf Masse $m/z = 44$ bei konstanter CO-Menge auf der Oberfläche kleiner wird (s. Bild 15-3). Die Konstanz der adsorbierten CO-Menge zeigt sich an der konstanten Faradayladung Q_F von etwa $260\text{-}290\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Eine idealere Lösung dieses Problems kann etwa durch eine permanente Messung eines konstanten Argonstromes parallel zu den Messungen geeicht werden. Jede Änderung der Empfindlichkeit des Massenspektrometers wäre zu jedem Zeitpunkt erkennbar. (Bisher wurde eine solche „online“-Eichung noch nicht an den Anlagen getestet.)

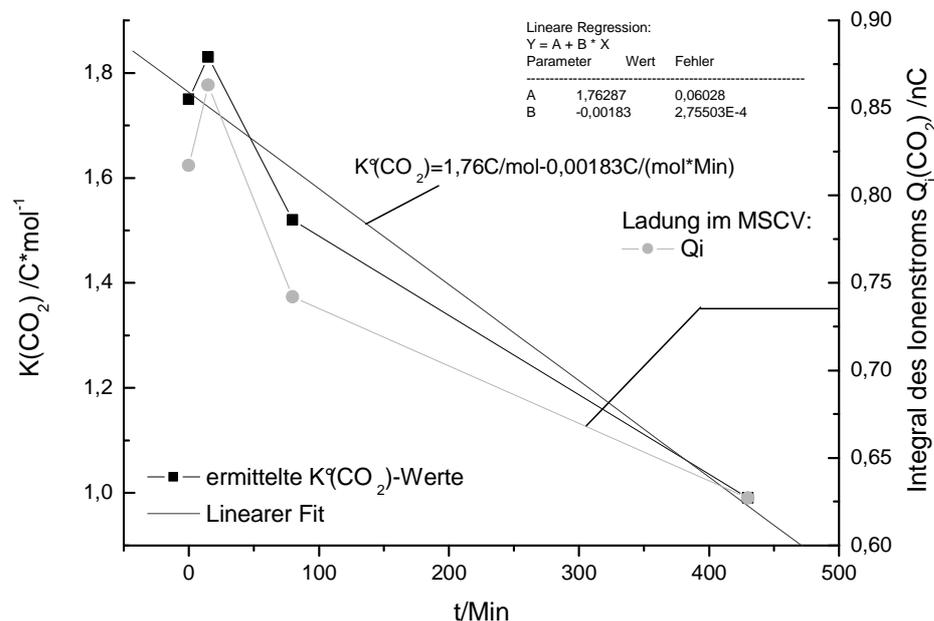


Bild 15-3. Zeitliche Änderung der Empfindlichkeit des Massenspektrometers in einem ungünstigen Fall

Gezeigt ist die zeitliche Änderung der Kalibrierungskonstante $K^\circ(\text{CO}_2)$ aufgetragen gegen die relative Messzeit t/Min . Es zeigt sich in etlichen Beispielen, dass im Fall einer abnehmenden Empfindlichkeit, die Änderung durch eine lineare Auftragung hinreichend korrigiert werden kann.

15.4 Charakterisierung von Teflonmembranen

Einige Teflonmembranen wurden charakterisiert, da die bisher verwendete Teflonfolie nicht mehr nachbestellbar war und Ersatz benötigt wurde.

15.4.1. Permeabilität der verwendeten Teflonmembranen

Bei der differentiellen elektrochemischen Massenspektrometrie trennt eine semipermeable Teflonmembran den wässrigen Elektrolyten in der Dünnschicht vom Vakuumsystem des Massenspektrometers mit Drücken von 10^{-4} mbar.

Nach Ref. ^[144] muss eine geeignete Membran folgende Eigenschaften haben:

i) Die Membran muss hydrophob sein und der mittlere Porendurchmesser hinreichend klein sein, damit sie eine stabile Grenzschicht zum Elektrolyten bildet. ii) Die Membranfolie muss porös sein, damit die erzeugten flüchtigen Spezies in das Massenspektrometer gelangen können. Gleichzeitig darf der mit der Stärke der Folie zunehmende Diffusionswiderstand nicht zu hoch sein, damit die Spezies möglichst schnell durchtreten können.

Eine ausführliche Darstellung zur Berechnung des Porenradius der porösen Membran findet sich ebenfalls in Ref. ^[144]. In meiner Diplomarbeit fanden bereits einige Testmessungen zur Eignung neuer Membranfolien statt, da die alten Materialien nicht nachlieferbar waren^[21] Als geeigneter Ersatz der nicht mehr lieferbaren Teflonfolie erwies sich eine andere Teflonmembran von Gore (UB911821). Diese Folie ist im Gegensatz zur alten Teflonfolie auf Polyesterflies geträgert und muss vor der Verwendung zunächst abgezogen werden. In dieser Dissertation wurde die Übertragungseffizienz $N(\text{CO}_2)$ dieser neuen Teflon-Membranfolie für Kohlendioxid durch eine kontinuierliche Oxidation von Kohlenmonoxid sowie Ameisensäure bei unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten u des Elektrolyten bestimmt. Das genaue Vorgehen ist in Ref. ^[145] beschrieben. Für die Übertragungseffizienz $N(\text{CO}_2)$ in der Dualen Dünnschichtzelle gilt:

$$N(\text{CO}_2) = \frac{2 \times F \times Q_i(44)_{\text{CO}_2}}{Q_F \times K^\circ(44)_{\text{CO}_2}} \quad (15-1)$$

Mit: $K^\circ(44)_{\text{CO}_2}$ als Kalibrierungskonstante für CO_2 bestimmt über Kohlendioxid als Eichgas, $Q_i(44)$ ist der integrierte Ionenstrom für CO_2 $m/z = 44$ and Q_F ist der integrierte Faradaystrom.

Die ermittelte Abhängigkeit $N(\text{CO}_2)$ vs. u stimmt gut mit dem durch H. Wang ermittelten Verhalten der alte Teflonmembran überein.^[145] In Bild 15-5 ist die Wasserpermeabilität der

alten und neuen Teflonmembran gezeigt. Dargestellt ist der Anstieg des Wasserpartialdruckes im vorevakuierten Eichleck der DEMS-V. Das Wasser verdampft durch die jeweilige Membran. Die Verdampfungsraten liegen in vergleichbarer Größenordnung.

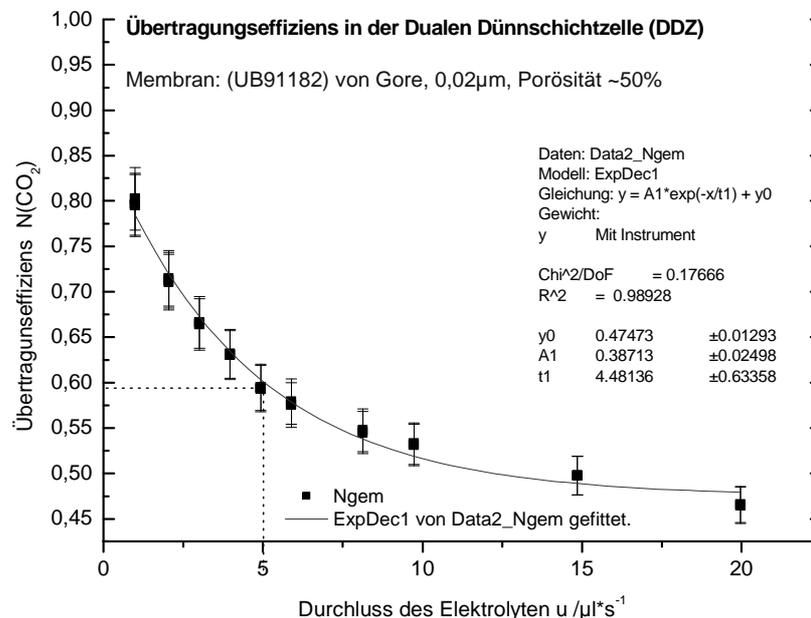


Bild 15-4. Transfereffizienz für Kohlendioxid $N(\text{CO}_2)$ vs. Durchflussgeschwindigkeit des CO -gesättigten Elektrolyten.

Die Werte der für $N(\text{CO}_2)$ wurde aus der kontinuierlichen Oxidation von gelöstem Kohlenmonoxid nach Gleichung 15-1 ermittelt. Der Durchfluss wurde mit einer Doppelpulspumpe eingestellt, der zugehörige Schlauch wurde zuvor geeicht.

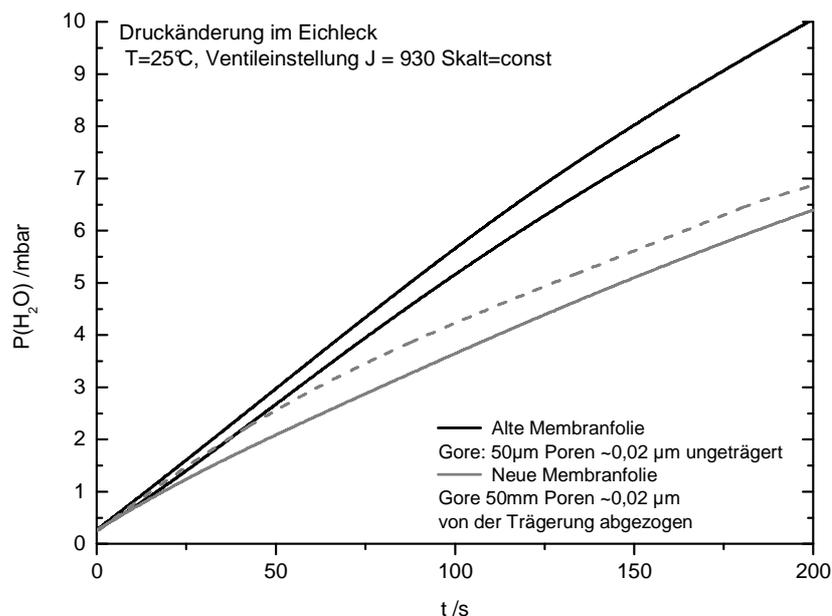


Bild 15-5. Vergleich der Wasserpermeabilität der Teflonmembranen bei Raumtemperatur

Die Wasserpermeabilität der Teflonmembranen wurde bei Raumtemperatur als Druckerhöhung $p(\text{H}_2\text{O})$ im vorevakuierten Eichleck des Massenspektrometers bestimmt.

15.4.2. Hinweis auf eine ungewollte Adsorption in der Teflonmembran

Wie bereits am Beispiel von adsorbiertem Benzen auf S. 64 ff. diskutiert, tritt in den DEMS-Experimenten das Phänomen von anodisch desorbierendem Kohlendioxid nach den kathodischen Potentialverläufen auf. In vergleichenden H-Zellenmessungen ist dieser Anteil verschwindend gering. Da der Beitrag von Verunreinigungen aus dem reinen Grundelektrolyten insgesamt gering ist, wie eindeutig anhand von Leerproben zur Adsorption gezeigt wird (S. 62 f), rührt die beobachtete Restoxidation von restlichem Benzen im Zellaufbau her. Eine störende Adsorption am passivierten Titan der Zelle ist durch ein Experiment, bei der der Zellkörper selbst als Elektrode geschaltet wurde, ausgeschlossen. Es konnte in diesem Experiment keine anodische Desorption von Kohlendioxid gemessen werden. Neben evtl. Todvolumina der Dünnschichtzelle, die aber durch das sehr intensive Spülen sicher hinreichend dekontaminiert werden, spielt die Löslichkeit der Aromaten in Teflon eine wichtige Rolle. Die in unserem Zellaufbau verwendeten Teflonmembranen, die auch als Abstandhalter in der Dünnschicht selbst dient, sind 100 µm dick und haben eine hohe Porosität von etwa 50%.

Von Duncan u. Mitarbeitern wurden Untersuchungen zur Diffusion und Löslichkeit von Benzen und Methylchlorid in (FEP)-Teflonmembranen im Temperaturbereich zwischen 47 und 150°C durchgeführt. Die Löslichkeit von Benzen in Teflon wird mit etwa 0,0655 mol/(L×atm) angegeben.^[146] Mit dem Dampfdruck des Benzens von rund 13,8 kPa (= 0,136 atm nach Ref. ^[139]) bei Raumtemperatur ergibt sich eine Löslichkeit von etwa 0,0089 mol/L, wenn das Teflon mit gesättigtem benzenhaltigem Elektrolyten in Kontakt ist. (Über dem gesättigten Elektrolyten erreicht Benzen seinen Dampfdruck von etwa 13,8 kPa.) Die Löslichkeit von Benzen in Wasser liegt bei Raumtemperatur bei etwa $2,27 \times 10^{-2}$ mol/L und damit in der gleichen Größenordnung wie in Teflon selbst.^{[139] [146]} Mit den angegebenen Daten wird der Diffusionskoeffizient D(Benzene) des Benzens zu etwa $2,5 \times 10^{-10}$ cm²/s bei Raumtemperatur abgeschätzt.^[146] Bei der üblichen Durchführung der Adsorption an den Einkristallelektroden wird für etwa 2-3 Minuten die gesättigte Lösung angeboten. Für die Diffusion gilt das erste Ficksche Gesetz:

$$\frac{1}{A} \frac{\partial n}{\partial t} = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) = - \frac{D \times c_{\text{sätt}}}{\sqrt{\pi \times D \times t}} \quad (15-2)$$

Mit: A als Fläche durch die die Diffusion erfolgt, D als Diffusionskoeffizient der betrachteten Spezies, c als Stoffkonzentration bzw. $c_{\text{sätt}}$ als Sättigungskonzentration und t als

Zeit. Durch Integration des Transportgesetzes erhält man:

$$\frac{n}{A} = -c_{\text{sätt}} \times \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{\sqrt{t}} = \frac{c_{\text{sätt}}}{2} \times \sqrt{\frac{D}{\pi}} \times \sqrt{t} \quad (15-3)$$

Mit t als Adsorptionszeit während der DEMS-Experimente. Die anderen Variabel sind identisch zur Formel 15-3.

Zu beachten ist aber, dass die Teflonmembran porös ist und in den Poren ($\sim 0,02 \mu\text{m}$) des Teflons Benzen vermutlich wie ein Gas diffundieren kann, was im Fall der Membran zum Vakuumsystem gerade erwünscht ist. Aber der Abstandshalter wird durch den Kristall verdichtet, wodurch die Porosität geringer wird. Dann sollte der Diffusionskoeffizient doch dem in nicht porösem Teflon ähnlich, zumindest deutlich kleiner sein.

Die Formel 15-3 gilt exakt nur für eine unendliche Schichtdicke des Teflonabstandshalters, wo entlang der Phasengrenze zwischen Teflon und dem Elektrolyten die gleiche Benzenkonzentration vorliegt. Die Formel 15-3 kann aber zur Abschätzung der Größenordnung der in das Teflon eingetragenen Benzenmenge verwendet werden. Annahmen sind dann, dass die Benzenkonzentration an der Phasengrenze zum Teflon konstant ist und der Stofftransport nur durch die Diffusion innerhalb des Teflons bestimmt wird. Für eine Adsorptionszeit von 2-3 Minuten werden etwa 70-80 pmol Benzen im Teflon gelöst. Das ist etwa die gleiche Stoffmenge Benzens die auch auf den etwa $0,3\text{-}0,4 \text{ cm}^2$ großen Einkristallelektroden adsorbiert ist. Es ist aber zu beachten, dass nach der Adsorption für 10 Minuten intensiv gespült wird. Dabei sollte eine signifikante Menge des gelösten Benzens hinaus diffundieren. Es ist aber zu beachten, dass der Konzentrationsgradient im Teflon kleiner wird und der Abtransport dadurch langsamer ist.

Neben der Löslichkeit in Teflon tragen auch Totvolumina, etwa die Kontaktszellen am Konus der Dünnschichtzelle und die Kapillaren zur „Restkontamination“ mit Benzen bei.

15.5 Alternative Methoden der elektrochemischen Massenspektrometrie

Durch die DEMS-Technik bietet sich die Möglichkeit, wie im Experimentalteil besprochen (S. 40 ff.), flüchtige elektrochemische Reaktionsprodukte zu quantifizieren. Zwei signifikante Grenzen unterliegt jedoch diese bisherige Technik: Zum einen können nichtflüchtige Spezies, wie etwa die Desorptionsprodukte von Chinolin und Cinchonin, nicht detektiert werden. Zum anderen ist die Quantifizierung fragmentreicher Desorptionsprodukte, d.h. von Desorptionsprodukten die bei der Elektronenstoßionisation

stark fragmentieren (etwa Alkene und Alkane), wegen der multiplen Fragmentüberlappung schwierig. (Ansätze mit einer Matrix die Einzelbeiträge zu berechnen sind in Anbetracht der Einzelfehler der Integrale sicher nicht immer erfolgreich und sinnvoll.)

Deshalb sollte ergänzend zu der bisher im Arbeitskreis verwendeten DEMS-Methode ein neues ESI-MS mit ESI-II aufgebaut werden. Dieses SSQ 7000 Massenspektrometer verfügt über eine Elektrosprayionenquelle (ESI-II) mit der Analyte in geeigneten Lösungsmitteln direkt in den Rezipienten versprüht werden können. Dadurch können auch nicht flüchtige, d.h. hochmolekulare und protonierte Spezies massenspektrometrisch detektiert werden, die mit DEMS nicht nachweisbar sind.

Das neue Massenspektrometer ist ein SSQ 7000 von Finigann (single stage Quadrupolssystem) mit folgenden Kenndaten: SSQ 7000 (Quadrupol Massenspektrometer) mit einem Messbereich von 0-2500 amu, ausgestattet mit einer ESI-II Elektrosprayquelle. Die Zielsetzung der neuen Kopplung besteht darin, nichtflüchtige Spezies die mit DEMS nicht nachgewiesen werden können einer schnellen „online“ Erfassung zugänglich zu machen. Zudem bietet die Elektrosprayionisation eine deutlich sanftere Ionisierung im Vergleich zu EI (weniger Fragmentierung, im positiven Spraymodus entsteht im Wesentlichen das M+H-Kation durch Anlagerung der Protonen an eine basische Gruppe). Als zukünftige organische Spezies können mit der ESI-Quelle auch Alkohole, Amine und organische Säuren als Adsorbate an Pt, Pd und Au-Elektroden untersucht werden.

Danksagung

Herzlich danken möchte ich allen, die durch ihre Unterstützung zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

Herrn Prof. Dr. H. Baltruschat für die herausfordernde und komplexe Themenstellung und die Möglichkeit selbstständig an der Projektgestaltung des TP C4 im Sonderforschungsbereich 624 mitarbeiten zu können und seine Unterstützung während meiner Arbeiten.

Herrn Prof. Dr. K. Wandelt für seine Korrekturvorschläge, die sehr zur Qualität der Arbeit beigetragen haben.

Danken möchte ich auch allen anderen Korreferenten, die bereit waren dem Prüfungsgremium beizutreten.

Der DFG danke ich für die freundliche Annahme des Forschungsantrags und die Finanzierung meiner Arbeit.

Danken möchte ich natürlich auch allen meinen netten Kollegen und Kolleginnen und ehemaligen Kollegen der Abteilung Elektrochemie, insbesondere Sigi für seine Ratschläge und Diskussionen, Michael für seine nette und geduldige Unterstützung in den Experimenten, Fernando für seine Freundschaft und Reinhard für seine Hilfe bei dem ersten Manuskripten der Doktorarbeit und meiner ersten „eigenständigen“ Veröffentlichung.

Meinen Praktikanten und Praktikantinnen möchte ich an dieser Stelle ebenfalls für die gute Zusammenarbeit danken.

Danksagung

Den Mitarbeitern der mechanischen- und elektronischen Werkstatt danke ich für ihre freundliche und kompetente Unterstützung während der Wartung und Reparatur unserer Messgeräte und beim Bau neuer Komponenten.

Nicht zuletzt geht ein besonderer Dank an meine langjährigen Freunde Dirk, Svante und Thomas sowie die „Neuen“: Sonja, Sylvia, Joachim und Basti für moralische Unterstützung in den „Niederungen“ der Forschung und nach Messungen zur „Geisterstunde“.