

Kinetische und thermodynamische Untersuchungen zur  
elektrischen Doppelschicht: Impedanzspektroskopie und ein neues  
Druckmodulationsverfahren zur Bestimmung von  
Adsorptionsvolumina

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer.nat)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

vorgelegt von

Tatjana Langkau

aus

Bonn

Bonn 2001

Diese Dissertation ist 2007 auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn

[http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss\\_online](http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online) elektronisch publiziert

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

1.Referent: Prof. Dr. Helmut Baltruschat

2.Referent: Prof. Dr. Klaus Wandelt

Tag der Promotion: 23.02.2001



*Für Andreas,*

*der mir das Rot in mein Leben zurückbrachte*



*„Geist ist niemals ohne Materie,  
Materie niemals ohne Geist“*

(anonym ca. 14. Jahrhundert)

*„Das ist das Schwerste von allem,  
was Dir das Leichteste dünkt,  
mit den Augen zu sehen,  
was vor den Augen Dir liegt.“*

(Johann Wolfgang von Goethe)



<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Die elektrische Doppelschicht</b>	<b>5</b>
<b>2.1. Historischer Überblick der verschiedenen Doppelschichtmodelle</b>	<b>5</b>
<b>2.2. Adsorption</b>	<b>7</b>
2.2.1. Spezifische Adsorption	7
2.2.2. Adsorptionsisotherme	7
<b>2.3. Thermodynamik der Doppelschicht</b>	<b>11</b>
2.3.1. Surface Excess und Elektrokapillargleichung	11
2.3.2. Elektrosorptionswertigkeit	13
2.3.3. Oberflächenvolumenüberschuß	15
2.3.4. $p_{zc}$ und $p_{tzc}$	16
2.3.5. Austrittsarbeit und Ladungsnullpunkt	18
<b>2.4. Zur Struktur und Dichte des Wassers</b>	<b>19</b>
<b>3. Experimentelles</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Allgemeines</b>	<b>25</b>
3.1.1. Meßplatz	25
3.1.2. Chemikalien	25
3.1.3. Einkristallpräparation	26



3.1.4.	<b>Modifizierung der Platin(111)-Elektrode mit UPD-Metallen</b>	<b>26</b>
3.1.5.	<b>Versuchsablauf</b>	<b>27</b>
3.1.5.1.	Impedanzmessungen	27
3.1.5.2.	Messungen des Nullladungspunktes	27
3.2.	<b>Druckmodulation</b>	<b>28</b>
3.2.1.	<b>Meßanordnung</b>	<b>28</b>
3.2.2.	<b>Meßzelle</b>	<b>31</b>
3.2.3.	<b>Anordnung von Druckkopf und Meßzelle</b>	<b>33</b>
3.2.4.	<b>Festlegung der Zellkonstanten</b>	<b>34</b>
3.2.5.	<b>Meßanordnung</b>	<b>37</b>
3.2.6.	<b>Vorbereitung des Experiments</b>	<b>39</b>
3.2.7.	<b>Messungen mit Referenzelektrode außerhalb der Meßzelle</b>	<b>40</b>
4.	<b>Kinetik von Adsorptionsreaktionen mittels Impedanzspektroskopie</b>	<b>43</b>
4.1.	<b>Literaturübersicht</b>	<b>43</b>
4.2.	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>46</b>
4.2.1.	Impedanzspektroskopie	46
4.2.2.	Kinetik von Adsorptionsreaktionen	47
4.3.	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>48</b>
4.3.1.	Phosphatadsorption an Platin (111)	48
4.3.2.	Wasserstoffadsorption an modifizierten Platin(111)-Elektroden	52

4.3.2.1.	Modifikation einer Platin(111)-Elektrode mit Ruthenium submonolagen	52
4.3.2.2.	Modifikation einer Platin(111)-Elektrode mit Zinn- und Bismutsubmonolagen	59
<b>4.4.</b>	<b>Diskussion und Vergleich</b>	<b>65</b>
4.4.1.	Anionenadsorption	65
4.4.2.	Wasserstoffadsorption	67
<b>5.</b>	<b>Bestimmung des Ladungsnullpunktes (pzc) an Platin(111)</b>	<b>69</b>
<b>5.1.</b>	<b>Literaturübersicht</b>	<b>69</b>
<b>5.2.</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>72</b>
5.2.1.	Kapazitätsmessungen	72
5.2.2.	Gouy-Chapman-Theorie	73
<b>5.3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussionen</b>	<b>76</b>
5.3.1.	Platin(111) bedeckt mit Silber	76
5.3.1.1.	Silber-OPD	76
5.3.1.2.	Silber-UPD	77
5.3.1.3.	Silber-Submonolagen	79
5.3.2.	Platin(111) bedeckt mit Kupfer	79
<b>5.4.</b>	<b>Diskussion und Vergleich</b>	<b>80</b>

<b>6.</b>	<b>Bestimmung von Aktivierungs-, Adsorptions- und Reaktionsvolumina mittels Druckmodulation</b>	<b>83</b>
<b>6.1.</b>	<b>Literaturüberblick</b>	<b>85</b>
<b>6.2.</b>	<b>Theoretischer Teil</b>	<b>92</b>
<b>6.2.1.</b>	<b>Reaktionsvolumen</b>	<b>92</b>
<b>6.2.2.</b>	<b>Adsorptionsvolumen</b>	<b>95</b>
6.2.2.1.	Henry'sche Adsorptionsisotherme	95
6.2.2.2.	Langmuir Adsorptionsisotherme	98
<b>6.2.3.</b>	<b>Oberflächenvolumenüberschuß</b>	<b>100</b>
<b>6.2.4.</b>	<b>Aktivierungsvolumen</b>	<b>101</b>
<b>6.2.5.</b>	<b>Aktivierungsvolumen einer Adsorptionsreaktion</b>	<b>103</b>
<b>6.3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>108</b>
<b>6.3.1.</b>	<b>Wasserstoffadsorption an Platin in schwefelsaurer Lösung</b>	<b>108</b>
<b>6.3.2.</b>	<b>Jodadsorption an Platin in alkalischer Lösung</b>	<b>113</b>
<b>6.3.3.</b>	<b>Thalliumadsorption an Platin in schwefelsaurer Lösung</b>	<b>115</b>
<b>6.3.4.</b>	<b>EisenII /III-sulfat an Platin in schwefelsaurer Lösung</b>	<b>119</b>
<b>6.3.5.</b>	<b>KaliumhexacyanoferratII/III an Platin in salzsaurer Lösung</b>	<b>124</b>
<b>6.4.</b>	<b>Diskussion und Vergleich</b>	<b>129</b>
<b>6.5.</b>	<b>Resümee und Ausblick</b>	<b>131</b>

<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
<b>7.1. Kinetik von Adsorptionsreaktionen</b>	<b>133</b>
<b>7.2. Bestimmung von Ladungsnullpunkten</b>	<b>134</b>
<b>7.3. Bestimmung von Aktivierungs-, Adsorptions- und Reaktionsvolumina</b>	<b>135</b>
<b>8. Liste der Zitate</b>	<b>137</b>
<b>9. Anhang</b>	<b>143</b>
<b>9.1. Liste der Variablen</b>	<b>143</b>
<b>9.2. Abkürzungen</b>	<b>146</b>



---

## 1. Einleitung

Thema dieser Doktorarbeit sind Untersuchungen an der elektrischen Doppelschicht. Durch die Eigenschaften der elektrischen Doppelschicht werden sämtliche elektrochemischen Prozesse beeinflusst. Obwohl heutzutage eine Vielzahl von Meßmethoden bekannt ist, mit deren Hilfe man Erkenntnisse über die elektrische Doppelschicht gewinnen kann, ist immer noch sehr wenig über die Doppelschicht bekannt. Durch Einführung von Einkristallelektroden lassen sich nun auch struktursensitive Informationen über die Phasengrenze gewinnen.

In dieser Arbeit werden drei verschiedene Meßmethoden verwendet, um Vorgänge an der elektrischen Doppelschicht zu untersuchen. Zuerst wird mittels Impedanzspektroskopie die Adsorptionsgeschwindigkeiten der Wasserstoff- und Anionenadsorptionen ermittelt. Adsorptionsreaktionen sind vielen elektrochemischen Reaktionen vorgelagert und haben entsprechend Einfluß auf den Verlauf der Gesamtreaktion. Sie können dabei katalysierende und hemmende Eigenschaften für die Reaktion haben. Als Beispiel sei die vergiftende Wirkung des Kohlenmonoxid bei der Methanolbrennstoffzelle genannt. Dies ist auch einer der Gründe, warum man bei Brennstoffzellen als Katalysatormaterialien nicht reines Platin, sondern Legierungen mit Fremdmetallen verwendet. Bisher sind Geschwindigkeiten von Adsorptionen in der Elektrochemie jedoch nur selten Gegenstand von Forschung. In dieser Arbeit werden Adsorptionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff und von Anionen an mit UPD-Metallen (Ruthenium, Zinn, Bismut) modifizierten Platin(111)-Elektroden bestimmt und mit den Geschwindigkeiten an der unmodifizierten Platin(111)-Elektrode verglichen. Dabei wurden Einkristallelektroden gewählt, weil der Verlauf von Adsorptionsreaktionen im allgemeinen stark abhängig von der Oberflächenstruktur ist.

Die zweite Meßmethode beinhaltet die Bestimmung von Nullladungspotentialen. Dies ist das Potential, bei dem die Elektrode keine Ladung trägt. Das Nullladungspotential wird in erster Linie durch das Elektrodenmaterial und dessen Oberflächenstruktur bestimmt, so haben beispielsweise unterschiedlich orientierte Silbereinkristallelektroden auch unterschiedliche Nullladungspotentiale. Die Lage dieses Potentials hat erheblichen Einfluß auf die Struktur der Phasengrenze. Oft findet beim Übergang von negativer zu positiver Ladung eine Umorientierung der adsorbierenden Moleküle statt, was durchaus auch zu anderen Reaktionsmechanismen führen kann. Die Ladungsnulldpunkte vieler Elektroden sind bereits gut untersucht und in der Literatur beschrieben worden. Bei der Bestimmung des Nullladungspotentials von Platin gibt es in der Li-

---

teratur jedoch immer wieder Kontroversen. Der Ladungsnullpunkt von Platin liegt nicht, wie bei anderen Metallen, im Doppelschichtbereich, sondern in einem Bereich, in dem auch Adsorptionsprozesse stattfinden. Die übliche Methode der Ermittlung des Kapazitätsminimums im Doppelschichtbereich zur Bestimmung des Nullladungspotentials kann in diesem Fall nicht angewendet werden. In dieser Arbeit wurde eine mit Silberschichten modifizierte Platin(111)-Elektrode benutzt und deren Nullladungspotential bestimmt. Im folgenden wurde mehr und mehr Silber abgelöst (Silber-UPD und Submonolagen). Dabei stand besonders die Frage im Vordergrund, ob sich das Nullladungspotential der mit Fremdmittel modifizierten Elektroden ebenfalls mit den entsprechenden Austrittsarbeiten im Vakuum korrelieren lassen.

Das Hauptthema dieser Doktorarbeit ist die Entwicklung einer neuen Meßmethode zur Bestimmung von Adsorptions-, Reaktions- und Aktivierungsvolumina. Aus diesen Größen lassen sich weitere Informationen ableiten. So gibt das Adsorptionsvolumen Aufschluß über den Ladungszustand von adsorbierenden Spezies, während man durch Ermittlung des Oberflächenvolumenüberschusses Informationen über die Dichte der Doppelschicht erhält. Kennt man das Aktivierungsvolumen einer Reaktion, so kann man bestimmen, ob es sich bei deren Mechanismus um einen outersphere oder innersphere Mechanismus handelt. Bei größeren Reaktanten unterscheidet man die innere Sphäre, die aus den Liganden besteht, und die äußere Sphäre, die im wesentlichen aus der Solvathülle besteht. Bei einem outersphere Mechanismus findet der Elektronentransfer ohne Bindungsbruch oder Neubildung einer Bindung statt, die innere Sphäre bleibt dabei unberührt. Bei einem innersphere Mechanismus ändern sich die Bindungsverhältnisse während der Reaktion<sup>/1/</sup>. Bisher konnten diese Informationen nur erhalten werden, indem man in Meßreihen den Druck über einen weiten Bereich variierte (mehrere Kilobar) und die Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstanten maß. Dies erforderte einen hohen meßtechnischen Aufwand und ging meist einher mit schlechter Reproduzierbarkeit. Nach anfänglicher Beliebtheit in den sechziger Jahren hat diese Art der Messung in der Elektrochemie durch die Komplikationen etwas an Reiz verloren, so daß man heutzutage eher Temperaturmessungen vorzieht (dabei wird u.a. die Entropie der Oberfläche bestimmt, durch die man auf die Ordnung an der Oberfläche schließen kann. Dies beinhaltet ähnliche Informationen wie bei der Bestimmung der entsprechenden Volumina). Die hier beschriebenen Messungen sind statt dessen mittels Druckmodulation (bei ca. einem bar) durchgeführt worden. Durch Druckmodulation wird die Gleichgewichtskonstante bzw. die Geschwindigkeitskonstante moduliert. Der daraus resultierende Wechselstrom ist dann proportional zu dem Reaktions- bzw. Aktivierungsvolumen.

---

Der Vorteil dieser Meßmethode ist offensichtlich. Man braucht keine Meßapparaturen, die hohen Drücken standhalten müssen, und man muß diese hohen Drücke auch nicht erzeugen. Wie diese Meßmethode realisiert wurde, ist Gegenstand dieser Arbeit.





---

## 2. Die elektrische Doppelschicht

### 2.1. Historischer Überblick der verschiedenen Doppelschichtmodelle

Das älteste Modell der elektrischen Doppelschicht ist das 1879 von Helmholtz<sup>[2][3][4]</sup> entwickelte. Positive und negative Ladung sind an beiden Seiten der Phasengrenze (Metall, Elektrolyt) geordnet. Es liegt eine Potentialdifferenz zwischen dem Metall und dem Potential im Elektrolytinneren vor. Diese Ladungen erzeugen ein elektrisches Feld ähnlich dem eines Plattenkondensators, weshalb diese Schicht auch die starre Doppelschicht genannt wird.

$$C_{DL} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{x_H} \quad \text{Gl. 2.1.0-1}$$

Dabei ist  $C_{DL}$  die Doppelschichtkapazität,  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum,  $\epsilon_r$  die relative Dielektrizitätskonstante und  $x_H$  der geringste Abstand zwischen dem Ladungsschwerpunkt der Ladungen im Elektrolyt, dicht an der Oberfläche der Elektrode, und der Elektrodenoberfläche. Die Schicht, die parallel zur Oberfläche im Abstand  $x_H$  verläuft, wird auch Helmholtzschicht genannt. Das elektrostatische Potential  $\Delta\phi = \frac{q}{\epsilon}$  fällt von der Metalloberfläche bis zur Helmholtzschicht linear ab.

Eine Auswirkung auf das Innere der Lösung beschreibt dieses Modell nicht. Weitere Phänomene wie z.B. die Variation der Doppelschichtkapazität mit dem Potential kann dieses Modell nicht erklären. Eine Interaktion zwischen Elektrode und spezifisch adsorbierenden Spezies (siehe Kapitel 2.2.1) wird ebenso ausgeschlossen, wie eine Abhängigkeit der Doppelschichtkapazität von der Elektrolytkonzentration.

Unabhängig voneinander entwickeln Gouy<sup>[5]</sup> und Chapman<sup>[6]</sup> das Gouy-Chapman-Modell<sup>[2][3]</sup> der elektrischen Doppelschicht, welches in Kapitel 5.2.2 genauer erläutert werden soll. Anders als beim Helmholtz-Modell ist bei diesem Modell die Doppelschichtkapazität nicht unabhängig vom angelegten Potential und von der Konzentration des Elektrolyten. In diesem Fall ist die Doppelschicht nicht kompakt, die Ionen können sich frei bewegen, wobei aber die thermische Bewegung durch die elektrostatische Wechselwirkung mit der Elektrode eingeschränkt wird. Daher wird diese Doppelschicht auch die diffuse Doppelschicht genannt.

Damit entsteht ein erstaunlich einfaches und gutes Modell für die Doppelschicht für gering kon-

## Historischer Überblick der verschiedenen Doppelschichtmodelle

zentrierte Lösungen. Es bietet eine einfache Möglichkeit, den Ladungsnullpunkt (point of zero charge pzc) durch Messungen zu ermitteln. Der Verlauf der Doppelschichtkapazität bei Variation des Potentials zeigt ein Minimum am pzc. Das Potential  $\phi$  fällt in diesem Fall exponentiell vom Potential des Metalls bis zum Potential der Lösung ab.

Aber auch dieses Modell hat seine Schwächen. Bei Potentialen, die weit vom pzc entfernt sind, wird die Doppelschichtkapazität unendlich groß, und das Modell gilt nur für geringe Elektrolytkonzentrationen.

Das Modell von Stern<sup>/2//7/</sup> kombiniert das Helmholtz- und das Gouy-Chapman-Modell. Es behandelt die starre und die diffuse Doppelschichtkapazität als zwei serielle Kapazitäten. Daraus resultiert, daß um den pzc die diffuse Doppelschicht nach Gouy-Chapman dominiert, weit entfernt vom pzc die starre nach Helmholtz. Stern definiert eine äußere Helmholtzschicht (OHP). Sie stellt den Übergang von der starren zur diffusen Doppelschicht dar. Das Potential  $\phi$  fällt bis zur OHP linear ab. Ab der OHP sinkt das Potential dann exponentiell bis auf das Potential der Lösung.

Bei allen drei Modellen muß berücksichtigt werden, daß sie in erster Linie für die Quecksilbertropfenelektrode entwickelt wurden. Die Verhältnisse an festen Elektroden sind komplizierter.

Das Modell von Graham<sup>/2//8/</sup> berücksichtigt die Existenz von spezifischer Adsorption. Dadurch, daß die Ionen ihre Solvathülle ganz oder teilweise abstreifen, entsteht eine stärkere Bindung. Graham definiert die innere Helmholtzschicht (IHP) als die Schicht, die durch den Ladungsschwerpunkt der spezifisch adsorbierenden Ionen geht und die OHP als die Schicht, die durch den Ladungsschwerpunkt der nicht spezifisch adsorbierenden Ionen geht.

Das Modell von Bockris, Devanathan und Müller<sup>/2//9/</sup> geht noch etwas weiter. Es beschreibt die physikalische Natur der Phasengrenze. Dabei wird von einer Wechselwirkung zwischen Elektrode und Dipolen ausgegangen. Wesentlich ist auch die Aussage, daß die Lösungsmittelkonzentration wesentlich höher ist als die Konzentration der im Lösungsmittel gelösten Ionen bzw. Moleküle. Daraus resultiert, daß sich hauptsächlich Lösungsmittelmoleküle an der Oberfläche befinden, die zusammen mit den gelösten Ionen bzw. Molekülen eine gemeinsame Schicht bilden. Die IHP bildet dabei die Schicht durch den La-

dungsschwerpunkt der Lösungsmittelmoleküle und den spezifisch adsorbierenden Molekülen bzw. Ionen, die OHP jene, die durch den Ladungsschwerpunkt der solvatisierten Moleküle bzw. Ionen geht. Dahinter bildet sich die diffuse Doppelschicht bestehend aus solvatisierten Ionen bzw. Molekülen und Lösungsmittelmolekülen.

Daneben gibt es noch eine Reihe weiterer Modelle, die sich hauptsächlich auf empirische Daten stützen und noch näher auf die chemischen Wechselwirkungen eingehen. Eingehend berücksichtigt werden bei diesen Modellen auch die Auswirkung der Atomanordnung der Elektrode auf die Organisation der Moleküle an der Oberfläche.

## 2.2. Adsorption

### 2.2.1. Spezifische Adsorption

Liegt an der Phasengrenze eine erhöhte Konzentration einer Spezies vor, und kann diese Erhöhung nicht ausschließlich auf elektrostatische Wechselwirkung zurückgeführt werden, so spricht man von spezifischer Adsorption.<sup>/10/</sup>

Spezifische Adsorption liegt im allgemeinen dann vor, wenn Ionen bei der Adsorption partiell oder vollständig ihre Solvathülle verlieren.<sup>/11/</sup> Die Bindung der Ionen an der Oberfläche ist damit stärker, meist liegt Chemisorption vor. Im allgemeinen werden Kationen schlechter spezifisch adsorbiert als Anionen, da sie eine stärker gebundene Solvathülle aufweisen. Bei spezifischer Anionenadsorption verlagert sich der pzc in negative Richtung, bei Kationenadsorption in positive Richtung.

Die Oberflächenkonzentration adsorbierender Ionen  $\Gamma$  ist an flüssigen Elektroden wie z.B. der Quecksilbertropfelektrode durch die Änderung der Oberflächenspannung meßbar, wobei sich die Kurven von spezifisch und nicht spezifisch adsorbierenden Ionen unterscheiden<sup>/12/</sup>. In thermodynamischen Messungen wird der Oberflächenüberschuß  $\Gamma_i$  des Ions  $i$  (siehe Kapitel 2.3) gemessen.

### 2.2.2. Adsorptionsisotherme

Für eine gegebene Temperatur besteht eine definierte Beziehung zwischen der Anzahl der pro Oberflächeneinheit adsorbierten Teilchen, der Konzentration in der Lösung und dem Potential.

# Adsorption

---

Solche Zusammenhänge sind in verschiedenen Modellen beschrieben worden. Man kennt sie als Adsorptionsisothermen. Adsorptionsisothermen werden z.B. über eine kinetische Betrachtung der Adsorption und der Desorption hergeleitet (z.B. Langmuir, Frumkin, Temkin Adsorptionsisotherme). Das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich dann ein, wenn die Adsorptionsgeschwindigkeit der Desorptionsgeschwindigkeit entspricht.

Eine zentrale Rolle bei der Betrachtung von Adsorptionsisothermen spielt die Bedeckung  $\Gamma$ , wobei der Begriff der Bedeckung durchaus unterschiedliche Definitionen zuläßt. In dieser Arbeit beschreibt die Bedeckung die Anzahl der Mole der Teilchen an der Oberfläche mit der Einheit mol/cm<sup>2</sup>. Der Bedeckungsgrad  $\Theta$  ist definiert als:

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}} \quad \text{Gl. 2.2.2-1}$$

$\Gamma_{max}$  ist die maximal mögliche Bedeckung im Falle einer Monolage<sup>1</sup>. Dabei ist jedoch nicht festgelegt, wie die Orientierung (die bei unterschiedlichen Potentialen durchaus verschieden sein kann) der Moleküle auf der Oberfläche ist. Als weitere Möglichkeit bietet es sich an, die Anzahl der Atome des Elektrodenmaterials pro Flächeneinheit als Bezugsgröße zu wählen, da diese Größe meistens leichter zu berechnen ist.

Ein einfaches Modell der Adsorption ist die Langmuir Adsorptionsisotherme.<sup>/14/</sup> Dabei werden keine Wechselwirkungen von adsorbierenden Molekülen untereinander berücksichtigt. Das bedeutet auch, daß jeder freie Adsorptionsplatz gleichermaßen belegbar ist, unabhängig vom Bedeckungsgrad. Die Bedeckung umfaßt maximal eine Monolage. Geht man von einer Adsorptionsreaktion aus,



so folgt für die Adsorptionsgeschwindigkeit:

$$v_{ad} = k_{ad} \cdot c_1 (1 - \Theta) \exp(-\beta\varphi) \quad \text{Gl. 2.2.2-3}$$

und für die Desorptionsgeschwindigkeit:

---

1. Der Begriff der Monolage ist in allgemeiner Form schwer zu definieren. Nährungsweise kann man sagen, daß es sich um die Spezies an der Oberfläche handelt, die im direkten „Kontakt“ mit der Elektrodenoberfläche stehen.

$$v_{des} = k_{des} \cdot c_2 \cdot \Theta \exp(\alpha\varphi) \quad \text{Gl. 2.2.2-4}$$

Dabei sind  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen der beteiligten Spezies im Gleichgewicht,  $\alpha$  und  $\beta$  die Durchtrittsfaktoren der Desorptions- bzw. Adsorptionsreaktion, die besagen, welcher Anteil des dimensionslosen Potentials  $\varphi$  sich auf die Aktivierungsenergie des Adsorptionsprozesses auswirkt, und  $k_{ad}$  und  $k_{des}$  die Geschwindigkeitskonstanten der adsorbierenden bzw. der desorbierenden Spezies bei  $\varphi = 0$  für  $\Theta = 0,5$ .

Unter der Bedingung, daß die Adsorptionsgeschwindigkeit der Desorptionsgeschwindigkeit entspricht, erhält man folgende Gleichung:

$$\frac{\Theta}{(1-\Theta)} = \frac{c_1}{c_2} \cdot K_0 \cdot \exp(-\varphi) \quad \text{mit } K_0 = \frac{k_{ad}}{k_{des}} \quad \text{Gl. 2.2.2-5}$$

Hier wurde das dimensionslose Potential

$$\varphi = \frac{nF}{RT} E \quad \text{Gl. 2.2.2-6}$$

verwendet.  $E$  ist das Potential,  $n$  die Elektrodenreaktionswertigkeit,  $F$  die Faradaykonstante,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. In einem zyklischen Voltammogramm macht sich eine Adsorptionsreaktion unter Langmuir Bedingungen durch einen Peak mit der Halbwertbreite von ca. 90 mV bemerkbar.<sup>1</sup>

Die Frumkin Adsorptionsisotherme<sup>/16/</sup> stellt eine Erweiterung der Langmuir Adsorptionsisotherme dar. In diesem Fall werden die Wechselwirkungen der verschiedenen Spezies an der Oberfläche berücksichtigt. Diese können attraktiv oder repulsiv sein. Attraktive Wechselwirkungen haben einen positiven Frumkin-Parameter  $f$  und senken die freie molare Enthalpie  $\Delta G_{ad}$ , repulsive haben einen positiven Frumkin-Parameter und vergrößern  $\Delta G_{ad}$ . Es gilt:

$$\Delta G_{ad} = \Delta G_{ad}^0 - f\Theta RT \quad \text{Gl. 2.2.2-7}$$

In Analogie zur Langmuir Adsorptionsisotherme erhält man:

---

1. Bei repulsiven Wechselwirkungen kommt es zu einer Verbreiterung des Adsorptionspeaks, bei attraktiven Wechselwirkungen wird der Adsorptionspeak schmaler.

# Adsorption

---

$$\frac{\Theta}{(1-\Theta)} = \frac{c_1}{c_2} \cdot K_0 \exp(-[\varphi - f\Theta]) \quad \text{Gl. 2.2.2-8}$$

Für die Adsorptionsgeschwindigkeit gilt:

$$v_{ad} = k_{ad} \cdot c_1 (1 - \Theta) \exp(-\beta\varphi) \cdot \exp([1 - \delta]f\Theta) \quad \text{Gl. 2.2.2-9}$$

und für die Desorptionsgeschwindigkeit:

$$v_{des} = k_{des} \cdot c_2 \cdot \Theta \exp(\alpha\varphi) \cdot \exp(-\delta f\Theta) \quad \text{Gl. 2.2.2-10}$$

$\delta$  beschreibt die Auswirkung der Wechselwirkung auf die Aktivierungsenthalpie.

So findet man z.B. bei der Chloridadsorption an einer Platin(111)-Elektrode in 1 M NaCl-Lösung bei pH 4 eine repulsive Wechselwirkung mit  $f = -5$ . Eine attraktive Wechselwirkung kann man bei der Phosphatadsorption an einer Platin(111)-Elektrode in 0,3 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ -Lösung bei pH 4,6 mit einem  $f = 2$  beobachten<sup>/16/</sup>.

Neben der Frumkin Adsorptionsisotherme gibt es noch weitere, die ebenfalls Wechselwirkungen berücksichtigen wie z.B. die Temkin und die Freundlich Adsorptionsisotherme<sup>/17/</sup>. Des weiteren sei hier noch die BET Isotherme<sup>/17/</sup> erwähnt, die als einzige berücksichtigt, daß weitere Adsorption von Molekülen auf der ersten Monolage stattfinden kann. Hier wird demnach das dreidimensionale Wachstum berücksichtigt. Die zuletzt genannten Adsorptionsisothermen seien der Vollständigkeit halber erwähnt, sollen hier aber im einzelnen nicht mehr erläutert werden.

Wie aus der entsprechenden Adsorptionsisotherme die Adsorptionskapazität (bzw. die maximale Adsorptionskapazität) und der Adsorptionswiderstand (bzw. der minimale Adsorptionswiderstand) herleitbar sind, und daß man diese Größen durch Impedanzspektroskopie ermitteln kann, wurde bereits in der Diplomarbeit<sup>/18/</sup> behandelt. In Kapitel 4.2.2 werden die wichtigsten Ergebnisse dieser Herleitung zusammengefaßt.

## 2.3. Thermodynamik der Doppelschicht

### 2.3.1. Surface Excess und Elektrokapillargleichung

Analog zur Thermodynamik in der Volumenphase, wo die freie Enthalpie  $G$  nur von den Größen Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$  und der Teilchenzahl  $n_i$  der Spezies  $i$  abhängig ist, läßt sich die freie Enthalpie für die Grenzfläche definieren <sup>/19/</sup>. Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur erhält man:

$$dG^S = \sum \mu_i^S dn_i^S + \gamma dA + EdQ \quad \text{Gl. 2.3.1-1}$$

Dabei bezeichnet der Index  $S$  die Phasengrenze  $S$ . Das chemische Potential  $\mu_i$  ist definiert durch  $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T}$ , die Oberflächenspannung  $\gamma$  durch  $\gamma = \frac{\partial G}{\partial A}$  und das Potential  $E$  durch  $E = \frac{\partial G}{\partial Q}$ . Mit  $A$  ist hier die Oberfläche und mit  $Q$  die Ladung benannt.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß es sich bei der freien Enthalpie um eine extensive Zustandsfunktion handelt, und in Anbetracht dessen, daß die Größen in Gleichung 2.3.1-1 nicht unabhängig voneinander sind, kommt man auch in diesem Fall zur Gibbs-Duhem-Gleichung. Mit

$$G^S = \sum \mu_i^S n_i^S + \gamma A + EQ \quad \text{Gl. 2.3.1-2}$$

und

$$dG_i^S = \sum \mu_i^S dn_i^S + \sum n_i^S d\mu_i^S + \gamma dA + Ad\gamma + QdE + E dQ \quad \text{Gl. 2.3.1-3}$$

erhält man:

$$0 = \sum n_i^S d\mu_i^S + Ad\gamma + QdE \quad \text{Gl. 2.3.1-4}$$

Betrachtet man die Teilchenzahl  $n_i$  in der Grenzflächenregion, so kann man diese in zwei Teile aufteilen. Zum einen die Teilchenzahl  $n_i^0$ , die der Lösungskonzentration in dem Volumenteil entsprechen würde (Produkt aus Lösungskonzentration, Oberfläche und dem Abstand der Grenzflächenregion von der Oberfläche) und zum anderen den Teilchenoberflächenüberschuß  $n_i^S$  (engl. surface excess). Mit dem surface excess läßt sich der Oberflächenüberschuß  $\Gamma_i$  definieren mit:



## Thermodynamik der Doppelschicht

---

$$\Gamma_i = \frac{n_i^S}{A} = \frac{n_i - n_i^0}{A} \quad \text{Gl. 2.3.1-5}$$

Ersetzt man nun durch die Flächenladungsdichte  $q^m = \frac{Q}{A}$ , so kann man mit Gleichung 2.3.1-4 und 2.3.1-5 die *Gibb'sche Gleichung*, oder auch *Elektrokapillargleichung* genannt, entwickeln:

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i + q^m dE \quad \text{Gl. 2.3.1-6}$$

Man kann diese Entwicklung der Elektrokapillargleichung auch anwenden, wenn man von geladenen Teilchen ausgeht, und zwar indem anstelle des chemischen Potentials das elektrochemische Potential  $\bar{\mu}_i^S$  eingesetzt wird.

Aus der Elektrokapillargleichung lassen sich weitere Beziehungen herleiten. Liegt eine konstante Aktivität im Inneren des Elektrolyten vor, so gilt  $d\mu_i = 0$ . Man erhält die Lippmann-Gleichung:

$$-q^m = \frac{d\gamma}{dE} \quad \text{Gl. 2.3.1-7}$$

Wenn man die Oberflächenspannung als Funktion des Elektrodenpotentials mißt, so erhält man durch Differenzieren die Oberflächenladungsdichte. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, daß sich die Entwicklung und Herleitung der bereits genannten Zusammenhänge in erster Linie auf flüssige Elektroden wie z.B. die Quecksilbertropfelektrode bezieht. Diese müssen ideal polarisierbar sein, und es darf außer Adsorption keine weitere Reaktion stattfinden. Diese Überlegungen lassen sich auch auf feste Elektroden beziehen, jedoch ist Oberflächenspannung an flüssigen Elektroden einfacher zu ermitteln.

Durch polarographische Messungen lassen sich sogenannte Elektrokapillarkurven aufnehmen. Die Oberflächenspannung erreicht ihr Maximum im pzc, daher ist es einfach, den pzc von flüssigen Elektroden zu ermitteln. Trägt man Elektrokapillarkurven an derselben Elektrode mit unterschiedlichen Elektrolyten auf, so erhält man Kurven, die bei niedrigen Potentialen zusammenfallen, da Kationen selten spezifisch adsorbieren. Das Maximum der Kurven jedoch unterscheidet sich in Lage und Größe der Oberflächenspannung. Die Kurven fallen mit steigendem Potential unterschiedlich ab. Da Anionen spezifisch adsorbieren, wird das Maximum der Oberflächenspannung um so kleiner, je größer die spezifische Adsorption ist, das Potential des Maximums jedoch um so niedriger.

Bei zweifacher Integration erhält man mit Hilfe der Lippmann-Gleichung aus der differentiellen Kapazität die Oberflächenspannung:

$$\gamma = \int_{E_{pzc}}^E q^m dE = \iint C_D dE \quad \text{Gl. 2.3.1-8}$$

Setzt man bei der Elektrokapillargleichung ein konstantes Potential voraus, ergibt sich eine Möglichkeit zur Bestimmung des Oberflächenüberschusses:

$$\Gamma_i = \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{E, \mu_i \neq \mu_j} \quad \text{Gl. 2.3.1-9}$$

Dabei mißt man die Oberflächenspannung mit Änderung des chemischen Potentials bzw. der Konzentration  $\partial \mu_i = RT \partial \ln c_i$  und erhält den Oberflächenüberschuß durch Differenzieren. In diesem Fall muß berücksichtigt werden, daß das chemische Potential nur bei nicht geladenen Teilchen anwendbar ist. Bei geladenen Teilchen muß das elektrochemische Potential eingesetzt werden. Dabei ist die Konzentration der Anionen nicht mehr unabhängig von der Konzentration der Kationen.

### 2.3.2. Elektrosorptionswertigkeit

Bei einer Metallabscheidung läßt sich die Zahl der Elektronen, die in das Metall übergehen, meist recht gut bestimmen. Dabei ist die sogenannte Elektronenwertigkeit  $n$  in der Regel eine ganze Zahl. Bei Adsorptionsreaktionen ist das nicht immer der Fall, es können auch Teilladungen  $\lambda$  übergehen (Partialladung). Hält man das Elektrodenpotential konstant, so ist die Stromdichte  $j$  wie folgt definiert:

$$j = -le_0 \left( \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} \right)_{\phi, \Gamma_j \neq \Gamma_i} \quad \text{Gl. 2.3.2-1}$$

Dabei ist  $\Gamma_i$  der Oberflächenüberschuß, der in Gleichung 2.3.1-5 genauer erläutert wird. Mit  $l$  wird die Elektrosorptionswertigkeit bezeichnet und es gilt die Beziehung:

$$le_0 = \left( \frac{\partial \mu_i^s}{\partial \phi} \right)_{\Gamma_i} \quad \text{Gl. 2.3.2-2}$$

wobei  $\mu_i^s$  das chemische Potential des Adsorbates ist (vgl. Gleichung 2.3.1-1).

## Thermodynamik der Doppelschicht

---

Geht man von einer Adsorptionsreaktion der Form  $S^n = S_{ad}^{n+\lambda} + \lambda e^-$  aus, so ergibt sich für die Spezies  $S_{ad}^{n+\lambda}$  das folgende elektrochemische Potential:

$$\tilde{\mu}_i^{ad} = \mu_i^{ad} + (n + \lambda)e_0\phi_{ad} \quad \text{Gl. 2.3.2-3}$$

mit  $\phi_{ad}$  dem elektrostatischen Potential am Ort des Adsorbates. Es liegt ein Gleichgewicht zwischen Lösung, Metall und Adsorbat vor. Definiert man das elektrochemische Potential der Lösung als null so erhält man:

$$\mu_i^S = \mu_i^{ad} + (n + \lambda)e_0\phi_{ad} - \lambda e_0\phi_m \quad \text{Gl. 2.3.2-4}$$

Diese Gleichung differenziert nach dem Elektrodenpotential  $\phi$  unter Berücksichtigung, daß sich das innere Potential der Elektrode  $\phi_m$  von  $\phi$  nur durch eine Konstante unterscheidet, so folgt daraus:

$$l = gn - \lambda(1 - g) \quad \text{Gl. 2.3.2-5}$$

wobei  $g = \left(\frac{\partial \phi_{ad}}{\partial \phi}\right)_{\Gamma_i}$  ist. Man erhält eine vollständige Entladung falls  $\lambda = -n$  und keinen Ladungsübergang, falls  $\lambda = 0$ . Entspricht das elektrostatische Potential am Ort des Adsorbates dem inneren Potential der Elektrode mit  $g = 1$  und  $l = n$ , so handelt es sich um einen Einbau in die Elektrode.

Die Elektrosorptionswertigkeit ist sowohl vom Bedeckungsgrad wie auch vom Elektrodenpotential abhängig (vgl. Gleichung 2.3.2-2). In der Regel kommt es bei sehr hohen Bedeckungsgraden zur vollständigen Entladung der Ionen, da sie sich bei einer Teilladung gegenseitig abstoßen würden.

Die Betrachtung von Teilladungen und damit auch die Betrachtung der Elektrosorptionswertigkeit ist nicht ganz unproblematisch. Der reale Zustand der Ladung von einer adsorbierenden Spezies ist vom thermodynamischen Standpunkt nicht bekannt. Die Lokalisierung von Ladung innerhalb der Doppelschicht würde die totale Oberflächenüberschußladung der involvierten Spezies nicht ändern. Unter diesem Gesichtspunkt können Partialladungen nur durch Koadsorption oder konkurrierende Sorptionsphänomene erklärt werden <sup>/20/</sup>. Demnach ist die Elektrosorptionswertigkeit  $l$  unter thermodynamischen Aspekten immer ganzzahlig, da immer nur die Arbeit betrachtet wird, die zur Aufladung der Doppelschicht führt, unabhängig davon, ob die

adsorbierenden Teilchen geladen, teilweise geladen oder ungeladen sind, (siehe dazu auch Kapitel 2.3: Unterschied pzc und ptzc).

### 2.3.3. Oberflächenvolumenüberschuß

Analog zum Oberflächenüberschuß läßt sich auch der Oberflächenvolumenüberschuß  $\Gamma_V$  definieren <sup>/12/</sup>. Die vereinfachte Gibb'sche Adsorptionsisotherme in Gleichung 2.3.1-6 ist um die Druckabhängigkeit zu erweitern:

$$d\gamma = \Gamma_V dp + \sum_i \Gamma_i d\mu_i + q dE \quad \text{Gl. 2.3.3-1}$$

Es folgt für konstante  $\mu_i$  mit  $\gamma(p,E)$ :

$$\frac{\partial^2 \gamma}{\partial p \partial E} = \left( \frac{\partial \Gamma_V}{\partial E} \right)_{p, \mu_i} = \left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, \mu_i} \quad \text{Gl. 2.3.3-2}$$

und damit

$$\begin{aligned} \Gamma_V - const &= \int d\Gamma_V = \int \left( \frac{\partial \Gamma_V}{\partial E} \right)_{p, \mu_i} dE \\ &= \int \left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, \mu_i} dE \end{aligned} \quad \text{Gl. 2.3.3-3}$$

Eine Druckänderung führt aber sowohl zu einer Ladungsänderung wie auch zu einer Änderung der chemischen Potentiale. Bei konstantem E gilt  $q(p, \mu_i)$  und

$$dq = \left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, \mu_i} dp + \sum_i \left( \frac{\partial q}{\partial \mu_i} \right)_{p, E} d\mu_i \quad \text{Gl. 2.3.3-4}$$

Wenn nur die Konzentrationen  $c_i$  konstant gehalten werden, gilt für die Druckänderung:

$$\left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, c_i} = \left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, \mu_i} + \sum_i \left( \frac{\partial q}{\partial \mu_i} \right)_{p, E} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{c_i} \quad \text{Gl. 2.3.3-5}$$

$$\left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, \mu_i} = \left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, c_i} - \sum_i \left( \frac{\partial q}{\partial \mu_i} \right)_{p, E} \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{c_i} \quad \text{Gl. 2.3.3-6}$$

Dabei ist  $\left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, c_i}$  gerade die Größe, die bei Druckmodulation gemessen werden kann (vgl. Kapitel 6.2.3).

## Thermodynamik der Doppelschicht

---

Wird berücksichtigt, daß  $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p}\right)_{c_i} = v_i^0$  mit  $v_i^0$  den partiellen molaren Volumina und dem bereits bekannten Zusammenhang, der aus der Elektrokapillargleichung 2.3.1-6 durch Bildung der zweiten gemischten Abbildung hervorgeht (bei konstantem Druck), so gilt:

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \mu_i}\right)_{p, E} = \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial E}\right)_{p, \mu_i} \quad \text{Gl. 2.3.3-7}$$

Es ergibt sich aus Gleichung 2.3.3-3 und 2.3.3-6:

$$\Gamma_V = \int \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_{E, c_i} dE + \int \left\{ \sum_i \left(\frac{\partial \Gamma_i}{\partial E}\right)_{p, \mu_i} \cdot v_i^0 \right\} dE \quad \text{Gl. 2.3.3-8}$$

+ const

und das entspricht:

$$\Gamma_V = \int \left(\frac{\partial q}{\partial p}\right)_{E, c_i} dE + \sum_i v_i^0 \Gamma_i(E) + const \quad \text{Gl. 2.3.3-9}$$

Kennt man den Zusammenhang der Änderung der Ladung mit dem Druck, so läßt sich nach Gleichung 2.3.3-9 der Oberflächenvolumenüberschuß bestimmen.

### 2.3.4. pzc und ptzc

In Anschluß an die Thermodynamik der Doppelschicht soll hier noch eine Anmerkung zur Definition des Ladungsnullpunktes gemacht werden.

In diesem Zusammenhang muß, ähnlich wie bei der Thematik der Elektrosorptionswertigkeit, genau unterschieden werden, welche Ladung fließt. Betrachtet man den Ladungsfluß im thermodynamischen Sinn, so wird nur der Ladungsfluß berücksichtigt, der den Aufbau der elektrischen Doppelschicht ermöglicht. Diese Ladung nennt man auch die *totale* Ladung. Dabei spielt es keine Rolle, wie der genaue Ladungszustand des adsorbierenden Teilchens ist, ob es geladen, partiell geladen oder ungeladen ist. Der Ladungszustand der adsorbierenden Spezies wird nur bei der sogenannten *freien* Ladung berücksichtigt. Betrachtet man beispielsweise die Chloridadsorption einer Monolage Chlorid an einer Platin(111)-Elektrode, bei der eine Ladung von  $240 \mu\text{C cm}^{-2}$  fließt (bei 100% Bedeckung). Angenommen die Oberfläche sei zu 10% mit Chlorid bedeckt und der eigentliche Ladungstransfer des Chloridions sei nur 0,5 (d.h. es handelt sich um eine Partialladung von 0,5 pro Chloridion, die auf die Elektrode übertragen wird), so ermit-

telt man eine *totale* Ladung von  $24 \mu\text{C cm}^{-2}$ , aber eine *freie* Ladung von  $12 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Im Zusammenhang mit der *totalen* Ladung spricht man dann von der Bestimmung des ptzc (potential of total zero charge), andernfalls, wenn es sich um die *freie* Ladung handelt, vom pzc (potential of zero charge). In der Literatur finden sich Begriffe wie pfzc (potential of free zero charge) <sup>/13/</sup>.

Es muß demnach berücksichtigt werden, auf welche Weise der Ladungsfluß gemessen wurde, je nachdem erhält man den pzc oder den ptzc. Ist die adsorbierende Spezies an der Oberfläche geladen bzw. teilweise geladen, so muß (beim pzc) noch zusätzliche Arbeit aufgewendet werden, um die Teilchen zu entladen. Die Messung des Ladungsnullpunktes nach der Gouy-Chapman-Methode, deren Theorie auf ausschließlich elektrostatischen Betrachtungen beruht, führt demnach zur Ermittlung des pzc, während z.B. Kohlenmonoxidverdrängungsexperimente zur Ermittlung des ptzc führen.

Die Frage, wann sich große Unterschiede im Potential zwischen pzc und ptzc bemerkbar machen, ist nicht so einfach zu erklären, da man bezüglich des Ladungszustandes bei vielen Adsorbaten noch über keine genauen Erkenntnisse verfügt (z.B. ist immer noch nicht geklärt, ob Jod an einer Platin(111)-Elektrode als Jod oder Jodid adsorbiert). Im allgemeinen ist jedoch die Wahrscheinlichkeit einer Diskrepanz zwischen beiden Potentialen am größten, wenn spezifische Adsorption vorliegt. Dabei wird die Solvathülle partiell oder ganz abgestreift, so daß im allgemeinen eine Partilladung bzw. eine Ladung vorliegt. Das Potential des ptzc wird bei positiv geladenen, spezifisch adsorbierenden Ionen negativ vom pzc liegen bei negativ geladenen positiv. Ein weiteres Kriterium ist in diesem Zusammenhang auch die Elektrolytkonzentration und die damit verbundene Anzahl an Teilchen, die an der Oberfläche adsorbieren. Liegt eine hohe Elektrolytkonzentration vor, so ist die Wahrscheinlichkeit größer, daß sich ptzc und pzc unterscheiden.

Kapitel 5 beschreibt die Bestimmung des Ladungsnullpunktes von einer Platin(111)-Elektrode mit Silberschichten (bzw. UPD, bzw. Submonolagen). Dabei wurde mit unterschiedlichen Konzentrationen von Natriumchloridlösungen gemessen. Perchlorat wird als wenig spezifisch adsorbierend eingestuft.

# Thermodynamik der Doppelschicht

---

## 2.3.5. Austrittsarbeit und Ladungsnullpunkt

In der Elektrochemie müssen verschiedene Potentiale unterschieden werden. Als das äußere Potential  $\Psi_\alpha$  der Phase  $\alpha$ , auch Voltapotentiale genannt, bezeichnet man die Arbeit, die aufgebracht werden muß, um eine Punktladung aus dem Unendlichen in die Nähe der Oberfläche der Phase zu bringen. „In die Nähe der Oberfläche“ bedeutet, daß die Wechselwirkungen mit der Phase vernachlässigbar klein sind<sup>/21/</sup>. Das innere Potential  $\phi_\alpha$ , auch Galvanipotential genannt, ist die Arbeit, die aufgebracht werden muß, um eine Punktladung aus dem Unendlichen ins Innere der Phase  $\alpha$  zu bringen<sup>/21/</sup>. Das äußere Potential ist durch Messungen erfaßbar, während das innere Potential Messungen nicht zugänglich ist.

Die Differenz zwischen innerem und äußerem Potential bezeichnet man als Oberflächenpotential  $\chi_\alpha$  mit  $\chi_\alpha = \phi_\alpha - \Psi_\alpha$ . Das Oberflächenpotential wird durch eine inhomogene Ladungsverteilung an der Oberfläche hervorgerufen<sup>/21/</sup>.

Zwei wichtige Größen aus der Oberflächenphysik, die inzwischen auch in der Elektrochemie gebräuchlich sind, sind das Fermi-Niveau  $E_F$ , bekannt als das höchst besetzte Energieniveau bei einer Temperatur von null, und die Austrittsarbeit  $\Phi$ , definiert als die Arbeit, die erforderlich ist, um ein Elektron aus dem Inneren des Metalls zu einem Punkt gerade außerhalb der Phase zu bringen, so daß es die eigene Bildladung nicht mehr spürt, jedoch noch nicht im Einfluß des elektrischen Feldes steht<sup>1</sup>. (vgl. Definition des äußeren Potentials). Ist der Referenzpunkt so gewählt, daß er dem Vakuumniveau entspricht, dann ergibt sich  $E_F = -\Phi - e_0 \Psi$ .

Es besteht ein allgemeiner Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und dem Potential  $\phi$ <sup>/22/</sup>:

$$\phi = \frac{1}{e_0} (\Phi_M - \Phi_{ref}) + (\Psi_M - \Psi_{sol}) \quad \text{Gl. 2.3.5-1}$$

wobei  $\Phi_M$  die Austrittsarbeit des Metalls ist,  $\Phi_{ref}$  die Austrittsarbeit des gewählten Referenzsystems (Redoxsystem der Referenzelektrode),  $\Psi_M$  das äußere Potential des Metalls und  $\Psi_{sol}$  das äußere Potential des Lösungsmittels sind.

Daraus läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem Nullladungspotential  $\phi_{pzc}$  und der Austrittsarbeit ableiten. Am Ladungsnullpunkt entspricht das äußere Potential des Metalls dem äußeren

---

1. Das elektrische Feld existiert nur in der Elektrochemie aufgrund der von außen angelegten Spannung.

Potential des Lösungsmittels  $\Psi_M = \Psi_{sol}$ .

Die Elektronenverteilung im Metall wird durch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel beeinflusst, während durch das Metall die Lösungsmittelmoleküle geringfügig ausgerichtet werden. Es kommt zu einer geringfügigen Veränderung der Oberflächenpotentiale des Metalls und des Lösungsmittels, im folgenden als  $d\chi_M$  und  $d\chi_{sol}$  bezeichnet. Man erhält:

$$\phi_{pzc} = \frac{1}{e_0}(\Phi_M - \Phi_{ref}) + d\chi_M - d\chi_{sol} \quad \text{Gl. 2.3.5-2}$$

Damit ist das Potential des Ladungsnullpunktes proportional zur Austrittsarbeit.

### 2.4. Zur Struktur und Dichte des Wassers

Die meisten Untersuchungen an der Doppelschicht wie beispielsweise STM-Untersuchungen befassen sich mit der lateralen Anordnung von Adsorbatmolekülen. Dabei sind Informationen über die Struktur des Wassers an der Doppelschicht weniger bekannt, insbesondere was die Anordnung der Wassermoleküle senkrecht zur Elektrodenoberfläche angeht.

Um eine bessere Vorstellung von der atomaren Struktur und Dichte des Wassers in der Doppelschicht zu gewinnen, sind im folgenden mehrere Untersuchungen mit unterschiedlichen Meßtechniken zu diesem Thema dargestellt.

Erste Untersuchungen zur atomaren Anordnung der elektrischen Doppelschicht wurden bereits 1965 von Hills und Payne<sup>/12/</sup> mit indirekten Verfahren durchgeführt. Unter Verwendung der Quecksilbertropfenelektrode wurden Druck- und Temperaturkoeffizienten gemessen. Dadurch konnten Oberflächenvolumenüberschuß und Oberflächenentropie bestimmt werden, um Aufschluß über die Adsorption des Solvents in der inneren Region der Doppelschicht zu erhalten. Hills und Payne untersuchten mehrere Elektrolyte und unterteilten diese in spezifisch adsorbierende (Chlorid, Nitrat und Sulfat) und nicht spezifisch adsorbierende Elektrolyte (Fluorid). Im Falle des Fluorid stellten sie ein Maximum der Entropie und des Volumens bei  $-10 \mu\text{C cm}^{-2}$  fest. In positiver Richtung fielen beide Größen wieder ab. Es handelte sich um einen Anstieg der Oberflächenkonzentration auf ca. 17%. Der Abstand zu anderen Ionen, die sich nicht direkt an der Oberfläche befanden, war größer. Bei positiver Ladung kam es zu einer Umorientierung der Wassermoleküle mit dem Sauerstoffatom in Richtung Oberfläche. Es wurde vermutet, daß der anodische Anstieg durch Wechselwirkung zwischen Wasser und Fluorid entstanden ist. Bei



## Zur Struktur und Dichte des Wassers

---

einer Ladung von  $-4 \mu\text{C cm}^{-2}$  fanden sie eine Schulter, die sie hauptsächlich den Wassermolekülen zuordneten und bei der sie eine sogenannte „ice-like“-Struktur erwarteten. Bei den spezifisch adsorbierenden Elektrolyten wurde das Wasser aus der inneren Schicht verdrängt, abhängig vom Grad der spezifischen Adsorption. Dabei handelte es sich sowohl um Wassermoleküle aus der Hydrathülle wie auch um an der Oberfläche adsorbiertes Wasser. Im Gegensatz zu dem nicht spezifisch adsorbierenden Fluorid, bei dem die Entropie in Richtung positiver Ladung rapide abfiel, stieg die Entropie bei den spezifisch adsorbierenden Elektrolyten an. Bei Fluorid adsorbierte vorwiegend Wasser an der Oberfläche, im Gegensatz zu Nitrat, wo sehr viel Wasser durch die spezifische Adsorption verdrängt wurde. Letzteres machte sich in einer starken Änderung der Entropie und dem Volumen bemerkbar. Die Dielektrizitätskonstante der inneren Schicht fiel in dem Maß rapide ab, wie spezifische Adsorption stattfand, woraus ein breiter Kapazitätsspeak resultierte. Der Kapazitätsspeak wurde mit zunehmender positiver Polarisation höher. Das Maximum der Kapazität lag in verdünnter Lösung vor, da hier die Adsorption am geringsten war.

Bewick und Robinson <sup>/23/</sup> führten Untersuchungen an einer polykristallinen Bleielektrode mit Hilfe der „modulated specular reflectance spectroscopy“ bei zwei verschiedenen Winkeln ( $45^\circ$  und  $70^\circ$ ) im Doppelschichtbereich durch. Sie benutzten dabei Natriumfluorid als Elektrolyten. Sie fanden einen Anstieg der Oberflächenkonzentration von Wasser mit zunehmendem anodischen Potential (positiver als  $-5 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). In Anwesenheit eines elektrostatischen Feldes war die bevorzugte Orientierung des Wassers mit dem Sauerstoffatom in Richtung der Oberfläche. Mit zunehmender negativer Ladung konnte kein signifikanter Anstieg der Wasserkonzentration festgestellt werden, wofür sie zwei mögliche Erklärungen hatten. Zum einen stellten sie zur Diskussion, sie hätten nicht weit genug in kathodischer Richtung gemessen. Als zweite Möglichkeit nannten sie eine Balance zwischen dem Anstieg des „reflectance index“ für Wasser und dem Abfall durch die spezifische Adsorption des Natriumkations. Die Oberflächenkonzentration des Wassers blieb konstant im Bereich von  $-13$  und  $-6 \mu\text{C cm}^{-2}$  und im Bereich von  $-6$  und  $5 \mu\text{C cm}^{-2}$  stieg die Oberflächenkonzentration auf  $6 \cdot 10^{-13}$  Moleküle  $\text{cm}^{-2}$ .

Mit Hilfe von Admittanz-Untersuchungen und Messungen des differentiellen Reflexionsvermögens untersuchten Hinnen et al <sup>/24/</sup> eine polykristalline Goldelektrode mit den Elektrolyten Natriumfluorid, Kaliumperchlorat, Natriumsulfat und Kaliumchlorid im Potentialbereich von  $-700$  bis  $800$  mV vs. NHE. Es wurden die differentiellen Kapazitäten aller Systeme untersucht.

Zusätzlich wurden Elektreflexionsspektren in Abhängigkeit der Energie  $h\nu$  und Elektreflexionskoeffizienten für verschiedene Ladungen gemessen. Es wurde die Änderung der Zahl der adsorbierten Wassermoleküle berechnet und als Funktion der Ladung dargestellt. Die Kurven verhielten sich symmetrisch um den Punkt bei  $-4 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Die Anzahl der Wassermoleküle stieg um 3% bei  $8$  und  $-17 \mu\text{C cm}^{-2}$  (bezogen auf die Anzahl der Wassermoleküle bei  $-4 \mu\text{C cm}^{-2}$ ). Es wurde angenommen, daß die Wasserkonzentration an Gold bei  $-4 \mu\text{C cm}^{-2}$  am geringsten ist. An diesem Punkt, dem pzc, war die bevorzugte Orientierung des Wassers mit dem Sauerstoffatom zur Oberfläche. Bei der spezifischen Adsorption des Chlorids bestand die Schicht an der Elektrode sowohl aus Wasser wie auch aus Chlorid. Es wurde die Existenz von zwei verschiedenen Typen einer Gold-Chlorid-Wechselwirkung mit einem hohen kovalenten Charakter bei positiven Ladungen gefunden.

Toney et al.<sup>[25]</sup> untersuchten die Silber(111)-Elektrode mit Hilfe von X-ray scattering in einem Natriumfluoridelektrolyten. Es wurden zwei Messungen durchgeführt: eine bei  $0,52 \text{ V}$  und eine bei  $-0,23 \text{ V}$  gegen pzc (für Ag(111)  $-0,67 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl). Das entsprach einer Ladung von  $25$  bzw.  $-10 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Bei  $-0,23 \text{ V}$  lag eine Verteilung von Wassermolekülen pro Silberatom von  $1:1$  vor, bei  $0,52 \text{ V}$  eine von  $1,8:1$ . Letzteres entsprach keiner „ice-like“ Struktur. Die Dichte der ersten Monolage Wasser war noch dichter gepackt, als es bei Wasser und Eis der Fall gewesen wäre. Sie vermuteten kompliziertere Faktoren als die übliche sterische Packung ohne Wasserstoffbrückenbindungen. Mit Änderung der Ladung der Elektrode von negativer zu positiver Ladung fand auf der Oberfläche eine Umorientierung der Wassermoleküle statt. Bei negativer Ladung zeigten die Sauerstoffatome von der Oberfläche weg, bei positiver Ladung waren sie der Oberfläche zugekehrt. Die hohe Dichte von Wasser wurde mit dem hohen elektrischen Feld von  $10^{-7} \text{ V cm}^{-1}$  begründet. Toney et al. folgerten, daß die Dichte von Wasser am pzc am geringsten war.

Ataka et al.<sup>[26]</sup> untersuchten die Gold(111)-Elektrode in Perchlorsäure mit Hilfe von IR-spektroskopischen Messungen. Unterhalb des pzc ( $0,55 \text{ V}$  vs. NHE) zeigten die Wasserstoffatome des Wassers zur Oberfläche, und zwar ca.  $45^\circ$  zu einer Achse senkrecht zur Oberfläche. Hier war die Bande der HOH-Spreizschwingung zu niedrigeren Frequenzen verschoben (schwache Wasserstoff-Metall-Wechselwirkungen, Monomere bzw. Dimere). Die Bande der OH-Valenzschwingung war zu höheren Frequenzen verschoben, woraus eine schwache Wasserstoffbrückenbindung resultierte. Das „lone-pair“ von Sauerstoff zeigte nach oben (von

## Zur Struktur und Dichte des Wassers

---

der Oberfläche weg). Im Bereich des pzc lag das Wassermolekül flach mit den Wasserstoffatomen parallel zur Oberfläche in einem Winkel von  $90^\circ$ <sup>1</sup>. Hier waren die Intensitäten aller Banden am geringsten. Oberhalb des pzc bis ca. 800 mV lag eine „ice-like“ Struktur vor, was sich in der Existenz einer Bande bei  $3612\text{ cm}^{-1}$  bemerkbar machte. Die Bande der OH-Valenzschwingung war breit und zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Die Wasserstoffatome orientierten sich in einem Winkel von ca.  $135^\circ$  zur Oberfläche mit der Konsequenz, daß sich mit der zweiten Wasserschicht eine spezielle Struktur ausbildete. Oberhalb von 800 mV zeigten die Wasserstoffatome von der Oberfläche weg in einem Winkel von  $180^\circ$ . Sie waren stark gebunden. Die „ice-like“ Struktur war durch die Perchloratadsorption aufgebrochen. Die Intensität der Bande bei  $3612\text{ cm}^{-1}$  nahm mit der spezifischen Adsorption von Perchlorat zu. Die Bindung des Wassers war in diesem Fall asymmetrisch. Eine Bindung war eine Wasserstoffbrückenbindung, die andere war eine sehr schwache Bindung zum Perchlorat. Des weiteren konnte die Existenz eines Hydroniumions durch eine Bande bei  $1710\text{ cm}^{-1}$  (doubly degenerated asymmetric HOH-stretch) unterhalb des pzc beobachtet werden, dessen Symmetrieachse nahezu parallel zur Oberfläche lag.

Iwasita und Xia <sup>/27/</sup> untersuchten die Platin(111)-Elektrode in einer perchlorsauren Lösung mit Hilfe von FTIR-Messungen. Es zeigte sich, daß die Bande der OH-Streckschwingung im Bereich von 0,1-0,3 V vs. RHE um ca.  $100\text{ cm}^{-1}$  niedriger war als oberhalb von 0,35 V. Die niedrigere Bande deutete auf eine OH - Metallbindung hin. Sie interpretierten dies mit einer Umorientierung des Wassers bei einem Potential von 0,35 V mit zunächst dem Wasserstoffatom und dann dem Sauerstoffatom in Richtung der Oberfläche. Sie folgerten daraus, daß sich der pzc bei diesem Potential befand. Zwischen 0,1 und 0,3 V war das Wasser mit dem Wasserstoffatom in Richtung der Oberfläche orientiert. Es lagen koadsorbierte Wasserstoffatomen vor. Um und oberhalb von 0,35 V lagen Wassercluster vor. Es wurde eine Vergrößerung der Höhe der Banden der OH-Streck- und HOH-Spreizschwingung gefunden, was mit einer Änderung des Neigungswinkels von  $55^\circ$  bis  $90^\circ$  im Bereich von 0,35 bis 0,9 V und der Existenz von Trimeren und Tetrameren erklärt wurde. Die Umorientierung von einer schrägen zu einer senkrechten Lage fand im Bereich von 0,35 bis 0,45 V aufgrund der Zunahme des elektrischen Feldes statt. Es kam zu einem Bindungsbruch lateraler Wasserstoffbrückenbindungen, was

---

1. Die Angaben der Winkel beziehen sich auf eine Achse senkrecht zur Oberfläche. Die Bindung Wasserstoff/ Sauerstoff steht dabei im  $90^\circ$  Winkel zu dieser Achse (parallel zur Oberfläche), bzw.  $135^\circ$ , bzw.  $180^\circ$  (dabei zeigt die Bindung Sauerstoff/ Wasserstoff in Richtung der Achse mit dem Wasserstoffatom von der Oberfläche weg)

auch die Auflösung der Cluster zur Folge hatte. Ab 0,5 V - hier trat eine Verschiebung der Bande der HOH-Spreizschwingung zu einer positiveren Wellenzahlen auf - vermuteten sie senkrecht koadsorbierte Hydroxidionen. Eine Sättigung dieser Koadsorption war bei 0,9 V erreicht, wo die Bande der HOH-Spreizschwingung nahezu konstant blieb.



### **3. Experimentelles**

#### **3.1. Allgemeines**

##### **3.1.1. Meßplatz**

Für die Messungen wurde eine Impedanzanlage der Firma EG&G benutzt. Sie bestand aus einem Potentiostaten, Model 273A, und einem Lock-in-Verstärker, Model 5210, die beide über eine IEEE-Schnittstelle des Typs PC2/2A von National Instruments mit einem 486 DX/2-Rechner angesteuert wurden. Als Meßprogramm stand das Programm Electrochemical Impedanz Software, Model 398, Rev. 1.01, von EG&G zur Verfügung. Für die Auswertungen wurde das Programm Equivalent Circuit, Version 4.51, von Boukamp, University of Twente 1989, benutzt. Die zyklischen Voltammogramme konnten mit einem X,Y-Schreiber der Firma Hewlett Packard, Model 7004b und über eine AD/DA-Wandlerkarte Dash 16A von Keithley aufgenommen werden. Für die Messungen des Nullladungspunktes wurde zusätzlich eine AD/DA-Wandlerkarte von National Instruments PC-MIO-16E4 in Verbindung mit einem Pentium MMX 133 MHz. benutzt. Bei dem Programm zur Meßdatenerfassung handelte es sich um eine Lab View 5.0.1 (National Instruments) Applikation, die innerhalb unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurde.

##### **3.1.2. Chemikalien**

Die zu den Messungen notwendigen Glasgeräte wurden in regelmäßigen Abständen über Nacht in 5 M Kaliumhydroxidlösung gelegt (Kraemer & Martin GmbH, DAB P), um sie von organischen Verunreinigungen (in der Regel Fette) und Anionen zu befreien. Für Experimente, bei denen mit UPD-Metallen gearbeitet wurde, mußten die Glasgeräte zusätzlich in Chromschwefelsäure (640 ml Schwefelsäure (Merck p.a. 97%), 360 ml Wasser (Millipore) und 21,4 g Chrom-VI-Oxid (Merck p.a.)) gereinigt werden, um die Metallsalze zu entfernen.

Die Einkristalle wurden bei Verschmutzung durch Metallsalze in konzentrierter Salpetersäure (Merck p.a) gereinigt. In regelmäßigen Abständen und bei der Verwendung von Zinnsalzen wurde der Einkristall fünfzehn Minuten in Flußsäure (Fluka p.a) getaucht.

Für die Reinigung wurde ausschließlich Millipore-Q<sup>TM</sup>-Wasser benutzt. Dieses Wasser diente auch zum Ansetzen der Elektrolyte mit folgenden Chemikalien: Schwefelsäure 97% (Merck su-

## **Allgemeines**

---

pra pur), Kaliumdihydrogenphosphat (Fluka microselect), ortho-Phosphorsäure 85% (Fluka micro select), Perchlorsäure 70% (Merck p.a.), Zinn-II-sulfat (Merck p.a.), Ruthenium-III-chlorid (Degussa 35,55%), Bismut-III-oxid (Aldrich p.a.), Silber-II-Oxid (Merck p.a), Kupfer-II-Sulfat (Fluka purris p.a.), Natriumperchlorat (Merck p.a.), Eisen-II-sulfat (Fluka puriss p.a.), Eisen-III-sulfat (Fluka purum p.a.), Kaliumhexacyanoferrat [mit Fe-II und FeIII] (Merck p.a.), Natriumchlorid (Fluka, microselect), Thallium-I-sulfat (Aldrich p.a.) und Kaliumjodid (Merck suprapur). Während der Experimente wurden die Lösungen fortwährend mit Argon 5.0 (Messer Griesheim) entlüftet. Zum Ausglühen wurde Wasserstoff 5.0 (Messer Griesheim) verwendet.

### **3.1.3. Einkristallpräparation**

Die mit Flußsäure bzw. Salpetersäure vorgereinigte Einkristallelektrode wurde zunächst durch zyklische Voltammogramme auf Sauberkeit hin geprüft und gegebenenfalls elektrochemisch gereinigt. Die Sauberkeit der Elektrode wurde durch einen Adsorptionstest bei 330 mV für fünf Minuten getestet. Die zyklischen Voltammogramme wurden vor und nach dem Adsorptionstest verglichen. Traten in dem zyklischen Voltammogramm nach dem Test zusätzliche Adsorptionsspeaks auf (meist organische Spezies, die sich im Bereich der Sauerstoffadsorption bemerkbar machten), so wurde davon ausgegangen, daß Verunreinigungen in der Lösung bzw. an der Elektrode vorlagen. Entsprach die Elektrode den Sauberkeitsanforderungen, so wurde sie gründlich gespült. Danach wurde sie über einer Wasserstoffflamme bis zur Rotglut erhitzt. Es erfolgte ein schneller Transfer in die elektrochemische Zelle ohne Elektrolytkontakt. Die Meßzelle wurde unterdessen stark mit Argon gespült, so daß der Einkristall in der Argonatmosphäre abkühlen konnte. Nach einer Abkühlzeit von ca. vier Minuten wurde der Einkristall mit dem Elektrolyten zunächst vollständig benetzt, um etwaige Randeffekte durch getrockneten Elektrolyten etc. zu vermeiden. Danach wurde er wieder herausgezogen, bis nur noch die Stirnfläche der Elektrode mit dem Elektrolyten Kontakt hatte.

### **3.1.4. Modifizierung der Platin(111)-Elektrode mit UPD-Metallen**

Die Sauberkeit und die Qualität der präparierten Einkristallelektrode wurde durch zyklische Voltammetrie überprüft. Die Elektrode wurde aus dem Elektrolyten herausgezogen, wobei ein an der Stirnfläche hängender Elektrolyttropfen die Oberfläche schützte. In der Regel wurden die Experimente mit einer Reversiblen Wasserstoffelektrode (RHE) durchgeführt. Unter Potentialkontrolle wurde die Einkristallelektrode in eine zweite elektrochemische Zelle transferiert. Dabei wurde besonders darauf geachtet, daß das Potential während des Eintauchens dem Ab-

scheidepotential entsprach. In der zweiten Zelle befand sich die jeweilige Abscheidelösung, die bei der Rutheniumabscheidung einer 50 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit  $5 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{RuCl}_3$  entsprach. Im Falle von Zinn wurde eine Abscheidelösung bestehend aus  $10^{-5}$  M  $\text{SnSO}_4$  in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung benutzt. Die Abscheidung erfolgte bei 250 mV für drei Minuten. Bei der Abscheidung von Bismut war keine Potentialkontrolle nötig, da Bismut bereits unter „open circuit“ Bedingungen ausreichend adsorbiert. Die Abscheidung von Silber erfolgte bei einem Abscheidepotential von 673 mV gegen  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  über einen Zeitraum von ca. fünf Minuten. Hierbei handelte es sich um eine OPD (over potential deposition) Abscheidung. Es wurden ca. 2000 Monolagen Silber mit einer Ladung von  $0,5 \text{ C cm}^{-2}$  abgeschieden. Die Experimente in Schwefelsäure wurden mit einer  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Referenzelektrode ( $E_0 = 267 \text{ mV vs. NHE}$ ) durchgeführt, Messungen im chlorhaltigem Elektrolyten mit einer  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode ( $E_0 = 218 \text{ mV vs. NHE}$ ).

Nach Beendigung der Abscheidung wurde der Einkristall aus der Lösung gezogen und mit Wasser abgespült, damit keine Abscheidelösung in die Meßlösung gelangte. Unter Potentialkontrolle wurde die Einkristallelektrode (wieder mit hängendem Tropfen) zurück in die Meßzelle transferiert.

### **3.1.5. Versuchsablauf**

#### **3.1.5.1. Impedanzmessungen**

Vor und nach jeder Impedanzmessung wurde ein zyklisches Voltammogramm aufgenommen, um eventuelle Verunreinigungen und Veränderungen, z.B. durch irreversible Prozesse, auszuschließen.

Die eigentliche Impedanzmessung erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurde im hochfrequenten Bereich von 10 Hz bis 50 kHz eine sogenannte „single-sine“ Messung aufgenommen, im niederfrequenten Teil unterhalb von 10 Hz eine „multi-sine“ Messung. Um die Meßzeiten zu verkürzen, wurde mit einer „multi-sine“ Technik gearbeitet, bei der 23 Frequenzen gleichzeitig überlagert und später mittels Fourier-Transformation analysiert werden. Im Unterschied dazu wurde bei der „single-sine“ Messung jede Frequenz einzeln gemessen. Eine Impedanzmessung dauerte ca. 25 Minuten.

#### **3.1.5.2. Messungen des Nullladungspunktes**

Die mit Silber-OPD präparierte Platin(111)-Elektrode wurde zunächst in die Meßzelle mit



## **Druckmodulation**

---

0,005 M Natriumperchlorsäure transferiert. Es wurde in einem Potentialbereich von -1,3 bis -0,4 V vs. Hg/ Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mVs<sup>-1</sup> „gezykelt“, wobei diese Gleichspannung mit einer Wechsellspannung überlagert wurde. Diese Wechsellspannung, generiert durch den integrierten Oszillator des Lock-In-Verstärkers, hatte eine kleine Amplitude von 8,5 mV (peak to peak). Es wurden mehrere Messungen mit unterschiedlichen Frequenzen (11, 20, 30 Hz) aufgenommen. Der resultierende Wechselstrom wurde ebenfalls mit dem Lock-In-Verstärker gemessen. Danach wurde ein Elektrolytwechsel vorgenommen. Die gleichen Messungen wurden nun in der höher konzentrierten Lösung wiederholt.

Nach den Versuchen wurde die Platin(111)-Elektrode mit dem Silber-OPD in Schwefelsäure zurücktransferiert. Es wurde bis zu einem Potential von 500 mV gezykelt und dort für eine Minute gestoppt, um das Silber aufzulösen. Der Elektrolyt (Schwefelsäure) wurde erneut gewechselt. Es folgte ein zyklisches Voltammogramm zur Überprüfung einer vollständigen Bedeckung der Platin(111)-Oberfläche durch eine Monolage Silber (Unterdrückung des Wasserstoffadsorption).

Die mit Silber-UPD präparierte Platin(111)-Elektrode wurde erneut in die Meßzelle mit 0,005 M Natriumperchlorsäure transferiert. Die Meßroutine wurde wiederholt.

### **3.2. Druckmodulation**

#### **3.2.1. Meßanordnung**

Abbildung 3.2.1-1 zeigt eine Fotografie des kompletten Aufbaus der von uns entwickelten Meßanordnung der Druckzelle.



**Abb. 3.2.1-1**    **Photografie des kompletten Aufbaus der Druckzelle ohne Einhausung zum Entlüften**

Anhand der Skizze in der folgenden Abbildung 3.2.1-2 können die Elemente des Aufbaus besser beschrieben werden.

## Druckmodulation

Bei der Konstruktion der Druckzelle ist zu berücksichtigen, daß wegen der verhältnismäßig kleinen Stellwege der Piezostellelemente und der hohen Kompressibilität von Gasen in der Druckzelle keine Gasblasen vorhanden sein dürfen. Daher muß die Flüssigkeit vor der Messung möglichst vollständig von in ihr gelösten Gasen befreit werden. Das bedeutet zum einen, daß die Flüssigkeit durch Anlegen eines Vakuums entlüftet werden muß, und zum anderen, daß sie so abgedichtet werden muß, daß keinerlei Gasblasen im Meßraum enthalten sind. Für die Entlüftung wird eine Plexiglas-Einhausung benutzt, die man sowohl entlüften wie auch mit Argon oder Luft belüften kann.

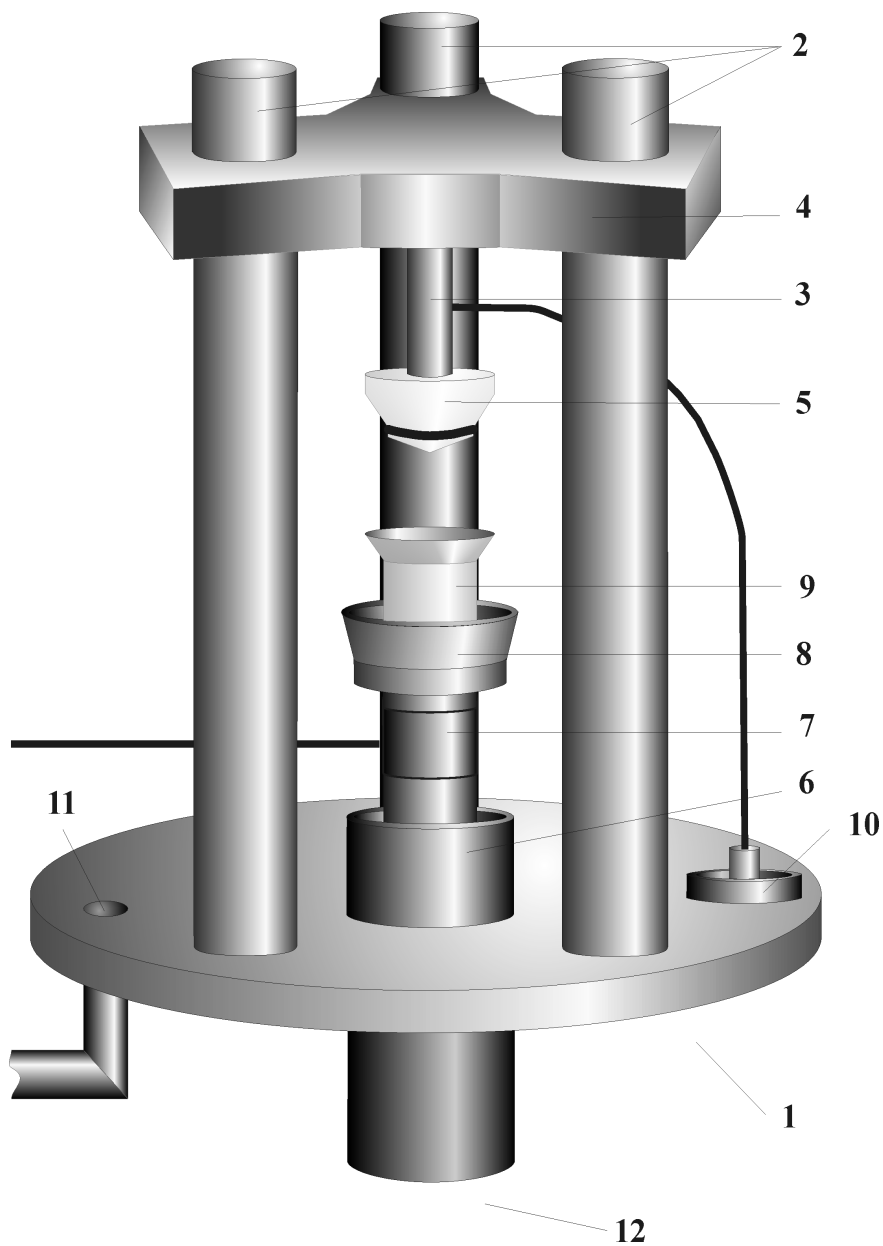


Abb. 3.2.1-2 Skizze des Aufbaus der Druckzelle ohne Einhausung

Auf der Plattform (1) sind drei Säulen (2) festgeschraubt. Diese Anordnung der Säulen (Länge ca. 30 cm, Durchmesser 4,5 cm) erweist sich gegenüber der ursprünglich geplanten wegen der größeren mechanischen Stabilität als notwendig. Sie verhindert, daß die gesamte Meßanordnung durch die Inbetriebnahme des Piezos (3) zu schwingen beginnt. An den drei Säulen ist eine höhenverstellbare Plattform (4) angebracht, an der der Piezo (3) fest verschraubt ist. Mit Hilfe dieser Plattform (4) läßt sich der Piezo grob positionieren. An dem Piezo (3) ist der Druckkopf (5) befestigt. Direkt unterhalb dieser Anordnung befindet sich ein Stahlteller (6), der mit Tellerfedern bestückt ist. Auf diesen Tellerfedern aufliegend befindet sich der Kraftsensor (7), der wiederum mit einem weiteren Stahlteller (8) verbunden ist, in dem die Meßzelle (9) positioniert wird. Die Plattform (1) hat zwei Bohrungen, eine für die Kabel (10) (z.B. die Kabel zur Steuerung des Piezos) und eine, um ein Vakuum anzulegen (11). Auf diese Plattform paßt eine Einhausung aus Plexiglas mit einem Ventil zur Luftzufuhr, so daß man an die gesamte Druckzelle Vakuum anlegen kann. Unterhalb der Plattform (1) befindet sich ein Gewinde (12), das sich sowohl mit der Hand als auch mit einem Drehmomentschlüssel bewegen läßt. Damit kann, auch unter Vakuum, die Meßzelle samt der Stahlbehälter (6) und (8) und dem Kraftsensor (7) in vertikaler Richtung hoch- und heruntergedreht werden (Feinpositionierung).

Der Aufbau der Druckzelle samt Einhausung war ca. 50 cm hoch und hatte einen Durchmesser von 30 cm.

### **3.2.2. Meßzelle**

Zunächst wurden die Elektroden (in Form von Drähten) durch den Druckkopf (5) aus Kunststoff mit dem Elektrolyten kontaktiert. Ein 0,5 mm dicker, glühender Platindraht wurde durch eine 0,5 mm breite Bohrung gezogen. Diese Meßanordnung erwies sich bald als nicht geeignet, da sich an der Bohrung zum Zellinneren hin Luftblasen bildeten, und auch die Anordnung an sich nicht dicht war.

In weiteren Versuchen wurden die (Platin-)Elektroden in die Meßzelle aus Duranglas eingeschmolzen. Leider erwies sich auch diese Art der Herstellung als problematisch, da die Meßzelle an der Einschmelzung undicht wurde. Man konnte sie nur benutzen, nachdem die Einschmelzung durch Epoxidkleber abgedichtet worden war. Die Messungen des Adsorptionsvolumens von Wasserstoff an Platin in Schwefelsäure (Kapitel 6.3.1) und die des Reaktionsvolumens von Eisen-(II/III)-sulfat in Schwefelsäure (Kapitel 6.3.4) wurden mit dieser Zelle

## Druckmodulation

---

durchgeführt.

Als nächstes wurde dort, wo die Elektroden sitzen sollten, kreisförmig (Durchmesser 5 mm) Uranglas<sup>1</sup> in die Zelle eingeschmolzen (der Ausdehnungskoeffizient von Uranglas ähnelt dem von Platin), so daß die Platindrähte in das Uranglas eingeschmolzen werden konnten. Diese Zelle war nicht nur an den Elektroden, sondern auch am Übergang Duranglas / Uranglas undicht und konnte ebenfalls nur mit Epoxidkleber abgedichtet werden. Die Flächen, an denen diese Zelle undicht war, waren entsprechend größer als bei den zuerst beschriebenen Zellen, so daß mit dieser Zelle, abgesehen von Testversuchen, nicht gemessen wurde.

Schließlich wurden Versuche mit einer Zelle aus N16b – Glas der Firma Schott - durchgeführt. Dieses Glas eignet sich besonders gut für vakuumdichte Platineinschmelzungen. Es zeigte sich jedoch, daß das Glas zu starken Verunreinigungen im Elektrolyten führte. In den zyklischen Voltammogrammen waren Spuren von Verunreinigungen erkennbar, die denen ähnlich sind, wie sie durch Goldreste an Platin verursacht werden. Das Glas selbst war wesentlich schwerer als die anderen Glasmaterialien, so daß die Anordnung mit dieser Glaszelle zu anderen Schwingungseigenschaften führte. Mit diesen Zellen wurden die Messungen des Aktivierungsvolumens der Thalliumadsorption an Platin in Schwefelsäure (Kapitel 6.3.3) und die des Reaktionsvolumens von Kaliumhexacyanoferrat-(II/III) in Kaliumchloridlösung (Kapitel 6.3.5) durchgeführt.

---

1. Uranglas ist ein Produktname

### 3.2.3. Anordnung von Druckkopf und Meßzelle

Die folgende Abbildung 3.2.3-1 zeigt die Anordnung des Druckkopfes zur Meßzelle.



**Abb. 3.2.3-1** Fotografie der Anordnung des Druckkopfes mit O-Ring zur Meßzelle

Abbildung 3.2.3-2 zeigt den Querschnitt des Druckkopfes und der Meßzelle.

Der O-Ring ist durch eine Nut am Druckkopf genau positioniert. Der Winkel des Druckkopfes und der der Meßzelle unterscheiden sich um ca.  $5^\circ$ . Wenn der Druckkopf auf die Meßzelle gedrückt wird, wird der O-Ring durch diese Winkelanordnung in die Meßzelle hineingedrückt (in Pfeilrichtung). Das gewährleistet, daß keine Luft hinein-, sondern höchstens Elektrolyt heraus-

## Druckmodulation

gedrückt wird. Überschüssige Flüssigkeit kann über die Schrägen entweichen

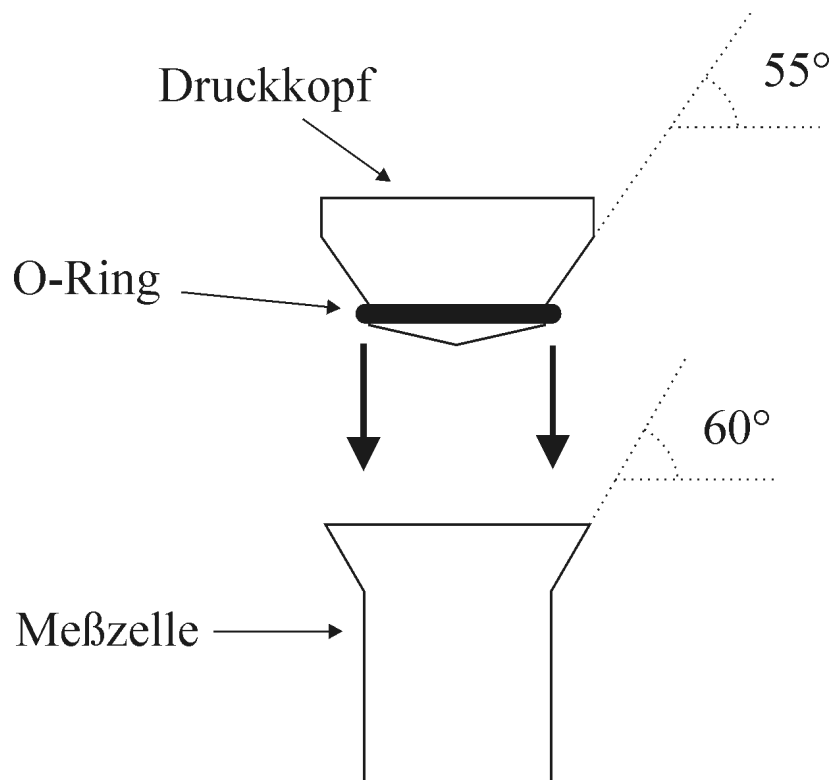


Abb. 3.2.3-2 Querschnitt des Druckkopfes und der Meßzelle

In früheren Versuchen war der Druckkopf nicht angeschrägt, sondern wie eine Halbkugel geformt. Diese Anordnung glich einem Kugelschliff und erwies sich für die Messungen als nicht besonders geeignet. Während der Druckmodulation führte die Absenkung des Druckkopfes und damit die Kompression auch zu radialer Kompression. Zudem wurde der Druck bei dieser Meßzelle nicht vollständig auf den Elektrolyten übertragen, da der Gummiring nach außen gedrängt wurde. Insgesamt war die Druckamplitude zur Bestimmung von Reaktions- und Aktivierungsvolumina nicht groß genug. Bei der angeschrägten Form trat dieses Problem nicht auf. (Wie die Skizze in Abbildung 3.2.3-2 zeigt, wird die Kraft in Pfeilrichtung übertragen. Die gepunktete Linie verdeutlicht die Winkel der Schrägen von Zelle und Druckkopf).

### 3.2.4. Festlegung der Zellkonstanten

Im Vorfeld der Messungen ist es wichtig festzustellen, welche Druckbedingungen bei der Meßanordnung herrschen und wie reproduzierbar sie sind. Wichtige zu untersuchende Parameter sind in diesem Zusammenhang die Messung und Reproduzierbarkeit der „Vorspannung“, d.h. die auf die Zelle wirkende Kraft ohne Druckmodulation, die Wahl der Tellerfedern (ihre Feder-

konstante, Größe und Anzahl) und -besonders entscheidend- die Wahl des O-Rings (Durchmesser und Material).

Zunächst zeigte sich, daß das einfache Zusammenschrauben der Zelle durch das Gewinde (12) (Abb. 3.2.1-2) so ungenau war, daß man bei der Messung der Vorspannung immer wieder zu unterschiedlichen Ergebnissen kam. Die Anordnung wurde so verändert, daß es möglich wurde, die Zelle mit einem exakten Drehmoment (mit Hilfe eines Drehmomentschlüssels) vorzuspannen (Einstellung der Vorspannung).

Als nächstes wurde eine Vielzahl von Messungen mit Vitonringen unterschiedlicher Größe gemacht. Diese Messungen wurden mit Flüssigkeit und ohne Flüssigkeit durchgeführt. Dabei wurden die Anzahl und die Art der Federn geändert. Den maximalen Druck, der bei einer vorgegebenen Amplitude des Wechselstroms (der den Piezo antreibt) erreicht werden kann, kann man messen, indem man alle Tellerfedern entfernt und die Meßzelle bei einer bestimmten Vorspannung ohne O-Ring einspannt. Selbst mit den dicken, harten Tellerfedern wurde ein erheblich kleinerer Druck gemessen als es dem maximal erzeugbaren Druck entsprach.

Bei den nachfolgenden Messungen kamen die Tellerfedern nicht mehr zum Einsatz. Sie sollten ursprünglich verhindern, daß sich während der negativen Halbwelle der Druckmodulation der Druckkopf von der Meßzelle löst bzw., bei Haftung der Meßzelle am Druckkopf, sich die Meßzelle von der Grundplatte löst. Es hat sich aber gezeigt, daß die Elastizität des Aufbaus auch ohne Tellerfedern ausreicht. Die Zelle wird mit einem Drehmoment von zwei Nm vorgespannt, der Druck der Vorspannung beträgt dann ca. vier bar.

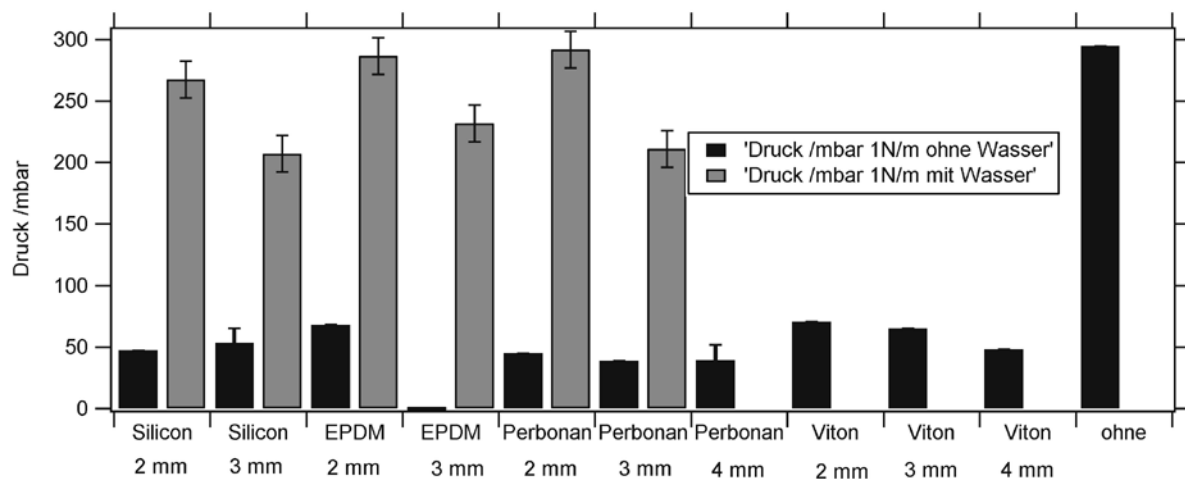
Bei der Wahl des O-Rings muß man sich zunächst über die Kräfte, die auf die Zelle bzw. den O-Ring wirken, Gedanken machen. Geht man von der vereinfachten Annahme aus, der Elektrolyt und der O-Ring verhalten sich wie eine Feder, so kann man beide als parallel zueinander geschaltete Federn betrachten. Diese werden durch den Piezo periodisch um einen Wert  $\Delta x$  ausgelenkt. Die Gesamtkraft, die vom Drucksensor gemessen wird, ergibt sich aus der Summe der Kraftkonstanten multipliziert mit  $\Delta x$ . Wird eine Messung ohne Wasser durchgeführt, so ergibt sich die gemessene Kraft nur aus der Kraftkonstante des O-Rings. Aus der Differenz der in beiden Messungen erhaltenen Kraft-(bzw. Gesamtdruck-)Werte ergibt sich somit die auf den Elektrolyten wirkende Kraft (Voraussetzung hierbei ist, daß die Messung unterhalb der entsprechenden Resonanzfrequenz erfolgt, und daß die Auslenkung  $\Delta x$  des Piezos unabhängig von der



## Druckmodulation

auszuübenden Kraft ist). Damit die Kraft (bzw. der Druck) auf den Elektrolyten möglichst groß ist, muß die Kraftkonstante des O-Rings möglichst klein, d.h. er soll möglichst weich sein. Dann ist der gemessene Druck mit O-Ring und Flüssigkeit annähernd so groß, wie der maximal erreichbare Druck von 295 mbar (Peak to Peak Amplitude, Messung der Vorspannung ohne Flüssigkeit und ohne O-Ring).

Als nächstes wurden O-Ringe unterschiedlicher Materialien und unterschiedlicher Durchmesser untersucht. Der Druck wurde dabei in einem Frequenzbereich von 10 bis ca. 350 Hz moduliert. Bei den Materialien kam es zudem darauf an, daß sie möglichst säurebeständig sind. Es wurden O-Ringe aus Silicon, EPDM, Perbonan (Gummi) und Viton untersucht.



**Abb. 3.2.4-1** Druckmodulation im Bereich von 10 bis ca. 350 Hz mit einer Anregungsamplitude für den Piezo von 40 V Peak to Peak (entsprechend einem Zeitintervall von ca. 20 s)

Abbildung 3.2.4-1 zeigt die unterschiedlichen Eigenschaften der O-Ringe. Die blauen Säulen stellen jeweils den gemessenen Druck mit Flüssigkeit in der Zelle dar und die grünen den Druck ohne Flüssigkeit.

Im allgemeinen kann man sagen, daß die Ringdicke keinen eindeutigen Einfluß hat. Jedoch ist die Handhabung des O-Rings schwieriger je dicker der O-Ring gewählt wird. In den Druckkopf ist eine Nut eingefräst, die den Sitz des O-Rings garantieren soll. Nimmt man einen O-Ring mit größerem Durchmesser, so rutscht der O-Ring leichter ab. Bei den folgenden Messungen wurde ein O-Ring mit einem Durchmesser von zwei mm gewählt.

Viton ist ein äußerst resistentes Material in Bezug auf Säuren, wodurch es für diese Messungen

besonders geeignet zu sein schien. Es ist jedoch ein sehr unelastisches Material. Bei den Messungen konnte beobachtet werden, daß sich der gemessene Druck mit der Frequenz änderte. Die Amplitude des Drucksignals wurde mit zunehmender Frequenz (von ca. 20 bis 100 Hz) größer und dann auch wieder kleiner (ab ca. 100 Hz). Man hätte, im Gegensatz zu den drei anderen Materialien (EPDM, Silicon und Perbunan), bei denen die Druckamplitude über den gemessenen Frequenzbereich konstant blieb, die genaue Druckamplitude für jede Frequenz kennen müssen. EPDM, Silicon und Perbunan unterschieden sich nicht wesentlich in ihrem Verhalten bei den Druckmessungen. Silicon ist hinsichtlich seiner Resistenz gegenüber Säuren nicht so gut geeignet. Über das Material EPDM war, abgesehen von der Kenntnis, daß es sehr resistent gegenüber Säuren ist, wenig bekannt (z.B. eventuelle Nebenprodukte durch Verunreinigungen).

Die Messungen wurden mit einem zwei mm Durchmesser Perbunan-O-Ring durchgeführt. Mit dieser Wahl wurden eventuelle Verunreinigungen des Elektrolyten durch Perbunan in Kauf genommen.

### **3.2.5. Meßanordnung**

Abbildung 3.2.5-1 zeigt den Schaltplan der Meßanordnung. Die eigentliche Druckmodulation erfolgt durch den Piezo 1). Dafür wird die vom Oszillator des Lock-In-Verstärkers 8) erzeugte Wechselspannung durch den Piezotreiber 9) (mit differentiellem, d.h. massefreiem Ausgang) verstärkt. Mit Hilfe des Potentiostaten 7) und des darin integrierten Funktionsgenerators werden die elektrochemischen Experimente an den drei Elektroden (Elektrodenanschluß 10)) durchgeführt, z.B. die zyklische Voltammetrie.

Bei der zyklischen Voltammetrie unter Druckmodulation wird ein Strom gemessen, der durch die Druckmodulation eine Wechselstromkomponente enthält. Dieser Strom wird zum Lock-In-Verstärker rückgeführt und dort mißt man Phase und Amplitude des Wechselstroms. Am Computer 6) werden sämtliche Kanäle (Strom, Spannung, Phase, Amplitude und Kraft) aufgenommen. Um die Kraft messen zu können, enthält die Zellanordnung einen Kraftsensor (je mehr Kraft auf ihn ausgeübt wird, desto größer ist der Ladungsfluß (das umgekehrte Prinzip eines Piezostellelements)). Die dort entstandene Ladung wird im Verstärker 4) für den Kraftsensor integriert (man erhält eine Spannung) und verstärkt. Um die Kraftänderung direkt verfolgen zu können, ist an den Verstärker 4) ein Oszilloskop angeschlossen.



durch ein Massekabel an den Piezotreiber 9) angeschlossen ist. Der Piezotreiber selbst erzeugt zwei gegenphasige Wechselstromsignale, die beide abgeschirmt sind. Der Piezo wird mit den beiden gegenphasigen Wechselstromsignalen, die zu einem Signal addiert werden, betrieben.

### 3.2.6. Vorbereitung des Experiments

Zu Beginn einer Messung muß der Elektrolyt entlüftet werden. Die Zelle wird mit Elektrolyt vollständig aufgefüllt. Zusätzlich werden Glasperlen hinzugegeben, um die Gasbildung beim Entlüften zu erleichtern. Plattform 4) (Abb. 3.2.1-2) wird soweit abgesenkt und festgeschraubt, daß sich der Druckkopf ca. einen halben Zentimeter oberhalb der Meßzelle 9) (Abb. 3.2.1-2) befindet. Nun wird die Plexiglas-Einhausung auf die Plattform 1) (Abb. 3.2.1-2) aufgesetzt. Mit Hilfe einer kleinen Membranpumpe wird ein Vakuum angelegt. Dabei kann man augenblicklich die Gasblasenbildung erkennen. Damit die Gasblasen sich schneller bilden, kann auch der Piezo in Betrieb genommen werden, der dann eine gewisse Rührung erzeugt. Insgesamt nimmt der Prozeß jedoch ca. zwei Stunden in Anspruch. Meist bleiben die gebildeten Gasblasen an den Elektroden oder am O-Ring hängen, so daß man sie nur durch leichtes Schütteln der gesamten Zellanordnung eliminieren kann. Dabei kann jedoch auch Elektrolyt überschwappen, eventuell sogar so stark, daß insgesamt in der Zelle zu wenig Elektrolyt enthalten ist. Die Meßzelle sollte immer zwischendurch angehoben und gesenkt werden, da sich die meisten Gasblasen am Druckkopf bilden, jedoch nicht zu weit, da sonst die Lösung herausspritzen kann.

Es ist besonders darauf zu achten, daß der Elektrolytspiegel in der Zelle nicht zu weit absinkt, da sonst ein Gasblasen-freier Zusammenbau der Zelle nicht möglich ist. Je höher der Elektrolytspiegel ist, desto leichter läßt sich die Zelle zusammenbauen. Ist keine weitere Gasblasenbildung zu beobachten, so muß die Meßzelle langsam und vorsichtig hochgedreht werden, bis der O-Ring an den Glaswänden der Zelle aufsetzt. Dabei darf keine Gasblase am Druckkopf hängen bleiben. Der Druckkopf muß auch so aufgesetzt werden, daß keine Gasblase unterhalb des O-Rings haften bleibt. Nun wird mit Hilfe des Ventils an der Plexiglas-Einhausung entlüftet (eventuell vorhandene Gasblasen werden wieder gelöst). Die Meßzelle wird mit Hilfe des Drehmomentschlüssels mit zwei Nm festgedreht.

Als nächstes wird der Druck bei einer bestimmten Amplitude gemessen. Liegt der Wert der Druckmessung weit unterhalb des üblichen Wertes von ca. 800 mBar, so kann man davon ausgehen, daß die Meßzelle entweder eine Gasblase enthält oder undicht ist. Im letzteren Fall wird

## **Druckmodulation**

---

man an der undichten Stelle Gasblasen aufsteigen sehen, sobald man die Vorspannung wegnimmt. Ursache ist die Ausbildung eines Unterdrucks, der während des Ablösevorgangs der Meßzelle entsteht (durch die Bewegung der Zelle nach unten, vgl. Abbildung 3.2.3-2)

### **3.2.7. Messungen mit Referenzelektrode außerhalb der Meßzelle**

Ein häufig auftretendes Problem bei der Bestimmung von Reaktions-, Aktivierungs- und Adsorptionsvolumina ist die Druckabhängigkeit der Referenzelektrode. Bei den meisten Messungen befindet sich die Referenzelektrode innerhalb der Meßzelle. Werden die entsprechenden Meßgrößen wie z.B. das Gleichgewichtspotential bei verschiedenen Drücken gemessen, so verschiebt sich beispielsweise das Gleichgewichtspotential nicht nur aufgrund der Prozesse an der Arbeitselektrode, sondern auch aufgrund derer an der Referenzelektrode.

In der Literatur wurden verschiedene Möglichkeiten vorgestellt, um dieses Problem meßtechnisch zu umgehen bzw. die Druckabhängigkeit der Referenzelektrode abzuschätzen, absolute Reaktionsvolumina sind bisher jedoch immer noch schwer zugänglich.

Bei der hier beschriebenen Art der Messung mittels Druckmodulation, bei der mit nicht so hohem Druck gearbeitet werden muß, können Glaszellen eingesetzt werden. Glaszellen haben den Vorteil, daß sich ein feiner Elektrolytfilm zwischen der Glaswand und dem Gummiring ausbilden kann (siehe dazu Abbildung 3.2.3-1).

In dieser Arbeit wurde der Versuch unternommen, mit einer Referenzelektrode außerhalb der Meßzelle zu arbeiten. Dazu wurde ein Platindraht außerhalb eng um den Druckkopf gewickelt, der sich dicht am Gummiring befand. Es wurde ausprobiert, ob der Elektrolytfilm dick genug ist, um einen Kontakt zwischen der Elektrolytlösung und der Referenzelektrode, dem Platindraht, herzustellen. Leider wurde der Gummiring aufgrund der Vorspannung so fest an die Glaswand gedrückt, daß kein Kontakt zur Referenzelektrode hergestellt wurde.

Des weiteren wurde versucht, einen Nafionfilm auf den Gummiring aufzutragen. Dabei traten mehrere Schwierigkeiten auf. Bei einem zu dünnen Nafionfilm konnte ebenfalls kein Kontakt hergestellt werden. Wurde die Nafionschicht dicker aufgetragen, so befand sich immer noch genügend Sauerstoff innerhalb des Films, so daß der benötigte Druck nicht aufgebaut werden konnte. Wurde der Druckkopf samt Gummiring und Nafionfolie vorher in Wasser eingelegt, da-

## Messungen mit Referenzelektrode außerhalb der Meßzelle

---

mit das Nafion aufquellen konnte, so löste sich der Nafionfilm ab. Es konnte entweder kein Kontakt hergestellt werden, oder die Meßzelle war an dieser Stelle undicht. Auch der Versuch Nafionfolie einzusetzen, die man vorher hatte aufquellen lassen, scheiterte an der Dichtigkeit der Zelle.

Es ist nicht auszuschließen, daß es ein geeignetes Kontaktmaterial für diese Art der Untersuchung gibt, jedoch konnte dieses Problem im Rahmen dieser Arbeit nicht gelöst werden.



---

## 4. Kinetik von Adsorptionsreaktionen mittels Impedanzspektroskopie<sup>1</sup>

Wegen der grundsätzlichen Bedeutung von Adsorptionsreaktionen für Reaktionsprozesse wurden einige Messungen zur Bestimmung von Adsorptionsgeschwindigkeiten an Einkristallelektroden durchgeführt. Bis heute werden Messungen dieser Art leider selten vorgenommen, obwohl dabei auch Aspekte wie z.B. Reaktionsmechanismen geklärt werden können. Viele Reaktionen können nur mit Kenntnis über die vorgelagerte Adsorptionsreaktion eindeutig beschrieben werden. Dabei interessieren sowohl die Anionenadsorptionen wie auch die Wasserstoffadsorption.

Eine in der Literatur beschriebene Adsorption ist die Phosphatadsorption, jedoch konnten die Adsorptionsgeschwindigkeiten nicht genau ermittelt werden. Um bessere Erkenntnisse über diese Adsorption zu gewinnen, wurde in dieser Arbeit die Phosphatadsorption mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Phosphat-Lösungen werden häufig als Pufferlösungen bei Messungen eingesetzt.

Ein weiterer Aspekt in Zusammenhang mit Adsorptionsgeschwindigkeiten ist der Einfluß von UPD-Metallen auf die Wasserstoff- bzw. auf die Anionenadsorptionsgeschwindigkeit. Im folgenden werden Untersuchungen mit Bismut-, Zinn- und Ruthenium-modifizierten Platin(111)-Elektroden aufgeführt und mit der unbedeckten Platin(111)-Elektrode verglichen. Diese Metalle spielen insbesondere als Ko-Katalysatoren in Brennstoffzellen eine Rolle.

### 4.1. Literaturübersicht

Über die Geschwindigkeit von Adsorptionsreaktionen, insbesondere an Einkristallelektroden, ist immer noch sehr wenig bekannt. Im folgenden werden Ergebnisse von Untersuchungen an Einkristallelektroden aus Platin, Gold und Rhodium aufgeführt.

Die ersten Untersuchungen zu Adsorptionsgeschwindigkeiten an Einkristallelektroden mittels Impedanzspektroskopie wurden von Oelgeklaus et al. <sup>/28/</sup> durchgeführt. Sie verglichen die Wasserstoff- und Jodadsorption an einer polykristallinen Elektrode mit den Reaktionen an einer Pla-

---

1. Die Impedanzspektroskopie ist eine Methode zur Bestimmung von Impedanzen, bei der nicht nur die Gesamtimpedanz eines Systems, sondern auch deren Einzelkomponenten (Kapazitäten, Widerstände etc.) ermittelt werden können (Kapitel 4.2.1)



## Literaturübersicht

---

tin(111)-Elektrode. In 0,5 M Natronlauge war die Jodadsorption an beiden Elektroden zu schnell, als daß die Doppelschicht- und die Adsorptionskapazität hätten getrennt werden können. Die Wasserstoffadsorption in 0,5 M Natronlauge an Platin(111) war mit einem Adsorptionswiderstand<sup>1</sup> von  $4,6 \Omega\text{cm}^2$  bei 100 mV vs. RHE und einer Adsorptionsgeschwindigkeit von  $57 \cdot 10^{-9} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^2$  ungefähr dreimal so schnell wie an der polykristallinen Oberfläche bei 250 mV.

Nishihara et al. <sup>/29/</sup> ermittelten an Platin(111) in 0,5 M Schwefelsäurelösung im Bereich von 0,6 bis 0,8 V vs. RHE einen minimalen Adsorptionswiderstand von  $12 \Omega\text{cm}^2$  bei 0,6 V. Oberhalb von 0,7 V waren Doppelschicht- und Adsorptionskapazität nicht trennbar. Dabei gingen sie davon aus, daß es sich bei der adsorbierenden Spezies um Sulfat handelte und nicht wie allgemein angenommen um  $\text{OH}^-$ -Adsorption.

Morin et al. <sup>/30/</sup> untersuchten die Adsorptionsgeschwindigkeiten von Wasserstoff an einer Platin(100)- und einer Platin(311)-Elektrode in einer schwefelsauren Lösung mittels Impedanzspektroskopie. An der Platin(311)-Elektrode war die Adsorptionsgeschwindigkeit auf den (111)-Terrassen schneller als an den (100) Stufen. Letztere Adsorption hatte einen Adsorptionswiderstand von  $0,38 \Omega\text{cm}^2$  bei 100 - 315 mV vs. RHE und eine Adsorptionsgeschwindigkeit von  $7 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^2$  (turn-over-number 350 Monolagen  $\text{s}^{-1}$ ), welche der Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff an einer Platin(100)-Elektrode entsprach. Die Wasserstoffadsorptionsgeschwindigkeit an der Platin(111)-Elektrode wurde mit den Werten von Oelgeklaus <sup>/15/</sup> abgeschätzt. Mit der Kenntnis, daß die Adsorption an Platin(111) noch langsamer ist als an polykristallinem Platin und daß die Adsorption an Platin(100) im alkalischen zehnmal schneller ist als an polykristallinem Platin, berechneten sie für die Platin(111)-Elektrode im sauren Medium einen Adsorptionswiderstand von  $0,008 \Omega\text{cm}^2$ . Das entsprach einer Adsorptionsgeschwindigkeit von  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}\text{cm}^2$  und einer turn-over-number von 16000 Monolagen  $\text{s}^{-1}$ .

Fukuda et al. <sup>/31/</sup> untersuchten die Phosphatadsorption an einer Platin(111)-Elektrode bei einem pH-Wert von 4,3 und 0,8 mit Hilfe der Potentialsprung-Methode. Durch unterschiedliche Auftragungen der Stromdichte  $j$  gegen die Zeit  $t$ , ermittelt durch Messung der Transienten, wurde auf unterschiedliche Adsorptionsmechanismen bzw. Keimbildung und Wachstum geprüft

---

1. Der Adsorptionswiderstand ist antiproportional zur Adsorptionsgeschwindigkeit und wird in Gleichung 4.2.2-3 genauer definiert

---

( $\ln |j|$  vs.  $t$  für Langmuir,  $j^{-1}$  vs.  $t$  für Elovich<sup>1</sup>,  $\ln |j t^{-1}|$  vs.  $t^2$  bei spontaner, zweidimensionaler Keimbildung und Wachstum). Bei der Adsorption fanden sie bei niedrigen Bedeckungsgraden (Sprung von -110 nach -10 mV vs. RHE) eine Adsorption nach Langmuir und bei höheren Bedeckungsgraden (Sprung von 180 nach 340 mV) eine Adsorption mit repulsiven Wechselwirkungen nach Elovich. Diese beiden Prozesse fanden sich auch bei der Desorption wieder, jedoch trat zusätzlich noch zweidimensionale Keimbildung und Wachstum bei einem Sprung von 10 zu -110 mV auf. Es handelte sich um eine geordnete Phosphatstruktur, die langsam unterhalb des Peakpotentials gebildet wurde. Fukuda et al. vermuteten, daß bei dem Prozeß der Keimbildung eine attraktive Wechselwirkung vorlag.

Langkau et al.<sup>/18/</sup> untersuchten die Adsorptionsgeschwindigkeiten verschiedener Anionen und die von Wasserstoff an einer Platin(111)-Elektrode und an einer Rhodium(111)-Elektrode mit Hilfe der Impedanzspektroskopie. Die Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoff an Platin(111) war zu schnell, um noch erfaßt zu werden. Für die Anionenadsorption an Platin(111) fanden sie, daß die Sulfatadsorption schneller als die Chloridadsorption war (Adsorptionsgeschwindigkeit in  $\text{nmol s}^{-1}\text{cm}^2$  Sulfat 6605, Chlorid 3965; Adsorptionswiderstände in  $\Omega \text{cm}^2$  Sulfat 0,04 bei 390 mV vs. RHE, Chlorid 0,07 bei 0 V vs. Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Bei der Rhodium(111)-Elektrode wurde die Wasserstoffadsorption in alkalischer Lösung untersucht. Der Adsorptionswiderstand betrug  $896 \Omega\text{cm}^2$  bei 235 mV vs. RHE und die Adsorptionsgeschwindigkeit  $0,297 \text{nmol s}^{-1}\text{cm}^2$ . Erstaunlicherweise war die Adsorptionsgeschwindigkeit, im Gegensatz zu den Untersuchungsergebnissen an Platinelektroden<sup>/28/</sup>, bei der aufgerauhten Elektrode um einen Faktor drei größer als bei der glatten Elektrode. Alle Wasserstoffadsorptionsreaktionen waren an Platin schneller als an Rhodium.

Pajikossy et al.<sup>/33/</sup> untersuchten die Gold(111)- und die Gold(100)-Elektrode mit Hilfe der Impedanzspektroskopie. Im Fall des nicht spezifisch adsorbierenden Perchlorats fanden sie keine Frequenzabhängigkeit (Frequenz-Dispersion) der Doppelschichtkapazität. Bei der spezifischen Adsorption von Bromid führten sie die gefundene Frequenzabhängigkeit auf zwei mögliche Faktoren zurück: zum einen auf eine langsame Rekonstruktion oder einen Phasenübergang der Adsorptionsschicht, zum anderen auf die langsame spezifische Adsorption und/oder auf Diffusion. Sie erhielten für die Adsorption von Bromid auf einer Gold(111)-Elektrode bei einer

---

1. Das Elovich Adsorptionsmodell<sup>/32/</sup> wird durch eine empirisch ermittelte Gleichung beschrieben und eignet sich für repulsive Wechselwirkungen. Allgemein findet es wenig Anwendung und soll daher nicht weiter erläutert werden.

## Theoretischer Teil

---

0,5 mM Bromidkonzentration einen Adsorptionswiderstand von  $5 \Omega\text{cm}^2$  bei 400 mV vs. SCE, welcher bei einer Bromidkonzentration von 1 M und einem Durchtrittsfaktor von 0,5 nach ihren Berechnungen einem Widerstand von  $0,1 \Omega\text{cm}^2$  entspräche.

Sadkowski et al. <sup>/34/</sup> untersuchten die Gold(111)- und die Gold(210)-Elektrode in Perchlorsäure und in Kaliumfluoridlösungen mittels Impedanzspektroskopie. Ziel ihrer Untersuchungen war die Ermittlung einer möglichen Frequenzabhängigkeit der Kapazität der Grenzfläche mit dem „constant phase element“ im Doppelschichtbereich. Bei der Gold(111)-Elektrode konnte keine Frequenzabhängigkeit der Kapazität festgestellt werden. Bei der Gold(210)-Elektrode fanden sie eine Frequenzabhängigkeit bei einem Potential leicht oberhalb des pzc (in der Nähe des für die IHP charakteristischen Kapazitätspeaks). Bei höheren bzw. niedrigeren Potentialen konnte keine Frequenzabhängigkeit festgestellt werden. In den Kaliumfluorid-elektrolyten trat sie nur bei höheren Konzentrationen in ähnlicher Form auf. Sie führten die Frequenzabhängigkeit der Kapazität auf Metall-Solvat-Wechselwirkungen, welche der Strukturbildung des Solvents zugeordnet wurde, zurück.

### 4.2. Theoretischer Teil

Die Theorie der Impedanzspektroskopie und der Kinetik von Adsorptionsreaktionen wurde bereits in der Diplomarbeit „Kinetische Untersuchungen von Adsorptionsreaktionen durch Impedanzspektroskopie an Platin(111)- und Rhodium(111)-Elektroden“ <sup>/18/</sup> ausführlich erläutert und soll daher in diesem Zusammenhang nur kurz zusammengefaßt werden.

#### 4.2.1. Impedanzspektroskopie

Legt man an ein System eine Wechselfspannung kleiner Amplitude  $E_{ac} = E_A \cdot \sin(\omega t)$ , so erhält man eine Stromantwort  $I_{ac} = I_A \cdot \sin(\omega t + \psi)$ . Dabei sind  $E_A$  und  $I_A$  die Spannungs- bzw. Stromamplituden,  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $\psi$  der Phasenwinkel zwischen Strom und Spannung.

Die Impedanz  $Z_{ges}$  ist definiert als  $Z_{ges} = \frac{E_{ac}}{I_{ac}} = Z_A \cdot e^{j\psi}$ , wobei  $Z_A$  die Amplitude der Impedanz ist. Es ist daher möglich, durch Messung des Phasenwinkels und der Amplitude die entsprechende Impedanz zu ermitteln. Eine Adsorptionsreaktion ohne Diffusionshemmung läßt sich durch folgendes Ersatzschaltbild darstellen:



**Abb. 4.2.1-1** Ersatzschaltbild einer Elektrode mit nur einer Adsorptionsreaktion mit einem Elektrolytwiderstand  $R_e$ , einer Doppelschichtkapazität  $C_{DL}$ , einem Adsorptionswiderstand  $R_{ad}$  und einer Adsorptionskapazität  $C_{ad}$

## 4.2.2. Kinetik von Adsorptionsreaktionen

Die Adsorptionskapazität und der Adsorptionswiderstand lassen sich mittels Impedanzspektroskopie bei verschiedenen Potentialen ermitteln.

Unter der Annahme, daß ein Adsorptionsprozeß unter Langmuir bzw. Frumkin Bedingungen stattfindet, ermittelt man folgende Potentialabhängigkeit für den Adsorptionswiderstand  $R_{ad}$  und die Adsorptionskapazität  $C_{ad}$ :

$$R_{ad} = R_{ad}^{min} \cosh(0,5[\bar{\varphi} - f(\Theta - 0,5)]) \quad \text{Gl. 4.2.2-1}$$

$$C_{ad} = C_{ad}^{max} \frac{4-f}{4 \cosh(0,5[\bar{\varphi} - f(\Theta - 0,5)]) - f} \quad \text{Gl. 4.2.2-2}$$

$$R_{ad}^{min} = 2 \frac{RT}{nF^2} (k^{ad} c_1 k^{des} c_2)^{-(0,5)} \quad \text{Gl. 4.2.2-3}$$

$$C_{ad}^{max} = \frac{1}{(4-f)} \frac{nF}{RT} Q_{max} \quad \text{Gl. 4.2.2-4}$$

Dabei sind  $k_{ad}$  und  $k_{des}$  die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorptions- und Desorptionsreaktion,  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen der beteiligten Spezies,  $R$  ist die Gaskonstante und  $Q_{max}$  die Ladungsdichte (totale Ladung!) einer Monolage der adsorbierenden Spezies bei maximaler Bedeckung.  $f$  ist der Frumkinparameter, der negativ bei repulsiven Wechselwirkungen, null unter Langmuir Bedingungen und positiv bei attraktiven Wechselwirkungen ist.  $\bar{E}$  bzw.  $\bar{\varphi}$  ist die Potentialdifferenz bzw. dimensionslose Potentialdifferenz in Bezug auf  $E^h$  bzw.  $\varphi^h$ , das Potential, bei dem der Bedeckungsgrad  $\bar{\Theta} = 0,5$  ist.

## Ergebnisse und Diskussion

$$\bar{\varphi} = \bar{E} \frac{nF}{RT} \quad \text{Gl. 4.2.2-5}$$

$$\bar{E} = E - E^h \quad \text{Gl. 4.2.2-6}$$

### 4.3. Ergebnisse und Diskussion

#### 4.3.1. Phosphatadsorption an Platin (111)

Abbildung 4.3.1-1 zeigt das zyklische Voltammogramm von Platin(111) in 0,3 M Kaliumhydrogenphosphatlösung bei pH 4,6. Dabei wurde die gemessene Stromdichte  $i$  mit Hilfe der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  in die entsprechende Kapazität umgerechnet.

$$C = \frac{\partial Q}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial U} = i \cdot v \quad \text{Gl. 4.3.1-1}$$

Im Bereich von 50-390 mV tritt die Wasserstoffadsorption auf, der Adsorptionspeak oberhalb von 390 mV entspricht der Phosphatadsorption. Beide Adsorptionsprozesse sind an der Platin(111)-Elektrode reversibel.

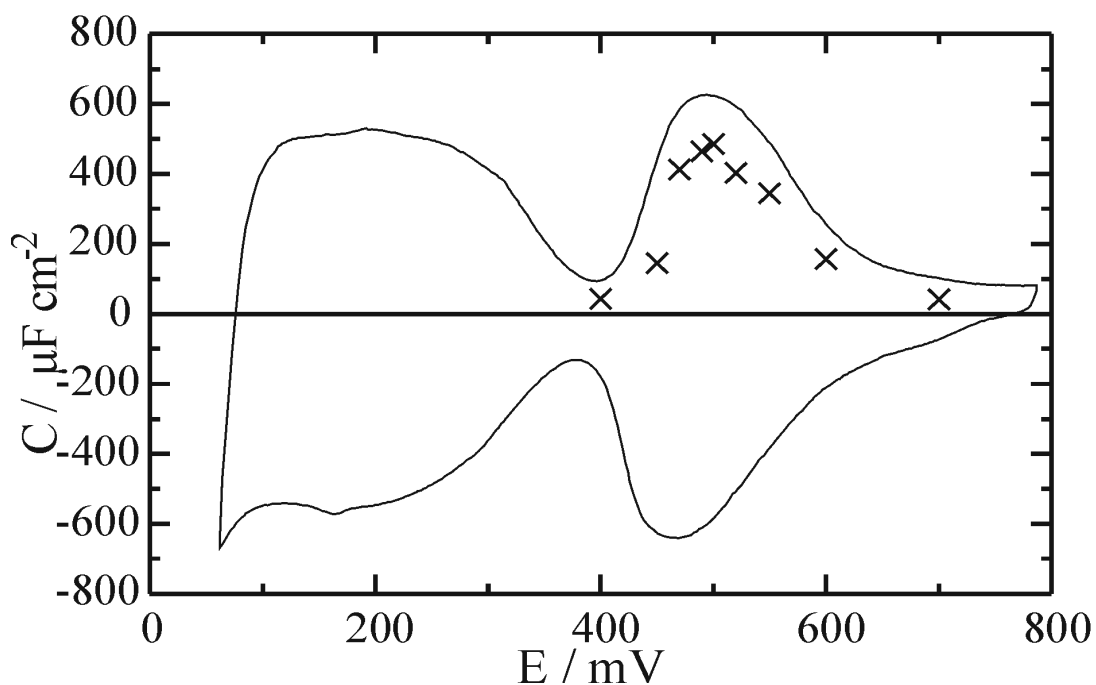
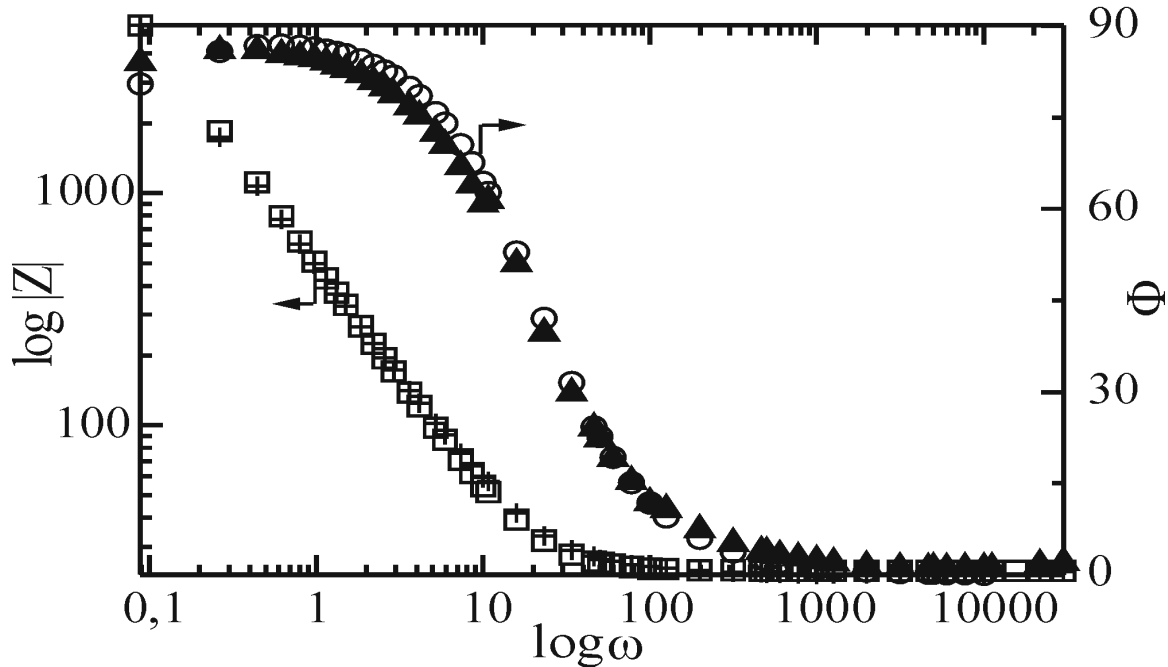


Abb. 4.3.1-1 Pt(111) in 0,3 M  $\text{KH}_2\text{SO}_4$  bei pH 4,6,  $v = 50$  mV/s: Linie CV, Stromdichte konvertiert in Kapazität; Kreuze: Kapazitätsmessung durch Impedanzspektroskopie

Für den Bereich oberhalb 390 mV wurden Impedanzspektren aufgenommen. In Abbildung 4.3.1-2 wird ein typisches Impedanzspektrum bei einem Potential von 450 mV gezeigt.



**Abb. 4.3.1-2** Impedanzspektrum bei einem Potential  $E = 450 \text{ mV}$ ; offene Symbole: Kurvenfit mit einem Elektrolytwiderstand  $R_e = 27 \Omega$ , einer Kapazität  $C = C_{DL} + C_{ad1} = 113,7 \mu\text{F}$ , einem Adsorptionswiderstand  $R_{ad2} = 67,95 \Omega$  und einem fixierten Wert für  $C_{ad2} = 232 \mu\text{F}$ , berechnet indem die Kapazität  $C$  von der Gesamtkapazität, ermittelt aus dem CV, abgezogen wurde

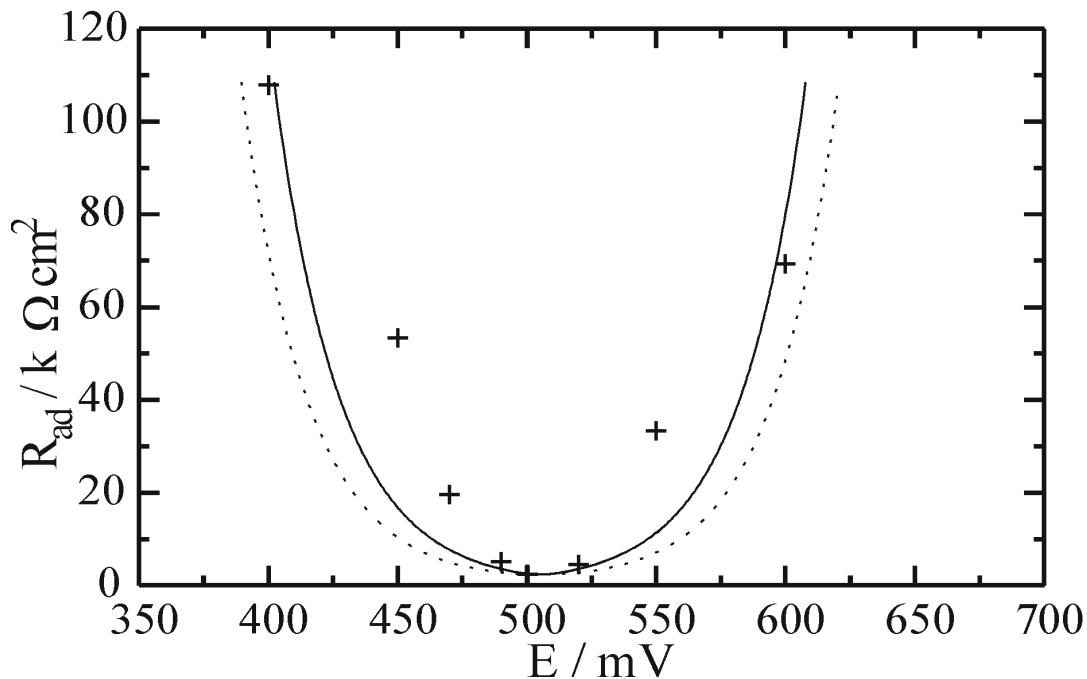
Das Impedanzspektrum wird dominiert von einer Kapazität im Bereich von 0,5 bis 50 Hz und einem Elektrolytwiderstand oberhalb von 100 Hz. Diese Kapazitäten sind für die jeweiligen Potentiale in Abbildung 4.3.1-1 als Kreuze dargestellt. Wie aus diesen Werten erkennbar, sind die mittels Impedanzspektroskopie gemessenen Kapazitäten einerseits zu groß für Doppelschichtkapazitäten (diese liegen etwa im Bereich von  $20 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ), andererseits aber zu klein, um als Gesamtkapazitäten identifiziert zu werden (die aus dem CV durch Konvertierung ermittelte Kapazität ist größer).

Es ist zu vermuten, daß sich in diesen Kapazitäten ein Anteil befindet, der durch einen weiteren Adsorptionsprozeß verursacht wird. Dieser ist so schnell, daß der zugehörige Adsorptionswiderstand zu klein ist, um noch erfaßt zu werden. Wie man dem Ersatzschaltbild in Abbildung 4.2.1-1 entnehmen kann, ergibt sich, falls der Adsorptionswiderstand zu klein ist, um noch ermittelt werden zu können, eine Reihenschaltung aus einem Elektrolytwiderstand und einer Ka-

## Ergebnisse und Diskussion

pazität. Diese Kapazität entspricht der Summe aus Doppelschichtkapazität und Adsorptionskapazität.

Da die ermittelten Kapazitäten wesentlich kleiner sind als die entsprechenden Gesamtkapazitäten, muß noch ein weiterer Adsorptionsprozeß stattfinden. Dieser ist zu langsam, um noch erfaßt werden zu können. Die Adsorptionskapazität macht sich erst weit unterhalb von 0,5 Hz bemerkbar. In Abbildung 4.3.1-2 sieht man jedoch, wie der Phasenwinkel bei 0,1 Hz wieder absinkt und die Impedanz in einem Plateau mündet, ein Hinweis auf einen weiteren Adsorptionswiderstand  $R_{ad2}$ . Für die Ermittlung des Adsorptionswiderstandes der langsamen Adsorption wurde ein Ersatzschaltbild simuliert, bestehend aus einer Parallelschaltung einer Kapazität und einem Widerstand. In Reihe zu dieser Parallelschaltung ist ein Elektrolytwiderstand geschaltet. Die ermittelten Adsorptionswiderstände sind in Abbildung 4.3.1-3 gegen das Potential aufgetragen.



**Abb. 4.3.1-3** Adsorptionswiderstände in Abhängigkeit vom Potential; Kreuze: gemessene Adsorptionswiderstände, gebrochene Linie: Simulation des Adsorptionswiderstandes unter Langmuir Bedingungen, durchgezogene Linie: Simulation unter Frumkin Bedingungen mit  $f = 2$

Es ist deutlich erkennbar, daß es sich bei dieser langsamen Adsorptionsreaktion um eine attraktive Wechselwirkung handeln muß. Die gebrochene Kurve zeigt den Adsorptionswiderstand, wie er unter Langmuir Bedingungen simuliert wurde, die durchgezogene den unter Frumkin Bedingungen mit einem Frumkinparameter von  $f = 2$ .

Um die Theorie der zwei parallelen Reaktionen zu prüfen, wurden die Impedanzspektren erneut ausgewertet. Dabei wurde ein Impedanzspektrum mit Hilfe des Auswerteprogramms simuliert, in dem das in Abbildung 4.2.1-1 gezeigte Schaltbild zugrunde gelegt wurde. Da sich die Adsorptionskapazität  $C_{ad2}$  der langsamen Reaktion erst unterhalb von 0,1 Hz bemerkbar macht, wurde bei der Simulation ein fester Wert für  $C_{ad2}$  vorgegeben. Es wurde angenommen, daß sich die Gesamtkapazität aus der Summe aller Kapazitäten zusammensetzt. Der Wert für  $C_{ad2}$  wurde berechnet, indem die Kapazität aus der ersten Simulation, bestehend aus der Summe der Doppelschichtkapazität und der Adsorptionskapazität der schnellen Reaktion, von der Gesamtkapazität, ermittelt aus dem zyklischen Voltammogramm nach Gleichung 4.3.1-1, abgezogen wurde.

Mit Hilfe dieser Daten wurde ein minimaler Adsorptionswiderstand der langsamen Adsorptionsreaktion von  $R_{ad2}^{\min} = 2377 \Omega \text{cm}^2$  bei einem Potential  $E = 505 \text{ mV}$  ermittelt. Daraus ergibt sich eine Austauschstromdichte  $j_0 = 5,4 \mu \text{Acm}^{-2}$  und eine Adsorptionsgeschwindigkeit von  $v_{ad} = 0.028 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

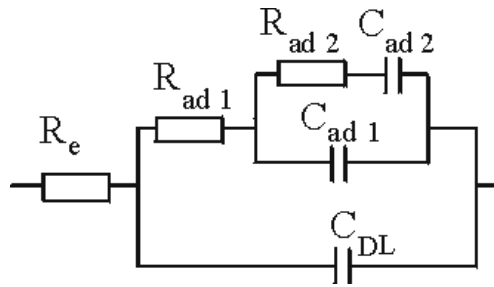
Weiterhin wurde die Phosphatadsorptionen bei verschiedenen pH-Werten untersucht (0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / 0,44 M  $\text{K}_2\text{PO}_4$  -Lösung, 0,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / 0,1 M  $\text{HClO}_4$  -Lösung, 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / 0,05 M  $\text{HClO}_4$  -Lösung und 0,3 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  / 0,001 M  $\text{HClO}_4$  -Lösung). Diese Systeme erwiesen sich jedoch für die Dauer einer Impedanzmessung (ca. 20 min) als nicht stabil genug. Die zyklischen Voltammogramme hatten vor der Messung eine andere Form als hinterher, was auf eine Oberflächenveränderung (möglicherweise durch Kontamination) hinweist.

Diese Meßergebnisse lassen zwei alternative Schlußfolgerungen zu. Es ist davon auszugehen, daß sich mindestens zwei adsorbierende Spezies,  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_{ad}$  und  $(\text{HPO}_4)_{ad}$ , in der Lösung befinden. Dabei ist die dominierende Spezies bei diesem pH-Wert  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_{ad}$ . Die erste Möglichkeit besteht in der parallelen Adsorption der beiden Spezies. Es finden also gleichzeitig beide Adsorptionen statt. Dabei ist die Adsorption von  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_{ad}$  sehr schnell und die von  $(\text{HPO}_4)_{ad}$  sehr langsam (letztere ist sehr langsam, da das Dihydrogenphosphat zunächst deprotoniert werden muß). Die zweite Möglichkeit besteht darin, daß zunächst  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_{ad}$  adsorbiert wird und daß es danach, in einem zweiten Reaktionsschritt, zu einer sehr langsamen Deprotonierung kommt. Im ersten Fall handelt es sich demnach um zwei parallele Adsorptionsreaktionen, während im zweiten Fall zunächst eine Adsorption, gefolgt von einer Deprotonierung, stattfindet.



## Ergebnisse und Diskussion

Das zugehörige Ersatzschaltbild für die zweite Möglichkeit ist in Abbildung 4.3.1-4 dargestellt.



**Abb. 4.3.1-4** Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle im Adsorptionsbereich zweier Adsorptionsreaktionen, wobei die zweite Adsorption durch Deprotonierung der ersten Adsorptionsspezies entsteht. Elektrolytwiderstand  $R_e$ , Doppelschichtkapazität  $C_{DL}$ , Adsorptionswiderstand  $R_{ad1}$ , Adsorptionskapazität  $C_{ad1}$ , Adsorptionswiderstand  $R_{ad2}$  und Adsorptionskapazität  $C_{ad2}$ .

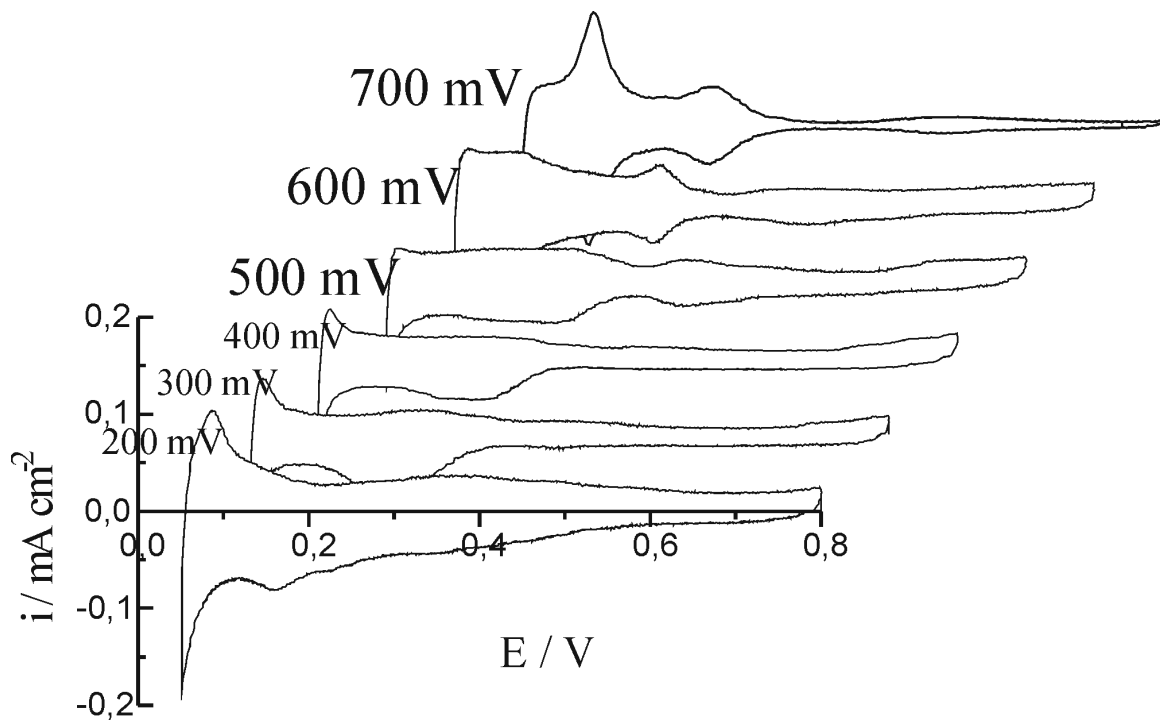
Da der Adsorptionswiderstand  $R_{ad1}$  zu klein ist, um erfaßt werden zu können, läßt sich dieses Ersatzschaltbild nicht von dem zweier paralleler Reaktionen unterscheiden. Falls die letzte Erklärung zutrifft, liegt es nahe, auch eine langsame zweite Deprotonierung bei der (Hydrogen-)Sulfatadsorption an Platin(111) anzunehmen. Da jedoch kein zusätzlicher, langsamer Adsorptionsprozeß bei der (Hydrogen-)Sulfatadsorption gefunden werden konnte<sup>/18/</sup>, kann man davon ausgehen, daß in diesem Fall keine Deprotonierung von Hydrogensulfat zu Sulfat stattfindet.

### 4.3.2. Wasserstoffadsorption an modifizierten Platin(111)-Elektroden

#### 4.3.2.1. Modifikation einer Platin(111)-Elektrode mit Rutheniumsubmonolagen

Der Einkristall wurde, wie bereits in Kapitel 3.1.4 beschrieben, mit Rutheniumsubmonolagen modifiziert. Dabei wurde er bei verschiedenen Abscheidopotentialen (200 mV, 300 mV, 400 mV, 500 mV, 600 mV und 700 mV) in die Rutheniumlösung eingetaucht, um ihn bei verschiedenen Bedeckungsgraden untersuchen zu können (0,8 0,65 0,55 0,45 0,35 und 0,2; siehe dazu Geyzers<sup>/35/</sup>).

Nach der Abscheidung wurde ein zyklisches Voltammogramm (CV) aufgenommen (siehe dazu Abbildung 4.3.2-1).



**Abb. 4.3.2-1** Pt(111) mit Ru-UPD,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , CV's mit verschiedenen Bedeckungsgraden; abgeschlossen bei verschiedenen Abscheidopotentialen

Bei einem Abscheidopotential von 700 mV ist im CV der Wasserstoffadsorption ein Peak zu erkennen, der einen Hinweis darauf liefert, daß der Kristall in diesem Fall durch den Transfer etc. aufgeraut wurde (die zyklischen Voltammogramme bei den anderen Abscheidopotentialen entsprechen denen von K.-P. Geyzers [mündliche Mitteilung]).

Bei den Abscheidopotentialen 400 mV, 500 mV und 600 mV ist die Wasserstoffadsorption zu schnell, der Adsorptionswiderstand also zu gering, um erfaßt werden zu können. Als Ersatzschaltbild wurde für diese Auswertung ein Elektrolytwiderstand und eine Gesamtkapazität in Reihe geschaltet angenommen. Abbildung 4.3.2-2 zeigt exemplarisch das CV einer durch Ruthenium modifizierten Pt(111)-Elektrode bei einem Bedeckungsgrad von ungefähr 0,35.

## Ergebnisse und Diskussion

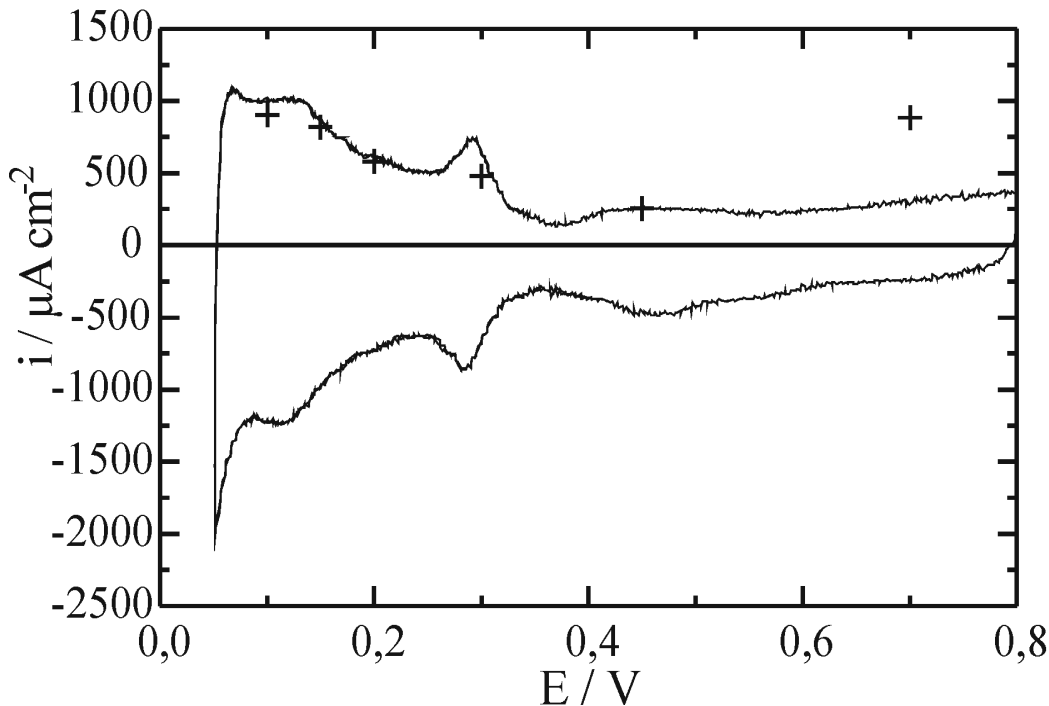


Abb. 4.3.2-2 Pt(111) mit Ru-UPD,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,35: Linie CV konvertiert in die entsprechende Kapazität; Kreuze: Gesamtkapazität ( $C_{\text{ad}} + C_{\text{DL}}$ ) gemessen durch Impedanzspektroskopie

Die durch die Impedanzmessung erhaltenen Gesamtkapazitäten sind durch Kreuze dargestellt. Diese stimmten gut mit den durch das CV erhaltenen Werten überein (auch in diesem Fall wurde die Stromdichte in die entsprechende Kapazität umgewandelt, vgl. Gleichung 4.3.1-1.)

Abbildung 4.3.2-3 zeigt das CV einer Pt(111)-Elektrode, modifiziert mit Submonolagen Ruthenium bei einem Bedeckungsgrad von ungefähr 0,65, konvertiert in die entsprechenden kapazitiven Werte.

Die durch die Impedanzspektroskopie gemessenen Werte, simuliert durch eine einfache Reihenschaltung aus Kapazität und Widerstand, sind als Kreuze dargestellt. Deutlich erkennbar liegen die Werte der Impedanzmessung unter denen des CV's. Abbildung 4.3.2-4 zeigt ein typisches Impedanzspektrum dieses Systems.

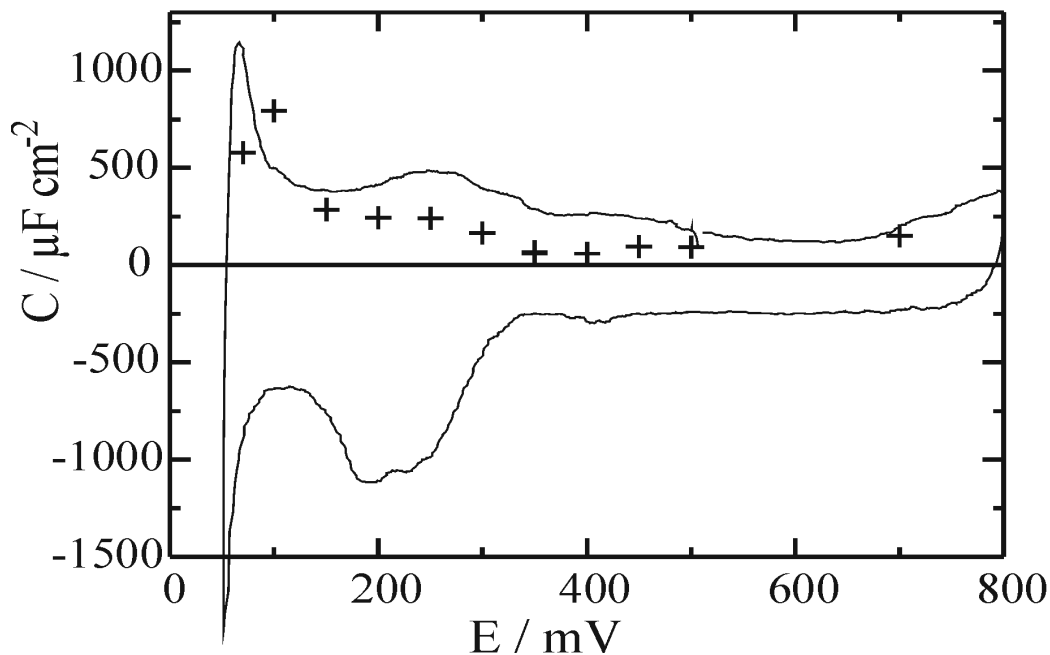


Abb. 4.3.2-3 Pt(111) mit Ru-UPD,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,65: Linie: CV konvertiert in die entsprechende Kapazität; Kreuze: Adsorptionskapazität  $C_{ad}$  gemessen durch Impedanzspektroskopie

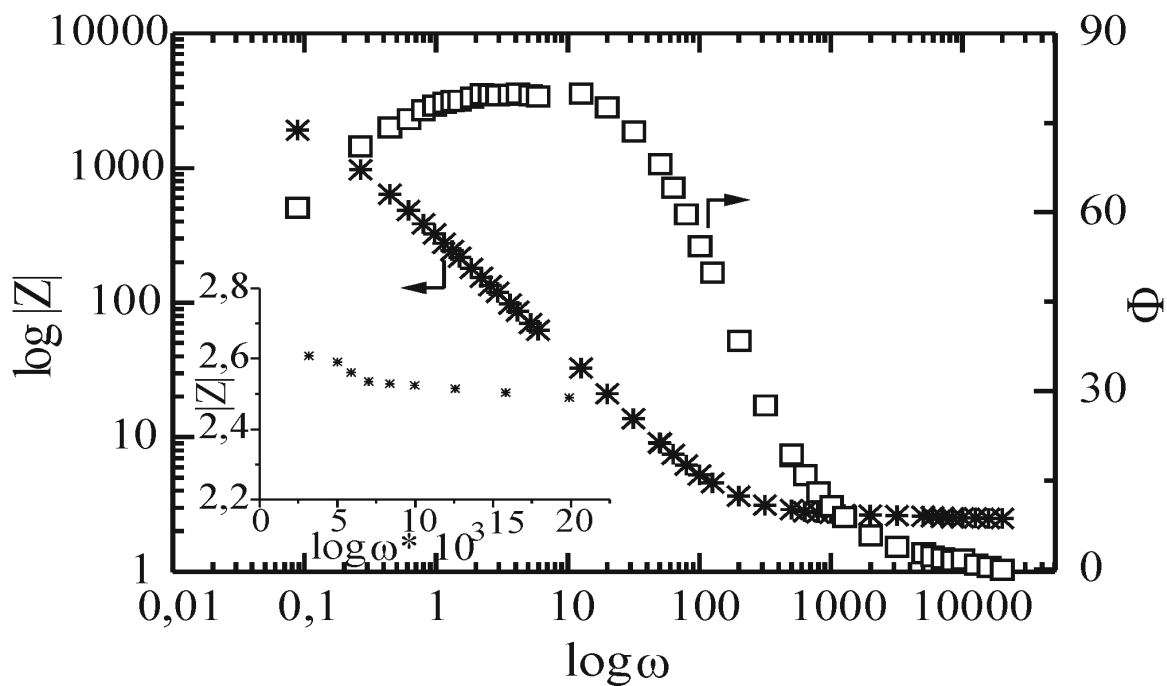


Abb. 4.3.2-4 Impedanzspektrum bei einem Potential  $E = 70 \text{ mV}$ ; Kreuze: Impedanz; Quadrate: Phasenwinkel; Inset: Impedanz im höher frequenten Bereich

## Ergebnisse und Diskussion

Der Phasenwinkel sinkt bei niedrigen Frequenzen noch einmal deutlich ab, so daß man dort einen Adsorptionswiderstand vermuten kann. Der ermittelte Widerstand ist sehr groß, nicht aber die dazugehörige Kapazität. Im höher-frequenten Bereich ist noch ein leichter Abfall im Betrag der Impedanz erkennbar (Inset, Abbildung 4.3.2-4), der sich aber mit dem von uns benutzten Programm von Boukamp nicht mehr berechnen ließ. Dieser Adsorptionswiderstand wurde manuell berechnet, wobei der Fehler min. 50% des Wertes ausmachte.

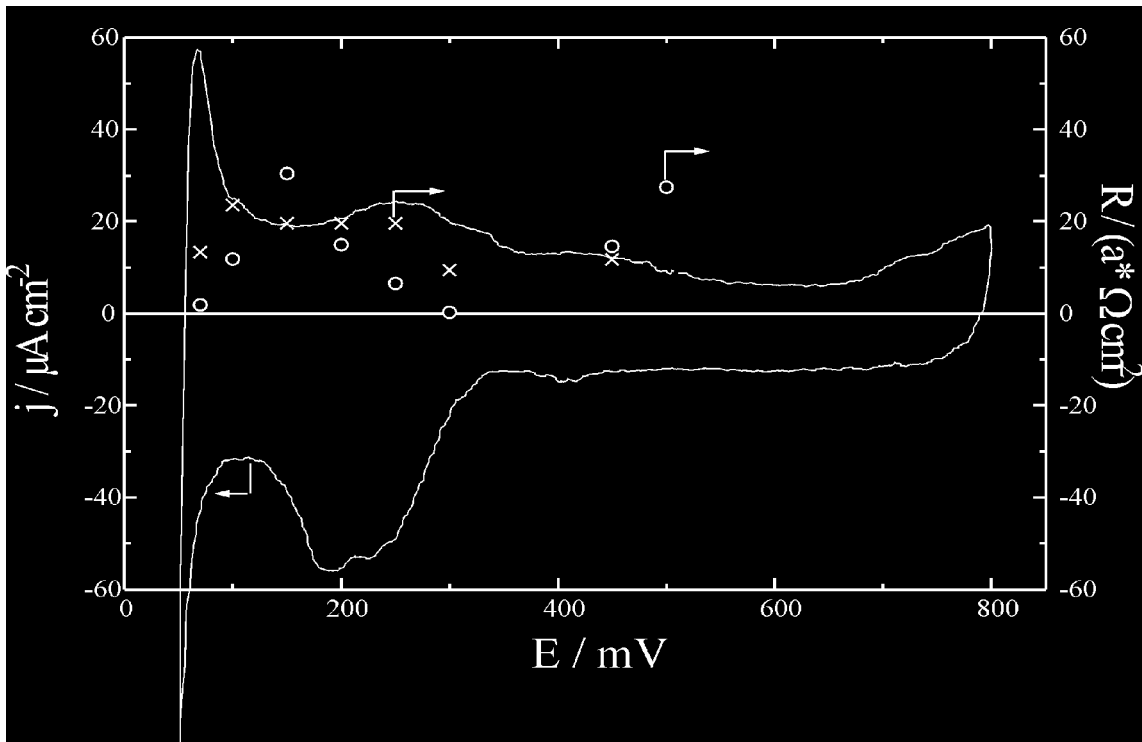


Abb. 4.3.2-5 Pt(111) mit Ru-UPD,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,65; Linie: CV; Kreuze: Adsorptionswiderstand der schnellen Reaktion  $a = 0,01$ ; Kreise: Adsorptionswiderstand der langsamen Reaktion  $a = 1000$  gemessen durch Impedanzspektroskopie

Man kann insgesamt zwei parallele Reaktionen erfassen (vgl. Abbildung 4.3.2-5), einerseits einen sehr kleinen Adsorptionswiderstand (im Bereich von  $0,05 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ , dargestellt als Kreuze), d.h. es liegt eine sehr schnelle Reaktion vor (der Adsorptionswiderstand ist antiproportional zur Adsorptionsgeschwindigkeit), und andererseits einen sehr hohen Widerstand (im Bereich von  $6 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$ , dargestellt durch Kreise), zugehörig zu einer sehr langsamen Reaktion. Die Widerstände lassen sich nicht durch eine einfache Simulation nach Frumkin darstellen. Der Adsorptionswiderstand der sehr langsamen Reaktion steigt anfangs an, fällt dann bis zu einem Minimum ab, um dann wieder anzusteigen. Eventuell handelt es sich hierbei um zwei verschiedene Adsorptionsreaktionen, die sich direkt hintereinander vollziehen.

## Wasserstoffadsorption an modifizierten Platin(111)-Elektroden

---

Die sehr schnelle Reaktion zeigt ein Minimum im Adsorptionswiderstand bei 250 mV. Ähnlich wie bei der sehr langsamen Reaktion fällt auch hier der Adsorptionswiderstand im Bereich der Wasserstoffentwicklung erneut ab.

Es kann durch diese Art der Messung keine Aussage über die Art der Adsorptionsreaktionen gemacht werden. Friedrich et al. haben gezeigt, daß sich bei der Abscheidung von Ruthenium auf der Platineinkristalloberfläche Inseln von Ruthenium bilden <sup>/35/</sup>. Es ist also anzunehmen, daß die beiden Reaktionen (die langsame und die schnelle) den Adsorptionsreaktionen zum einen an der Platinoberfläche und zum anderen an den Rutheniuminseln zuzuordnen sind. Die Adsorptionsreaktion der Wasserstoffadsorption an einer reinen Pt(111)-Oberfläche ist sehr schnell. Das würde zusätzlich bedeuten, daß die schnelle Reaktion der Adsorption an Platin zugehörig ist und diese durch das Ruthenium gehemmt ist. Möglicherweise liegt ein Ligandeneffekt vor. Durch unterschiedliche Liganden an Platin bzw. Ruthenium ist die Adsorption von Wasserstoff an Ruthenium mehr gehemmt. Dabei könnte es sich bei Ruthenium um Hydroxid-Liganden handeln.

Abbildung 4.3.2-6 zeigt die Pt(111)-Elektrode modifiziert mit Ruthenium bei einem Bedeckungsgrad von 0,85.

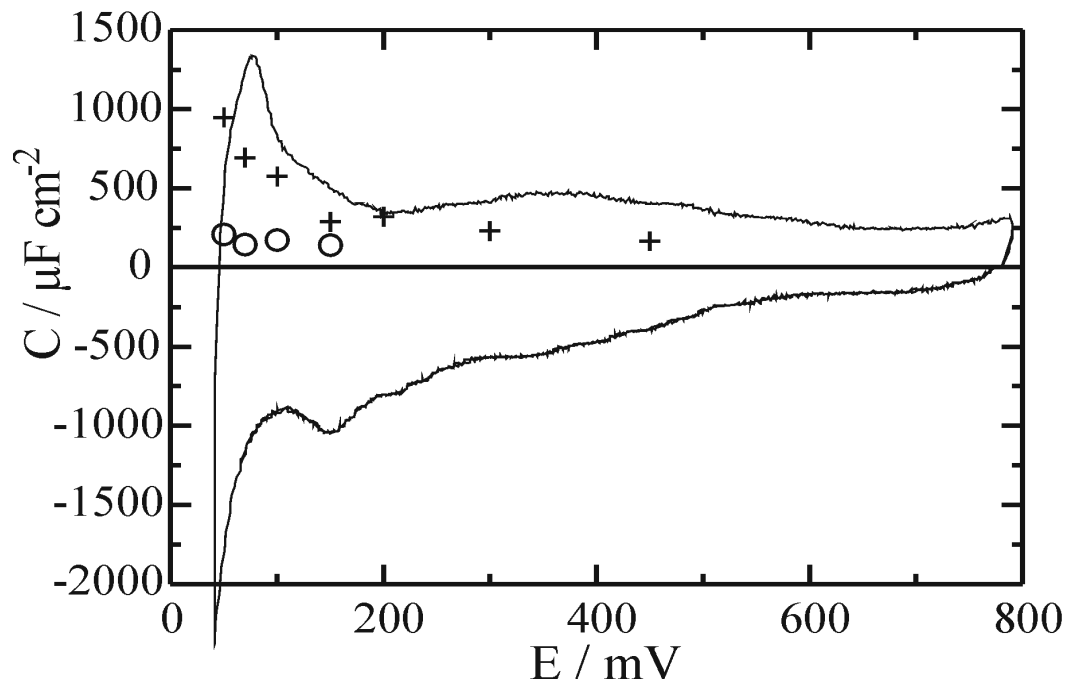


Abb. 4.3.2-6 Pt(111) mit Ru-UPD,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,85: Linie: CV, konvertiert in die entsprechende Kapazität; Kreuze: Gesamtkapazität ( $C_{\text{ad}} + C_{\text{DL}}$ ), gemessen durch Impedanzspektroskopie; Kreise: Doppelschichtkapazität

In diesem Fall wurde nur eine Adsorptionsreaktion gefunden. Die Gesamtkapazität, bestehend aus der Summe von Adsorptionskapazität und Doppelschichtkapazität, ist durch Kreuze dargestellt, die Doppelschichtkapazität durch Kreise. In diesem Fall sind die Gesamtkapazitäten, die sich durch Impedanzmessung ergaben, geringer als die, die durch das CV ermittelt wurden.

Abbildung 4.3.2-7 zeigt den gemessenen Adsorptionswiderstand, der mit steigendem Potential steigt und dessen Minimum (wie auch das Maximum der Adsorptionskapazität) vermutlich in der Wasserstoffentwicklung liegt. Dennoch lassen sich Adsorptionskapazität und Adsorptionswiderstand nach Gleichung 4.2.2-1 bis 4.2.2-4 unter Frumkin-Bedingungen simulieren.

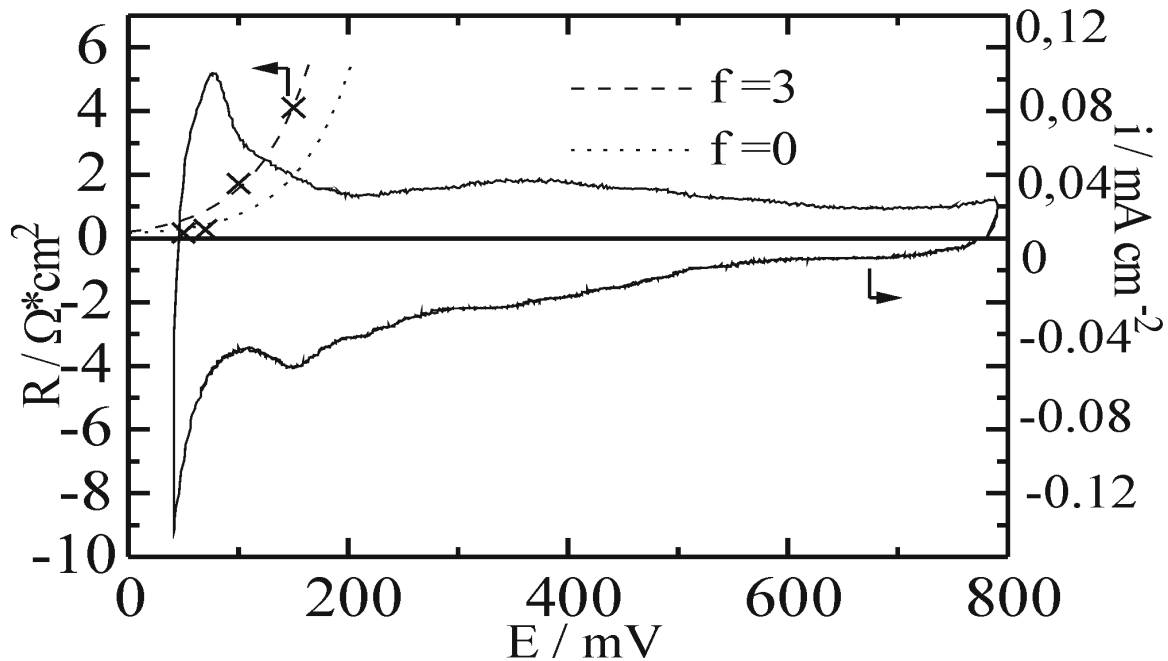


Abb. 4.3.2-7 Pt(111) mit Ru-UPD,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,65: Linie: CV; Kreuze: Adsorptionswiderstand, gemessen durch Impedanzspektroskopie; Punktlinie: Simulation des Adsorptionswiderstandes nach Langmuir; Strichlinie: Simulation nach Frumkin  $f = 3$

Der Bedeckungsgrad mit Ruthenium scheint in diesem Fall schon zu hoch zu sein, als daß man zwei verschiedene Adsorptionsreaktionen messen könnte. Wahrscheinlich sind zu wenige freie Adsorptionsplätze am reinen Platin vorhanden. Dies spricht für die erste Erklärung der Adsorptionsreaktionen im Falle des Bedeckungsgrades von 0,65. Diese Frage kann aber mit Hilfe der angewandten Meßtechnik nicht vollständig geklärt werden.

#### 4.3.2.1. Modifikation einer Platin(111)-Elektrode mit Zinn- und Bismutsubmonolagen

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffadsorption wurde an Zinn-modifizierten Platin(111)-Elektroden bei einem Bedeckungsgrad von 0,4 und 0,7 in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung untersucht.



## Ergebnisse und Diskussion

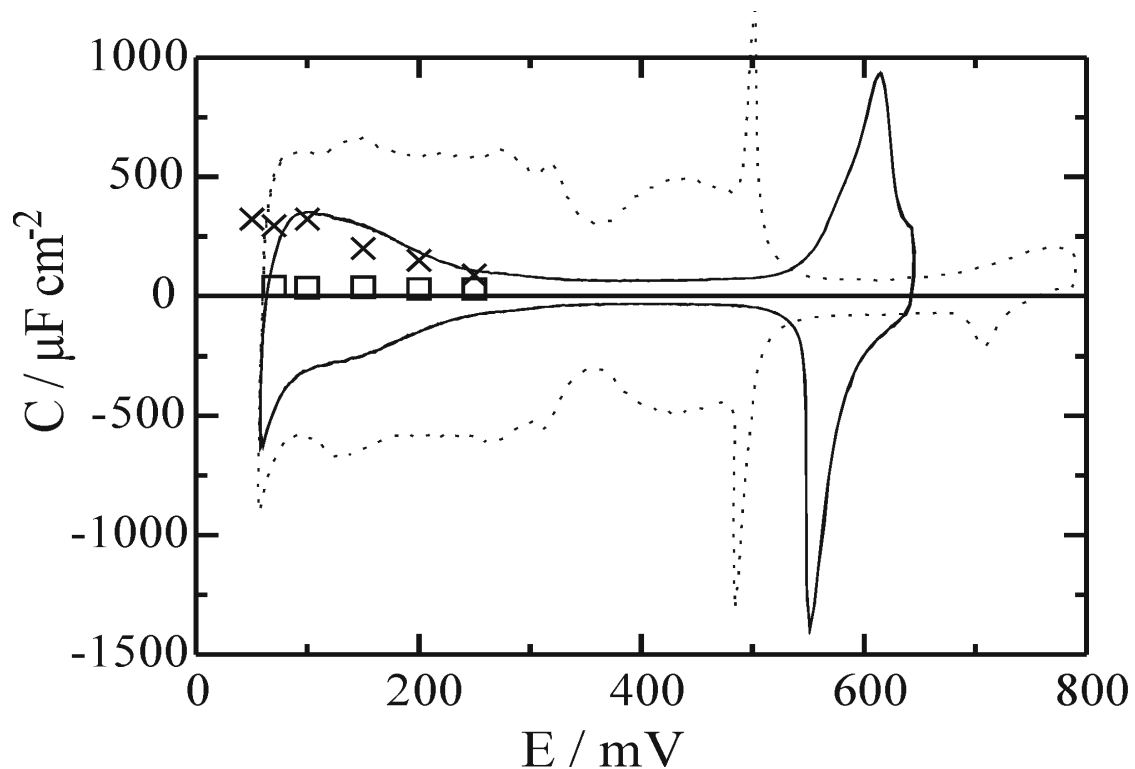
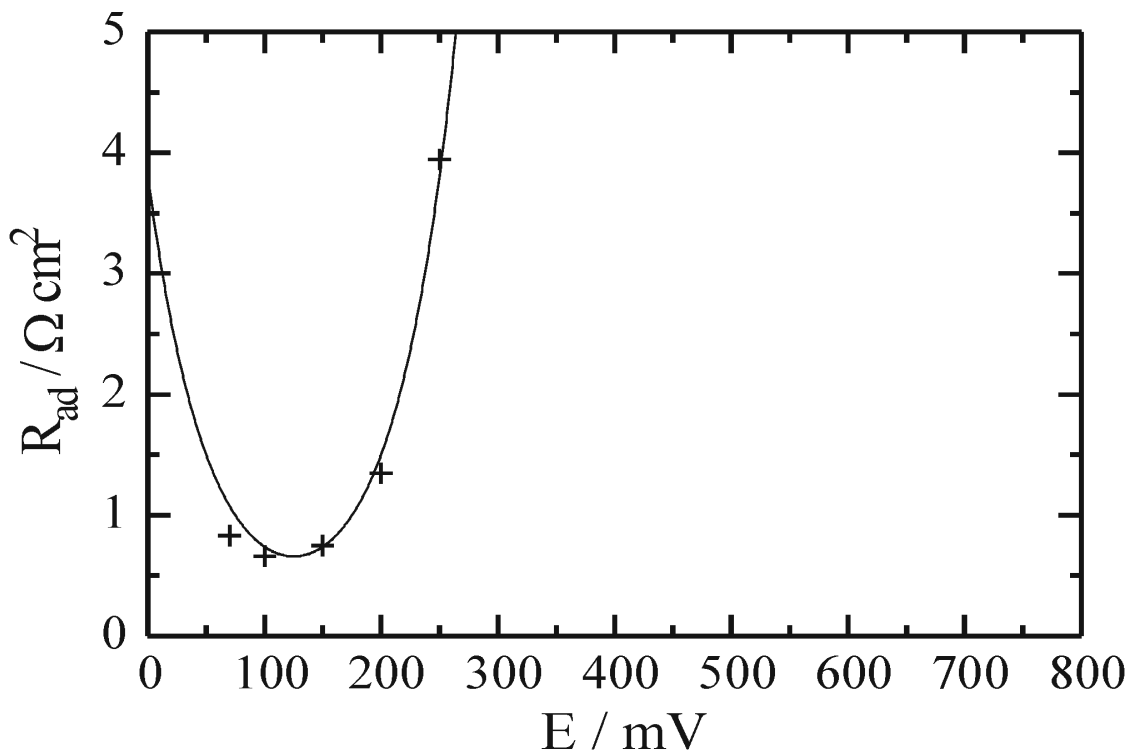


Abb. 4.3.2-8 Pt(111) mit Sn-UPD in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,7: Linie: CV; Strichlinie: Pt(111) ohne Sn-UPD; Kreuze: Gesamtkapazität ( $C_{ad} + C_{DL}$ ) gemessen durch Impedanzspektroskopie; Quadrate: Doppelschichtkapazität

Abbildung 4.3.2-8 zeigt das zyklische Voltammogramm einer Platin(111)-Elektrode mit einem Bedeckungsgrad  $\Theta = 0,7$  (Berechnung nach  $(\Theta_{H_{ad}}^{max} - \Theta_{H_{ad}}) / \Theta_{H_{ad}}^{max}$ ; gemessen wird, in welchem Maß die Wasserstoffadsorption durch das Fremdmittel unterdrückt wird). Die Stromdichte wurde in die entsprechende Kapazität konvertiert. Zum Vergleich ist in der Abbildung zusätzlich das zyklische Voltammogramm einer Platin(111)-Elektrode ohne Sn-UPD abgebildet. Die Ergebnisse der Impedanzmessungen sind ebenfalls in die Abbildung eingefügt. Die Doppelschichtkapazität ist durch Quadrate dargestellt und die Gesamtkapazität, bestehend aus der Summe der Doppelschichtkapazität und der Adsorptionskapazität, durch Kreuze.

Die Ergebnisse sind unter der Annahme, die Reaktion ließe sich durch das Ersatzschaltbild in Abbildung 4.2.1-1 simulieren, berechnet worden. Die dazu gehörigen Adsorptionswiderstände sind in Abbildung 4.3.2-9 dargestellt.



**Abb. 4.3.2-9** Pt(111) mit Sn-UPD in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung, Bedeckungsgrad 0,7; Kreuze: Potentialabhängigkeit des Adsorptionswiderstandes; Linie: Simulation des Adsorptionswiderstandes nach Langmuir

Wie aus der Simulation deutlich sichtbar, liegt ein Verlauf der Adsorptionswiderstände unter Langmuir-Bedingungen vor. Es läßt sich ein minimaler Adsorptionswiderstand von  $R_{ad}^{\min} = 0,66 \Omega \text{cm}^2$  bei 100 mV ermitteln. Daraus ergibt sich eine Austauschstromdichte  $j_0 = 38,8 \text{ mAcm}^{-2}$  und eine Adsorptionsgeschwindigkeit von  $v_{ad} = 402 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Ähnliche Ergebnisse haben sich bei der Untersuchung der Platin(111)-Elektrode, modifiziert mit Sn-UPD bei einem Bedeckungsgrad von 0,4, ergeben. Abbildung 4.3.2-10 zeigt das zyklische Voltammogramm (Linie), die durch Impedanzspektroskopie ermittelten Gesamt- (Kreuze) und Doppelschichtkapazitäten (Quadrate). Zusätzlich sind noch die ermittelten Adsorptionswiderstände (Dreiecke mit zugehöriger rechter y-Achse) dargestellt.

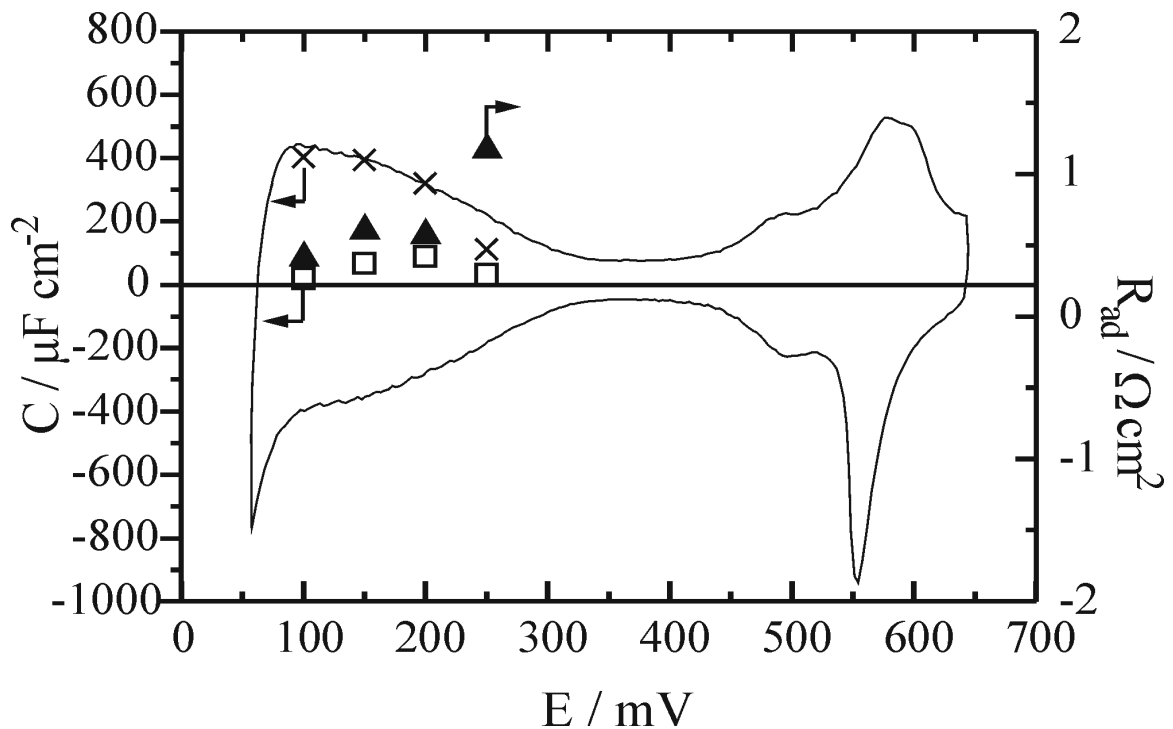


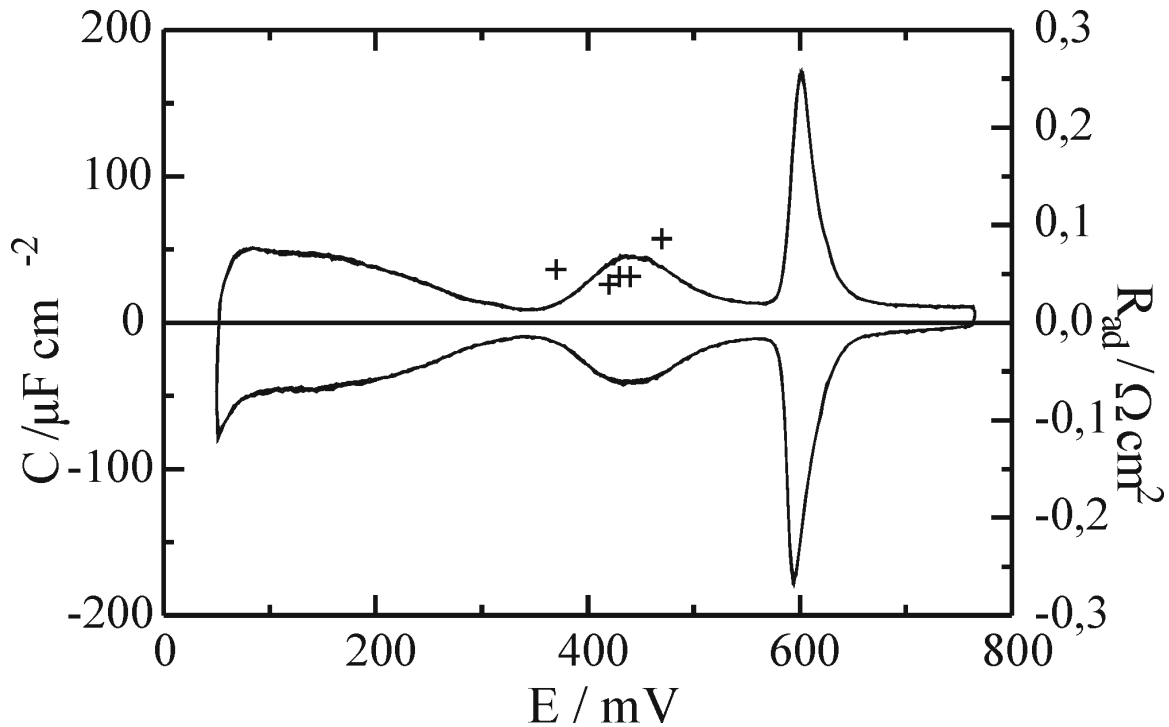
Abb. 4.3.2-10 Pt(111) mit Sn-UPD in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,4; Linie: CV, konvertiert in die entsprechende Kapazität; Kreuze: Gesamtkapazität ( $C_{\text{ad}} + C_{\text{DL}}$ ) gemessen durch Impedanzspektroskopie; Quadrate: Doppelschichtkapazität; Dreiecke: Adsorptionswiderstand gemessen durch Impedanzspektroskopie

Der ermittelte minimale Widerstand beträgt in diesem Fall  $R_{\text{ad}}^{\text{min}} = 0,4 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  bei  $E = 100 \text{ mV}$ . Daraus ergibt sich eine Austauschstromdichte  $j_0 = 64,1 \text{ mAcm}^{-2}$  und eine Adsorptiongeschwindigkeit von  $v_{\text{ad}} = 664 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Allgemein läßt sich feststellen, daß die Wasserstoffadsorption langsamer wird je mehr Zinn sich auf der Platin(111)-Elektrode befindet. Die Wasserstoffadsorption an reinem Platin(111) konnte aufgrund ihrer Schnelligkeit nicht erfaßt werden

Bei einer Modifikation der Pt(111)-Einkristallelektrode mit Bismutsubmonolagen bei einem Bedeckungsgrad von 0,38 ist die Wasserstoffadsorption zu schnell, um noch erfaßt werden zu können. Es wurde kein minimaler Adsorptionswiderstand gemessen. Die Sulfatadsorption im Bereich von 370 bis 580 mV ist jedoch mit einem minimalen Adsorptionswiderstand  $R_{\text{ad}}^{\text{min}} = 0,04 \text{ } \Omega\text{cm}^2$  an dieser Elektrode genauso schnell wie an der reinen Pt(111)-Einkristallelektrode <sup>/16/</sup>. Daraus ergibt sich eine Austauschstromdichte  $j_0 = 657,3 \text{ mAcm}^{-2}$  und eine Adsorptiongeschwindigkeit von  $v_{\text{ad}} = 6605 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Abbildung 4.3.2-11 zeigt das zyklische Voltammogramm der mit Bismut modifizierten Platin(111)-Oberfläche. Die durch Impedanzspektroskopie ermittelten Adsorptionswiderstände sind durch Kreuze dargestellt.



**Abb. 4.3.2-11** Pt(111) mit Bi-UPD,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,38; Linie: CV, konvertiert in die entsprechende Kapazität; Kreuze: Adsorptionswiderstand gemessen durch Impedanzspektroskopie

Die Kapazitäten sind in Abbildung 4.3.2-12 dargestellt. Die Gesamtkapazitäten sind durch schwarze Kreise, die zu den Widerständen in Abbildung 4.3.2-11 zugehörigen Adsorptionskapazitäten sind durch Kreuze dargestellt. Im Bereich des Bismut-Reduktionspeaks sind die ermittelten Kapazitäten als offene Quadrate abgebildet.

Es wurden auch Impedanzspektren im Bereich des Zinn- bzw. Bismutreduktionspeaks (550 mV bzw. 620 mV) aufgenommen. Eine einfache Interpretation der in diesen Bereichen gemessenen Impedanzspektren ist nicht möglich. Abbildung 4.3.2-13 zeigt ein solches Impedanzspektrum für einen Bedeckungsgrad von Zinn von 0,7 bei 785 mV.

## Ergebnisse und Diskussion

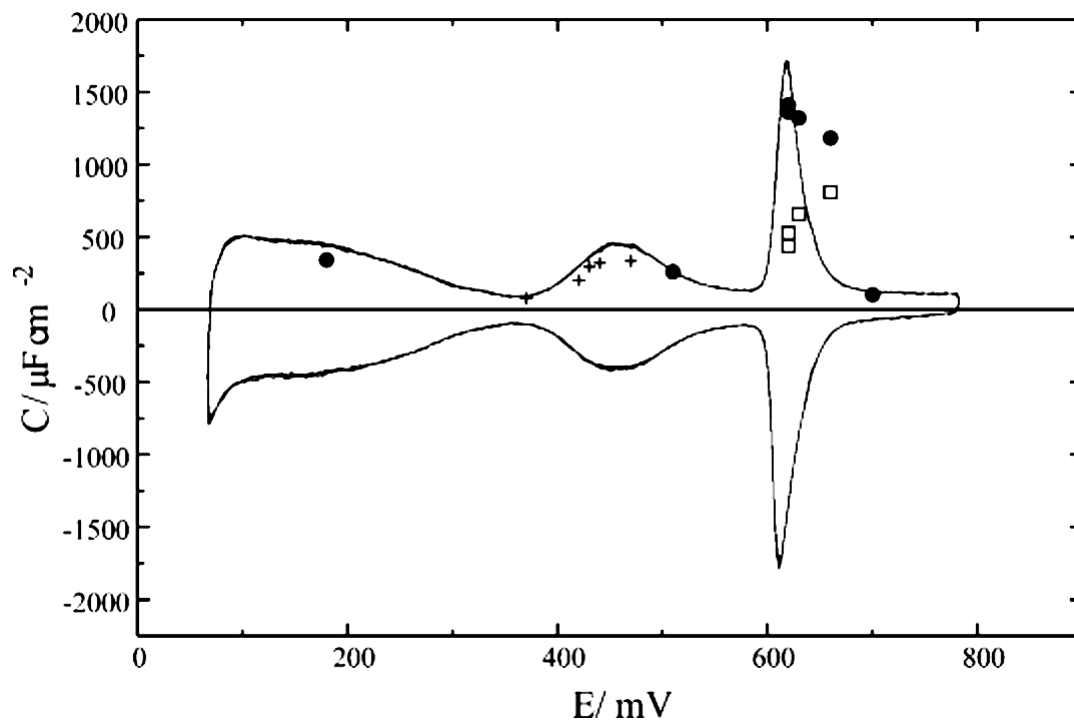


Abb. 4.3.2-12 Pt(111) mit Bi-UPD,  $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ , Bedeckungsgrad 0,38; Linie: CV, konvertiert in die entsprechende Kapazität; schwarze Kreise: Gesamtkapazität ( $C_{ad} + C_{DL}$ ) gemessen durch Impedanzspektroskopie; Kreuze: Adsorptionskapazitäten; offene Quadrate: Kapazität, gemessen im Reduktionspeak (Ersatzschaltbild: Widerstand, Kapazität und „Constant Phase Element“ in Reihe)

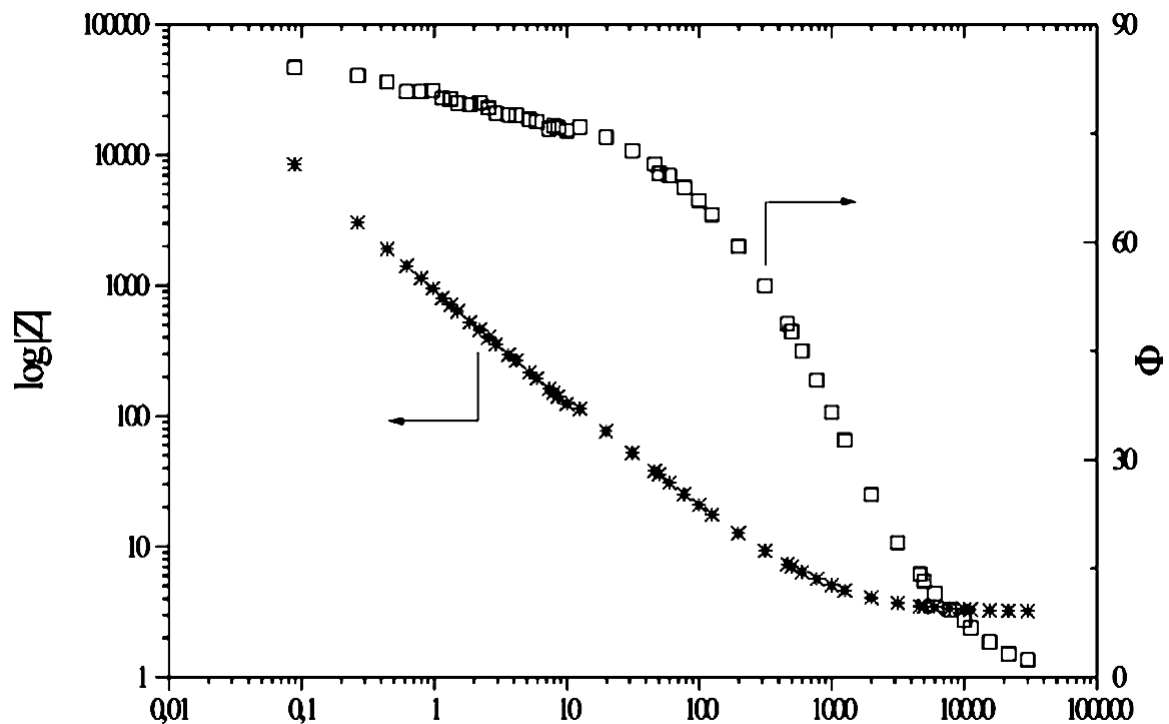


Abb. 4.3.2-13 Impedanzspektrum bei einem Potential  $E = 660 \text{ mV}$ ; Kreuze: Impedanz; Quadrate: Phasenwinkel

Eine Interpretation dieser Impedanzspektren ist schwierig. Ein mögliches Ersatzschaltbild besteht aus einer Reihenschaltung eines Elektrolytwiderstandes, einer Kapazität und eines sogenannten „constant phase element“. Im Falle des Bismuts ist der Reduktionspeak so scharf, daß das Maximum der Kapazität nicht erfaßt werden konnte.

## 4.4. Diskussion und Vergleich

### 4.4.1. Anionenadsorption

Vergleicht man verschiedene Anionenadsorptionsreaktionen an Platin(111), so stellt man fest, daß sie im allgemeinen alle sehr schnell sind. Meist lassen sie sich gerade noch mittels Impedanzspektroskopie messen. Die Vermutung liegt nahe, daß die eigentliche Hemmung der Anionenadsorptionen durch das Abstreifen bzw. teilweise Abstreifen der Solvathülle erfolgt, falls nicht noch andere Phänomene wie z.B. eine Deprotonierung stattfinden. In der Reihenfolge adsorbiert Jod an Platin(111) am schnellsten (dieser Adsorptionsvorgang ist nicht mehr meßbar,  $v_{ad}$  ist sehr groß)<sup>/28/</sup>, gefolgt von Sulfat und dann Chlorid ( $v_{ad}/\text{nmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ : 6605, 3965)<sup>/16/</sup>.

In dieser Arbeit wurde die Phosphatadsorption an einer Platin(111)-Elektrode in 0,3 M Kaliumhydrogenphosphatlösung bei pH 4,6 untersucht. Dabei wurden, im Gegensatz zur (Hydrogen-)Sulfatadsorption, zwei verschiedene Adsorptionsprozesse gefunden, zum einen eine sehr langsame Adsorption mit attraktiver Wechselwirkung und einem Frumkinparameter  $f=2$  ( $v_{ad}/\text{nmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ : 0,028) und zum anderen eine sehr schnelle Adsorption, deren Adsorptionswiderstand nicht mehr erfaßt werden konnte.

Diese zwei Adsorptionsprozesse lassen zwei verschiedene Rückschlüsse zu. Zum einen besteht die Möglichkeit, daß sowohl das Dihydrogenphosphat wie auch das Hydrogenphosphat gleichzeitig, in zwei parallelen Prozessen, adsorbieren. In diesem Fall wäre die Adsorption von Hydrogenphosphat die langsamere, da diese Spezies zunächst deprotoniert werden muß (Dihydrogenphosphat ist die dominierende Spezies bei diesem pH-Wert in der Lösung). Im anderen Fall würde zunächst das Dihydrogenphosphat adsorbiert werden, dann sehr langsam deprotoniert werden, so daß sich die Adsorption von Hydrogenphosphat in einem nachfolgenden Prozeß anschließen kann. Im Gegensatz dazu findet bei der (Hydrogen-)Sulfatadsorption an Platin(111) keine Deprotonierung statt<sup>/18/</sup>, da in diesem Fall kein weiterer, langsamer Adsorptionsprozeß auftritt.

## Diskussion und Vergleich

---

Hinweise darauf, daß innerhalb des Phosphatadsorptionspeaks zwei unterschiedliche Spezies adsorbieren, finden sich in der Literatur <sup>/37/ /38/</sup>. Bei Untersuchungen der Phosphatadsorption an Platin(111) bei höheren pH-Werten (oberhalb von pH sieben) stellten sie fest, daß sich der Phosphatadsorptionspeak (oberhalb von 390 mV) in zwei Adsorptionspeaks aufteilte (bei niedrigeren pH-Werten ist er nahezu symmetrisch). Dieser zweite Adsorptionspeak wurde mit steigenden pH-Wert nicht viel größer und war somit gegenüber NHE pH-unabhängig. Sie kamen zu der Erklärung, daß es sich bei dieser adsorbierenden Spezies im zweiten Adsorptionspeak um  $\text{HPO}_4^{2-}$  und bei der adsorbierenden Spezies im ersten Adsorptionspeak um  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  handeln könnte. Die in den Artikeln erfolgten Interpretationen sind für den pH-Bereich unterhalb von sieben nicht direkt übertragbar, da die Adsorptionsreaktion in diesem Bereich nicht pH-unabhängig sind. Ein weiterer Aspekt, den man beachten muß, ist der Einfluß der Kationen, der besonders bei dem pH-Wert eine Rolle spielt, ab dem sich der Adsorptionspeak in zwei Peaks aufteilt.

Fukuda und Aramata haben die Adsorptionsgeschwindigkeit der Phosphatadsorption durch Potentialsprung-Experimente gemessen <sup>/31/</sup>. Bei der Adsorption ermittelten sie zwei verschiedene Adsorptionen, eine Adsorption nach Langmuir und eine nach Elovich mit repulsiven Wechselwirkungen. Diese beiden Adsorptionsarten fanden sie auch bei der Desorption. Zusätzlich jedoch trat bei der Desorption ein weiterer Prozeß, Keimbildung und Wachstum, auf, welcher auf eine wohl geordnete Oberflächenstruktur von Phosphat hinwies. Hierbei handelte es sich um eine attraktive Wechselwirkung, die langsam bei niedrigeren Potentialen, unterhalb des Peakpotentials, stattfand. Dieser Prozeß könnte derselbe Prozeß sein, der bei den hier aufgezeigten Messungen als langsamer und attraktiver Adsorptionsprozeß mit einem Frumkinparameter  $f = 2$  beobachtet wurde. Zugehörig zu Keimbildungsprozessen ist jedoch ein Frumkinparameter, der größer oder gleich vier ist. Eine genauere Betrachtung der Abbildung 4.3.1-3 zeigt, daß sich die meisten Werte des potentialabhängigen Adsorptionswiderstandes nicht auf der simulierten Kurve von  $f = 2$  befinden (sondern weiter innen), so daß auch eventuell eine mehr gestreckte Kurve mit  $f = 4$  als Simulation in Frage kommen könnte. Der Keimbildungsprozeß, der von Fukuda et al. gemessen wurde, besaß eine Zeitkonstante von ca. 30 ms. In unserem Fall hat die langsame Reaktion eine Zeitkonstante von ca. 200 ms. Damit ist der von uns gemessene Prozeß zwar deutlich langsamer, aber in der selben Größenordnung wie der von Fukuda et al. bestimmte Keimbildungsprozeß.

## 4.4.2. Wasserstoffadsorption

Die Wasserstoffadsorption an einer Platin(111)-Elektrode im sauren Medium ist sehr schnell und konnte daher in Messungen nicht mehr erfaßt werden <sup>/18/</sup>, im alkalischen Medium betrug die Adsorptionsgeschwindigkeit  $13 \text{ nmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Die Wasserstoffadsorption an der polykristallinen Elektrode war ca. viermal schneller als an der Platin(111)-Elektrode <sup>/15/</sup>.

In dieser Arbeit wurde das Hauptaugenmerk auf den Einfluß von UPD-Metallen auf die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff an einer Platin(111)-Elektrode gelegt. Die Wasserstoffadsorption an einer mit UPD-Metallen modifizierten Platin(111)-Elektrode ist meist vollständig bzw. teilweise unterdrückt. Es ist daher interessant zu erfahren, ob Submonolagen von Fremdmetallen Einfluß auf die Adsorptionsgeschwindigkeit von Wasserstoff haben. Einerseits könnte der Wasserstoff auf dem Fremdmetall adsorbieren, andererseits könnte die Wasserstoffadsorption an Platin(111) durch Wechselwirkungen mit dem Fremdmetall gehemmt sein.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffadsorption an einer mit Ruthenium modifizierten Platin(111)-Elektrode wurde bei verschiedenen Bedeckungsgraden an Ruthenium (0,8 0,65 0,55 0,45 0,35 und 0,2) im sauren Medium gemessen. Dabei konnten Adsorptionswiderstände nur bei den Bedeckungsgraden 0,8 und 0,65 ermittelt werden. Bei den niedrigeren Bedeckungsgraden war die Wasserstoffadsorption schon zu schnell, um noch erfaßt zu werden. Bei einem Bedeckungsgrad von 0,65 konnten eine sehr schnelle und eine relativ langsame Adsorptionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Diese Adsorptionsprozesse konnten durch die Annahme einer Adsorption nach Frumkin nicht erklärt werden, was dafür spricht, daß kompliziertere Vorgänge eine Rolle spielten. Bei einem Bedeckungsgrad von 0,85 konnte nur eine Wasserstoffadsorption festgestellt werden, die langsam war. Das Minimum des potentialabhängigen Adsorptionswiderstandes befand sich im Bereich der Wasserstoffentwicklung, so daß dieses nicht ermittelt werden konnte.

STM-Untersuchungen an Platin(111) mit Submonolagen Ruthenium zeigten, daß Ruthenium auf dem Platineinkristall Inseln bildet <sup>/35/</sup>. Eine Erklärung wäre, daß es sich bei den zwei parallelen Adsorptionsreaktionen bei einem Bedeckungsgrad von 0,65 um die Wasserstoffadsorption an Ruthenium (langsame Reaktion) und um die Wasserstoffadsorption an Platin(111) (schnelle Reaktion) handelt. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, daß es sich bei der langsamen Adsorption um die Wasserstoffadsorption an den Inselrändern des Ruthenium handelt,



## Diskussion und Vergleich

---

die dadurch entsprechend gehemmt ist. Eine mögliche Erklärung wäre in diesem Fall ein Ligandeneffekt. Welche der beiden Interpretationen zutrifft, kann nur durch weitere Informationen geklärt werden. Der Bedeckungsgrad von 0,85 mit Ruthenium scheint zu hoch zu sein, als daß man zwei verschiedene Adsorptionsreaktionen messen könnte. Wahrscheinlich sind zu wenige freie Adsorptionsplätze am reinen Platin vorhanden. Auch kann nicht ganz ausgeschlossen werden, daß es sich bei einer der Adsorptionsreaktionen um die Sulfatadsorption handelt. Untersuchungen von Jusys et al. an mit Ruthenium modifizierten Platinelektroden<sup>[36]</sup> weisen darauf hin, daß Sulfat im Bereich der Wasserstoffadsorption noch nicht vollständig desorbiert ist.

Bei einer Modifizierung der Platin(111)-Elektrode mit Zinn konnte bei beiden Bedeckungsgraden (0,7 und 0,4) eine Adsorptionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Bei dem Bedeckungsgrad von 0,7 handelte es sich um eine Adsorption, welche durch eine Langmuir-Adsorptionsisotherme beschrieben werden kann, mit einer Adsorptionsgeschwindigkeit von  $v_{ad} = 402 \text{ nmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , während bei einem Bedeckungsgrad von 0,4 eine einfache Simulation des Adsorptionswiderstandes nach Frumkin nicht möglich war. In diesem Fall betrug die Adsorptionsgeschwindigkeit  $v_{ad} = 664 \text{ nmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Wasserstoffadsorption an einer mit Zinn modifizierten Platin(111)-Elektrode langsamer wird, je mehr Zinn auf die Oberfläche aufgebracht wird.

Im Gegensatz dazu hatte eine Modifizierung der Platin(111)-Elektrode mit Bismut bei einem Bedeckungsgrad von 0,38 auf die Wasserstoffadsorption weniger Auswirkung. Diese war zu schnell, um noch erfaßt werden zu können, demnach weniger stark durch das Fremdmittel gehemmt. Erstaunlich waren jedoch die Messungen an der mit Bismut modifizierten Elektrode im Bereich der Sulfatadsorption bei 370 bis 580 mV. Es zeigte sich, daß die Sulfatadsorption durch die Modifizierung völlig unbeeinflußt blieb. Die Adsorptionsgeschwindigkeit war gleich groß wie die der Sulfatadsorption an der nicht modifizierten Platin(111)-Elektrode.

---

## 5. Bestimmung des Ladungsnullpunktes (pzc) an Platin(111)

Ziel dieser Messungen war die Bestimmung des Ladungsnullpunktes der mit Fremdmetallen (Kupfer und Silber) modifizierten Platin(111)-Elektrode. Dabei interessierte besonders die Verschiebung des Ladungsnullpunktes bei unterschiedlicher Bedeckung der Platin(111)-Oberfläche. Zunächst wurden mehrere Monolagen des Fremdmetalls abgeschieden und das Nullladungspotential bestimmt. Nach und nach wurde das Fremdmetall abgelöst, von einer UPD-Schicht (eine Monolage) bis hin zu Submonolagen, wobei jeweils erneut der Ladungsnullpunkt gemessen wurde. Es wurde der Versuch unternommen, den bekannten Zusammenhang zwischen der Austrittsarbeit und dem Nullladungspotential auf andere Systeme, insbesondere UPD-Systeme, zu erweitern.

Zur Bestimmung der Ladungsnullpunkte wurden Kapazitätsmessungen bei unterschiedlichen Elektrolytkonzentrationen vorgenommen. Ausgewählt wurde ein Elektrolyt (Natriumperchlorat), dessen Anionen nur wenig spezifisch adsorbieren. Nach der Gouy-Chapmann-Methode wurde in dem stark verdünnten Elektrolyten die Lage des Minimums der Kapazität bestimmt und überprüft, ob bei höherer Elektrolytkonzentration das Minimum nicht mehr bzw. weniger zu beobachten war. Das Nullladungspotential des entsprechenden Systems entsprach der Position des nach dieser Methode ermittelten Minimums.

### 5.1. Literaturübersicht

Die Messungen des Ladungsnullpunktes, auch point of zero charge (pzc) genannt, waren schon sehr früh Gegenstand der Forschung. Falls nicht anders erwähnt, beruhen die hier dargestellten Messungen von Ladungsnullpunkten auf der Gouy-Chapman-Theorie und wurden mit Hilfe von Kapazitätsmessungen ermittelt. Alle Potentialangaben, die im folgenden aufgeführt werden, haben als Bezugspunkt die gesättigte Kalomelektrode (SCE).

Hamelin et al.<sup>/39/</sup> haben zur Lage des pzc an 1b-Metallen 1983 einen Übersichtsartikel herausgegeben. Die Literaturergebnisse in diesem Übersichtsartikel differieren untereinander im Fall des Kupfers jedoch teilweise sehr stark. Im folgenden sind einige Ergebnisse aufgeführt.

Valette et al.<sup>/40/</sup> untersuchten den pzc von Silbereinkristallelektroden, insbesondere den Einfluß der Struktur auf die Lage des pzc. Sie benutzten dabei eine Natriumfluoridlösung, um spezifische Adsorption weitgehend zu vermeiden. Für Ag(111) fanden sie einen pzc bei -0,69 V,

## Literaturübersicht

---

für Ag(100) einen bei -0,91 V, für Ag(110) einen von -1,01 V, und den Ladungsnullpunkt der polykristallinen Silberelektrode bestimmten sie bei -0,97 V.

Hamelin et al.<sup>/41/</sup> untersuchten die Lage des pzc an Goldeinkristallelektroden, ebenfalls durch Kapazitätsmessungen in einem Natriumfluorid-Elektrolyten. Sie fanden für Au(111) einen pzc bei 0,33 V, für Au(100) einen bei 0,14 V und für Au(110) einen bei -0,05 V.

Um die Liste der 1b-Metalle zu vervollständigen seien hier noch die Ergebnisse von Lecoeur et al.<sup>/42/</sup> erwähnt, die die Lage des pzc an Cu (111) bei -0,44 V und für Cu(100) bei -0,78 V bestimmten. Diese Ergebnisse unterscheiden sich teilweise extrem von den Ergebnissen von Novoseleskiy et al.<sup>/43/</sup>. Sie fanden für Cu(111) einen pzc bei -0,255 V, für Cu(100) einen bei -0,29 V und für Cu(110) einen bei -0,315 V. Auch neuere Messungen an Kupfereinkristallelektroden ergaben abweichende Ergebnisse. M. L. Foresti et al.<sup>/44/</sup> fanden für Cu(110) in Perchlorsäure einen pzc bei -0,93 V. Diese unterschiedlichen Ergebnisse scheinen zum einen aufgrund unterschiedlicher Präparationsmethoden entstanden zu sein und zum anderen aufgrund von Oxidbildung an den Kupferelektroden während den Messungen.

In den letzten Jahren wurden immer neuere Techniken zur Bestimmung des ptzc entwickelt. Lützkirchen-Hecht et al.<sup>/45/</sup> untersuchten die polykristalline Silberelektrode mit Hilfe von XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) und UPS (UV-photoelectron spectroscopy) nach Transfers aus verschiedenen Lösungen (1 M NaClO<sub>4</sub> + 10<sup>-3</sup> M HClO<sub>4</sub>, 1 M NaClO<sub>4</sub> + 0,1 M NaOH, 1 M NaOH). Sie bestimmten die Bedeckung der adsorbierenden Spezies (Na<sup>+</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und OH<sup>-</sup>) und berechneten daraus die kationische Überschußladung. Das Potential, bei dem die kationische Überschußladung null wurde, interpretierten sie als das Potential des ptzc. Sie fanden in der rein perchlorsauren Lösungen einen pzc von -0,55 V und in den alkalischen Lösungen einen von -0,62 V und schlußfolgerten damit indirekt, daß die OH<sup>-</sup>-Ionen spezifisch adsorbieren.

Immer wieder Anlaß zu Diskussionen gaben die Messungen des pzc an Platineinkristallelektroden. Die Kapazitätsmessungen führten hier zu keinem Ergebnis, da innerhalb des Doppelschichtbereichs kein Kapazitätsminimum vorhanden war. Einige Arbeitsgruppen vermuteten, daß sich der pzc bei Potentialen innerhalb der Wasserstoffadsorption befinden müsse, andere wiederum diskutierten die Möglichkeit, der pzc befände sich innerhalb des Potentialbereichs der Anionenadsorption. Im folgenden werden einige Forschungsergebnisse zur Ermittlung des

---

pzc bzw. ptzc an Platineinkristallelektroden aufgeführt

Iwasita et al.<sup>/27/</sup> ermittelten den pzc von Pt(111) in 0,1 M perchlorsaurer Lösung bei 0,05 V mit Hilfe von FTIR-Messungen. Unterhalb dieses Potentials fanden sie Banden (um  $3000\text{ cm}^{-1}$ ), die sie der O-H-stretch Schwingung zuordneten, wobei das Wasserstoffatom in Richtung Metalloberfläche zeigte und das Wassermolekül darüber am Metall gebunden war. Ab 0,05 V verschob sich diese Bande ( $3150\text{-}3180\text{ cm}^{-1}$ ). Diese Bande wurde ebenfalls der O-H-stretch Schwingung zugeordnet, jedoch in diesem Fall mit dem Sauerstoffatom in Richtung Metalloberfläche orientiert. Iwasita et al. interpretierten dieses Potential der Umordnung der Wassermoleküle an der Oberfläche als pzc.

Hamm et al.<sup>/46/</sup> fanden den pzc von Pt(111) in perchlorsaurer Lösung im Bereich von 0,85 bis 1,05 V, d.h. im Sauerstoffbereich. Die in der UHV-Kammer präparierten Einkristalle wurden mittels eines geschlossenen Transfersystems in die elektrochemische Zelle überführt. Beim Eintauchen des Einkristalls in den Elektrolyten wurde die fließende Ladung bei verschiedenen Potentials gemessen (Immersionstechnik). Parallel ermittelten sie noch den ptzc von Au(111), um die Qualität ihrer Ermittlungen anhand von Literaturwerten überprüfen zu können. Sie bestimmten den ptzc bei 0,28 V, was mit den Werten von Hamelin et al.<sup>/41/</sup> ganz gut übereinstimmt.

Climent et al.<sup>/48/</sup> untersuchten den ptzc der mit Kohlenmonoxid bedeckten Platin(111)-Elektrode in perchlorsaurer Lösung durch Bestimmung der in CO-Verdrängungsexperimenten fließenden Ladung. Dieses Ergebnis wurde von Weaver<sup>/47/</sup> diskutiert. Durch UHV-Messungen ermittelte Weaver sowohl die Austrittsarbeit an der mit Kohlenmonoxid bedeckten Pt(111)-Oberfläche wie auch an der unbedeckten. Er brachte das Ergebnis von Climent mit den von ihm gemessenen Austrittsarbeiten in Relation und bestimmte so indirekt das Potential des pzc von Pt(111) in perchlorsaurer Lösung bei -0,04 V.

Dederichs et al.<sup>/49/</sup> ermittelten den pzc von Pt(111) in perchlorsaurer Lösung unterhalb 0,26 V mit Hilfe von in-situ gemessenen Summenfrequenzspektren. Das Potential des pzc von Pt(110) war nach ihren Messungen deutlich niedriger.

Gegenstand weiterer Untersuchungen von Climent et al.<sup>/50/</sup> war der Zusammenhang der Stufen-

## Theoretischer Teil

---

dichte mit der Lage des ptzc. Die Messungen für Pt(s)[n(111)\*(111)] wurden in perchlorsaurer Lösung mit CO-Verdrängungsexperimenten durchgeführt. Sie fanden, daß das Potential linear abfiel für eine Stufendichte von  $n \geq 5$ , um dann in ein Plateau zu münden (Abfall von 0,03 V bis -0,1 V).

Ähnliche Untersuchungen (vgl. Gómez et al.<sup>/51/</sup>) machten sie mit Pt(s)[n(111)\*(100)] in perchlorsaurer Lösung und Pt(s)[n(111)\*(111)] in schwefelsaurer Lösung. Die Auftragung des Potentials des ptzc gegen die Stufendichte ergab jeweils Kurven ähnlicher Form. Bei Pt(s)[n(111)\*(100)] mündete die Kurve schon bei niedrigerer Stufendichte in ein Plateau welches um 80 mV höher lag als das von Pt(s)[n(111)\*(111)]. Das Plateau von Pt(s)[n(111)\*(111)] in schwefelsaurer Lösung lag um 100 mV niedriger als das in perchlorsaurer Lösung (höhere spezifische Adsorption). Diese Werte wurden mit Werten für Austrittsarbeiten aus der UHV-Technik verglichen und diskutiert.

### 5.2. Theoretischer Teil

#### 5.2.1. Kapazitätsmessungen

Bei den Kapazitätsmessungen handelt es sich im Prinzip um Impedanzmessungen, wie sie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurden. Es gibt jedoch einen ganz wesentlichen Unterschied zwischen beiden Meßmethoden. Bei der Impedanzspektroskopie wird bei einer konstanten Gleichspannung die Impedanz bei allen zur Verfügung stehenden (ausschlaggebend dabei ist nur der Lock-in-Verstärker) Frequenzen gemessen. Man erhält ein frequenzabhängiges Impedanzspektrum für ein bestimmtes Potential, welches mit entsprechenden Ersatzschaltbildern interpretiert werden kann.

Bei den Kapazitätsmessungen wird ein zyklisches Voltammogramm aufgenommen, wobei die Gleichspannung kontinuierlich zwischen zwei Potentialgrenzen erhöht und erniedrigt wird. Das entspricht dem linearen Auf- und Abfahren einer Potentialrampe, auch Dreiecksspannung genannt. Diese Gleichspannung wird mit einer Wechselspannung kleiner Amplitude und konstanter Frequenz überlagert. Bei jedem Potentialzyklus wird nur eine Frequenz aufgenommen.

Wie auch bei der Impedanzspektroskopie resultiert aus der Überlagerung der Wechselspannung ein Wechselstrom. Daraus läßt sich die Impedanz  $Z_{\text{ges}}$  berechnen (siehe Kapitel 4.2.1). Da diese Art der Messung ausschließlich im Doppelschichtbereich erfolgt, wird von einer Reihenschal-

tung bestehend aus Elektrolytwiderstand  $R_e$  und Doppelschichtkapazität  $C_{DL}$  ausgegangen. Man erhält folgenden Zusammenhang:

$$Z_{ges} = Z_A \cdot e^{j \cdot \Psi} = R_e + \frac{j}{\omega C_{DL}} \quad \text{Gl. 5.2.1-1}$$

Mit Kenntnis der Amplitude der Impedanz  $Z_A$  und dem Phasenwinkel  $\Psi$  läßt sich aus der Impedanz der Elektrolytwiderstand und die Doppelschichtkapazität wie folgt berechnen:

$$R_e = \sqrt{\frac{Z_A^2}{(\tan(\Psi + 1))^2}} \quad \text{Gl. 5.2.1-2}$$

$$C_{DL} = \frac{1}{\omega \sqrt{\frac{Z_A^2 \cdot (\tan(\Psi + 1))^2 - Z_A^2}{(\tan(\Psi + 1))^2}}} \quad \text{Gl. 5.2.1-3}$$

mit

$$\tan \Psi = \frac{1}{\omega R_e C_{DL}} \quad \text{Gl. 5.2.1-4}$$

## 5.2.2. Gouy-Chapman-Theorie

Die Gouy-Chapman-Theorie<sup>[2][3]</sup> ist ein einfaches Modell für die Phasengrenze Metall-Elektrolyt. Dabei wird von folgenden Voraussetzungen ausgegangen:

- die Lösung besteht aus punktförmigen Ionen in einem dielektrischen Kontinuum, dem Lösungsmittel
- die Metallelektrode ist ein perfekter Leiter

Die Verteilung der Ionen an der Phasengrenze läßt sich nun mit Hilfe der Elektrostatik berechnen. Voraussetzung dafür ist, daß sich die Elektrode in Kontakt mit der Lösung, einem z-z-Elektrolyten mit z als Ladungszahl des Kations und -z als die des Anions, befindet. Im Koordinatensystem befindet sich die Elektrode bei  $x = 0$ , senkrecht zur x-Achse. Damit gehorcht das innere Potential  $\phi(x)$  der Poisson Gleichung:

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{Gl. 5.2.2-1}$$

$\rho(x)$  bezeichnet die Ladungsdichte des Elektrolyten,  $\epsilon$  die Dielektrizitätskonstante des Elektro-

## Theoretischer Teil

---

lyten und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante im Vakuum. Die Ladungsdichte läßt sich auch in Abhängigkeit von den Dichten der Kationen  $n_+(x)$  und der Anionen  $n_-(x)$  darstellen, die im Inneren der Lösung gleich  $n_0$  sind. Die Einheitsladung wird mit  $e_0$  bezeichnet.

$$\rho(x) = ze_0 [n_+(x) - n_-(x)] \quad \text{Gl. 5.2.2-2}$$

Unter Berücksichtigung der Boltzmann-Statistik hinsichtlich der Ionendichte kommt man, unter Berücksichtigung daß  $\phi(\infty) = 0$  ist, zu der Differentialgleichung für  $\phi(x)$ . Sie ist auch bekannt als die Poisson-Boltzmann-Gleichung.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{ze_0n_0}{\epsilon\epsilon_0} \left[ \exp\left(-\frac{ze_0\phi(x)}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze_0\phi(x)}{kT}\right) \right] \quad \text{Gl. 5.2.2-3}$$

$k$  ist die Boltzmann'sche Konstante und  $T$  die Temperatur.

Im einfachen Fall ist  $ze_0\phi(x)/kT$  wesentlich kleiner als null, so daß man unter Berücksichtigung der Taylorreihenentwicklung den Exponent linearisieren kann. Man erhält:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \kappa^2 \phi(x) \quad \text{Gl. 5.2.2-4}$$

mit

$$\kappa = \left[ \frac{2(ze_0)^2 n_0}{\epsilon\epsilon_0 kT} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 5.2.2-5}$$

auch bekannt als die inverse Debye-Länge.

Als Lösung dieser Differentialgleichung erhält man für das Potential mit der Oberflächenladungsdichte  $\sigma$ :

$$\phi(x) = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0\kappa} \exp(-\kappa x) \quad \text{Gl. 5.2.2-6}$$

und für die Ladungsdichte:

$$\rho(x) = -\sigma\kappa \exp(-\kappa x) \quad \text{Gl. 5.2.2-7}$$

Diese Ladungsverteilung entspricht der Doppelschichtkapazität. Das Elektrodenpotential ist gegeben durch  $\phi = \phi(0) = \sigma / \epsilon\epsilon_0\kappa$ .

$$C = \frac{\sigma}{\phi} = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \quad \text{Gl. 5.2.2-8}$$

Durch die lineare Näherung in Gleichung 5.2.2-4 gelten Gleichung 5.2.2-6 und 5.2.2-7 nur für kleine Ladungsdichten. Um die differentielle Kapazität zu ermitteln, geht man von folgender Gleichung aus:

$$C = \frac{\partial \sigma}{\partial \phi} \quad \text{Gl. 5.2.2-9}$$

Man erhält:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \cosh \left[ \frac{ze_0 \phi(0)}{2kT} \right] \quad \text{Gl. 5.2.2-10}$$

Das Potential  $\phi(0)$  ist nicht meßbar, jedoch ist bekannt, daß bei  $\phi(0) = 0$  die Elektrode keine Ladung trägt. Es handelt sich um den Ladungsnullpunkt. Somit erhält man folgenden Zusammenhang:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \kappa \cosh \left[ \frac{ze_0 [\phi - \phi_{pzc}]}{2kT} \right] \quad \text{Gl. 5.2.2-11}$$

Die differentielle Kapazität wird Gouy-Chapman-Kapazität genannt. Am Ladungsnullpunkt besitzt sie ein Minimum. Dieser Zusammenhang gilt nur bei geringen Elektrolytkonzentrationen (ansonsten müssen die reziproken Werte der differentiellen und der Helmholtz-Kapazität addiert werden, um den reziproken Wert der gesamten Doppelschichtkapazität zu erhalten). Es darf keine spezifische Adsorption stattfinden.

Den Zusammenhang in Gleichung 5.2.2-11 macht man sich zu Nutze, um den Ladungsnullpunkt von Elektroden zu bestimmen. Im Doppelschichtbereich tritt bei niedriger Elektrolytkonzentration in der Kapazität ein Minimum auf, das mit ansteigender Elektrolytkonzentration zunimmt.



# Ergebnisse und Diskussionen

## 5.3. Ergebnisse und Diskussionen

### 5.3.1. Platin(111) bedeckt mit Silber

#### 5.3.1.1. Silber-OPD

Das zyklische Voltammogramm der Platin(111)-Elektrode in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung wird in Abbildung 5.3.1-1 gezeigt. Es wurde mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $50 \text{ mVs}^{-1}$  aufgenommen. Die Referenzelektrode ist eine Kalomelektrode. Mit der gepunkteten Linie ist das zyklische Voltammogramm der mit Silber-OPD modifizierten Platin(111)-Elektrode abgebildet. Die Bedeckung beträgt ca. 2000 Monolagen, was einer Ladung von  $0,5 \text{ Ccm}^{-2}$  entspricht. Des weiteren ist das zyklische Voltammogramm der mit Silber-UPD modifizierten Platin(111)-Elektrode gestrichelt dargestellt. In beiden Fällen können freie Platinplätze an der Oberfläche der Elektrode ausgeschlossen werden. Die Wasserstoffadsorption ist vollständig unterdrückt.

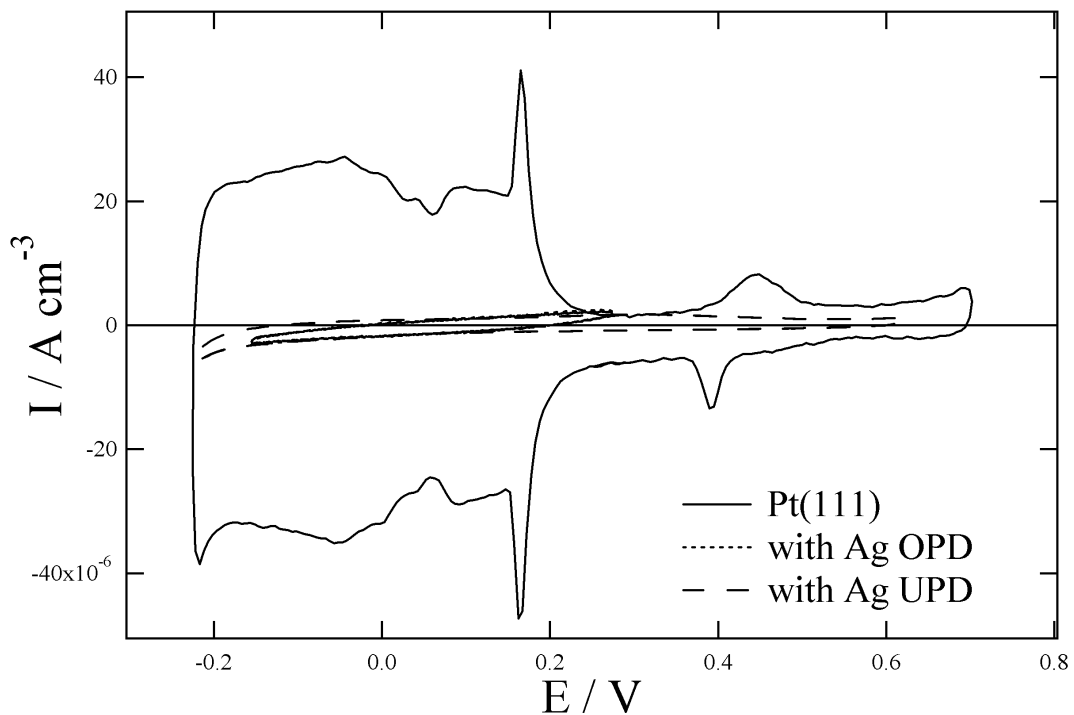


Abb. 5.3.1-1 Pt(111) in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lsg.,  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , gegen  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ; Linie: ohne Silber; gepunktete Linie mit Silber-OPD (ca. 2000 Monolagen); gestrichelte Linie: Silber-UPD

Um die Desorption von Silber von der Oberfläche zu verhindern, wurde das zyklische Voltammogramm in einem Potentialbereich von -0,2 bis 0,1 V aufgenommen. In Abbildung 5.3.1-2 sind die Kapazitätsmessungen abgebildet. Es wurde ein zyklisches Voltammogramm aufgenommen, bei dem die Gleichspannung mit einer Wechselspannung kleiner Amplitude mit einer

Frequenz von 11 Hz überlagert wurde. Der resultierende Wechselstrom ist nach Gleichung 5.2.1-3 in die entsprechende Kapazität konvertiert worden. Die durchgezogene Linie zeigt die Kapazität der Platin(111)-Elektrode mit Silber-OPD in der höher konzentrierten 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung, die gebrochene Linie die in der 0,005 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung. In der geringer konzentrierten Lösung hat die Kapazitätskurve bei -700 mV ein deutliches Minimum. Die Kurve mit der höheren Lösungsmittelkonzentration hat in diesem Bereich eher ein Maximum.

Die gleichen Messungen sind auch bei 20 und 30 Hz durchgeführt worden und zeigen einen gleichen Verlauf.

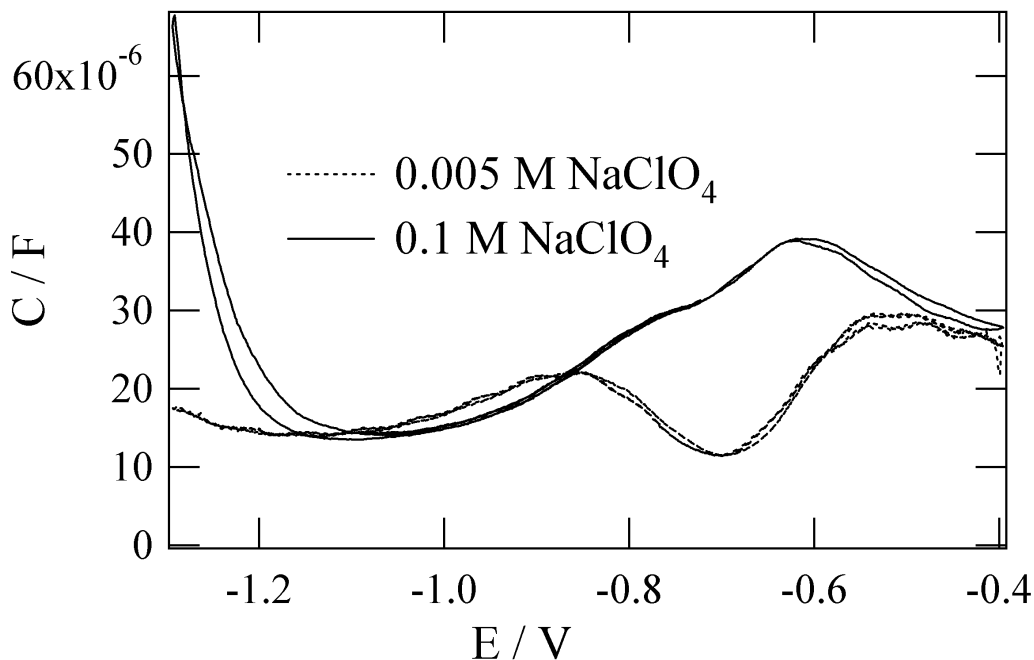


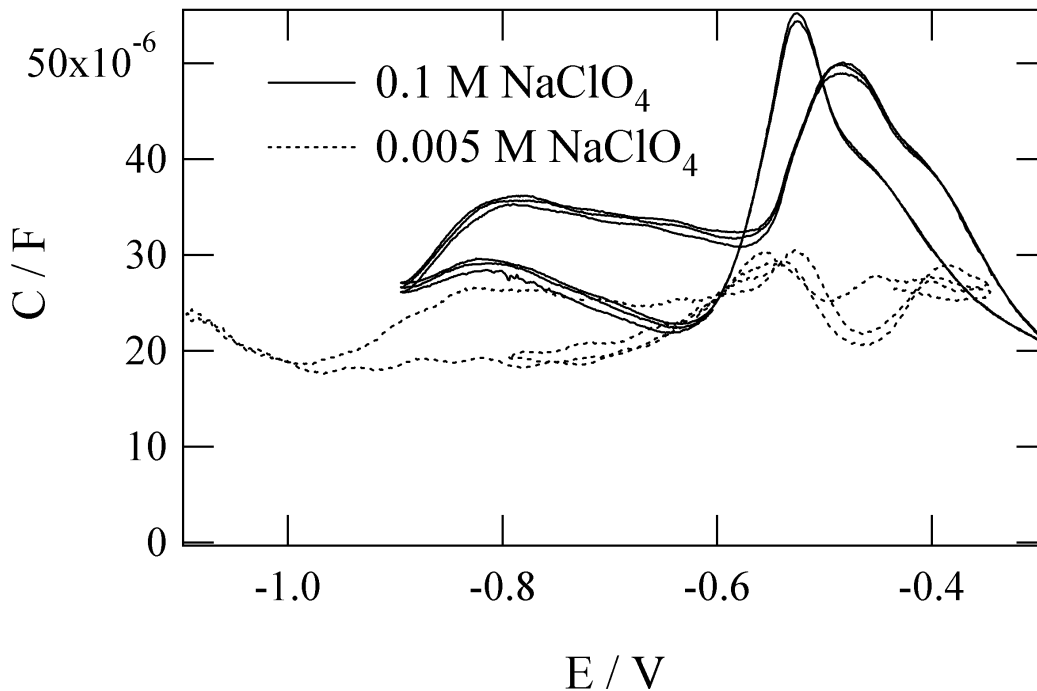
Abb. 5.3.1-2 Platin(111) mit Ag-OPD (2000 Monolagen),  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ , gegen Ag/AgCl,  $f = 20 \text{ Hz}$ ; Linie: in 0,1 M  $\text{HClO}_4$ -Lsg.; gepunktete Linie: in 0,005 M  $\text{HClO}_4$ -Lsg.

Nach der Gouy-Chapman-Theorie ist das Minimum in der weniger konzentrierten Lösung bei -700 mV dem Ladungsnullpunkt zuzuschreiben.

### 5.3.1.1. Silber-UPD

Das Silber-OPD wurde auf der Platin(111)-Elektrode bis zum Silber-UPD aufgelöst (siehe dazu Kapitel 3.1.4). Die vollständige Unterdrückung des Wasserstoffs ist ein Indiz für eine geschlossene Monolage Silber auf der Oberfläche.

## Ergebnisse und Diskussionen



**Abb. 5.3.1-3** Platin(111) mit Ag-UPD,  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ , gegen Ag/AgCl,  $f = 20 \text{ Hz}$ ; Linie: in 0,1 M  $\text{HClO}_4$ -Lsg.; gepunktete Linie: in 0,005 M  $\text{HClO}_4$ -Lsg.

Abbildung 5.3.1-3 zeigt die Kapazitätskurven für Silber-UPD auf der Platin(111)-Elektrode. Die zyklischen Voltammogramme wurden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von  $10 \text{ mVs}^{-1}$  aufgenommen, die Frequenz der überlagerten Wechselspannung betrug 11 Hz. Abgebildet sind die Kapazitätskurven der Platin(111)-Elektrode, modifiziert mit Silber-UPD, in einer 0,005 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung (gepunktete Linie) und in einer 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ -Lösung (durchgezogene Linie).

Ähnlich wie im Falle des Silber-OPD auf Platin(111) ist auch bei den Kapazitätskurven des Silber-UPD auf Platin(111) in der Kurve der niedriger konzentrierten Lösung ein deutliches Minimum bei -465 mV gegen Ag/AgCl erkennbar. Bei diesem Potential ist in der Kurve der höher konzentrierten Lösung eher ein Maximum vorhanden.

Nach diesen Messungen liegt der pzc von Silber-UPD auf einer Platin(111)-Elektrode bei -465 mV gegen Ag/AgCl. Dieser Ladungsnullpunkt liegt damit genau zwischen dem Ladungsnullpunkt einer Silber(111)-Elektrode und dem einer Platin(111)-Elektrode. Das Nullladungspotential von Silber-UPD auf Platin(111) ist demnach um 0,24 V höher als das der reinen Silber(111)-Elektrode.

### 5.3.1.1. Silber-Submonolagen

Die gleichen Messungen wie in Kapitel 5.3.1.1 und 5.3.1.1 sind auch für Silber-Submonolagen auf einer Platin(111)-Elektrode durchgeführt worden. Die mit Silber-UPD bedeckte Elektrode wurde erneut in die Schwefelsäure transferiert. Das Potential wurde bei 700 mV für eine Minute gestoppt. Der Elektrolyt wurde ausgetauscht. Die Kapazitätskurven, gemessen in Natriumperchlorat-Lösung, zeigen jedoch kein eindeutiges Minimum in der niedriger konzentrierten Lösung. Der Ladungsnullpunkt ist in diesem Fall nicht eindeutig bestimmbar. Eine mögliche Begründung dafür ist die Inhomogenität der Oberfläche. Auf der Oberfläche befinden sich sowohl Adsorptionsplätze an Silber als auch an freien (nicht mit Silber bedeckten) Platinplätzen. Offenbar ist die Oberfläche zu heterogen, mit lokal unterschiedlichen Austrittsarbeiten.

Dies ist auch ein weiterer Hinweis darauf, daß es sich bei den Experimenten in Kapitel 5.3.1.1 um eine geschlossene Monolage Silber auf Platin(111) handelt, die zudem sehr geordnet sein muß.

### 5.3.2. Platin(111) bedeckt mit Kupfer

Ähnliche Messungen wie in Kapitel 5.3.1 wurden auch an einer Platin(111)-Elektrode, modifiziert mit Kupfer-OPD bzw. mit Kupfer-UPD, durchgeführt. In beiden Fällen konnte kein eindeutiges Minimum in der niedriger konzentrierten Lösung gefunden werden.

Das kann mehrere Ursachen haben. Die Kupferschichten auf Platin sind sowohl, was Verunreinigungen betrifft, als auch, was den Sauerstoff in der Lösung betrifft, wesentlich empfindlicher. Bei den Transfers und den Elektrolytwechseln kann dabei auch Kupfer verloren gehen. Dies alles kann dazu führen, daß die Oberfläche über die Experimente hinweg nicht stabil bleibt, so daß ein direkter Vergleich in den verschiedenen Lösungen nicht möglich erscheint. Auch scheinen die verschiedenen Oxidationszustände eine Rolle zu spielen.

Der Versuch einer Messung an der polykristallinen Kupferelektrode ergab ebenfalls keine Ergebnisse. In diesem Fall bereitete die Präparation der Elektrode zusätzliche Schwierigkeiten. Sie mußte ausreichend poliert und geätzt werden. Das garantierte jedoch nicht die vollständige Abwesenheit von Kupferoxid, welches sich zudem während der Messungen noch bildete.

## Diskussion und Vergleich

---

### 5.4. Diskussion und Vergleich

Durch Kapazitätsmessungen wurde, basierend auf der Gouy-Chapman-Theorie, der pzc von mit Fremdmetall modifizierten Platin(111)-Elektroden bestimmt.

Der pzc einer mit Silber-OPD (ca. 2000 Monolagen) modifizierten Platin(111)-Elektrode in 0,005 M HClO<sub>4</sub>-Lösung wurde bei -700 mV gegen Ag/AgCl ermittelt. Vallette et al.<sup>/40/</sup> fanden den Ladungsnullpunkt der Silber(111)-Elektrode in 0,005 M NaF-Lösung bei -0.69 V gegen SCE und den der polykristallinen Silberelektrode bei -0.97 V. Bei einem Unterschied der beiden Referenzelektroden von nur 24 mV, läßt sich daraus schließen, daß sich der Ladungsnullpunkt von Silber-OPD auf einer Platin(111)-Elektrode fast am gleichen Potential befindet wie der an einer Silber(111)-Elektrode. Das legt die Vermutung nahe, daß die Oberfläche des Silber-OPD auf Platin(111) wohl geordnet ist und sich eher wie Silber(111) als wie polykristallines Silber verhält.

Des weiteren lag der pzc von einer Silber-Monolage (Silber-UPD) auf einer Platin(111)-Elektrode bei -465 mV gegen Ag/AgCl. Dieser Ladungsnullpunkt liegt damit genau zwischen dem Ladungsnullpunkt einer Silber(111)-Elektrode und dem einer Platin(111)-Elektrode.

Der Ladungsnullpunkt von Silber-UPD auf Platin(111) ist demnach um 0,24 V höher als der der reinen Silber(111)-Elektrode. Vergleicht man diesen Wert mit den in der Literatur beschriebenen Werten der Austrittsarbeiten (UHV-Messungen) so kommt man zu ähnlichen Ergebnissen. Die Werte liegen bei 4,74 eV für die reine Ag(111)-Elektrode und 5 eV für die Platin(111)-Elektrode mit einer Silber-Monolage<sup>/52/</sup>. Der direkte Zusammenhang zwischen Ladungsnullpunkt und Austrittsarbeit<sup>/22/</sup> gilt also auch für mit Monolagen modifizierte Oberflächen.

Der Ladungsnullpunkt im Fall der mit Silber-Submonolagen modifizierten Platin(111)-Elektrode war nicht eindeutig bestimmbar. Vermutlich ist die Oberfläche zu inhomogen, da sich auf der Oberfläche sowohl Adsorptionsplätze an Silber als auch an freien (nicht mit Silber bedeckten) Platinplätzen befinden. Offenbar ist die Oberfläche zu heterogen, mit lokal unterschiedlichen Austrittsarbeiten.

Bei den Messungen an der mit Kupfer modifizierten Platin(111)-Elektrode konnte kein Minimum in der Kapazität festgestellt werden. Dies kann zum Teil daran liegen, daß dieses System

gegenüber Verunreinigungen sehr viel empfindlicher ist. Zudem können bei diesem System mehrere Oxidationszustände auftreten.

Es soll an dieser Stelle erneut darauf hingewiesen werden, daß in diesem Fall der pzc gemessen wurde. Nimmt man das Beispiel der mit Silber-UPD bedeckten Platin(111)-Oberfläche, so wäre die totale Ladung, die fließt, um eine Monolage Silber aufzubringen,  $-240 \mu\text{C cm}^{-2}$  und nicht etwa null. In diesem Fall unterscheidet sich die Lage des pzc von der des ptzc.



---

## 6. Bestimmung von Aktivierungs-, Adsorptions- und Reaktionsvolumina mittels Druckmodulation

Allgemein bekannt durch die Maxwell'schen Beziehungen ist der Zusammenhang zwischen der freien Enthalpie  $\Delta G$ , dem Druck  $p$  und dem Volumen  $V$  mit:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \quad \text{Gl. 6.0.0-1}$$

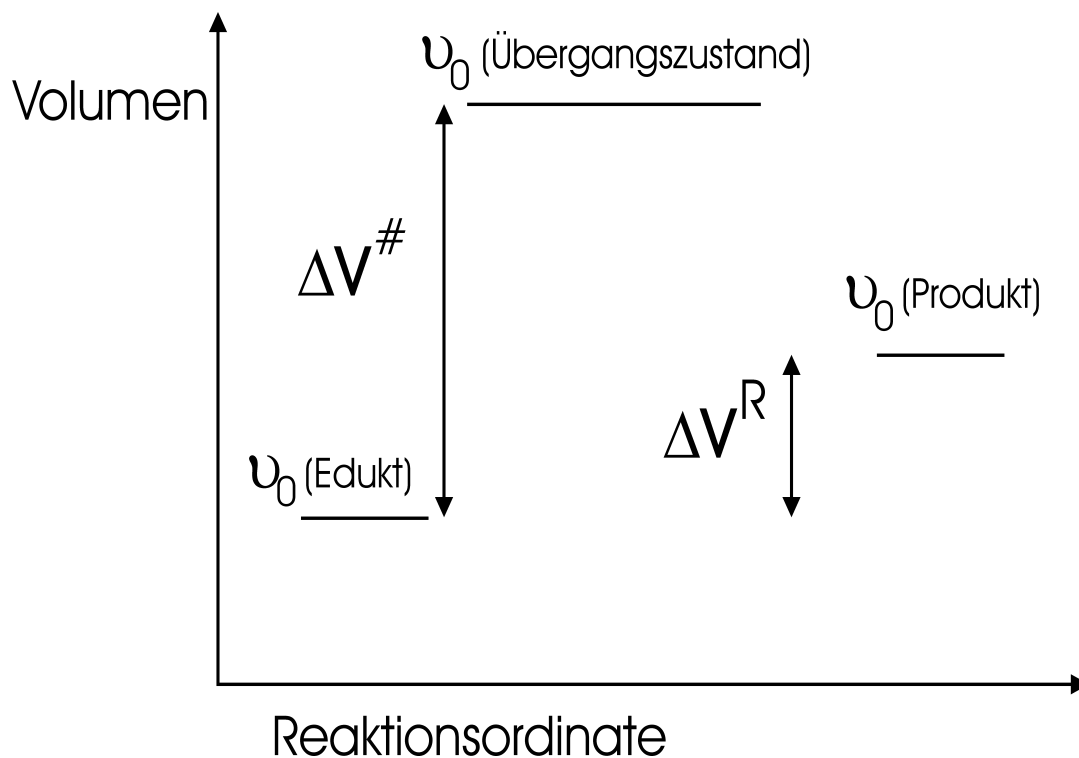
Diesen Zusammenhang macht man sich zu Nutze, um die Größen Reaktions-, Aktivierungs- und Adsorptionsvolumina zu ermitteln. Unter Konstanthaltung der Temperatur  $T$  wurde dafür der Druck bislang über einen weiten Bereich von mehreren Kilobar variiert und die Geschwindigkeits- oder Gleichgewichtskonstanten, bzw. die damit zusammenhängenden Größen, gemessen. Mit Hilfe solcher Meßreihen konnte dann das entsprechende Volumen berechnet werden.

Abbildung 6.0.0-1 verdeutlicht die Zusammenhänge zwischen den einzelnen Volumina. Dargestellt ist das Volumen in Abhängigkeit von der Reaktionsordinate. Zu Beginn einer Reaktion ist das Volumen durch die partiellen Molvolumina  $v_0$  der Edukte gegeben, nach der Reaktion durch die der Produkte. Das Reaktionsvolumen  $\Delta V^R$  ergibt sich aus der Differenz der partiellen Molvolumina der Produkte und der Edukte.

Entsprechend kommt man zu dem Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\#$ , wenn man die Differenz aus der Summe der partiellen Molvolumina aller am Übergangszustand beteiligter Spezies und der partiellen Molvolumina der Edukte bildet.

In dieser Arbeit wird ein neues, elektrochemisches Meßverfahren zur Bestimmung von Reaktions-, Adsorptions- und Aktivierungsvolumina vorgestellt. Das Prinzip besteht darin, während der Reaktion den Druck des Systems mit kleiner Amplitude zu modulieren. Dies wiederum führt zu einer Modulation der Gleichgewichts- bzw. Geschwindigkeitskonstanten, woraus ein Wechselstrom resultiert. Die Amplitude des sich ergebenden Wechselstromsignals ist dann proportional zum Aktivierungs-, Adsorptions- bzw. Reaktionsvolumens.





**Abb. 6.0.0-1** Schema über die Zusammenhänge verschiedener Volumina

Dieses Verfahren bietet mehrere Vorteile. Der offensichtlichste Vorteil ist, daß man keine Apparaturen für hohe Drücke benötigt. Der Druck wird bei dem Verfahren der Druckmodulation durch einen kommerziellen Piezo erzeugt, so daß auch dafür keine aufwendigen Apparaturen nötig sind. Ein weiterer Vorteil, der sich daraus ergibt, jedoch innerhalb der Messungen in dieser Arbeit noch nicht realisiert wurde, ist die Möglichkeit, die Referenzelektrode außerhalb des Reaktionsgefäßes anzubringen. Dadurch, daß die Referenzelektrode nicht dem Druck ausgesetzt ist, muß die Druckabhängigkeit der Referenzelektrode bei den Berechnungen der entsprechenden Volumina nicht berücksichtigt werden. Befindet sich die Referenzelektrode innerhalb der Meßzelle, so kommt man bei genügender Trägheit der Referenzelektrode zu vergleichbaren Ergebnissen, da der Beitrag der Referenzelektrode ab einer bestimmten Frequenz nicht mehr ins Gewicht fällt.

Durch diese Meßmethode sollten sich auch Informationen über den Ladungszustand von adsorbierten Spezies gewinnen lassen. Häufig läßt sich über den Ladungszustand von adsorbierten Spezies nur spekulieren. So weiß man beispielsweise bis heute nicht, ob das Jod bei der Adsorption an der Platin(111)-Oberfläche als Jod oder Jodid adsorbiert. Des weiteren kann man den Oberflächenvolumenüberschuß und somit die Dichte der Doppelschicht ermitteln. Dabei läßt

---

sich klären, aus wievielen Schichten die Struktur (bei Kenntnis der Struktur z.B. der „ice like“ Struktur) der Doppelschicht besteht. Man erhält nicht nur Informationen über die erste Schicht wie bei anderen Meßmethoden (z.B. STM, IR-Spektroskopie).

Mit Kenntnis des Aktivierungsvolumens kann man Aussagen darüber treffen, ob es sich bei einem Mechanismus um einen outersphere oder innersphere Mechanismus handelt. Bis heute ist die Bestimmung des Aktivierungsvolumens einer der wenigen Methoden, um Informationen über den Übergangszustand zu erhalten.

Um sicherzustellen, daß das neue Verfahren eine gute Alternative zu den herkömmlichen Verfahren darstellt, wurden für die ersten Messungen Systeme ausgesucht, deren Reaktionsvolumina bereits in der Literatur beschrieben wurden. Dabei wurden für die Systeme Eisen-(II/III)-sulfat und Hexacyanoferrat-(II/III) ausgewählt. Besonders geeignet für die Bestimmung eines Adsorptionsvolumens erschien die Wasserstoffadsorption, da die zur Berechnung des Adsorptionsvolumens benötigten Größen, das Reaktionsvolumen der Wasserstoffreaktion und die partiellen Molvolumina von Protonen und von gelöstem Wasserstoff, bereits von anderen Arbeitsgruppen ermittelt wurden. Die Jodadsorption an Platin wurde als System ausgewählt, um Aufschluß über den Ladungszustand des Jods im adsorbierten Zustand zu gewinnen. Dabei konnten jedoch keine Resultate erzielt werden, da durch die basische Lösung die Glaszelle und der dichtende Gummiring korrodierten und die Zelle undicht wurde. Um beispielhaft das Aktivierungsvolumen einer Desorption und Adsorption zu bestimmen, wurde die Thalliumadsorption ausgesucht. Impedanzmessungen dieser Adsorption ergaben im Vorfeld, daß diese Adsorption sehr langsam ist, wodurch das System geeignet erschien.

## 6.1. Literaturüberblick

Die Reaktions- und Aktivierungsvolumina der Wasserstoffreaktion wurden von Heusler et al. <sup>/53/</sup> bestimmt. Zunächst ermittelten sie das partielle molare Volumen von Wasserstoff in reinem Wasser mit Hilfe der Halbzellen Pt(platiniert), H<sub>2</sub> (p = 1 bar) | HCl, NaCl | AgCl, Ag anhand folgender Gleichung:

$$\Delta V^R = v_{AgCl} + \frac{1}{2}v_{H_2} - v_{Ag} - v_{HCl}$$

und erhalten einen Wert von  $v_{H_2} = (24,5 \pm 0,5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , der gut mit dem von Krichewsky et al. <sup>/54/</sup> ermittelten Wert von  $26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  übereinstimmt. Die Molvolumina der reinen festen Stoffe Silber und Silberchlorid und die partiellen Molvolumina von Salzsäure und Natriumchlo-

## Literaturüberblick

---

rid haben sie dabei der Literatur entnommen. Krichewsky et al. haben den Wert dilatometrisch bestimmt. Das partielle Molvolumen der Protonen in der Elektrolytlösung geben sie mit  $(-5,2 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bis zu einer maximalen Konzentration von 0,1 M an. Diesen Wert, von dem Heusler ausgeht, haben unterschiedliche Arbeitsgruppen, teils durch Berechnung, teils durch Messungen der Debyeschen Vibrationspotentiale, übereinstimmend in der Literatur angegeben. Das partielle Molvolumen des Elektrons an Kupfer, Silber und Gold berechnen Heusler et al. mit  $3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Aus den erhaltenen Werten berechnen sie das Reaktionsvolumen der Wasserstoffelektrode bei Atmosphärendruck an Kupfer, Silber und Gold. Für geringe Elektrolytkonzentrationen ergibt sich für die Reaktion  $\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H^+ + e^-$  ein Wert von  $(-14,5 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , bei hohen Elektrolytkonzentrationen sinkt der Wert auf  $-9,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ab und ist nahezu druckunabhängig.

Das sogenannte Übergangsvolumen, welches Heusler et al. berechnen, entspricht dem partiellen Molvolumen der Spezies im Übergangszustand, enthält jedoch noch die Beiträge des Lösungsmittels (die Veränderung der Solvatstruktur der übrigen Reaktionspartner bei der Bildung des Übergangszustandes und eine direkte Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion können nicht voneinander getrennt werden). Das Übergangsvolumen der Wasserstoffabscheidung an Kupfer, Silber und Gold in perchlorsaurer und schwefelsaurer Lösung geben sie mit  $(-13 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  an. Es ist über 500 bar druckunabhängig und in sauren Lösungen auch unabhängig vom pH-Wert. Unterhalb von 500 bar ist das Übergangsvolumen bei unterschiedlichen Metallen verschieden. Heusler et al. unterteilen den Prozeß der Wasserstoffabscheidung in zwei Teilreaktionen, der Volmer-Reaktion  $H^+ + e^- \leftrightarrow H_{ad}$  und der Heyrovsky-Reaktion  $H^+ + H_{ad} \leftrightarrow H_2$ . Berechnungen ergeben, daß das Übergangsvolumen beider Reaktionen gleich groß ist. Sie schließen daraus, daß es sich bei dem Übergangsvolumen von  $(-13 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  um das partielle Molvolumen des adsorbierten Protons im Übergangszustand handelt. Das Übergangsvolumen ist deshalb so stark negativ, da bei der Adsorption die voluminöse Hydrathülle abgebaut wird. Bei niedrigen Drücken ist das Übergangsvolumen abhängig von der Reorganisation des Lösungsmittels an der Doppelschicht und somit abhängig vom Metall. Daher ist es unterhalb von 500 bar bei verschiedenen Metallen unterschiedlich.

Auch hat spezifische Adsorption einen erheblichen Einfluß auf das Übergangsvolumen. Bei Zugabe von 0,7 M Chlorid erhalten Heusler et al. einen Wert von  $-4,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die Wasserstoff-

abscheidung an Silber aus Natronlauge ergibt einen Wert für das Übergangsvolumen von  $-3,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . In alkalischer Lösung ist Wasser der Protonenspender. Es treten keine Doppelschichteffekte auf, das Übergangsvolumen ist vom Druck unabhängig.

Anlaß zur Diskussion bieten die unterschiedlichen Ergebnisse der Untersuchungen von Cruaños et al. <sup>/55/</sup> und Sun et al. <sup>/56/</sup> zum Reaktionsvolumen der Silber/ Silberchloridelektrode:

Cruaños et al. berechnen das Reaktionsvolumen auf der Basis der partiellen Molvolumina,  $\Delta V^R = v_{Ag_s} + v_{Cl^-_{aq}} - v_{AgCl_s} - v_{e^-}$  und kommen unter Berücksichtigung der Elektronen auf ein Reaktionsvolumen von  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und unter Vernachlässigung der Elektronen auf ein Reaktionsvolumen von  $3,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Auf der Basis des letzteren Wertes werden alle weiteren Ergebnisse berechnet.

Durch Messungen von Redoxpotentialen bei verschiedenen Drücken mit  $0,5 \text{ mM}$  Substanz in  $0,1 \text{ M KNO}_3$  an Silber oder Goldelektroden bei  $21^\circ \text{C}$  erhalten sie folgende Reaktionsvolumina:

$$\begin{aligned} \Delta V^R [\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+} \text{ aq}] &= 58,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ \Delta V^R [\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+/3+} \text{ aq}] &= 42,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ \Delta V^R [\alpha\text{-(hydroxyethyl)-FeCp}_2^{0/+} \text{ aq}] &= 5,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Sun et al. bestimmen das Reaktionsvolumen der Silber/ Silberchlorid-Referenzelektrode, indem sie die Halbzellen  $\text{Ag, AgCl (KCl gesättigt)} \parallel \text{Ag, AgNO}_3 (0,01 \text{ M}, 1 \text{ M KNO}_3)$  gegeneinander messen. Für die Gesamtreaktion ermitteln sie  $\Delta V^R = \Delta V^R (\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \Delta V^R (\text{Ag} / \text{AgCl}) = (-9 \pm 0,6) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Mit Hilfe dieses Reaktionsvolumens errechnen sie für die Reaktion  $\text{Cyt } c^{\text{III}} + e^- \rightarrow \text{Cyt } c^{\text{II}}$  und das mit Ruthenium modifizierte  $\text{Cyt } c^{\text{III}/\text{II}}$  ein Reaktionsvolumen von  $(-5 \pm 0,8) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Cruaños et al. <sup>/57/</sup> finden hierfür einen Wert von  $-24 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Des weiteren bestimmen Sun et al. folgende Reaktionsvolumina für die Reaktion  $\text{trans-(NH}_3)_4 \text{ Ru}^{\text{III}} (\text{L}) - \text{Cyt } c^{\text{II}} \rightarrow \text{trans-(NH}_3)_4 \text{ Ru}^{\text{II}} (\text{L}) - \text{Cyt } c^{\text{III}}$ : für  $\text{L} = \text{NH}_3$  einen Wert von  $(31,7 \pm 1,2) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für  $\text{L} = \text{Isonicotinamid}$   $(21,1 \pm 1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für  $\text{L} = \text{Pyridin}$   $(23,3 \pm 0,6) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $\text{L} = 3,5\text{-Lutidin}$   $(18,6 \pm 0,4) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  durch differentielle Puls-Voltammetrie und zyklische Voltammetrie bei einer Konzentration von  $\text{Cyt } c^{\text{III}}$  im Bereich von

## Literaturüberblick

---

100 - 150  $\mu\text{M}$  in 0,1 M  $\text{NaClO}_4$ , 10 mM Tris, 10 mM  $\text{NaN}_3$ , 0,1 mM 4,4'-dipyridyldisulfid bei einem pH-Wert von sieben.

Das System  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  ist in der Dissertation von R. Kaus<sup>/58/</sup> untersucht worden. Mit Hilfe von Dichtebestimmungen in einer 0,01 M Lösung erhält er für die partiellen Molvolumina  $v(\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6])$  einen Wert von  $116,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und für  $v(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) = 149,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (dabei sind alle Werte auf das partielle Molvolumen der Protonen  $v_\infty(\text{H}^+) = -5,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bei unendlicher Verdünnung bezogen). Diese Werte stimmen recht gut mit den Werten von Hepler et al.<sup>/59/</sup> von  $117,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bzw.  $150,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  überein. Kaus berechnet ein Reaktionsvolumen von  $31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  für die Gesamtreaktion, wobei er die partiellen Molvolumina der Produkte und Edukte einschließlich der partiellen Molvolumina des Elektrons und des Kations bei unendlicher Verdünnung mit in die Berechnung einbezieht. Er ermittelt ein partielles Molvolumen für den aktiven Komplex (Summe aus Aktivierungsvolumen und den partiellen Molvolumina der Edukte) von  $(119 \pm 1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$  mit  $\Delta V_\eta^\# = (8,3 \pm 0,5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (Aktivierungsvolumen bei konstanter Überspannung,  $\Delta V^\# = \Delta V_\eta^\# + \alpha \cdot \Delta V^R$  mit dem Durchtrittsfaktor  $\alpha$ ). Letzterer Wert wird auch durch den Wert von Hills et al.<sup>/60/</sup> von  $8,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bestätigt. Als mögliche Gründe für das Auftreten eines positiven Wertes für  $\Delta V_\eta^\#$  gibt er a) unsymmetrische Durchtrittskoeffizienten, b) unterschiedliche Adsorptionen von Edukt und Produkt und c) Ionenpaarbildung an.

Davon unterscheiden sich die Werte von Sato et al.<sup>/61/</sup>, die bei Kalium als Gegenion einen Wert von  $\Delta V_\eta^\# = 13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bestimmen. In 1 M  $\text{LiCl}$  erhalten sie einen Wert von  $41 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und bei 1 M  $\text{NaCl}$  einen von  $30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Sie gehen von einem Reaktionsvolumen von  $35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  aus. (Dabei kann es sich jedoch um einen Druckfehler handeln. Unsere Berechnungen ergeben, daß sie einen Wert von  $32 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  benutzt haben, der zudem besser mit den Werten von Kaus übereinstimmt)

Doine et al.<sup>/62/</sup> messen ein Reaktionsvolumen des Systems 1,46 M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  in 1 M  $\text{KCl}$  gegen eine  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Referenzelektrode von  $38,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bei einer Ionenstärke von  $28 \text{ mol kg}^{-1}$ . Sie berechnen das Reaktionsvolumen von  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  bei unendlicher Verdünnung mit  $49,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , wobei kein Wert für die  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ -Bezugselektrode in die Rechnung mit einbezogen wird.

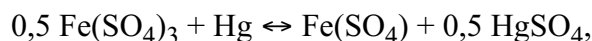
---

Weder Sato et al. noch Kaus berücksichtigen den Wert der Referenzelektrode. Kaus benutzt vermutlich eine Kalomelektrode, während Sato et al. dazu keine Angaben machen. Die unterschiedlichen Bezugssysteme könnten der Grund für die voneinander abweichenden Werte sein, denn beide arbeiten mit derselben Substanz- und Elektrolytkonzentration von 1 M KCl und  $10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ .

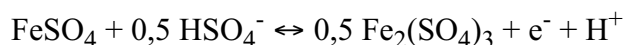
Doine et al. erhalten für das Reaktionsvolumen des Systems 5 mM  $\text{Fe}^{2+/3+}$  gegen Ag/AgCl in 0,25 M  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  einen Wert von  $-5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  bei einer Ionenstärke von  $28 \text{ mol kg}^{-1}$  und für das Reaktionsvolumen  $-12,8 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  bei unendlicher Verdünnung.

Masumoto et al. <sup>/63/</sup> ermitteln für 5 mM  $\text{Fe}^{2+/3+}$  in 0,1 M  $\text{HClO}_4$  gegen Ag/AgCl ein Reaktionsvolumen von  $7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung des Reaktionsvolumen der Ag/AgCl-Referenzelektrode von  $-5,7 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  erhalten sie ein Reaktionsvolumen für  $\text{Fe}^{2+/3+}$  von  $-12,9 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ .

Kaus berechnet ferner für die Reaktion  $\text{Fe}^{2+/3+}$  in 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein Reaktionsvolumen von  $-21,4 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ . Dieser Wert ergibt sich aus der Reaktion



für die er einen Wert von  $(8,4 \pm 0,5) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  berechnet. Alternativ stellt er noch eine weitere Bruttoreaktion



vor, für die er einen Wert von  $-10,5 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$  berechnet. Die Werte von  $\Delta V_{\eta}^{\#}$  für die Reaktion der Hexaquo-komplexe und die der Hexacyanokomplexe sind in etwa gleich groß, so daß ähnliche Überlegungen gelten. Letzter Gegenstand seiner Forschungen ist das System Chinon/Hydrochinon bei einer Konzentration von  $0,5 \cdot 10^{-3}$  M, das er bei unterschiedlichen pH-Werten gemessen hat. In 1 M HCl erhält er ein Reaktionsvolumen von  $(-8 \pm 1) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$ .

Auffallend ist die Tatsache, daß die Reaktionsvolumina der Eisenhexaquo-komplexe für die Reaktion  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$  negativ sind und die der Hexacyanoferratkomplexe positiv. Dies verdeutlicht, daß weniger die Größe des Zentralatoms bzw. die Größe des Komplexes eine Rolle spielt, sondern vielmehr die Elektrostriktion. Höhere Ladung des Komplexes (beim Eisenhexaquo-komplex die oxidierte Spezies mit einer Ladung von 3+ und beim Hexacyanoferratkomplex die reduzierte Spezies mit einer Ladung von 4-) bewirkt eine höhere Anziehung der Sol-

## Literaturüberblick

---

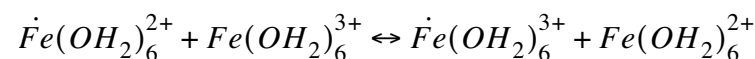
vatmoleküle. Entsprechend sind auch die partiellen Molvolumina der höher geladenen Moleküle größer.

Heremans et al. <sup>/64/</sup> untersuchen die Redoxreaktion  $\text{Cyt } c^{\text{III}} + \text{Red} \leftrightarrow \text{Cyt } c^{\text{II}} + \text{Ox.}$  mit  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  und erhalten für die Hinreaktion ein Aktivierungsvolumen von  $13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und ein Reaktionsvolumen  $37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die Messungen mit  $\text{Co}(\text{phen})_3^{2+}$  ergeben für die Hinreaktion ein Aktivierungsvolumen von  $-11,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und ein Reaktionsvolumen von  $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Für Ascorbinsäure<sup>2-</sup> bestimmen sie für die Hinreaktion ein Aktivierungsvolumen von  $-11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und ein Reaktionsvolumen von  $6,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Heremans et al. weisen bei diesen outersphere Mechanismen darauf hin, daß Aktivierungsvolumina sowohl positiv als auch negativ sein können. Das Aktivierungsvolumen hat nur eine Aussagekraft über den Mechanismus, wenn die Richtung und die totale Volumenänderung der Reaktion berücksichtigt werden.

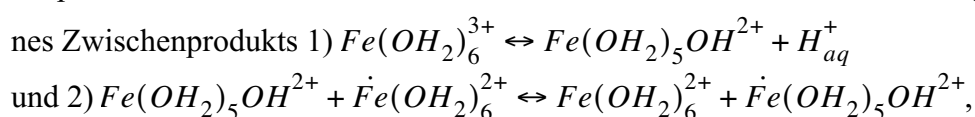
Van Eldik <sup>/65/</sup> untersucht ähnliche Reaktionen der Form

$\{\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2\text{R})\text{X}^{(3-n)}\} * \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 4 \text{NH}_3 + \text{NH}_2\text{R} + \text{X}^{n-} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ . Für  $\text{R} = \text{H}$  und  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$  erhält er ein Aktivierungsvolumen von  $26,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und ein Reaktionsvolumen von  $54,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für  $\text{R} = \text{H}$  und  $\text{X} = \text{C}_5\text{H}_9\text{N}$   $29,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bzw.  $62,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für  $\text{R} = \text{H}$  und  $\text{X} = \text{DMSO}$  eines von  $34,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bzw.  $60,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für  $\text{R} = \text{H}$  und  $\text{X} = \text{N}_3^-$  eines von  $18,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bzw.  $56 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für  $\text{R} = \text{H}$  und  $\text{X} = \text{Cl}^-$  eines von  $25,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bzw.  $57,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für  $\text{R} = \text{CH}_3$  und  $\text{X} = \text{Cl}^-$  eines von  $25,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bzw.  $58,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und für  $\text{R} = i\text{-C}_4\text{H}_9$  und  $\text{X} = \text{Cl}^-$  eines von  $31,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bzw.  $61,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Alle aufgezeigten Werte sind positiv und deuten damit auf einen innersphere Mechanismus mit Ausschluß eines Solvatomoleküls hin. Dabei wird ein Intermediat über eine Brückenbindung gebildet.

Jolley et al. <sup>/66/</sup> untersuchen die Austauschreaktion der Hexaquo Komplexe von  $\text{Fe}^{\text{II/III}}$  in  $0,5 \text{ M HClO}_4$  und  $0,5 \text{ M NaClO}_4$  Lösung. Die Konzentration von  $\text{Fe}^{\text{II}} + \text{Fe}^{\text{III}}$  ist  $3,48 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  in einem Verhältnis  $4 / 1$ . Die direkte Umsetzung der Edukte



ergibt ein Aktivierungsvolumen von  $(-11,1 \pm 0,4) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Dabei handelt es sich um einen outersphere Mechanismus. Bei einem Verlauf der Reaktion über einen Umweg durch Bildung eines Zwischenprodukts 1)  $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH}_2)_5\text{OH}^{2+} + \text{H}_{\text{aq}}^+$



kommen sie auf ein Aktivierungsvolumen von  $0,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  für die zweite Reaktion. Letzteren

---

Wert erklären sie mit einem innersphere OH-Brücken Mechanismus. Das Wassermolekül wird aus der ersten Koordinationsschicht der Solvathülle ausgeschlossen. Es bildet sich ein Intermediat  $(H_2O)_5Fe - OH - Fe(H_2O)_5^{4+}$ .

Frühere Untersuchungen von Stranks <sup>/67/</sup> ergeben, im Rahmen der Meßgenauigkeit, gleiche Werte von  $(-12,2 \pm 1,5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und  $(0,8 \pm 0,9) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  wie bei Jolley et al. Für die Reaktion  $Cr(OH_2)_5OH^{2+} + Cr(OH_2)_6^{2+} \rightarrow Cr(OH_2)_6^{2+} + Cr(OH_2)_5OH^{2+}$  findet Stranks ein Aktivierungsvolumen von  $(4,2 \pm 1,1) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Diese Reaktion ist der Austauschreaktion der Eisenhexaquo Komplexe sehr ähnlich, der Wert ist für einen outersphere Mechanismus zu positiv.

Adamson et al. <sup>/68/</sup> erwähnen weitere Ergebnisse über die Austauschreaktion von  $Tl^{I/III}$  in 1,1 M  $HClO_4$  bei  $30^\circ C$ . Es liegt ein Meßergebnis für das Aktivierungsvolumen von  $-13,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  für die Reaktion mit dem Zwischenprodukt  $Tl^{2+}$  vor. Sie erklären das Ergebnis mit einem langsamen outersphere Einelektronentransfer. Jolley et al. finden für die Austauschreaktion von  $Co(en)_3^{2+/3+}$  bei  $65^\circ C$  in 0,5 M  $ClO_4^-$  Lösung ein Aktivierungsvolumen von  $(-19,8 \pm 1,5) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Sie bestätigen damit ihre Vermutung, es handele sich bei der Reaktion um einen outersphere Mechanismus.

Swaddle et al. <sup>/69/</sup> untersuchen die Wasseraustauschreaktion von Chrom- und Rhodiumkomplexen, bei denen das Reaktionsvolumen der Gesamtreaktion ebenfalls null entspricht. Sie erhalten bei  $Rh(NH_3)_5OH_2^{3+}$  ein Aktivierungsvolumen von  $(-4,1 \pm 0,4) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und bei  $Cr(NH_3)_5OH_2^{3+}$  eines von  $(-5,8 \pm 0,2) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Diese negativen Werte, signifikant für einen innersphere Mechanismus, basieren nicht nur auf der einfachen Bildung einer Wasser-Metall-Bindung, sondern weisen auf die Entstehung einer Lücke in der Solvathülle (Solvathülle erster Koordination) und den Ausschluß des Wassermoleküls beim Intermediat hin. Dabei besitzt der Chromkomplex ursprünglich eine geordnetere Solvathülle als der Rhodiumkomplex, was sich in dem negativeren Wert bemerkbar macht.

Mehrere partielle molare Volumina findet man in den Untersuchungen von Zana et al. <sup>/70/</sup>, die mit Hilfe der ultrasonic vibration potentials gemessen wurden (insbesondere das partielle molare Volumen der Protonen mit  $-5,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) und bei Hepler et al. <sup>/59/</sup>, die ihre Messungen dilatometrisch durchgeführt haben. Die Ergebnisse sollen hier nicht im Detail aufgezählt werden,



## Theoretischer Teil

---

da es sich um längere Tabellenwerke handelt.

Die Darstellung der Ergebnisse verdeutlicht, daß bei Messungen der entsprechenden Volumina teilweise sehr unterschiedliche Werte ermittelt werden. Dies liegt nicht nur an den Schwierigkeiten der Meßtechnik und der Reproduzierbarkeit, sondern auch an Kontroversen in den theoretischen Behandlungen wie z.B. die Frage, ob das partielle molare Volumen des Elektrons in die Gesamtbetrachtung mit einbezogen werden muß.

Teilweise ist es sehr schwierig festzustellen, unter welchen Voraussetzungen die Wissenschaftler gearbeitet haben, so daß sich Ergebnisse schlecht vergleichen lassen. Ein typisches Problem stellt dabei die Druckabhängigkeit der Referenzelektrode dar. Teilweise wird das Problem gar nicht oder nur ungenügend behandelt, oder es ist nicht erkennbar, ob sich die Referenzelektrode außerhalb des Systems befindet. Wird dieses Problem behandelt, so liegen meist sehr unterschiedliche theoretische Ansätze mit unterschiedlichen Ergebnissen vor. Ein weiterer Punkt ist die Stabilität bzw. Sauberkeit mancher Systeme, über die meist sehr wenig Aussage gemacht wird. Außerdem hat jede Arbeitsgruppe ihre eigene Meßmethode.

Es ist daher nicht besonders verwunderlich, daß selbst bei gleichen Systemen unterschiedliche Ergebnisse beschrieben werden. Auch konnte bisher kein eindeutiger Bezugspunkt (wie beispielsweise die Normalwasserstoffelektrode beim Potential) definiert werden, da es bisher immer noch sehr schwierig ist, das Reaktionsvolumen der Referenzelektrode zu eliminieren.

### 6.2. Theoretischer Teil

Im folgenden soll die Herleitung der Reaktions-, Adsorptions- und Aktivierungsvolumina unter Druckmodulation dargestellt werden.

#### 6.2.1. Reaktionsvolumen

Für das Reaktionsvolumen  $\Delta V^R$  gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{\partial \Delta G^R}{\partial p} = \Delta V^R \quad \text{Gl. 6.2.1-1}$$

oder

$$-nF \frac{\partial E}{\partial p} = \Delta V^R \quad \text{Gl. 6.2.1-2}$$

Die Volumenänderung durch die Druckmodulation bewirkt eine Potentialänderung. Kennt man den Zusammenhang der Potentialänderung mit der Druckänderung  $\frac{\partial E}{\partial p}$ , so läßt sich das Reaktionsvolumen nach Gleichung 6.2.1-2 berechnen.

Die Größe  $\frac{\partial E}{\partial p}$  läßt sich bestimmen, in dem man z.B. das Gleichgewichtspotential einer Reaktion unter Druckmodulation ermittelt. Praktisch läßt sich dies jedoch nur sehr schwer realisieren. Die Meßzelle für die Druckmodulation enthält kein Diaphragma, so daß an zwei Elektroden zwei unterschiedlichen Redoxsysteme nicht untersucht werden können.

Bei den hier vorgestellten Messungen des Reaktionsvolumens wurde eine Hilfskonstruktion benutzt. Die Arbeitselektrode fungierte hier als Hilfselektrode, gemessen wurde das Reaktionsvolumen der Referenzelektrode.

### ***Reaktionsvolumen der Referenzelektrode***

Wird das Reaktionsvolumen der Referenzelektrode bestimmt (wobei die Arbeitselektrode nur als Hilfelektrode dient), so resultiert die Größe der Wechselstromamplitude (erzeugt durch Druckmodulation) ausschließlich aus der Potentialänderung der Referenzelektrode. Aufgrund der potentiostatischen Meßanordnung bewirkt die Änderung des Potentials an der Referenzelektrode (Änderung des Gleichgewichtspotentials) eine Änderung des Potentials an der Arbeitselektrode. Dies führt zu einer Änderung des Stroms durch die Arbeitselektrode, und es ist eine Wechselstromamplitude meßbar. In diesem Fall entspricht die Änderung des Gleichgewichtspotentials an der Referenzelektrode mit dem Druck  $\left(\frac{\partial E^0}{\partial p}\right)^{Ref}$  der Änderung des Potentials an der Arbeitselektrode mit dem Druck  $\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)^{WE}$ .

Durch die Druckmodulation erhält man bei gegebener Druckamplitude  $p_A$  eine Stromamplitude  $I_A$  als Antwort des Systems und somit den Zusammenhang  $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)^{WE}$ . Die notwendige Verknüpfung zwischen  $\left(\frac{\partial E^0}{\partial p}\right)^{Ref}$  und  $\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)^{WE}$  ergibt sich aus:

$$\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{E_{dc}}^{WE} = \left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{E_{dc}}^{WE} \cdot \left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_{E_{dc}}^{WE} \quad \text{Gl. 6.2.1-3}$$

Man muß also noch den Zusammenhang der Änderung des Potentials mit der Änderung des Wechselstroms  $\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{E_{dc}}^{WE}$  bei einem konstanten Gleichspannungspotential  $E_{dc}$  zwischen Be-

## Theoretischer Teil

---

zugselektrode (Ref) und Arbeitselektrode (WE) ermitteln. Der Ausdruck  $\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_{E_{dc}}^{WE}$  entspricht der Admittanz der Arbeitselektrode beim Untersuchungspotential. Bei einer Impedanzmessung gibt man eine bestimmte Potentialänderung vor (eine überlagerte Wechselspannung kleiner Amplitude) und erhält eine Änderung in der Wechselstromamplitude. Durch die Wechselstromamplitude läßt sich nun die Impedanz ermitteln. Unter der vereinfachten Annahme, es handele sich um rein kapazitive Elektrodenvorgänge (Doppelschichtbereich an Pt), gilt:

$$Z = \frac{\partial E}{\partial I} = \frac{1}{\omega C} \quad \text{Gl. 6.2.1-4}$$

Umgekehrt kann man auch schlußfolgern, daß eine bestimmte Potentialänderung vorliegt, wenn eine bestimmte Wechselstromamplitude bei einer Druckmodulation gemessen wird.

Verknüpft man Gleichung 6.2.1-2 bis 6.2.1-4, so ergibt sich:

$$-\frac{nFI_A}{\omega C p_A} = \Delta V^R \quad \text{Gl. 6.2.1-5}$$

Die Voraussetzung für die Gültigkeit ist hierbei, daß keine druckabhängigen Prozesse an der Arbeitselektrode stattfinden, d.h. daß der Oberflächenvolumenüberschuß vernachlässigbar ist. Um Werte für die Kapazität zu erhalten, wurden zyklische Voltammogramme aufgenommen, bei denen die anliegende Gleichspannung mit einer Wechselspannung kleiner Amplitude (3 mV effektiv) überlagert wurde. Geht man nun von der vereinfachten Annahme aus, das Ersatzschaltbild bestünde ausschließlich aus einem Elektrolytwiderstand  $R_e$ , einer Doppelschichtkapazität  $C_{dl}$  und einem Durchtrittswiderstand  $R_D$  (Parallelschaltung aus  $R_D$  und  $C_{dl}$ ; dazu in Reihe geschaltet  $R_e$ ) und zieht man vorher den konstanten Elektrolytwiderstand vom Realteil der Impedanz ab, so erhält man folgende Gleichung für den die Doppelschichtkapazität:

$$C_{DL} = \frac{Z_{ima}}{\omega(Z_{rea}^2 + Z_{ima}^2)} \quad \text{Gl. 6.2.1-6}$$

und für den Durchtrittswiderstand:

$$R_D = \frac{(Z_{rea}^2 + Z_{ima}^2)}{Z_{rea}} \quad \text{Gl. 6.2.1-7}$$

Mit der Kenntnis des Imaginärteils  $Z_{ima}$  und des Realteils  $Z_{rea}$  der Impedanz, die man mit der Lock-In-Technik messen kann, lassen sich der Durchtrittswiderstand und die Doppelschichtkapazität darstellen.

## 6.2.2. Adsorptionsvolumen

Um nun das Adsorptionsvolumen  $\Delta V^{ad}$  der Reaktion herleiten zu können, muß die Adsorptionsisotherme bekannt sein. Der Einfachheit halber soll hier nur auf die Henry'sche und die Langmuir Adsorptionsisotherme eingegangen werden.

### 6.2.2.1. Henry'sche Adsorptionsisotherme

Geht man von der Henry'schen Adsorptionsisotherme aus, so ergibt sich zwischen der Bedeckung  $\Gamma$  und der Gleichgewichtskonstanten  $K$  unter Berücksichtigung der Konzentration  $c$  im Inneren des Elektrolyten folgender Zusammenhang:

$$\Gamma = K \cdot c \quad \text{mit} \quad \ln K = -\frac{\Delta G^{ad}}{RT} \quad \text{Gl. 6.2.2-1}$$

Für die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten gilt:

$$d \ln K = -\frac{\Delta V^{ad}}{RT} \cdot dp \quad \text{Gl. 6.2.2-2}$$

wobei  $dp$  die Druckänderung ist, die auf den Elektrolyten wirkt.

Daraus folgt:

$$d \ln \frac{\Gamma}{c} = -\frac{\Delta V^{ad}}{RT} \cdot dp = \frac{d\Gamma}{\Gamma} \quad \text{Gl. 6.2.2-3}$$

$$\frac{d\Gamma}{\Gamma} = -\frac{\Delta V^{ad}}{RT} \cdot dp \quad \text{Gl. 6.2.2-4}$$

Für die mit einer Änderung der Bedeckung  $\Gamma$  verbundene Ladung  $Q$  gilt nach dem Faraday'schen Gesetz:

$$dQ = nF \cdot d\Gamma \quad \text{Gl. 6.2.2-5}$$

und damit für den Strom  $I$  (bzw. die druckabhängige Komponente des Stroms):

$$I = \frac{dQ}{dt} = nF \frac{d\Gamma}{dt} = nF \frac{d\Gamma}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} \quad \text{Gl. 6.2.2-6}$$

Bei diesem Verfahren wird der Druck moduliert und man erhält:

## Theoretischer Teil

---

$$p = p_A \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 6.2.2-7}$$

wobei  $p_A$  die Druckamplitude und  $\omega$  die Kreisfrequenz ist. Damit ist

$$\frac{dp}{dt} = p_A \cos(\omega t) \cdot \omega \quad \text{Gl. 6.2.2-8}$$

Kombiniert mit Gleichung 6.2.2-6 erhält man:

$$I = -\frac{nF\Gamma \cdot \Delta V^{ad}}{RT} \cdot p_A \cos(\omega t) \cdot \omega \quad \text{Gl. 6.2.2-9}$$

Dem während der Aufnahme des zyklischen Voltammogramms fließenden Strom ist also ein Wechselstrom der Frequenz  $\omega$  und der Amplitude

$$I_A = -\frac{nF\Gamma \cdot \Delta V^{ad}}{RT} \cdot p_A \cdot \omega \quad \text{Gl. 6.2.2-10}$$

überlagert. Daraus läßt sich bei Kenntnis der Bedeckung das Adsorptionsvolumen  $\Delta V^{ad}$  berechnen zu:

$$\Delta V^{ad} = -\frac{I_A RT}{p_A \omega n F \Gamma} \quad \text{Gl. 6.2.2-11}$$

In der Praxis muß man auch den Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand berücksichtigen. Dazu ist es erforderlich, die Potentialabhängigkeit von  $\Gamma = c \cdot K_0 \cdot e^{-\varphi}$  zu betrachten:

$$\frac{d \ln K}{d p} = \frac{d \ln K^0}{d p} - \frac{d \varphi}{d p} \quad \text{Gl. 6.2.2-12}$$

Es ergibt sich für den Strom:

$$I = nF \left( \frac{d\Gamma}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} + \frac{d\Gamma}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} \right) \quad \text{Gl. 6.2.2-13}$$

Im Falle der Henry'schen Adsorptionsisotherme erhält man:

$$I = -nF \left( \Gamma \cdot \frac{\Delta V^{ad}}{RT} \cdot \frac{dp}{dt} + \Gamma \cdot \frac{d\varphi}{dt} \right) \quad \text{Gl. 6.2.2-14}$$

mit dem dimensionslosen Potential  $\varphi = \frac{E}{a}$  und dem Nernst-Faktor  $a = \frac{RT}{nF}$ . Ein von Null verschiedener Term  $\frac{d\varphi}{dp}$  wird durch den Potentialabfall am Elektrolytwiderstand hervorgerufen.

Kombiniert man diese Gleichung mit Gleichung 6.2.2-2, so ergibt sich anstelle von Gleichung 6.2.2-9:

$$I = -nF\Gamma \frac{\Delta V^{ad}}{RT} p_A \omega \cos(\omega t) - nF\Gamma \frac{d\varphi}{dt} \quad \text{Gl. 6.2.2-15}$$

mit  $\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{R_e dI}{a dt}$ . Die Amplitude  $I_A$  des Stroms ist nun nicht mehr rein imaginär, d.h. um  $90^\circ$  phasenverschoben gegenüber der Druckmodulation, sondern komplex, da der Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand um  $90^\circ$  gegenüber dem Strom verschoben ist. (Die Ableitung einer cos- bzw. sin-Funktion ist gegenüber der Stammfunktion um  $90^\circ$  verschoben).

$$I_A^{komplex} = -\frac{nF\Gamma}{RT} \cdot p_A \cdot i \cdot \omega \cdot \Delta V^{ad} + \frac{nF\Gamma}{a} \cdot R_e \cdot \omega \cdot i \cdot I_A^{komplex} \quad \text{Gl. 6.2.2-16}$$

Auch in diesem Fall muß die Druckabhängigkeit der Referenzelektrode berücksichtigt werden. Die Änderung des dimensionslosen Potentials ist gegeben durch:

$$d\varphi = -\frac{R_e}{a} \cdot dI + \frac{d\varphi_{ref}}{dp} \cdot dp \quad \text{Gl. 6.2.2-17}$$

Gleichung 6.2.2-13 muß daher um den zweiten Summanden erweitert werden:

$$I = nF \left( \frac{d\Gamma}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} - \frac{d\Gamma}{d\varphi} \cdot \frac{R_e}{a} \cdot \frac{dI}{dt} + \frac{d\Gamma}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi_{ref}}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} \right) \quad \text{Gl. 6.2.2-18}$$

Im Fall der Henry'schen Adsorptionsisotherme ergibt sich:

$$I = nF \left( -\Gamma \cdot \frac{\Delta V^{ad}}{RT} \cdot \frac{dp}{dt} - \frac{R_e}{a} \cdot \frac{d\Gamma}{d\varphi} \cdot \frac{dI}{dt} - \frac{nF}{RT} \cdot \Delta V_{ref}^R \cdot \frac{d\Gamma}{d\varphi} \cdot \frac{dp}{dt} \right) \quad \text{Gl. 6.2.2-19}$$

und somit:

$$I_A^{komplex} = -\frac{nF\Gamma}{RT} \cdot p_A \cdot i \cdot \omega \cdot \Delta V^{ad} + \frac{nF\Gamma}{a} \cdot R_e \cdot \omega \cdot i \cdot I_A^{komplex} + \frac{nF\Gamma}{RT} \cdot p_A \cdot i \cdot \omega \cdot \Delta V_{ref}^R \quad \text{Gl. 6.2.2-20}$$

## Theoretischer Teil

---

### 6.2.2.1. Langmuir Adsorptionsisotherme

Unter Berücksichtigung der Langmuir Adsorptionsisotherme, die bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde, können ähnliche Herleitungen vorgenommen werden. In diesem Fall gilt:

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = Kc \quad \text{Gl. 6.2.2-21}$$

mit dem Bedeckungsgrad  $\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{max}}$ . Dabei ist  $\Gamma_{max}$  die maximale Bedeckung einer Monolage der adsorbierenden Spezies (bei der Adsorption von Wasserstoff an Platin beträgt  $\Gamma_{max} = 2,2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$ ). Durch Umformung erhält man:

$$K = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{max} - \Gamma) \cdot c} \quad \text{Gl. 6.2.2-22}$$

Einsetzen in Gleichung 6.2.2-2 ergibt:

$$d \ln \frac{\Gamma}{(\Gamma_{max} - \Gamma) \cdot c} = -\frac{\Delta V^{ad}}{RT} \cdot dp = \frac{\Gamma_{max} d\Gamma}{\Gamma \Gamma_{max} - \Gamma^2} \quad \text{Gl. 6.2.2-23}$$

Entsprechende Umformungen wie bei der Herleitung unter Berücksichtigung der Henry'schen Adsorptionsisotherme führen zu:

$$I = -\frac{nF[\Gamma \Gamma_{max} - \Gamma^2] \cdot \Delta V^{ad}}{\Gamma_{max} RT} \cdot p_A \cdot \cos(\omega t) \cdot \omega \quad \text{Gl. 6.2.2-24}$$

$$\Delta V^{ad} = -\frac{I_A \Gamma_{max} RT}{p_A \omega n F [\Gamma \Gamma_{max} - \Gamma^2]} \quad \text{Gl. 6.2.2-25}$$

Für die Berücksichtigung des Spannungsabfalles am Elektrolytwiderstand ergibt sich die Potentialabhängigkeit durch Einsetzen von Gleichung 6.2.2-22 mit  $K = K_0 \cdot e^{-\varphi}$ . Dabei erhält man, ein in erster Näherung konstantes d.h. potentialunabhängiges  $\Delta V^{ad}$  vorausgesetzt, für  $\frac{d\Gamma}{d\varphi}$  den gleichen Verlauf wie für einen Adsorptionspeak im zyklischen Voltammogramm. Analog zu der Herleitung des Adsorptionsvolumens unter Henry-Bedingungen ergibt sich unter Berücksichtigung von Gleichung 6.2.2-14 folgender Zusammenhang:

Mit

$$\frac{d\Gamma}{d\varphi} = -\frac{\Gamma \cdot e^\varphi}{(e^\varphi + Kc)} = -\frac{[\Gamma\Gamma_{max} - \Gamma^2]}{\Gamma_{max}} \quad \text{Gl. 6.2.2-26}$$

ergibt sich

$$I_A^{komplex} = -\frac{nF[\Gamma\Gamma_{max} - \Gamma^2]}{\Gamma_{max}RT} \cdot p_A \cdot \omega \cdot i \cdot \Delta V^{ad} \quad \text{Gl. 6.2.2-27}$$

$$+ \frac{nF[\Gamma\Gamma_{max} - \Gamma^2]}{\Gamma_{max}a} \cdot R_e \cdot \omega \cdot i \cdot I_A^{komplex}$$

Berücksichtigt man nun noch die Druckabhängigkeit der Referenzelektrode, so ergibt sich aus Gleichung 6.2.2-18 unter Langmuir Bedingungen:

$$I_A^{komplex} = -\frac{nF[\Gamma\Gamma_{max} - \Gamma^2]}{\Gamma_{max}RT} \cdot p_A \cdot \omega \cdot i \cdot \Delta V^{ad} \quad \text{Gl. 6.2.2-28}$$

$$+ \frac{nF[\Gamma\Gamma_{max} - \Gamma^2]}{\Gamma_{max}a} \cdot R_e \cdot \omega \cdot i \cdot I_A^{komplex}$$

$$+ \frac{nF[\Gamma\Gamma_{max} - \Gamma^2]}{\Gamma_{max}RT} \cdot p_A \cdot \omega \cdot i \cdot \Delta V_{ref}^R$$

Der letzte Term, das Reaktionsvolumens der Referenzelektrode, muß nicht bei jedem System berücksichtigt werden. Will man das Adsorptionsvolumen bestimmen, so eignen sich am besten solche Systeme, die sehr schnell sind. Ist die Reaktion an der Referenzelektrode dagegen sehr langsam, kann man den dritten Term vernachlässigen, da bei hohen Frequenzen die Änderung des Potentials der Referenzelektrode der Druckänderung nicht in der Lage zu folgen ist. Der zweite Term bezieht sich auf den Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand. Eine schnelle Adsorptionsreaktion hat einen kleinen Adsorptionswiderstand, so daß der Elektrolytwiderstand gegenüber dem Adsorptionswiderstand meist nicht vernachlässigt werden kann. Bei der Bestimmung von Adsorptionsvolumina sollte demnach dieser Term berücksichtigt werden.

Im folgenden sind die Gleichungen 6.2.2-20 und 6.2.2-28 noch mal als Vektoren dargestellt, um den Zusammenhang zwischen dem gemessenen Wert, dem Korrekturwert und dem theoretischen Wert darzustellen.



## Theoretischer Teil

---

$$\overrightarrow{I_A^{komplex}} = \overrightarrow{I_A^{theor}} + \overrightarrow{I_{Korrektur}} \quad \text{Gl. 6.2.2-29}$$

$$\overrightarrow{I_A^{theor}} = \overrightarrow{I_A^{komplex}} + \overrightarrow{(-I_{Korrektur})} \quad \text{Gl. 6.2.2-30}$$

### 6.2.3. Oberflächenvolumenüberschuß

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 beschrieben, erhält man für den Oberflächenvolumenüberschuß:

$$\Gamma_V = \int \left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, c_i} dE + \sum_i v_i^0 \Gamma_i(E) + const \quad \text{Gl. 6.2.3-1}$$

Um den Oberflächenvolumenüberschuß zu berechnen, braucht man nur noch den Zusammenhang der Änderung der Ladung mit dem Druck. Für die Änderung der Ladung mit der Zeit ergibt sich:

$$\frac{dq}{dt} = I = \frac{dq}{dp} \cdot \frac{dp}{dt} \quad \text{Gl. 6.2.3-2}$$

Bei Druckmodulation ergibt sich für den Druck:

$$p = p_A \cdot \cos(\omega t) \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dt} = -p_A \cdot \omega \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 6.2.3-3}$$

Setzt man Gleichung 6.2.3-3 in Gleichung 6.2.3-2 ein, so erhält man:

$$I = \frac{dq}{dp} \cdot p_A \cdot \omega \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 6.2.3-4}$$

Der durch Druckmodulation erzeugte Wechselstrom mit der Frequenz  $\omega$  hat eine Amplitude:

$$I_A = \frac{dq}{dp} \cdot p_A \cdot \omega \quad \text{Gl. 6.2.3-5}$$

Für die Änderung der Ladung mit dem Druck ergibt sich somit folgender Zusammenhang:

$$\left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_{E, c_i} = - \frac{I_A(E)}{p_A \omega} \quad \text{Gl. 6.2.3-6}$$

Wird während der Druckmodulation ein zyklisches Voltammogramm aufgenommen, so läßt sich durch einfache Integration über das Potential der Oberflächenvolumenüberschuß bestimmen.

Die Bestimmung des Oberflächenvolumenüberschusses bietet eine weitere Möglichkeit, das partielle molare Volumen des Adsorbates zu ermitteln, falls nur eine Spezies  $i$  adsorbiert:

$$\frac{\Gamma_V}{\Gamma_i} = - \frac{\int \left( \frac{I_A}{p_A \omega} \right) dE}{\Gamma_i} + v_i^0 \quad \text{Gl. 6.2.3-7}$$

Durch Integration der Wechselstromamplitude über den entsprechenden Potentialbereich läßt sich  $\int \frac{I_A}{p_A \omega} dE$  berechnen. Mit diesem Wert, der Oberflächenkonzentration  $\Gamma_i$  und dem partiellen Molvolumen der Spezies  $i$  in der Lösung läßt sich so das partielle molare Volumen des Adsorbates (Quotient aus  $\Gamma_V$  und  $\Gamma_i$ ) bestimmen, ohne daß z.B. eines der Adsorptionsmodelle (beispielsweise die Adsorption unter Langmuir-Bedingungen) vorausgesetzt werden müßte.

### 6.2.4. Aktivierungsvolumen

Analog zum Adsorptions- und Reaktionsvolumen läßt sich durch Druckmodulation auch das Aktivierungsvolumen ermitteln. Die Bestimmung von Aktivierungsvolumina erlaubt häufig eine Unterscheidung zwischen möglichen Reaktionsmechanismen, insbesondere zwischen inner- und outersphere Elektronentransfer <sup>[71]/[72]</sup>. Für die allgemeine Bestimmung des Aktivierungsvolumens gilt:

$$k = k' \cdot e^{-\frac{\Delta G^\#}{RT}} \quad \text{Gl. 6.2.4-1}$$

und

$$\Delta G^\# = \Delta G^\#_0 + \Delta V^\# \cdot (p - p_0) \quad \text{Gl. 6.2.4-2}$$

Dabei ist  $\Delta G^\#$  die Aktivierungsenergie,  $\Delta G^\#_0$  die Standardaktivierungsenergie,  $k$  die Geschwindigkeitskonstante und  $\Delta V^\#$  das Aktivierungsvolumen. Damit ergibt sich:

$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{\Delta V^\#}{RT} \cdot (p - p_0) \quad \text{Gl. 6.2.4-3}$$

wobei  $k = k_0$  falls  $p = p_0$  und

$$\frac{\partial}{\partial p}(\ln k) = -\frac{\Delta V^\#}{RT} \quad \text{Gl. 6.2.4-4}$$

Bei Druckmodulation erhält man mit

## Theoretischer Teil

---

$$p - p_0 = p_A \sin(\omega t) = \delta p \quad \text{Gl. 6.2.4-5}$$

folgenden Ausdruck:

$$\ln \frac{k}{k_0} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \cdot p_A \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 6.2.4-6}$$

Geht man von großen Überspannungen aus, und ist die Rückreaktion vernachlässigbar, so gilt:

$$I = nFkc \quad \text{Gl. 6.2.4-7}$$

und somit für den Strom:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \cdot p_A \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 6.2.4-8}$$

mit

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln I - \ln I_0 = \delta \ln I \quad \text{Gl. 6.2.4-9}$$

Gilt für kleine  $\delta \ln I$  und  $p_A$  bzw.  $\delta p$ :

$$\delta \ln I = \frac{\delta I}{I} \approx \frac{\delta I}{I_0} = \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \cdot \delta p \quad \text{Gl. 6.2.4-10}$$

mit  $\delta I = I - I_0$

Das entspricht:

$$\delta I = I_0 \cdot \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \cdot p_A \sin(\omega t) \quad \text{Gl. 6.2.4-11}$$

Man erhält für die Wechselstromamplitude  $I_A$ :

$$I_A = I_0 \cdot \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \cdot p_A \quad \text{Gl. 6.2.4-12}$$

bzw.

$$\frac{1}{I_0} \cdot \frac{I_A}{p_A} = \frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad \text{Gl. 6.2.4-13}$$

## Aktivierungsvolumen einer Adsorptionsreaktion

Ähnlich wie bei der Herleitung der Adsorptionsvolumina kann auch in diesem Fall der Spannungsabfall bedingt durch den Elektrolytwiderstand eventuell nicht vernachlässigt werden. In diesem Fall muß die Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_p^\varphi$  mit berücksichtigt werden.

$$k_p^\varphi = k_p^0 \cdot e^{-\varphi} \quad \text{Gl. 6.2.4-14}$$

wobei  $k_p^\varphi = k_p^0$ , falls das dimensionslose Potential  $\varphi = 0$  ist.

Mit Gleichung 6.2.4-4 erhält man:

$$\frac{\partial}{\partial p} \ln(k_p^\varphi) = \frac{\partial}{\partial p} \ln(k_p^0) - \frac{\partial \varphi}{\partial p} = -\frac{\Delta V^\#}{RT} - \frac{\partial \varphi}{\partial p} \quad \text{Gl. 6.2.4-15}$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung 6.2.4-7 läßt sich die Geschwindigkeitskonstante ersetzen zu:

$$\frac{1}{I} \cdot \frac{\partial I}{\partial p} = -\frac{\Delta V^\#}{RT} - \frac{\partial \varphi}{\partial p} \quad \text{Gl. 6.2.4-16}$$

Mit  $\partial \varphi = -\frac{R_e}{a} \cdot \partial I$  erhält man

$$\frac{1}{I} \cdot \frac{\partial I}{\partial p} = -\frac{\Delta V^\#}{RT} + \frac{R_e}{a} \cdot \frac{\partial I}{\partial p} \quad \text{Gl. 6.2.4-17}$$

bzw.

$$\frac{\partial I}{\partial p} \cdot \left( \frac{1}{I} - \frac{R_e}{a} \right) = -\frac{\Delta V^\#}{RT} \quad \text{Gl. 6.2.4-18}$$

Damit ergibt sich:

$$\frac{\delta I}{I_0} = -\frac{1}{(a - I_0 \cdot R_e)} \cdot \frac{\Delta V^\#}{RT} \cdot \delta p \quad \text{Gl. 6.2.4-19}$$

wobei ähnlich wie in Gleichung 6.2.4-10 I durch  $I_0$  ersetzt wurde.

### 6.2.5. Aktivierungsvolumen einer Adsorptionsreaktion

Jede Adsorptionsreaktion kann durch einen Adsorptionswiderstand  $R_{ad}$  und eine Adsorptionskapazität  $C_{ad}$  dargestellt werden. Betrachtet man nur diese beiden Elemente, so gilt für das dimensionslose Potential:

## Theoretischer Teil

---

$$\varphi = Z \cdot \frac{I}{a} = \left( R_{ad} + \frac{1}{i\omega C_{ad}} \right) \cdot \frac{I}{a} \quad \text{Gl. 6.2.5-1}$$

Durch eine Veränderung des Drucks (durch Druckmodulation) erfolgt, unter der Annahme einer konstanten Adsorptionskapazität, eine Modulation des Adsorptionswiderstandes. Die totale Änderung des Adsorptionswiderstandes ist durch die Änderung des Potentials und des Drucks bestimmt. Es ergibt sich:

$$dR_{ad} = \frac{\partial R_{ad}}{\partial p} dp + \frac{\partial R_{ad}}{\partial \varphi} d\varphi \quad \text{Gl. 6.2.5-2}$$

Betrachtet man nun die Änderung des dimensionslosen Potentials  $\varphi$  mit dem Druck, wobei die Änderung der Kapazität (diese ist konstant) mit dem Druck null ergibt, so erhält man aus Gleichung 6.2.5-1:

$$a \cdot \frac{d\varphi}{dp} = R_{ad} \cdot \frac{dI}{dp} + I \cdot \frac{dR_{ad}}{dp} + \frac{1}{i\omega C_{ad}} \cdot \frac{dI}{dp} \quad \text{Gl. 6.2.5-3}$$

bzw. durch Einsetzen von Gleichung 6.2.5-2:

$$\frac{d\varphi}{dp} = \frac{R_{ad} dI}{a dp} + \frac{I}{a} \cdot \frac{\partial R_{ad}}{\partial p} \frac{dp}{dp} + \frac{I}{a} \cdot \frac{\partial R_{ad}}{\partial \varphi} \frac{d\varphi}{dp} + \frac{1}{a i\omega C_{ad}} \frac{dI}{dp} \quad \text{Gl. 6.2.5-4}$$

Mißt man unter potentiostatischen Bedingungen, d.h. bei einem konstanten Potential  $\varphi$ , so ist  $\frac{d\varphi}{dp} = 0$ , und es resultiert:

$$0 = R_{ad} \cdot \frac{dI}{dp} + I \cdot \frac{\partial R_{ad}}{\partial p} + \frac{1}{i\omega C_{ad}} \cdot \frac{dI}{dp} \quad \text{Gl. 6.2.5-5}$$

bzw.

$$\frac{dI}{dp} = - \frac{i\omega C_{ad}}{i\omega R_{ad} C_{ad} + 1} \cdot I \cdot \frac{dR_{ad}}{dp} \quad \text{Gl. 6.2.5-6}$$

Bereits in der Diplomarbeit <sup>/18/</sup> und in der Literatur <sup>/15/</sup> (siehe dazu auch Kapitel 4.2.2) wurde der minimale Adsorptionswiderstand unter Frumkin Bedingungen hergeleitet. Man erhält:

## Aktivierungsvolumen einer Adsorptionsreaktion

$$R_{ad} = \frac{2RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{ck_{ad}k_{des}}} \quad \text{Gl. 6.2.5-7}$$

Unter Berücksichtigung der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ad}$  und  $k_{des}$

$$k_{ad} = k_{ad}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta V_{ad}^\# \cdot p}{RT}\right) \quad \text{Gl. 6.2.5-8}$$

und

$$k_{des} = k_{des}^0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta V_{des}^\# \cdot p}{RT}\right) \quad \text{Gl. 6.2.5-9}$$

ergibt sich:

$$R_{ad} = \frac{2RT}{n^2 F^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{ck_{ad}^0 k_{des}^0}} \quad \text{Gl. 6.2.5-10}$$

$$\cdot \exp\left(-\frac{p}{RT} \cdot \frac{[\Delta V_{ad}^\# + \Delta V_{des}^\#]}{2}\right)$$

Betrachtet man nun die Änderung des Widerstandes mit dem Druck, so bekommt man:

$$\frac{d}{dp} \ln R_{ad} = -\frac{1}{RT} \cdot \left[ \frac{\Delta V_{ad}^\# + \Delta V_{des}^\#}{2} \right] \quad \text{Gl. 6.2.5-11}$$

Setzt man Gleichung 6.2.5-11 in Gleichung 6.2.5-6 ein, erhält man:

$$\frac{dI}{dp} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{i\omega R_{ad} C_{ad}}{(i\omega R_{ad} C_{ad} + 1)} \cdot \frac{[\Delta V_{ad}^\# + \Delta V_{des}^\#]}{2} \cdot I \quad \text{Gl. 6.2.5-12}$$

bzw.

$$\delta I = \frac{1}{RT} \cdot \frac{i\omega R_{ad} C_{ad}}{(i\omega R_{ad} C_{ad} + 1)} \cdot \frac{[\Delta V_{ad}^\# + \Delta V_{des}^\#]}{2} \cdot I_0 \quad \text{Gl. 6.2.5-13}$$

$$\cdot p_A \sin(\omega t)$$

oder

## Theoretischer Teil

$$\frac{1}{r_0} \cdot \frac{I_A}{p_A} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{i\omega R_{ad} C_{ad}}{(i\omega R_{ad} C_{ad} + 1)} \cdot \frac{[\Delta V_{ad}^{\#} + \Delta V_{des}^{\#}]}{2} \quad \text{Gl. 6.2.5-14}$$

Bei Kenntnis der Adsorptionskapazität, des Adsorptionswiderstandes und des Reaktionsvolumens, lassen sich mit:

$$\Delta V^R = \Delta V_{des}^{\#} - \Delta V_{ad}^{\#} \quad \text{Gl. 6.2.5-15}$$

das Adsorptions- und das Desorptionsvolumen berechnen, wobei zu beachten ist, daß  $I_A$  komplex ist. Es liegt demnach eine Phasenverschiebung gegenüber der Druckmodulation vor.

Ist der Adsorptionswiderstand wesentlich größer als die Impedanz der Adsorptionskapazität  $\frac{1}{i\omega C_{ad}}$  (d.h. bei hohen Frequenzen), so läßt sich die „1“ im Nenner von Gleichung 6.2.5-15 vernachlässigen. Damit ist die Stromamplitude real, und es liegt keine Phasenverschiebung vor. Im umgekehrten Fall, falls der Adsorptionswiderstand wesentlich kleiner ist als die Impedanz der Adsorptionskapazität (bei niedrigen Frequenzen), läßt sich  $i\omega R_{ad} C_{ad}$  vernachlässigen. Die Stromamplitude ist dann rein imaginär, und es liegt eine Phasenverschiebung von  $90^\circ$  vor.

Auch bei der Berechnung des Aktivierungsvolumens muß eventuell der Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand berücksichtigt werden. Hinzu kommt noch die Druckabhängigkeit der Referenzelektrode. Der Vollständigkeit halber soll auch diese Korrekturmöglichkeit hier aufgezeigt werden. Die Änderung des tatsächlich an der Arbeitselektrode anliegenden Potentials mit dem Druck ist:

$$\frac{d\varphi}{dp} = -\frac{R_e}{a} \cdot \frac{dI}{dp} + \frac{d\varphi_{ref}}{dp} \quad \text{Gl. 6.2.5-16}$$

Durch Einsetzen in Gleichung 6.2.5-4 erhält man:

$$\begin{aligned} & \frac{dI}{dp} \cdot \left[ R_e + R_{ad} + \frac{1}{i\omega C_{ad}} - R_e \cdot \frac{I}{a} \cdot \frac{\partial R_{ad}}{\partial \varphi} \right] \\ & = I \cdot \frac{\partial R_{ad}}{\partial p} + I \cdot \frac{\partial R_{ad}}{\partial \varphi} \cdot \frac{d\varphi_{ref}}{dp} - \frac{d\varphi_{ref}}{dp} \cdot a \end{aligned} \quad \text{Gl. 6.2.5-17}$$

Die Abhängigkeit des Adsorptionswiderstandes von dem Potential  $\varphi$  wurde bereits in der Literatur<sup>/15/</sup> und in der Diplomarbeit<sup>/18/</sup> dargestellt (siehe Gleichung 4.2.2-1). Man erhält:

## Aktivierungsvolumen einer Adsorptionsreaktion

$$\frac{\partial R_{ad}}{\partial \varphi} = 0,5 \cdot R_{ad}^{min} \cdot \sinh(0,5 \cdot \varphi) \quad \text{Gl. 6.2.5-18}$$

Durch Taylor-Reihenentwicklung ist  $\sinh(x) = x$  für kleine  $x$ . Man kann Gleichung 6.2.5-18 bei kleinen Werten von  $\varphi$  (d.h. in der Umgebung des Adsorptionspeaks) also vereinfachen zu:

$$\frac{\partial R_{ad}}{\partial \varphi} = 0,25 \cdot R_{ad}^{min} \cdot \varphi \quad \text{Gl. 6.2.5-19}$$

Für Gleichung 6.2.5-17 ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dp} \cdot \left[ R_e + R_{ad} + \frac{1}{i\omega C_{ad}} - 0,25 \cdot R_e \cdot \frac{I}{a} \cdot R_{ad} \cdot \varphi \right] & \quad \text{Gl. 6.2.5-20} \\ = I \cdot \frac{\partial R_{ad}}{\partial p} + [0,25 \cdot R_{ad} \cdot \varphi \cdot I - a] \cdot \frac{d\varphi_{ref}}{dp} \end{aligned}$$

Durch Einsetzen von Gleichung 6.2.5-11 in Gleichung 6.2.5-20 erhält man folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dp} = & \left[ \frac{i\omega C_{ad}}{\left( R_e + R_{ad} - 0,25 \frac{I}{a} \cdot R_e \cdot R_{ad} \cdot \varphi \right) i\omega C_{ad} + 1} \right] \quad \text{Gl. 6.2.5-21} \\ & * I \cdot \left[ \frac{R_{ad}}{RT} \cdot \frac{[\Delta V_{des}^\# + \Delta V_{ad}^\#]}{2} - \left[ 0,25 \cdot R_{ad} \cdot \varphi - \frac{a}{I} \right] \frac{\Delta V_{ref}^R}{-RT} \right] \end{aligned}$$

bzw. :

$$\begin{aligned} \frac{I_A}{I_{0PA}} = & \left[ \frac{i\omega C_{ad}}{\left( R_e + R_{ad} - 0,25 \frac{I}{a} R_e R_{ad} \varphi \right) i\omega C_{ad} + 1} \right] \quad \text{Gl. 6.2.5-22} \\ & * \frac{R_{ad}}{RT} \cdot \frac{[\Delta V_{des}^\# + \Delta V_{ad}^\#]}{2} - \left[ 0,25 \cdot R_{ad} \cdot \varphi - \frac{a}{I} \right] \frac{\Delta V_{ref}^R}{-RT} \end{aligned}$$

Wird in Gleichung 6.2.5-22 der Elektrolytwiderstand gleich Null gesetzt, erhält man die Gleichung für einen vernachlässigbaren Elektrolytwiderstand, in der aber das Reaktionsvolumen der Referenzelektrode berücksichtigt ist:



## Ergebnisse und Diskussion

$$\frac{I_A}{I_{0PA}} = \left[ \frac{i\omega C_{ad}}{R_{ad}i\omega C_{ad} + 1} \right] \quad \text{Gl. 6.2.5-23}$$

$$* \frac{R_{ad}}{RT} \cdot \frac{[\Delta V_{des}^\# + \Delta V_{ad}^\#]}{2} - \left[ 0,25 \cdot R_{ad} \cdot \varphi - \frac{a}{t} \right] \frac{\Delta V_{ref}^R}{RT}$$

Auch in diesem Fall stellt sich die Frage, wann man den Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand oder das Volumen der Referenzelektrode berücksichtigen muß. Besonders geeignet zur Bestimmung von Aktivierungsvolumina sind Systeme, die sehr langsam sind und einen großen Adsorptionswiderstand haben. Der Elektrolytwiderstand kann in diesem Fall meist gegenüber dem Adsorptionswiderstand vernachlässigt werden, und es gilt Gleichung 6.2.5-23. Die Frage, ob das Reaktionsvolumen der Referenzelektrode vernachlässigt werden darf, kann in diesem Fall nicht so eindeutig geklärt werden, da im günstigsten Fall sowohl der Prozeß an der Arbeitselektrode wie auch an der Referenzelektrode langsam ist. In diesem Fall sollte der Phasenwinkel genauer betrachtet werden. Liegt annähernd keine bzw. eine Phasenverschiebung von  $180^\circ$  vor, so hat das Reaktionsvolumen der Referenzelektrode auf die Wechselstromamplitude nur einen geringfügigen Einfluß und kann somit vernachlässigt werden. In diesem Fall gilt (falls zusätzlich der Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand vernachlässigbar ist) Gleichung 6.2.5-14.

### 6.3. Ergebnisse und Diskussion

Zwar wäre es aus systematischen Gründen besser, zunächst die Bestimmung der Reaktionsvolumina zu beschreiben, die zur Kontrolle des Verfahrens durchgeführt wurden. Da diese, mangels Diaphragma, aber nur indirekt gemessen werden konnten, weil das Reaktionsvolumen einer als Referenzelektrode geschalteten Elektrode gemessen wurde und die Arbeitselektrode nur als Hilfselektrode fungierte, werden im folgenden zunächst die Messungen der Adsorptionsvolumina vorgestellt.

#### 6.3.1. Wasserstoffadsorption an Platin in schwefelsaurer Lösung

Gegenstand dieser Untersuchung war die Bestimmung des Adsorptionsvolumens von Wasserstoff an einer Platinelektrode. In der Literatur wurden bereits die zur Berechnung des Adsorptionsvolumens benötigten Größen, das Reaktionsvolumen der Wasserstoffreaktion und die partiellen Molvolumina von Protonen und von gelöstem Wasserstoff, aufgezeigt. Als Elektrolytlösung fungierte eine  $10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit 0,1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Die Referenzelektrode bestand aus einem Platindraht, welcher durch die Spuren von Sauerstoff in der Lösung als Platin-/Sauerstoff-Quasi-Referenzelektrode fungierte. Ein zuvor an diesem Platindraht gemess-

## Wasserstoffadsorption an Platin in schwefelsaurer Lösung

---

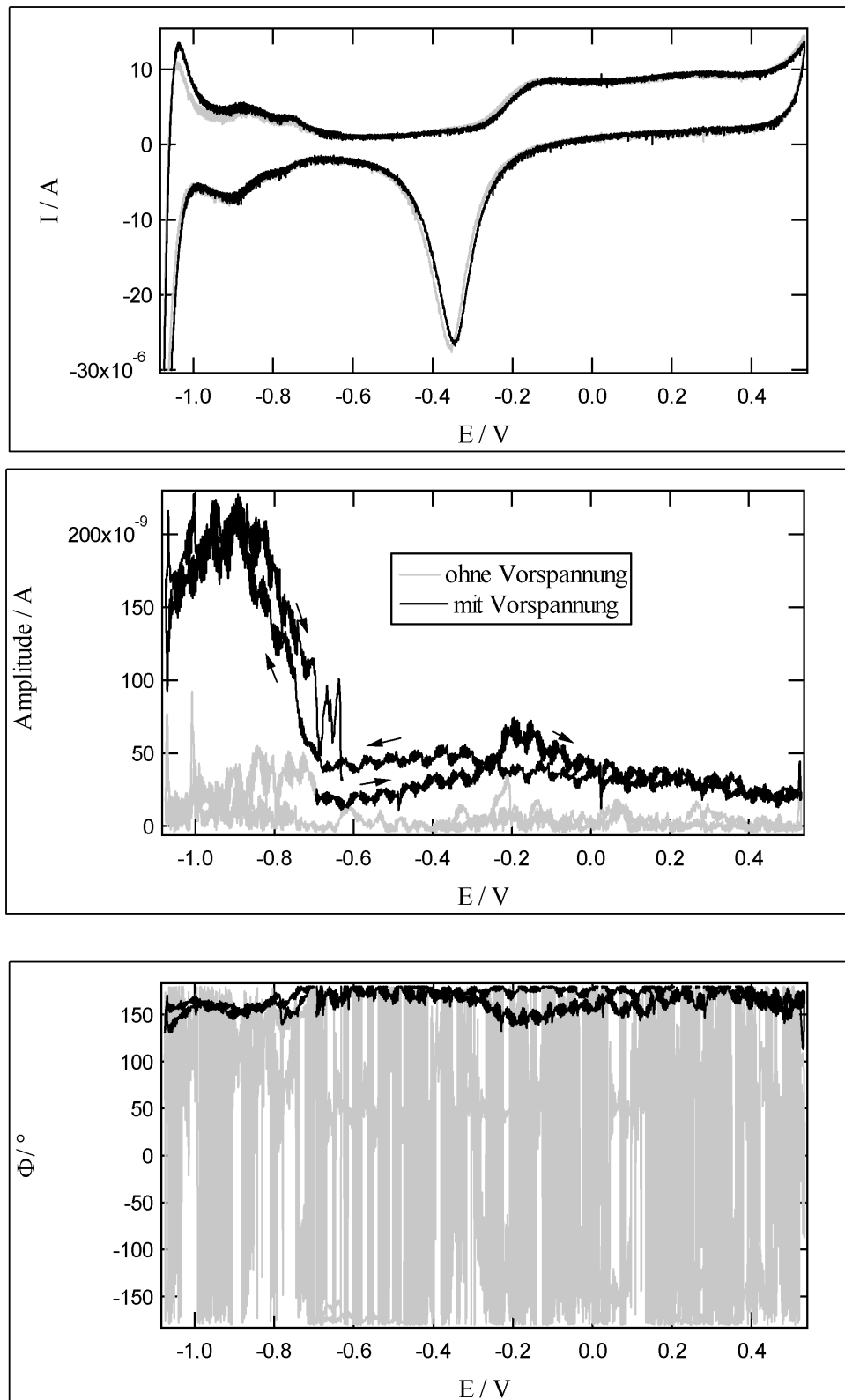
senes Impedanzspektrum zeigte, daß die Reaktion an der Platin-/Sauerstoff-Quasi-Referenzelektrode der Druckmodulation bei Frequenzen oberhalb von 100 mHz nicht zu folgen in der Lage ist, d.h. eine Druckabhängigkeit der Referenzelektrode liegt nicht vor.

Abbildung 6.3.1-1 zeigt die Druckmodulation bei 35,2 Hz. In diesem Fall wurde ein zyklisches Voltammogramm im Bereich von  $-1100$  bis  $500$  mV aufgenommen. Deutlich erkennbar ist das Deckschichtdiagramm von Platin in schwefelsaurer Lösung.

Am Kraftsensor wurde eine Druckamplitude (Peak to Peak Amplitude) von  $850$  mbar gemessen. Zunächst wurde das zyklische Voltammogramm ohne Druckmodulation aufgenommen. Nach ca.  $150$  s wurde das Gewinde (12) in Abbildung 3.2.1-2 vorsichtig mit einer Vorspannung von  $2$  Nm festgeschraubt. Ab diesem Zeitpunkt wurde der Druck kontinuierlich moduliert. Die Kontrollmessungen bei arbeitendem Piezo, aber ohne wirkliche Druckmodulation, waren nötig, um das Vorliegen eines Artefaktes aufgrund elektrischer Einstreuungen ausschließen zu können.

Die Kurven (CV, Amplitude und Phase) mit wirklicher Druckmodulation sind schwarz, die Kurven ohne Druckmodulation sind grau. Im Wasserstoffbereich bei ca.  $-900$  mV sieht man einen deutlichen Anstieg der Amplitude auf ca.  $200$  nA. Der Phasenwinkel bleibt während der Messung relativ konstant bei einem Wert von ca.  $160^\circ$ . Bei ca.  $-200$  mV ist ein erneuter Anstieg in der Amplitude erkennbar, der aber wesentlich kleiner ist und ungefähr  $50$  nA beträgt. (Die große Streuung bei den Werten für den Phasenwinkel ohne Druckmodulation ist eine Folge der gegen Null tendierenden Amplitude).

Aufgrund des Anschlusses der Meßkarte war das Vorzeichen des Stroms bei diesen Messungen invertiert, der Phasenwinkel dieser Messung ist für die Abbildung daher um  $180^\circ$  entsprechend konvertiert worden. Da der Phasenwinkel ohne Korrektur zwischen  $-180^\circ$  und  $180^\circ$  hin- und herspringt, ist dies auch in der Abbildung der Fall. Der Phasenwinkel ist bei der Messung ohne Vorspannung ca.  $0^\circ$ .



**Abb. 6.3.1-1** Druckmodulation bei 35,2 Hz an dem System  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  mit 0,1 M  $K_2SO_4$  an drei Platinelektroden als AE, GE, RE (CV, Amplitude, Phase; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ )

## Wasserstoffadsorption an Platin in schwefelsaurer Lösung

Bei  $-1000$  mV erhält man eine Stromamplitude von  $180$  nA und einer Phasenverschiebung von  $160^\circ$ . Berücksichtigt man die geometrische Oberfläche der Elektrode von  $0,16$  cm<sup>2</sup>, so erhält man eine Stromdichte der Amplitude von  $1,15$   $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Man erhält für die Stromamplitude folgende komplexe Größe:  $(-1,083 + i \cdot 0,392)$   $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Die Messung wurde bei einer Kreisfrequenz  $\omega$  von  $221$  Hz und mit einer Druckamplitude  $p_A$  von  $60600$  Pa aufgenommen. Die Bedeckung  $\Gamma$  für adsorbierten Wasserstoff wurde hier mit  $70\%$  entsprechend  $1,54 \cdot 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup> angenommen. Der Elektrolytwiderstand, ermittelt durch Impedanzspektroskopie, beträgt  $4,13$   $\Omega\text{cm}^2$ . Nach Einsetzen in Gleichung 6.2.2-27 erhält man folgenden Ausdruck:

$$(i \cdot 0,392 - 1,083)10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2} = 0,247 \cdot i \Delta V_{\text{ad}}^{\text{komplex}} \frac{\text{A mol}}{\text{cm}^3 \text{ m}} - (0,638 + i \cdot 1,763)10^{-6} \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$$

Daraus resultiert entsprechend ein  $i \cdot \Delta V_{\text{ad}}$  von  $[(-1,80 + i \cdot 8,73) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$ . Das Adsorptionsvolumen sollte eigentlich eine rein reale Größe sein und entsprechend sollte bei der Kalkulation des Adsorptionsvolumens kein Realteil im ersten Term der rechten Seite auftreten. Jedoch wurden bei der Herleitung des Adsorptionsvolumens einige Näherungen (Elektrosorptionswertigkeit von eins, Anwendung von Langmuir-Bedingungen) vorgenommen. Der Realteil ist jedoch genügend klein gegenüber dem Imaginärteil, so daß man auf ein Adsorptionsvolumen  $\Delta V_{\text{ad}}$  von  $8,7$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> kommt (Langmuir-Bedingungen).

Durch Integration der Ladung im zyklischen Voltammogramm wurde die tatsächliche Bedeckung der Oberfläche bezogen auf die geometrische Oberfläche von  $0,16$  cm<sup>2</sup> berechnet. Die maximale Bedeckung des Wasserstoffs an der Elektrodenoberfläche ergibt sich mit  $\Gamma_{\text{max}} = 4 \cdot 10^{-9}$  mol cm<sup>-2</sup>. Dieser Wert läßt darauf schließen, daß der Rauigkeitsfaktor der Elektrode mindestens  $1,8$  beträgt. Unter dieser Voraussetzung ist das Adsorptionsvolumen  $\Delta V_{\text{ad}} = 4,8$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> bei  $70\%$  Bedeckung unter Langmuir-Bedingungen.

Bei  $-750$  mV erhält man eine Stromamplitude von  $135$  nA bzw.  $850$  nA cm<sup>-2</sup> mit einer Phasenverschiebung von  $160^\circ$ . Für die Stromamplitude als komplexe Zahl erhält man  $(-0,253 + i \cdot 0,068)$   $\mu\text{A cm}^{-2}$ . Bei einer tatsächlichen Bedeckung von  $\Gamma = 1,3 \cdot 10^{-10}$  mol cm<sup>-2</sup> (Integration des CV's; Integrationsgrenzen  $-0,65$  V und  $-0,75$  V) resultiert daraus ein Adsorptionsvolumen von  $9,5$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup> mit  $i \cdot \Delta V_{\text{ad}} = [(-9,77 + i \cdot 9,46) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$  sowohl unter Henry-Bedingungen als auch unter Langmuir-Bedingungen. Berücksichtigt man den Rauigkeitsfaktor von  $1,8$ , so erhält man ein Adsorptionsvolumen von  $\Delta V_{\text{ad}} = 5,2$  cm<sup>3</sup>mol<sup>-1</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

Diese Daten sind in der Gauß'schen Zahlenebene in Abbildung 6.3.1-2 veranschaulicht. Dabei wurde die gemessene, komplexe Stromamplitude als  $I_{\text{gemessen}}$  aufgetragen, der Korrekturwert, der durch den Elektrolytwiderstand resultiert, als  $I_{\text{Korrektur}}$  und  $i \cdot \Delta V_{\text{ad}} \cdot c$  als  $I_{\text{Theorie}}$  ( $c$  umfaßt in diesem Fall alle Konstanten, die bei diesem Term auftreten). Die Summe aus dem Korrekturwert und der komplexen Stromamplitude ergibt  $i \cdot \Delta V_{\text{ad}} \cdot c$ . Bei dieser Darstellung wurde der Rauigkeitsfaktor nicht berücksichtigt.

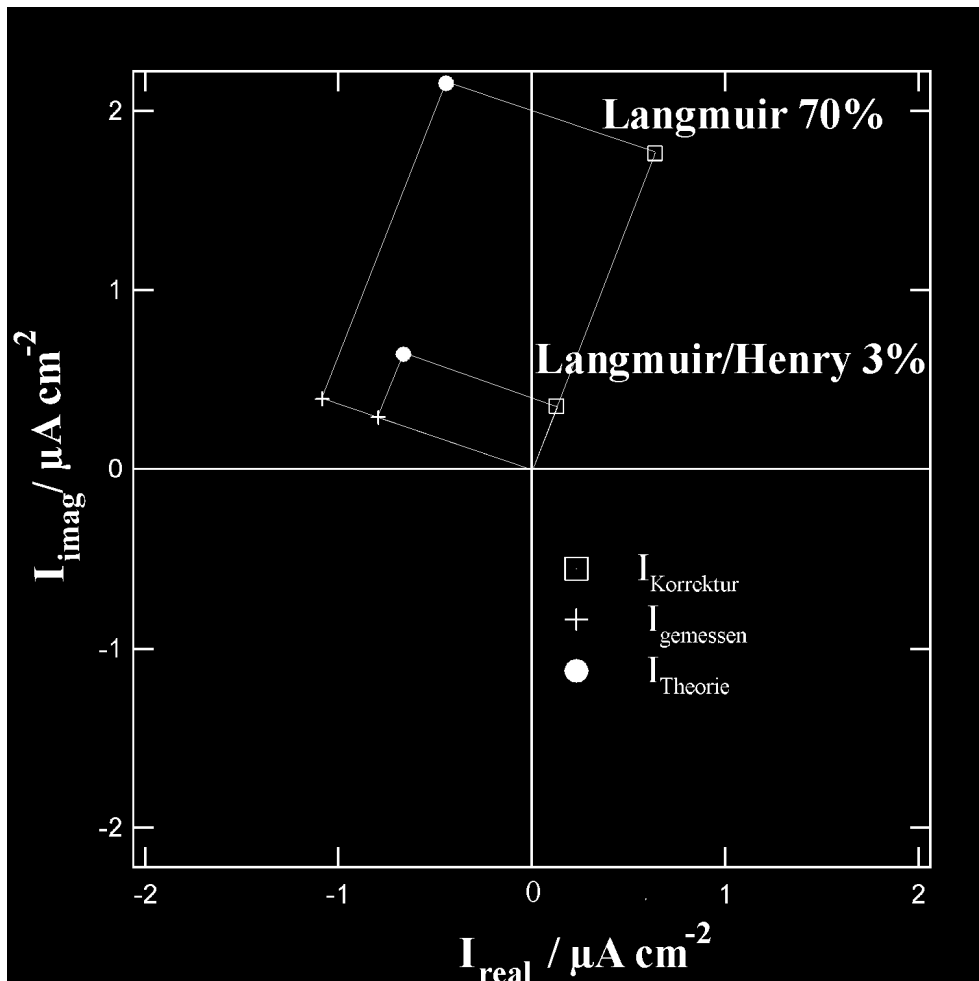


Abb. 6.3.1-2 Ergebnisse der Berechnungen (Darstellung nach Gleichung 6.2.2-30); unter Langmuir-Bedingungen bei einer Bedeckung von 70%; unter Henry-/ Langmuir-Bedingungen bei einer Bedeckung von 3%; Summe aus der komplexen Stromamplitude und dem Korrekturwert ergibt  $i \cdot \Delta V_{\text{ad}} \cdot c$  (die Konstante  $c$  ist die Zusammenfassung aller Konstanten)

Mit dem Reaktionsvolumen für die Wasserstoffadsorption  $\Delta V_{\text{ad}} (H_{\text{ad}})$  von  $4,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  läßt sich das partielle molare Volumen des adsorbierten Protons  $v_{H_{\text{ad}}}$  berechnen. Zana et al.<sup>[70]</sup> geben den Wert für das partielle molare Volumen der Protonen mit  $v_{H^+} = -5,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  an. Demnach beträgt das partielle molare Volumen des adsorbierten Wasserstoff  $v_{H_{\text{ad}}}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit null. Da üblicherweise angenommen wird (z.B. von Clavilier<sup>[73]</sup>), daß der ad-

sorbierte Wasserstoff sich in der Mitte zwischen drei Platinatomen befindet, ist es nicht verwunderlich, daß der Wert nahezu null beträgt. Auch ist dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit der üblichen Annahme, daß der adsorbierte Wasserstoff ungeladen ist.

Das partielle molare Volumen des adsorbierenden Wasserstoffs wurde alternativ nach Gleichung 6.2.3-7 über den Oberflächenvolumenüberschuß berechnet. Bei einer Druckamplitude von 60600 Pa, einer tatsächlichen Bedeckung von  $\Gamma = 3,1 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$  (Integration des CV's; Integrationsgrenzen - 0,65 V und -1 V), einer Frequenz von 221 Hz und dem Wert aus der Integration der Stromamplitude nach dem Potential von  $4,1 \cdot 10^{-7} \text{ A V cm}^{-2}$  bekommt man einen Wert von  $v_{H_{ad}} = 4,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  für das partielle molare Volumen des adsorbierten Wasserstoff, wenn man auch hier den Wert der Protonen in der Lösung mit  $v_{H^+} = -5,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  von Zana einsetzt ( $\Gamma_V / \Gamma_i = (9,8 - 5,4) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ).

### 6.3.2. Jodadsorption an Platin in alkalischer Lösung

Die Messungen der Jodadsorption an Platin sollen in dieser Arbeit nur der Vollständigkeit halber aufgeführt werden. Die ursprüngliche Intention bei dieser Messung war die Bestimmung des Ladungszustandes des adsorbierten Jod. Bei diesem System traten jedoch besondere Schwierigkeiten auf. Durch die 0,1 M Kalilauge wurde sowohl das Glas mit den eingeschmolzenen Platindrähten wie auch der Perbunan O-Ring angeätzt, so daß es teilweise zu Undichtigkeiten kam. Ein weiteres Problem waren Verunreinigungen der Lösung, ein bekanntes Problem bei KOH. Der Wasserstoffadsorptionsbereich überlappte mit dem Jodadsorptionsbereich, so daß beide Adsorptionsbereiche nicht eindeutig trennbar waren. Selbst durch Kapazitätsmessungen konnten die Adsorptionsbereiche nicht eindeutig identifiziert werden. Dies machte eine Auswertung des Adsorptionsvolumens bei diesem System unmöglich. Die Messungen wurden aufgrund der bereits genannten negativen Eigenschaften der Kalilauge nicht wiederholt.

Die Messungen erfolgten in einer 0,1 M KOH-Lösung mit  $10^{-3} \text{ M KJ}$ .

Abbildung 6.3.2-1 zeigt das zyklische Voltammogramm unter Druckmodulation. Bei dieser Messung wurde das untere Potential so gewählt, daß ein großer Teil der Wasserstoffentwicklung mit aufgenommen wurde. Um eventuell vorhandene Adsorptionspeaks sichtbar zu machen, wurde das zyklische Voltammogramm gespreizt, so daß die Wasserstoffentwicklung in diesem Fall nicht mehr zu sehen ist. Die Amplitude des durch Druckmodulation resultierenden

## Ergebnisse und Diskussion

Wechselstroms zeigt jedoch deutlich ein Signal in diesem Bereich.

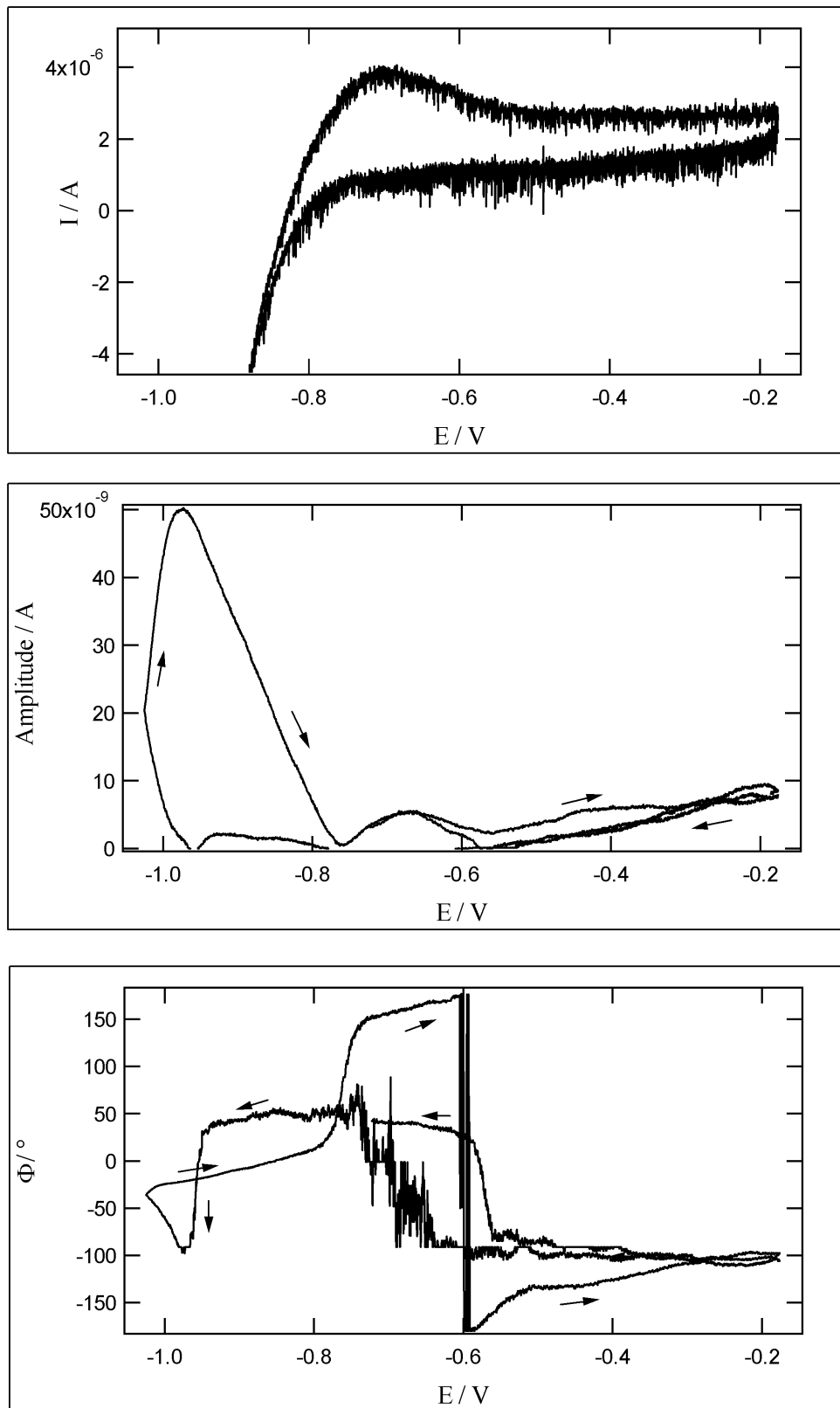


Abb. 6.3.2-1 Druckmodulation bei 35,2 Hz an dem System 0,1 M KOH mit  $10^{-3}$  M KJ an drei Platinelektroden als AE, GE, RE (CV, Amplitude, Phase; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ )

Das zyklische Voltammogramm zeigt keinerlei auffällige Adsorptionsprozesse bis auf die starke Wasserstoffadsorption im Bereich von  $-0,7$  V, die vermutlich die Jodadsorption überlagert. Die Amplitude hat ein ausgeprägtes Maximum im Bereich der Wasserstoffentwicklung von  $50$  nA. Die Amplitude wird in diesem Bereich größer, je mehr man in der Wasserstoffentwicklung mißt. Zudem findet man einen Peak von ca.  $5,5$  nA im Bereich von  $-0,67$  V, der möglicherweise auf die Jodadsorption hindeutet. Die Interpretation des Phasenwinkels fällt in diesem Fall besonders schwer, da der Phasenwinkel kaum konstante Bereiche zeigt. Im Bereich der Wasserstoffentwicklung liegt der Phasenwinkel bei  $0^\circ$  bzw. im Rücklauf bei  $50^\circ$ . Im Bereich des zweiten Peaks um  $-0,67$  V ist der Phasenwinkel  $150^\circ$  und im Rücklauf  $50^\circ$ . Es erfolgt ein Vorzeichenwechsel im anodischen Lauf bei  $-0,6$  V. Danach ist der Phasenwinkel relativ konstant bei  $100^\circ$ . Aus den oben genannten Gründen soll die weitere Interpretation dieser nur vorläufigen Messung nicht erfolgen.

### 6.3.3. Thalliumadsorption an Platin in schwefelsaurer Lösung

Ein weiteres System, welches untersucht wurde, ist die Thalliumadsorption an Platin. Es wurde in einer  $0,1$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit  $10^{-3}$  M  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  gemessen. Abbildung 6.3.3-1 zeigt das zyklische Voltammogramm im Bereich von  $-1,1$  V bis  $0,4$  V unter Druckmodulation bei einer Frequenz von  $35,2$  Hz. Deutlich erkennbar ist die Unterdrückung der Wasserstoffadsorption im Bereich von  $-1$  V bis  $0,65$  V. Bei  $-0,2$  V bzw. im kathodischen Rücklauf bei  $-0,3$  V sind zwei Peaks vorhanden, die der Thalliumadsorption zuzuordnen sind.

Die Amplitude des Wechselstroms, die aus der Druckmodulation resultiert, zeigt ein Maximum bei  $-0,58$  bzw. im Rücklauf bei  $-0,47$  mit  $16$  nA, um dann bei  $0,16$  V bzw. bei  $0,05$  V in ein Minimum mit  $2$  nA abzufallen. Im Wasserstoffbereich beträgt die Amplitude ca.  $12$  nA. Der Phasenwinkel bleibt über weite Bereiche nahezu konstant. Im Wasserstoffbereich liegt der Phasenwinkel bei ca.  $200^\circ$  und im Bereich der Thalliumadsorption beträgt er ca.  $180^\circ$ . Er fällt dann bei  $-0,13$  V bis auf  $90^\circ$  ab.



## Ergebnisse und Diskussion

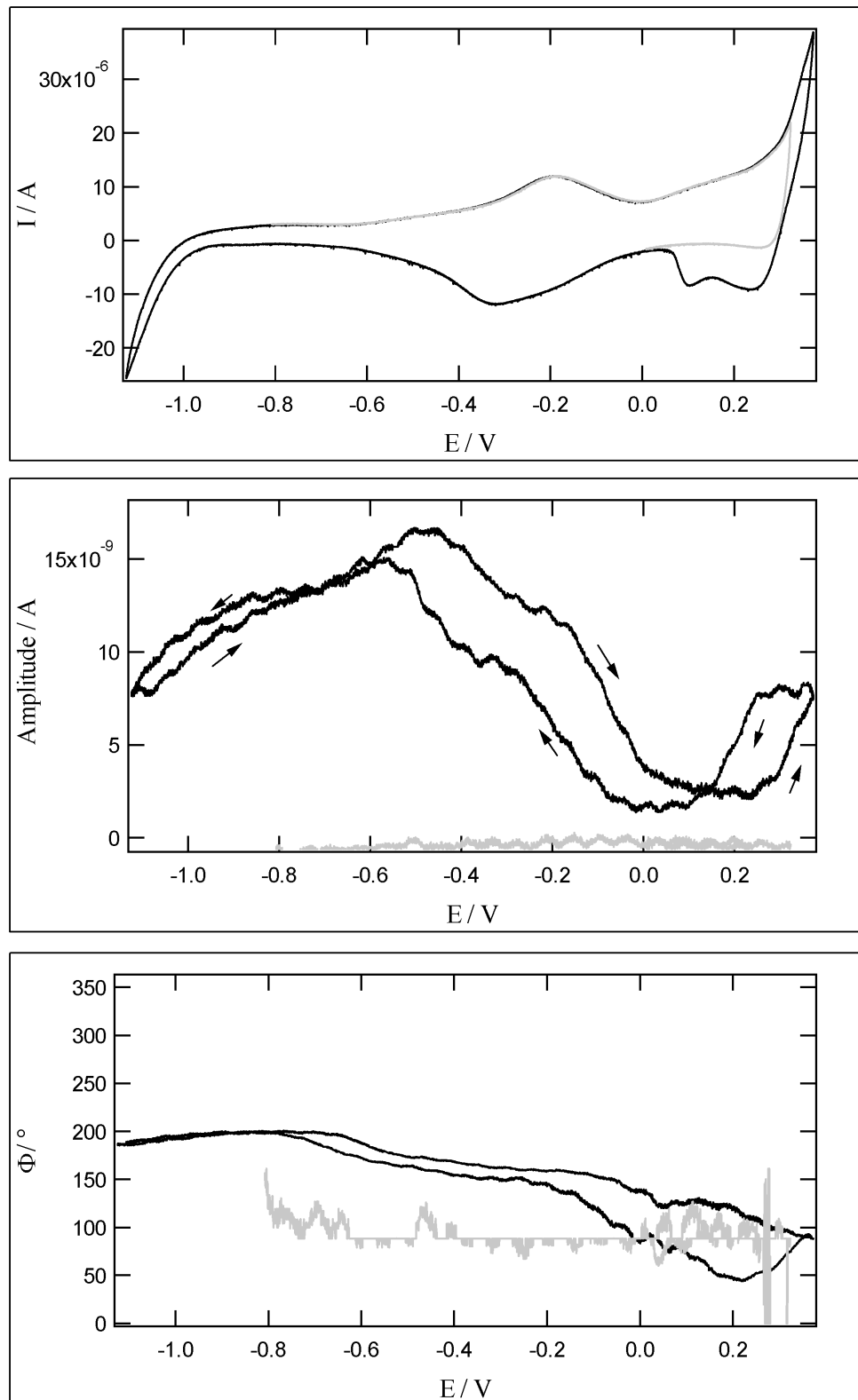


Abb. 6.3.3-1 Druckmodulation bei 35,2 Hz an dem System  $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  mit  $10^{-3} \text{ M Ti}_2\text{SO}_4$  an drei Platinelektroden als AE, GE, RE (CV, Amplitude, Phase; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ )

Auch bei diesem System wurde die Messung mit Vorspannung durchgeführt (schwarze Linie) und ohne (graue Linie), um Artefakte auszuschließen.



**Abb. 6.3.3-2** Druckmodulation bei verschiedenen Frequenzen (35,2 Hz, 94,2 Hz, 165,2 Hz, 215 Hz, 336 Hz) an dem System 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 10<sup>-3</sup> M Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an drei Platinelektroden als AE, GE, RE (CV, Amplitude, Phase; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ )

## Ergebnisse und Diskussion

---

Abbildung 6.3.3-2 zeigt die Druckmodulationen an diesem System bei verschiedenen Frequenzen (35,2 Hz, 94,2 Hz, 165,2 Hz, 215 Hz, 336 Hz). Die Kurven, die die Amplituden bei höheren Frequenzen zeigen, sind geglättet worden, da sich bei höheren Frequenzen zunehmend die Schwingungen der gesamten Meßanordnung bemerkbar machen.

Die Stromamplitude des aus der Druckmodulation resultierenden Wechselstroms ist im Bereich des Thalliumadsorptionspeaks nahezu konstant. Was auffällt, ist die Tatsache, daß sich das Maximum bei -0,47 V bei höheren Frequenzen zu negativeren Potentialen bis zu -0.7 V verschiebt. Dies dürfte an der Volumenänderung im Doppelschichtbereich liegen (Oberflächenvolumenüberschuß). Der Phasenwinkel beträgt bei höheren Frequenzen im Wasserstoffbereich ca. 160° und fällt bei positiveren Potentialen bis auf ca. 70° ab.

Das Aktivierungsvolumen der Thalliumadsorption wurde mittels Gleichung 6.2.5-14 ausgewertet. Dabei wurde der Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand vernachlässigt, da der Adsorptionswiderstand mit 1774 Ω größer als der Elektrolytwiderstand ist. Die Werte (siehe Abbildung 6.3.3-1) wurden bei einem Potential von -250 mV entnommen, bei dem der Thalliumadsorptionspeak maximal ist. Bei diesem Potential betrug die Stromamplitude  $I_A$ , die aus der Druckmodulation resultiert, 12,4 nA, und der Gleichstrom  $I_0$  im zyklischen Voltammogramm 11,3 µA. Die Messung wurde bei einer Kreisfrequenz  $\omega$  von 221 Hz mit einer Druckamplitude  $p_A$  von 122600 Pa aufgenommen. Der Adsorptionswiderstand mit 1774 Ω und die Adsorptionskapazität mit 97,3 µF wurden durch impedanzspektroskopische Messungen ermittelt. Man erhält für das Aktivierungsvolumen aus der Summe der Anteile aus Ad- und Desorption:

$$[\Delta V_{ad}^{\#} + \Delta V_{des}^{\#}] = [44,4 - 1,64 \cdot i] \cdot \frac{cm^3}{mol}$$

Unter Berücksichtigung einer Phasenverschiebung von 180° erhält man für das mittlere Aktivierungsvolumen  $0,5 \cdot [\Delta V_{ad}^{\#} + \Delta V_{des}^{\#}] = -22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Leider konnten die Aktivierungsvolumina der Ad- und Desorptionsreaktion im Einzelnen nicht berechnet werden, da sich das Reaktionsvolumen nicht messen ließ.

Das mittlere Aktivierungsvolumen der Ad- und Desorption sollte nach Gleichung 6.2.5-14 frequenzunabhängig sein. Wie in Abbildung 6.3.3-2 ersichtlich, ändert sich die Größe der Stromamplitude bei einem Potential von -250 mV kaum mit der Frequenz. Dies kann als Beleg dafür

geltend gemacht werden, daß hier wirklich das Aktivierungsvolumen bestimmt wurde, da sowohl das Adsorptionsvolumen wie auch der Oberflächenvolumenüberschuß zu frequenzabhängigen Stromamplituden führen.

### 6.3.4. Eisen<sup>II</sup>/<sup>III</sup>-sulfat an Platin in schwefelsaurer Lösung

Es wurde mit einer  $10^{-3}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -Lösung mit 0,1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  mit  $10^{-3}$  M  $\text{FeSO}_4$  und  $10^{-3}$  M  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  gearbeitet. Als Arbeits- und Gegenelektrode wurden Platindrähte eingesetzt. Die Referenzelektrode bestand aus einem Platindraht innerhalb der Zelle.

In dieser Messung sollte ein aus der Literatur bekanntes Reaktionsvolumen bestimmt werden, um die Richtigkeit des gewählten Ansatzes und die Zuverlässigkeit der Meßapparatur zu testen. Da bei dem jetzigen Aufbau die Trennung des Referenzelektrodenraums durch ein Diaphragma nicht möglich ist, mußte ein zunächst kompliziert erscheinender Umweg gewählt werden: Die Druckmodulation führt zu einer Potentialmodulation an der sich in Fe(II)/(III)-Lösung befindenden Platinreferenzelektrode; an einer Platinarbeitslektrode führt dies bei potentiostatischer Schaltung zu einem kapazitiven Stromfluß, dessen Größe wiederum von der Potentialmodulation abhängt.

Abbildung 6.3.4-1 zeigt die Druckmodulation bei 35,2 Hz. In diesem Fall wurde ein zyklisches Voltammogramm (CV) im Bereich von  $-700$  bis  $700$  mV aufgenommen. Im Bereich von  $-100$  mV und  $200$  mV sind die Redoxpeaks von Fe(II) / Fe(III) deutlich erkennbar.

Am Kraftsensor wurde eine Druckamplitude von 940 mbar gemessen. Zunächst wurde der Druck kontinuierlich moduliert. Dann wurde der Druck weggenommen, indem das Gewinde 12) schnell gelöst wurde. Dadurch wurde die Glaszelle, aufgrund eines leichten Unterdrucks, zwar nicht vom Druckkopf gelöst, jedoch wurde auf die Flüssigkeit keine Kraft mehr ausgeübt. Das Fehlen eines Signals (grau) bei arbeitendem Piezo zeigt, daß das Signal bei vorliegender Vorspannung (schwarz) nicht aufgrund eines Artefaktes zustande kommt.

Die Amplitude zeigt drei auffällige Signale: einen im Bereich bei  $-700$  mV im Bereich der Wasserstoffadsorption mit 30 nA, einen im Bereich bei  $-300$  mV mit 80 nA und einen im Bereich von  $600$  mV mit 120 nA.

## Ergebnisse und Diskussion

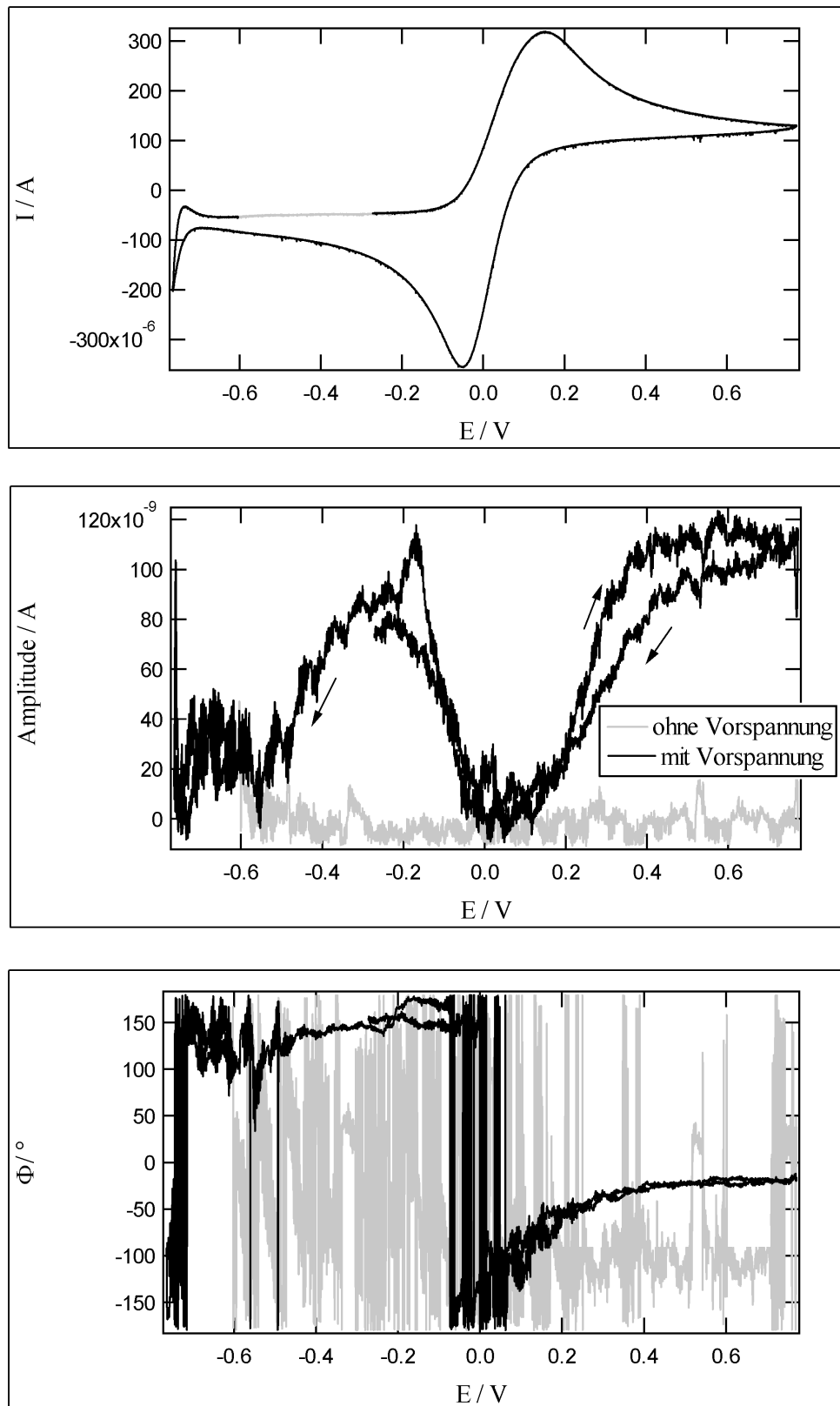


Abb. 6.3.4-1 Druckmodulation bei 35,2 Hz an dem System  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  mit 0,1 M  $K_2SO_4$  mit  $10^{-3}$  M  $Fe(II)/(III)$  an drei Pt-Elektroden als AE, GE, RE (CV, Amplitude, Phase; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ )

Bedingt durch den Anschluß der Meßkarte ist der Phasenwinkel dieser Messung um  $180^\circ$  verschoben und ist für die Abbildung entsprechend konvertiert worden. Da der Phasenwinkel in diesem Fall d.h. bei einem realen Wert von  $0^\circ$  zwischen  $-180^\circ$  und  $180^\circ$  hin- und herspringt, ist dies auch in der Abbildung der Fall. Der Phasenwinkel ist bei der Messung ohne Vorspannung ca.  $0^\circ$ .

Um das Reaktionsvolumen berechnen zu können, wurden zudem Kapazitätsmessungen vorgenommen. Wie bereits in Kapitel 6.2.1 beschrieben, wurde als Ersatzschaltbild ein Elektrolytwiderstand angenommen, in Reihe geschaltet zu einer Doppelschichtkapazität und einem Durchtrittswiderstand, die letzteren beiden wurden dabei als parallel geschaltet angenommen. Nach Gleichung 6.2.1-6 und 6.2.1-7 wurde die Doppelschichtkapazität und der Durchtrittswiderstand aus dem resultierenden Wechselstrom berechnet.

Es wurden auch Messungen der Druckabhängigkeit bei höheren Frequenzen gemacht (592 Hz, 1038 Hz, 1351 Hz). Die Wechselstromamplitude sollte proportional mit steigender Frequenz anwachsen. Es stellte sich jedoch heraus, daß zwar der Peak im Bereich von  $-700$  mV anstieg, jedoch nicht in dem Maße, wie es zu erwarten wäre. Jedoch scheint dieses System ab einer bestimmten Frequenz nicht mehr mitzukommen. Daher wurde ein Impedanzspektrum an dieser Referenzelektrode am Gleichgewichtspotential aufgenommen. Es wurde ein Elektrolytwiderstand von  $3,8 \Omega\text{cm}^2$ , ein Durchtrittswiderstand von  $237,8 \Omega\text{cm}^2$  und eine Doppelschichtkapazität von  $23,4 \mu\text{Fcm}^{-2}$  gefunden. Die Resonanzfrequenz zwischen dem Durchtrittswiderstand und der Doppelschichtkapazität beträgt demnach 180 Hz ( $\omega$ ). Dieses System ist daher sehr langsam und kann spätestens ab einer Kreisfrequenz von 180 Hz der Druckmodulation nicht mehr folgen.

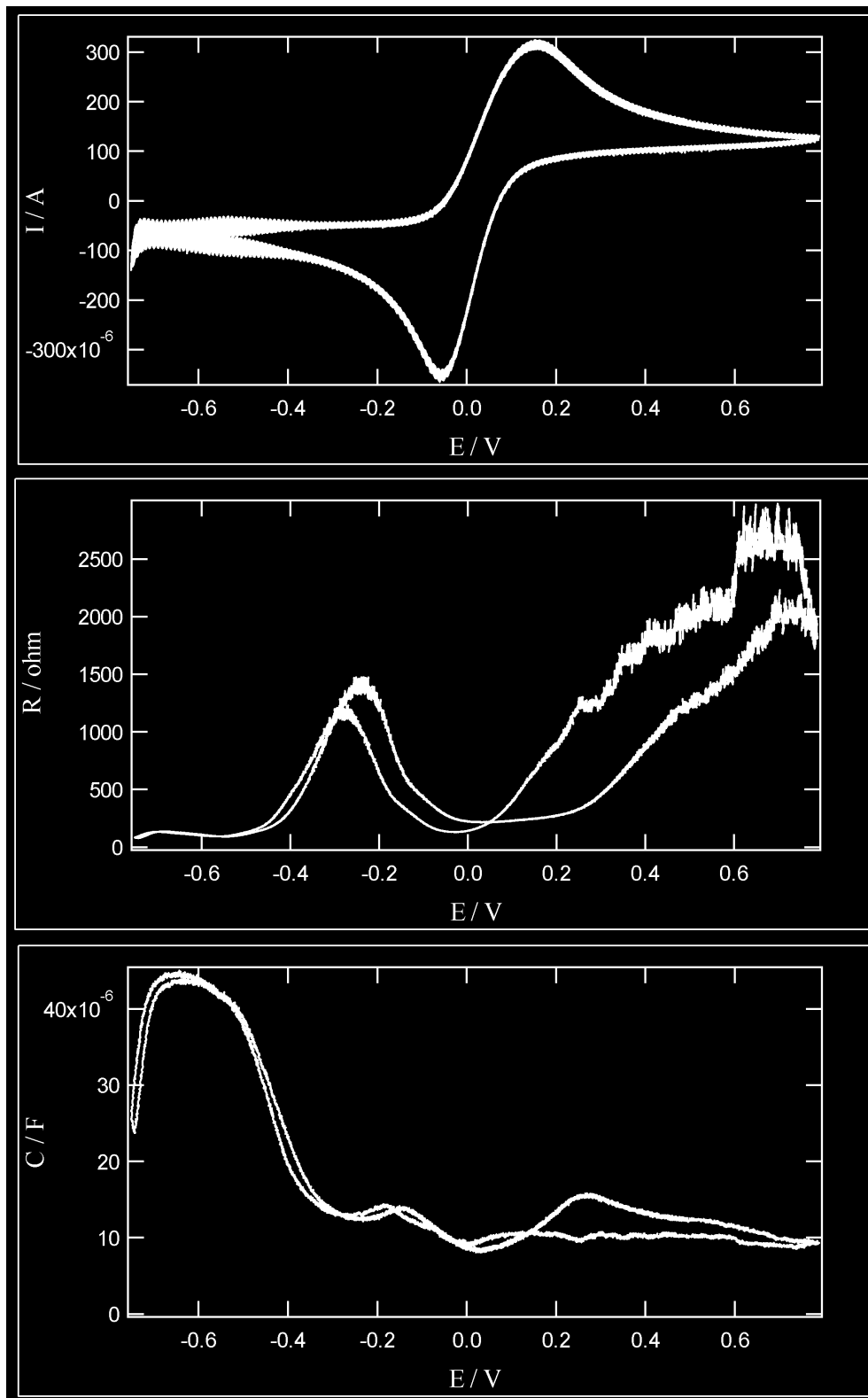


Abb. 6.3.4-2 Kapazitätsmessung bei 35,2 Hz an dem System  $10^{-3}$  M  $H_2SO_4$  mit 0,1 M  $K_2SO_4$  mit  $10^{-3}$  M Fe(II)/(III) an drei Pt-Elektroden als AE, GE, RE (CV, Durchtrittswiderstand, Kapazität; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ , Elektrolytwiderstand  $24,2 \Omega$  [entspricht  $3,8 \Omega \text{cm}^2$ ]). Der Phasenwinkel bei dieser Frequenz entspricht  $-50^\circ$  (ermittelt aus dem Impedanzspektrum bei 0V).

## EisenII /III-sulfat an Platin in schwefelsaurer Lösung

Unter der Annahme, daß die Druckabhängigkeit der Doppelschichtladung vernachlässigbar ist, kann das Reaktionsvolumen  $\Delta V^R$  der Referenzelektrode Fe(II) / Fe(III) bestimmt werden. Bei einem Potential von  $-300$  mV erhält man eine Stromamplitude von  $80$  nA und eine Kapazität von  $15$   $\mu$ F. Die Kreisfrequenz  $\omega$  ist  $221$  Hz und die Druckamplitude  $69800$  Pa. Nach Gleichung 6.2.1-5 erhält man für den Betrag des Reaktionsvolumens  $\Delta V^R$  einen Wert von  $33,4$   $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  (Voraussetzung bei für diese Interpretation ist die Druckunabhängigkeit der Doppelschichtladung). In diesem Bereich ist der Phasenwinkel annähernd  $130^\circ$ . Berücksichtigt man die  $-90^\circ$  Phasenverschiebung aufgrund der Doppelschichtkapazität an der Arbeitselektrode, so ergibt sich insgesamt eine Phasenverschiebung von  $220^\circ$ . Für ein positives  $\Delta V^R$  würde man aufgrund des negativen Vorzeichens in Gleichung 6.2.1-5 eine Phasenverschiebung von  $180^\circ$  erwarten. Die Differenz von  $40^\circ$  mag daran liegen, daß sich das Potential der Referenzelektrode bei Druckänderung nur verzögert einstellt. (Im Gegensatz zu den im vorherigen Kapitel dargestellten Messungen ist hier eine Korrektur für die am Elektrolytwiderstand abfallende Spannung nicht notwendig, da die Impedanz der Doppelschichtkapazität ca. eine Größenordnung höher als die der Kapazität der Wasserstoffadsorption ist und damit die Impedanz des Elektrolytwiderstandes in erster Näherung vernachlässigt werden kann.). Es resultiert also ein Wert für das Reaktionsvolumen der Reaktion  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  von  $\Delta V^R = +33,4$   $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .

Alternativ zu der oben beschriebenen Methode kann man das Reaktionsvolumen der Reaktion  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  auch mit Hilfe der Wechselstromamplitude im Wasserstoffbereich ermitteln. In diesem Bereich spielen sowohl die Adsorption des Wasserstoffs wie auch die Oxidation des Eisen eine Rolle, so daß man zu folgender Bruttoreaktion kommt:  $\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{H}_{\text{ad}} + \text{Fe}^{3+}$ . Betrachtet man nun die Reaktion des Eisen  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  als die Reaktion an der Referenzelektrode, so läßt sich das Reaktionsvolumen der Referenzelektrode nach Gleichung 6.2.2-28 berechnen. Das Adsorptionsvolumen der Wasserstoffelektrode wurde bereits im vorherigen Abschnitt bestimmt. Die tatsächliche Bedeckung des Wasserstoffs beträgt  $\Gamma = 5,6 \cdot 10^{-10}$   $\text{mol cm}^{-2}$ , berechnet nach  $\Gamma = F \cdot q_H = F \cdot \int C dE$  (die Kapazität in Abbildung 6.3.4-2 wurde nach dem Potential in den Grenzen von  $-0,75$  V bis  $-0,55$  V integriert). Die tatsächliche maximale Bedeckung beträgt  $\Gamma_{\text{max}} = 1,13 \cdot 10^{-9}$   $\text{mol cm}^{-2}$ . Der Elektrolytwiderstand wurde mittels Impedanzspektroskopie mit  $3,9$   $\Omega \text{cm}^{-2}$  bestimmt. Mit einer gemessenen, komplexen Stromamplitude von  $I_A = [-0,162 + i \cdot 0,094]$   $\mu\text{A cm}^{-2}$  ergibt sich nach Gleichung 6.2.2-28:

$$[-0,458 + 1,43 \cdot i] \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = i \cdot (\Delta V^{\text{ref}} - \Delta V^{\text{ad}})$$



## Ergebnisse und Diskussion

---

Man erhält für die Differenz aus Reaktionsvolumen der Referenzelektrode und Adsorptionsvolumen der Wasserstoffadsorption einen Wert von  $\Delta V^{ref} - \Delta V^{ad} = 1,4 \cdot \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ .

Es resultiert also unter Berücksichtigung des oben berechneten Wertes von  $\Delta V^{ad} = 4,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ein  $\Delta V^R (\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$  von  $6,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Damit wäre bei dem oben aus der Stromamplitude bei -0,3 V berechneten Wert von  $33 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  der Beitrag des Oberflächenvolumenüberschusses also nicht zu vernachlässigen. Genaueres kann aber erst nach Untersuchungen mit anderen Referenzelektroden und insbesondere der Frequenzabhängigkeit gefolgert werden.

### 6.3.5. Kaliumhexacyanoferrat<sup>II/III</sup> an Platin in salzsaurer Lösung

Im folgenden sind die Messungen an dem System 0,5 M KCl-Lösung mit  $10^{-3}$  M Kaliumhexacyanoferrat<sup>II/III</sup> beschrieben. Während der Druckmodulation bei einer Frequenz von 35,2 Hz wurde ein zyklisches Voltammogramm im Bereich von -800 bis 300 mV aufgenommen. Abbildung 6.3.5-1 zeigt das typische zyklische Voltammogramm, welches dem von Eisen-(II/ III)-sulfat sehr ähnlich ist (vgl. Abbildung 6.3.4-1). Deutlich erkennbar sind die Redoxpeaks bei -10 und 50 mV. In diesem Fall ist die Wasserstoffadsorption vollständig unterdrückt. Untersuchungen aus der Literatur weisen darauf hin, daß die Wasserstoffadsorption aufgrund der Cyanidadsorption unterdrückt ist<sup>/74/</sup>.

Des weiteren sind die Amplitude und die Phase des aufgrund der Druckmodulation resultierenden Wechselstroms abgebildet. Die schwarzen Kurven entsprechen jeweils den Messungen mit Vorspannung (hier ist das Gewinde 12 in Abbildung 3.2.1-2 mit ca. 2 Nm festgeschraubt), die grauen denen ohne Vorspannung. Deutlich erkennbar bleibt die Amplitude in weiten Teilen des zyklischen Voltammogramms konstant bei ca.  $17 \mu\text{A}$ . Bei -200 mV steigt sie kurz an, um dann bei ca. 50 mV (bzw. 0 mV im kathodischen Rücklauf) minimal zu werden. Ähnlich verhält sich der Phasenwinkel, der annähernd bei  $-90^\circ$  konstant bleibt und bei ca. 0 V ein Maximum erreicht.

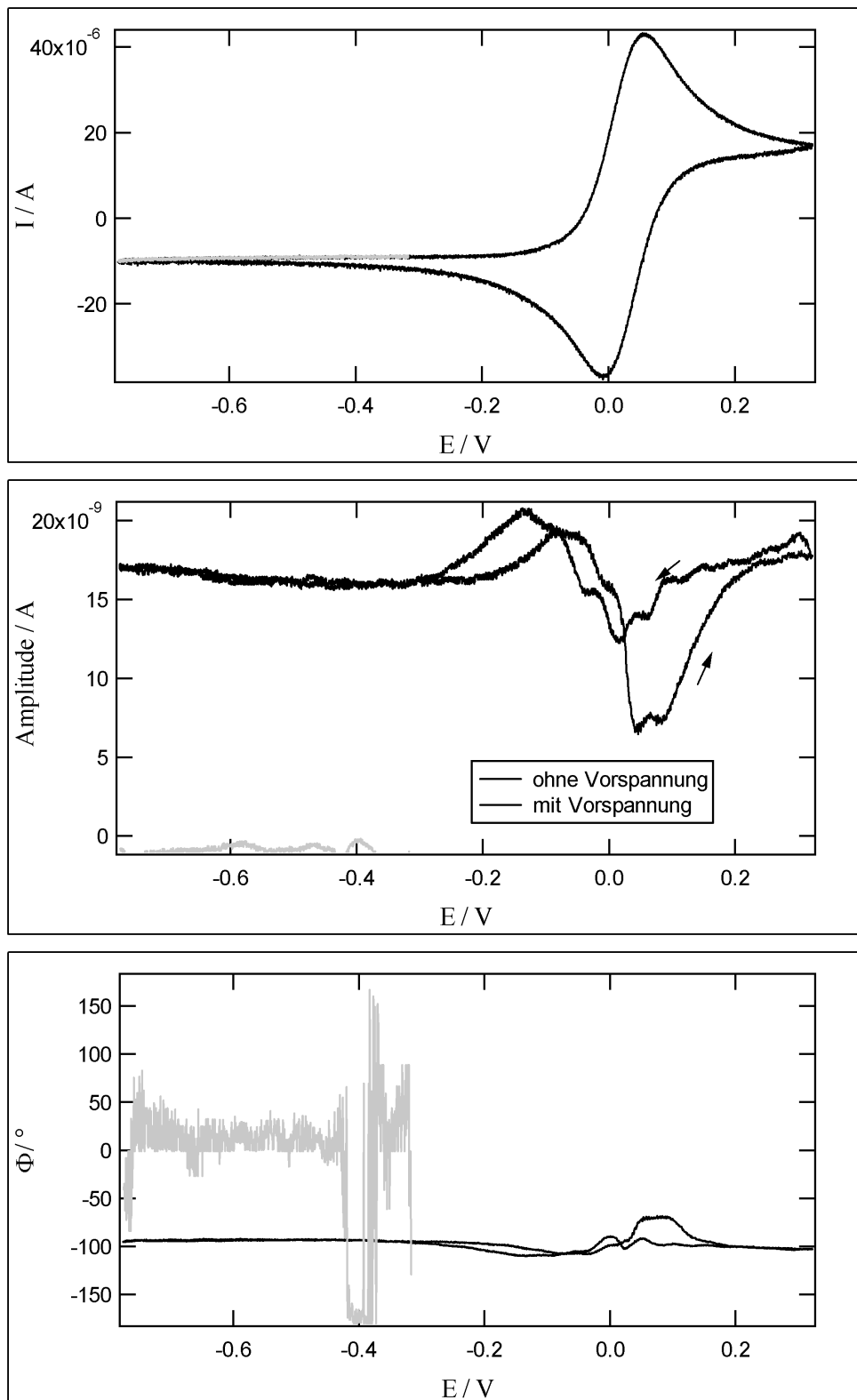


Abb. 6.3.5-1 Druckmodulation bei 35,2 Hz an dem System 0,5 M KCl mit  $10^{-3}$  M Kaliumhexacyanoferrat an drei Pt-Elektroden als AE, GE, RE (CV, Amplitude, Phase; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ )

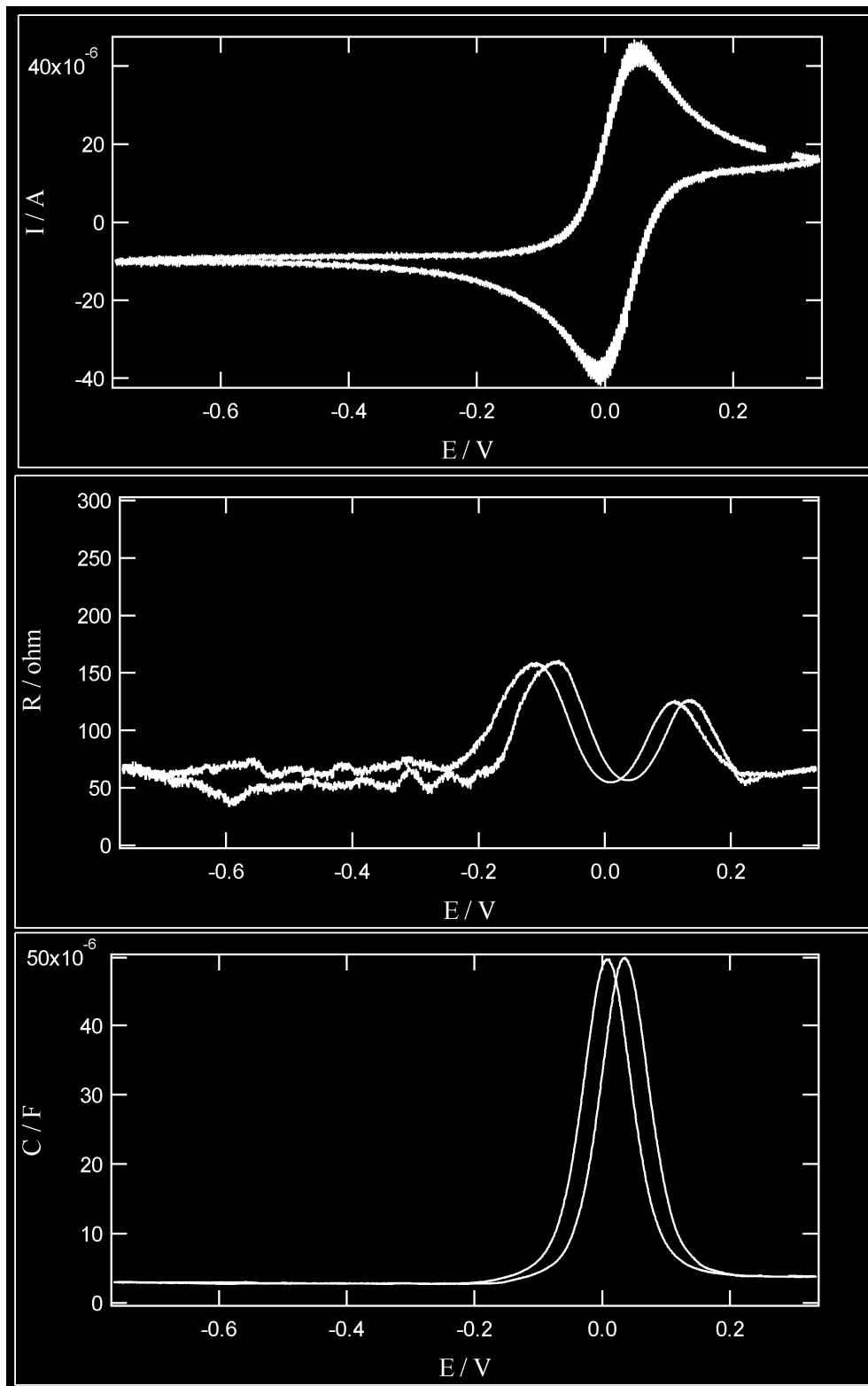


Abb. 6.3.5-2 Kapazitätsmessung bei 94,2 Hz an dem System 0,5 M KCl mit  $10^{-3}$  M Kaliumhexacyanoferrat<sup>II/III</sup> an drei Pt-Elektroden als AE, GE, RE (CV, Widerstand, Kapazität; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ ). Ersatzschaltbild entspricht einer Reihenschaltung aus Widerstand und Kapazität.

## KaliumhexacyanoferratII/III an Platin in salzsaurer Lösung

Abbildung 6.3.5-2 zeigt die Kapazitätsmessung an diesem System bei einer Frequenz von 94,2 Hz. Für das Ersatzschaltbild wurde eine einfache Reihenschaltung aus Kapazität und Widerstand angenommen. Die Kapazität ist auch hier nahezu konstant bei 3  $\mu\text{F}$  vor dem Peak bei 34 mV und 4  $\mu\text{F}$  nachher. Im kathodischen Lauf befindet sich der Peak bei 7 mV.

Bei einem Potential von  $-300$  mV erhält man bei der Druckabhängigkeit eine Stromamplitude von 16,4 nA und eine Kapazität von 2,6  $\mu\text{F}$ . Die Kreisfrequenz bei der gemessen wurde, ist 221 Hz und die Druckamplitude 760783 Pa. Nach Gleichung 6.2.1-5 erhält man für den Betrag des Reaktionsvolumens  $\Delta V^{\text{R}}$  einen Wert von  $-36,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (Voraussetzung für diese Interpretation ist die Druckunabhängigkeit der Doppelschichtladung). Der Phasenwinkel beträgt annähernd  $90^\circ$ . Berücksichtigt man die  $-90^\circ$  Phasenverschiebung aufgrund der Doppelschichtkapazität an der Arbeitselektrode, so ergibt sich insgesamt eine Phasenverschiebung von  $0^\circ$ . Demnach ist  $\Delta V^{\text{R}}$  aufgrund des negativen Vorzeichens negativ. Es resultiert also ein Wert für das Reaktionsvolumen der Reaktion  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  von  $\Delta V^{\text{R}} = -36,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  im Falle des Kaliumhexacyanoferrates.

Abbildung 6.3.0-1 zeigt Druckmodulationen bei verschiedenen Frequenzen (35,2 Hz, 94,2 Hz, 165,2 Hz, 215 Hz, 336 Hz). Die Form der Amplitude und der Phase ändern sich mit einer Erhöhung der Frequenz nicht. Der Phasenwinkel bleibt annähernd konstant bei  $-90^\circ$ . Dies gilt für alle Frequenzen, bei denen gemessen wurde. Nur der Wert für die Amplitude steigt kontinuierlich mit steigender Frequenz von 16,4 bis auf 150 nA (Tabelle 6.3-1), was nicht weiter verwunderlich ist, da die Frequenz linear in die Gleichung mit eingeht (vgl. Gleichung 6.2.1-5).

$\omega / \text{Hz}$	$C / \mu\text{F}$	$I_{\text{A}} / \text{nA}$	$\Delta V^{\text{R}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
221	2,6	16,4	-36,2
592	2,9	41,2	-29,6
1038	2,8	69	-29,5
1351	2,9	88,3	-28,5
2111	2,8	149,5	-33,6

**Tabelle 6.3-1** Reaktionsvolumen bei unterschiedlichen Frequenzen. System Hexacyanoferrat<sup>II/III</sup>



**Abb. 6.3.0-1** Druckmodulation: Messungen bei verschiedenen Frequenzen (35,2 Hz, 94,2 Hz, 165,2 Hz, 215 Hz, 336 Hz) an dem System 0,5 M KCl mit  $10^{-3}$  M Kaliumhexacyanoferrat an drei Pt-Elektroden als AE, GE, RE (CV, Amplitude, Phase; mit  $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ )

Die Werte für das Reaktionsvolumen bei den unterschiedlichen Frequenzen sind nicht ganz konstant. Dies ist jedoch unter Berücksichtigung des derzeitigen Meßaufbaus nicht weiter verwunderlich.

### 6.4. Diskussion und Vergleich

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß es mittels Druckmodulation möglich ist, das Adsorptions-, das Reaktions- und das Aktivierungsvolumen elektrochemischer Reaktionen zu bestimmen.

Als Beispiel für die Bestimmung eines Adsorptionsvolumens wurde das System der Wasserstoffadsorption gewählt. Bei einer Bedeckung von 70% beträgt es  $4,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  unter Langmuir-Bedingungen. Bei einer Bedeckung von 3% resultiert ein Adsorptionsvolumen von  $5,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  sowohl unter Henry- wie auch unter Langmuir-Bedingungen.

Mit dem Adsorptionsvolumen des Wasserstoffs  $\Delta V_{\text{ad}} (H_{\text{ad}})$  von  $4,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und dem partiellen molaren Volumen der Protonen mit  $v_{H^+} = -5,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [70], ist das partielle molare Volumen des adsorbierten Protons  $v_{H_{\text{ad}}}$  etwa null. Da üblicherweise angenommen wird, daß der adsorbierte Wasserstoff sich in der Mitte zwischen drei Platinatomen befindet, ist dieses Ergebnis plausibel. Die Berechnung des partiellen molaren Volumens des adsorbierenden Wasserstoffs über den Oberflächenvolumenüberschuß als alternative Bestimmungsmethode ergab einen Wert von  $v_{H_{\text{ad}}} = 4,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Bei der Thalliumadsorption handelt es sich um eine sehr langsame Adsorption, wodurch sich das System besonders gut zur Bestimmung des Aktivierungsvolumens eignet. Bei dieser Adsorption erhält man für das mittlere Aktivierungsvolumen  $0,5 \cdot [\Delta V_{\text{ad}}^{\#} + \Delta V_{\text{des}}^{\#}] = -22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Ein Hinweis darauf, daß es sich tatsächlich um das mittlere Aktivierungsvolumen der Ad- und Desorption handelt, ergab sich durch die Frequenzunabhängigkeit der Wechselstromamplitude. Leider konnten die Aktivierungsvolumina der Ad- und Desorptionsreaktion im Einzelnen nicht berechnet werden, da sich das Adsorptionsvolumen nicht ermitteln ließ. Um das Aktivierungsvolumen zu bestimmen, ist die Adsorption gerade langsam genug, zur Bestimmung des Adsorptionsvolumens aber zu langsam. Um dennoch die einzelnen Aktivierungsvolumina bestimmen zu können, sollte man das Reaktionsvolumen bei höheren Thallium- und Schwefelsäurekonzentrationen bestimmen und die Messung selbst bei höheren Temperaturen

## Diskussion und Vergleich

---

durchführen

Zur Bestimmung von Reaktionsvolumina wurden zwei Systeme ausgewählt, die Reaktion  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  von Eisen-(II/III)-sulfat in Schwefelsäure und von Hexacyanoferrat-(II/III) in saurer Kaliumchloridlösung. Für das Reaktionsvolumen von Eisen-(II/III)-sulfat resultiert ein Wert von  $\Delta V^{\text{R}} = +33,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für das der Hexacyanokomplexe eins von  $\Delta V^{\text{R}} = -36,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . An diesen beiden Beispielen wird deutlich, daß der größte Anteil des Reaktionsvolumens durch Elektrostriktion bestimmt wird. Je höher ein Ion oder Komplex geladen ist (im Falle des Hexacyanoferrats die reduzierte Spezies, im Fall des Eisensulfats die oxidierte Spezies), desto mehr Solvatmoleküle zieht es an, was sich im Reaktionsvolumen bemerkbar macht.

In der Literatur werden verschiedene Werte für diese Reaktion des Eisensulfats angegeben. Kaus <sup>/58/</sup> berechnet aufgrund von Literaturwerten der Dichte einen Wert von  $+21,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Swaddle und Mak <sup>/75/</sup> erhalten aus Dichtemessungen einen Wert von  $14,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (bezogen auf ein partielles molares Volumen des  $\text{H}^+$  von 0). Doine et al. <sup>/62/</sup> bestimmen das Reaktionsvolumen aus Potentialmessungen gegenüber einer Ag/AgCl Elektrode zu  $5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  gegenüber einem berechneten Wert von  $12,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung eines angegebenen Wertes für die Ag/AgCl Elektrode von  $-9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  <sup>/56/</sup> müssen sich hieraus also Werte für  $\Delta V^{\text{R}}$  von 14 bzw.  $21,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  ergeben. Matsumoto et al. <sup>/63/</sup> geben einen Wert von  $12,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  an unter Zugrundelegung eines Reaktionsvolumens der Ag/AgCl Elektrode von  $-5,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Gegenüber all diesen Werten ist der von uns bestimmte Wert um 30 bis 50% zu groß. Dies kann beim jetzigen Stand des Meßaufbaus, der gewählten Vorgehensweise und auch den großen Schwankungen der Literaturangaben nicht verwundern. Möglich ist aber auch, daß der Oberflächenvolumenüberschuß nicht vernachlässigt werden kann. Dies kann nun durch weitere Untersuchungen mit einer Referenzelektrode außen (und einem verbesserten Meßaufbau) gezeigt werden.

Für das Reaktionsvolumen der Reaktion der Hexacyanoferratkomplexe existieren in der Literatur mehrere Untersuchungen. Kaus <sup>/58/</sup> berechnet ein Reaktionsvolumen von  $-31 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  für diese Reaktion. Davon unterscheiden sich die Werte von Sato et al. <sup>/61/</sup>, die bei Kalium als Gegenion ein Reaktionsvolumen von  $-35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  erhalten. Doine et al. <sup>/62/</sup> messen ein Reaktionsvolumen des Systems  $1,46 \text{ M Fe(CN)}_6^{3-/4-}$  in  $1 \text{ M KCl}$  gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode

von  $-38,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Das absolute Reaktionsvolumen von  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3- / 4-}$  berechnen sie mit  $-49,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , wobei kein Wert für die Ag/AgCl-Bezugselektrode in die Rechnung mit einbezogen wird. Sowohl Sato et al. als auch Kaus berücksichtigen den Wert der Referenzelektrode ebenfalls nicht. Kaus benutzt höchstwahrscheinlich eine Kalomelektrode, während Sato et al. diese noch nicht einmal angeben. Die unterschiedlichen Bezugssysteme könnten der Grund für die unterschiedlichen Werte sein, denn beide arbeiten mit derselben Substanz- und Elektrolytkonzentration von 1 M KCl und  $10^{-3}$  M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3- / 4-}$ . Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die Ergebnisse unserer Messungen recht gut mit den Werten von Kaus und Sato überein.

### 6.5. Resümee und Ausblick

Innerhalb dieses Kapitels konnte an typischen Beispielen gezeigt werden, daß sich Reaktions-, Aktivierungs- und Adsorptionsvolumina mittels Druckmodulation messen lassen. Viele Verbesserungen der Meßapparatur wurden bereits während der Messungen in dieser Arbeit vorgenommen, jedoch sind die Möglichkeiten noch nicht ausgeschöpft.

Ein ganz besonderes Augenmerk sollte in Zukunft auch auf Sauberkeit und Stabilität des Meßaufbaus gelegt werden. Folgende Verbesserungsvorschläge sollten bereits für die nächsten Messungen realisiert werden:

- Der Zellaufbau sollte noch stabiler gestaltet werden. Derzeit liegt die Resonanzfrequenz der Meßapparatur bei ca. 350 Hz. Ein stabilerer Aufbau, der bewirkt, daß die Meßapparatur weniger mitschwingt und daß die Resonanzfrequenz zu höheren Frequenzen verschoben wird, würde die Messung von schnellen Reaktionen ermöglichen. Zudem würde dies zu präziseren Signalen bei den bereits gemessenen Frequenzen führen. Größere Stabilität würde schon durch den Austausch der Füße erreicht werden. Die Füße sollten nicht so hoch und wesentlich breiter sein.
- Eventuell sollte eine andere Form zur Entlüftung der Zelle entwickelt werden, da die Entlüftung der Zelle mit der jetzigen Methode sehr lange dauert, was wiederum zu Verunreinigungen führen kann. Eine Möglichkeit besteht darin, die Luftblasen mittels Ultraschall oder Rührung zu entfernen.
- Es sollte ein Material für den Gummiring gefunden werden, welches genügend elastisch, aber resistent gegenüber Säuren und Basen ist. Zusätzlich können so Verunrei-



## Resümee und Ausblick

---

nigungen, die aus dem Gummiring austreten, vermieden werden.

Was das Meßverfahren betrifft, so gibt es auch hier Möglichkeiten, die Art der Messungen zu erweitern. Es sollten verschiedene leitende Materialien ähnlich wie Nafion ausprobiert werden, wodurch es möglich sein müßte, mit einer „außen“ angebrachten Referenzelektrode zu messen. Das Problem, daß es immer noch keinen exakt definierten Bezugspunkt zu Messungen der Volumina mit Referenzelektrode gibt, wurde bereits an mehreren Stellen verdeutlicht. Eine außerhalb der Zelle angebrachte Referenzelektrode könnte dieses Problem auf einfache Weise lösen.

Alternativ können (z.B. bei den Reaktionsvolumina) mehrere Redoxsysteme untersucht werden, und diese in Relation gestellt werden. Es könnten aber auch weitere geeignete Kombinationen von Spezies gesucht werden, bei denen das eine System wesentlich langsamer ist als das andere (wie z.B. die Platin-Sauerstoff-Referenzelektrode, die innerhalb der Messungen dieser Arbeit benutzt wurde). Frequenzabhängige Messungen würden den Einfluß der beiden Systeme verdeutlichen. Ein besonderes Augenmerk sollte auch auf den Einfluß der Doppelschicht gelegt werden. Diese Vorgänge sind sehr schnell, so daß in diesem Fall bei sehr viel höheren Frequenzen gemessen werden müßte.

Falls zudem ein Diaphragma in die Meßzelle eingebaut werden kann, könnten an zwei Elektroden auch zwei unterschiedliche Redoxsysteme gleichzeitig untersucht werden.

Zuletzt sollen noch zwei weitere Möglichkeiten aufgezeigt werden, die eine Vielzahl weiterer Informationen bieten, jedoch mit einem aufwendigen Umbau der Meßapparatur verbunden sind:

- Die Zelle sollte so modifiziert werden, daß auch Messungen mit Einkristallelektroden möglich sind, um struktursensitive Informationen zu erhalten.
- Eine bekannte Methode aus der Kinetik zur Messung der Geschwindigkeitskonstanten schneller Reaktionen, ist die stop-flow-Methode. Das Meßverfahren der Druckmodulation sollte auch für diese Methode realisiert werden, um für homogene Reaktionen Aktivierungsvolumina bestimmen zu können.

Die Messungen innerhalb dieser Arbeit waren geeignet, um diese Meßmethode zu bestätigen, es bieten sich aber genügend Möglichkeiten, Meßapparatur, Meßverfahren und die Wahl geeigneter Systeme zu verbessern und auszubauen.

---

## 7. Zusammenfassung

### 7.1. Kinetik von Adsorptionsreaktionen

Die Phosphatadsorption an einer Platin(111)-Elektrode in 0,3 M Kaliumhydrogenphosphatlösung bei pH 4,6 besteht aus zwei verschiedenen Adsorptionsprozessen, zum einen aus einer sehr langsamen Adsorption mit attraktiver Wechselwirkung und einem Frumkinparameter  $f \geq 2$  und zum anderen aus einer sehr schnellen Adsorption, deren Adsorptionswiderstand nicht mehr erfaßt werden konnte. Dabei könnte es sich um zwei parallele Adsorptionsprozesse handeln: die Adsorption von  $(\text{H}_2\text{PO}_4)_{\text{ad}}$ , die so schnell ist, daß sie nicht mehr erfaßt werden konnte, und die Bildung von  $(\text{HPO}_4)_{\text{ad}}$  mit einer Adsorptionsgeschwindigkeit von  $0,028 \text{ nmol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Verantwortlich für den langsamen Prozeß wäre also nicht nur die eigentliche Adsorption, sondern die Wasserstoffabspaltung.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffadsorption an einer mit Ruthenium modifizierten Platin(111)-Elektrode im sauren Medium konnte nur bei Bedeckungsgraden von 0,8 und 0,65 ermittelt werden. Bei den niedrigeren Bedeckungsgraden war die Wasserstoffadsorption schon zu schnell, um noch erfaßt zu werden. Bei einem Bedeckungsgrad von 0,65 konnten eine sehr schnelle und eine relativ langsame Adsorptionsgeschwindigkeit ermittelt werden. Da eine Simulation mit der Frumkin Adsorptionsisotherme nicht möglich war, sind die zugrundeliegenden Reaktionen komplizierterer Natur. Bei einem Bedeckungsgrad von 0,85 konnte nur eine langsame Wasserstoffadsorption festgestellt werden. Das Minimum des potentialabhängigen Adsorptionswiderstandes befand sich im Bereich der Wasserstoffentwicklung und ließ sich nicht ermitteln. STM-Untersuchungen an Platin(111) mit Submonolagen Ruthenium zeigten, daß Ruthenium auf dem Platineinkristall Inseln bildet <sup>/35/</sup>. Wahrscheinlich handelt es sich bei den zwei parallelen Adsorptionsreaktionen bei einem Bedeckungsgrad von 0,65 um die Wasserstoffadsorption an Ruthenium (langsame Reaktion) und um die Wasserstoffadsorption an Platin(111) (schnelle Reaktion). Im Fall des Bedeckungsgrades sind vermutlich zu wenige freie Adsorptionsplätze am reinen Platin vorhanden, so daß man nur einen Adsorptionsprozeß ermitteln kann. Andererseits kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß es sich bei den ermittelten Adsorptionen um Sulfatadsorptionen handelt. Untersuchungen an mit Ruthenium modifizierten Platinelektroden <sup>/36/</sup> weisen darauf hin, daß Sulfat im Bereich der Wasserstoffadsorption noch nicht vollständig desorbiert ist.

## **Bestimmung von Ladungsnullpunkten**

---

Bei einer Modifizierung der Platin(111)-Elektrode mit Zinn konnte bei einem Bedeckungsgrad von 0,7 eine Adsorption nach Langmuir ermittelt werden, während bei einem Bedeckungsgrad von 0,4 eine einfache Simulation des Adsorptionswiderstandes nach Frumkin nicht möglich war. Die Wasserstoffadsorption an einer mit Zinn modifizierten Platin(111)-Elektrode wird langsamer, je mehr Zinn auf die Oberfläche aufgebracht wird.

Die Wasserstoffreaktion an einer mit Bismut modifizierten Platin(111)-Oberfläche bei einem Bedeckungsgrad von 0,38 war zu schnell, um noch erfaßt werden zu können. Sie ist weniger stark durch das Bismut gehemmt, als bei den anderen Fremdmetallen. Die Sulfatadsorption war an der mit Bismut modifizierten Elektrode völlig unbeeinflußt vom Bismut. Die Adsorptionsgeschwindigkeit war genauso groß wie die der Sulfatadsorption an der nicht modifizierten Platin(111)-Elektrode.

### **7.2. Bestimmung von Ladungsnullpunkten**

Durch Kapazitätsmessungen wurde, basierend auf der Gouy-Chapman-Theorie, der pzc der mit Silber-OPD modifizierten Platin(111)-Elektrode bei -700 mV und der mit Silber-UPD modifizierten bei -465 mV gegen Ag/AgCl ermittelt.

Das Nullladungspotential stimmt gut mit dem von Vallette et al. <sup>/40/</sup> ermittelten Wert für die Silber(111)-Elektrode überein, so daß man davon ausgehen kann, daß die Oberfläche des Silber-OPD auf Platin(111) wohl geordnet ist und sich eher wie Silber(111) als wie polykristallines Silber verhält.

Dieser Ladungsnullpunkt von Silber-UPD auf einer Platin(111)-Elektrode liegt genau zwischen dem Ladungsnullpunkt einer Silber(111)-Elektrode und dem einer Platin(111)-Elektrode. In der Literatur beschriebene Werte der Austrittsarbeiten (UHV-Messungen) liegen bei 4,74 eV für die reine Ag(111)-Elektrode und 5 eV für die Platin(111)-Elektrode mit Silber-UPD <sup>/52/</sup>. Der direkte Zusammenhang zwischen Ladungsnullpunkt und Austrittsarbeit <sup>/22/</sup> gilt also auch für mit Monolagen modifizierte Oberflächen.

---

### 7.3. Bestimmung von Aktivierungs-, Adsorptions- und Reaktionsvolumina

In dieser Arbeit wurden ein neues Meßverfahren zur Bestimmung von Adsorptions-, Reaktions- und Aktivierungsvolumina elektrochemischer Reaktionen mittels Druckmodulation entwickelt, die dazugehörige Meßapparatur aufgebaut und anhand einiger Beispiele erprobt.

Als Beispiel für die Bestimmung eines Adsorptionsvolumens wurde die Wasserstoffadsorption ausgewählt und bei verschiedenen Bedeckungsgraden (70% und 6%) unter Langmuir- und Henry-Bedingungen ausgewertet. Es entsprach  $\Delta V_{ad} (H_{ad}) = 4,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Ebenfalls wurde das partielle molare Volumen des adsorbierten Protons  $v_{H_{ad}}$  zu null bestimmt.

Am Beispiel der Thalliumadsorption wurde das Aktivierungsvolumen der Adsorption ermittelt. Man erhält für das mittlere Aktivierungsvolumen  $0,5 \cdot [\Delta V_{ad}^{\#} + \Delta V_{des}^{\#}] = -22 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Die beobachtete Frequenzunabhängigkeit der Wechselstromamplitude bestätigte, daß es sich hierbei wirklich um das Aktivierungsvolumen handelt. Die Aktivierungsvolumina der Ad- und Desorptionsreaktion konnten im Einzelnen nicht berechnet werden, da sich das Adsorptionsvolumen nicht ermitteln ließ.

Zur Bestimmung von Reaktionsvolumina wurden zwei Systeme ausgewählt, die Reaktion  $\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  von Eisen-(II/III)-sulfat und die von Hexacyanoferrat-(II/III). Für das Reaktionsvolumen von Eisen-(II/III)-sulfat resultiert ein Wert von  $\Delta V^R = +33,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , für das der Hexacyanokomplexe eins von  $\Delta V^R = -36,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .

Ein Vergleich mit der Literatur <sup>/58/ /62/ /63/ /75/</sup> ergibt, daß das von uns gemessene Reaktionsvolumen von Eisen-(II/III)-sulfat um 30 bis 50% zu groß gegenüber den Werten in der Literatur ist. Möglicherweise ist dies ein Hinweis darauf, daß der Oberflächenvolumenüberschuß in diesem Fall nicht vernachlässigt werden kann.

Das von uns gemessene Reaktionsvolumen von Hexacyanoferrat-(II/III) stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit recht gut mit den Ergebnissen aus der Literatur <sup>/58/ /61/ /62/</sup> überein.

## Bestimmung von Aktivierungs-, Adsorptions- und Reaktionsvolu-

---

## 8. Liste der Zitate

1. W. Schmickler „Grundlagen der Elektrochemie“, Vieweg, Ulm (1996) 65
2. C. M. A. Brett, A. M. O. Brett „Electrochemistry: Principals, Methods and Applications“, Oxford University Press, Oxford (1993) 39
3. Referenz <sup>/1/</sup> S. 30
4. H. L. F. von Helmholtz, Ann. Physik 89 (1853) 211; 7 (1879) 337
5. G. Gouy, Compt. Rend. 149 (1910) 654
6. D. L. Chapman, Phil. Mag. 25 (1913) 475
7. O. Stern, Z. Elektrochem. 30 (1924) 508
8. D. C. Grahame, Chem. Rev. 41 (1947) 441
9. J. O'M. Bockris, M. A. Devanathan, K. Müller, Proc. R. Soc. A274 (1963) 55
10. Referenz <sup>/1/</sup> S. 42
11. Referenz <sup>/2/</sup> S. 54
12. G. J. Hills, R. Payne, *Trans. Faraday Soc.* 61 No. 61 (1965) 316
13. A. N. Frumkin, O. A. Petrii, B. B. Damaskin, in *Modern Aspects of Elektrochemistry*, J.O'M Bockris and B. E. Conway (ED.), Butterworth, London, Bd. 1 (1964) 221
14. C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte elektrochemie*, New York (1985)
15. R. Oelgeklaus, H. Baltruschat, J. Rose, *J. Elektroanal. Chem.* 376 (1994) 127
16. T. Langkau, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 909
17. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim (1990)799

- 
18. T. Langkau, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn (1996)
  19. Referenz <sup>/1/</sup> S. 168
  20. E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim (1996) 54
  21. Referenz <sup>/1/</sup> S. 7
  22. Referenz <sup>/1/</sup> S. 36
  23. A. Bewick, J. Robinson, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 60 (1975) 163
  24. C. Hinnen, C. Nguyen van Huong, A. Rousseau, J. P. Dalbera, *J. Electroanal. Chem.* 95 (1979) 131
  25. M. F. Toney, J. N. Hovard, J. Richter, G. L. Borges, J. G. Gordon, O. R. Melroy, D. G. Wiesler, D. Yee, L. Sorensen, *Nature* 368 (1994) 444
  26. K. Ataka, T. Yotsuyanagi, M. Osawa, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 10664
  27. T. Iwasita, X. Xia, *J. Electroanal. Chem.* 411 (1996) 95
  28. R. Oelgeklaus, H. Baltruschat, J. Rose, *J. Electroanal. Chem.* 376 (1994) 127
  29. C. Nishihara, H. Nozoye, *J. Electroanal. Chem.* 379 (1994) 527
  30. S. Morin, H. Dumont, B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 412 (1996) 39
  31. T. Fukuda, A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.* 440 (1997) 153
  32. C. Aharoni, F. C. Tompkins, *Adv. Catal.* 21 (1970) 1
  33. T. Pajkossy, T. Wandlowski, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996) 209
  34. A. Sadkowski, A. J. Motheo, R. S. Neves, *J. Electroanal. Chem.* 455 (1998) 107

- 
35. K. A. Friedrich, K.-P. Geyzers, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 208 (1999) 137
  36. Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1093
  37. S. Ye, H. Kita, A. Aramata, *J. Electroanal. Chem.* 333 (1992) 299
  38. J. M. Feliu, M. J. Valls, A. Aldaz, M. A. Climent, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* 345 (1993) 475
  39. A. Hamelin, T. Vitanov, E. Sevastyanov, A. Popov, *J. Electroanal. Chem.* 145 (1983) 225
  40. G. Valette, A. Hamelin, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 45 (1973) 301
  41. A. Hamelin, J. Lecoœur, *Surf. Sci.* 57 (1976) 771
  42. J. Lecoœur, J. P. Bellier, *Electrochim. Acta* 30 No. 8 (1985) 1027
  43. I. M. Novoseleskiy, N. I. Konevskih, L. Ya. Egorov, *Double Layer and Adsorption on Solid Electrodes*. Vol III, Tartu University (1972) 195
  44. M. L. Foresti, G. Pezzatini, M. Innocenti, *J. Electroanal. Chem.* 434 (1997) 191
  45. D. Lützkirchen-Hecht, H.-H. Strehblow, *Electrochim. Acta* 43 No. 19-20 (1998) 2957
  46. U. W. Hamm, D. Kramer, R. S. Zhai, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* 414 (1996) 85
  47. M.J. Weaver, *Langmuir* 14 (1998) 3932
  48. V. Climent, R. Gómez, J. M. Orts, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Electrochemical Society Proceedings*; C. Korzeniewski, B. E. Conway, Eds., The Electrochemical Society (pub.), Pennington, N.J., 97-17 (1997) 222
  49. F. Dederichs, K. A. Friedrich, W. Daum, *Abstract der Frühjahrstagung, Deutsche*



50. V. Climent, R. Gómez, J. M. Feliu, *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 629
51. R. Gómez, V. Climent, J. M. Feliu, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B* 104 (2999) 597
52. S. Gestermann, Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Bonn (1996)
53. K. E. Heusler, L. Gaiser, *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* 73 (1969) 1059
54. J. R. Krichevsky, A. A. Ilyinskaja, *Journal of Physical Chemistry (russ.)* 19 (1945) 621
55. M. T. Cruanes, H. G. Drickamer, L. R. Faulkner, *Journal of Physical Chemistry* 96 (1992) 9888
56. J. Sun, J. F. Wishart, R. van Eldik, R. D. Shalders, T. W. Swaddle, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) 2600
57. M. T. Cruanes, K. K. Rodgers, S. G. Sliger, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 9660
58. R. Kaus, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg (1978)
59. L. G. Hepler, J. M. Stokes, S. R. H., *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 20
60. G. Hills, S. Hsieh, *Chemie-Ing.-Techn.* 44 (1972) 216
61. M. Sato, T. Yamada, *High Pressure Science and Technology* 2 (1980) 812
62. H. Doine, T. W. Whitcombe, T. W. Swaddle, *Ca. J. Chem.* 70 (1992) 81
63. M. Masumoto, T. Tarumi, I. Takahashi, S. Funahashi, T. Noda, H. D, Takagi, *S. Z. Naturforsch.* 52b (1997) 1087
64. K. Heremans, M. Bormans, J. Snauwaert, H. Vandersypen, *Faraday Discuss.*

---

*Chem. Soc.* 74 (1982) 343

65. R. van Eldik, *High Pressure Research* 6 (1991) 251
66. W. H. Jolley, D. R. Stranks, S. T. W., *Inorganic Chemistry* 29 (1990) 1948
67. D. R. Stranks, *Pure applied Chemistry* 26 (1987) 303
68. M. G. Adamson, D. R. Stranks, *Chem. Comm.* (1967) 648
69. T. W. Swaddle, D. R. Stranks, *Journal of the American Chemical Society* 94 (1972) 8357
70. R. Zana, E. B. Yeager, in J. O. M. Bockris, B. E. Conway, White (Eds.): *Modern aspects of electrochemistry, Vol. 14*, Plenum Press, New York 1982, p. 1
71. T. W. Swaddle, in R. van Eldik (Ed.): *Inorganic high pressure chemistry: Kinetics and mechanisms*, Elsevier, Amsterdam (1986) 273
72. W. R. Fawcett, O. Marcin, *Angew. Chem.* 106 (1994) 2239
73. J. Clavilier, K. El Achi, A. Rodes, *Chem. Phys.* 141 (1990) 1
74. H. Baltruschat, F. Lu, D. Song, S. K. Lewis, D. C. Zapien, D. G. Frank, A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.* 234 (1987) 229
75. T. W. Swaddle, M. K. S. Mak, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 473

---

---

## 9. Anhang

### 9.1. Liste der Variablen

	<i>Beschreibung</i>	<i>Einheit</i>
a	Nernst-Faktor	[J C <sup>-1</sup> ]
A	Oberfläche	[cm <sup>2</sup> ]
c <sub>1</sub> , c <sub>2</sub>	Konzentrationen beteiligter Spezies im Gleichgewicht	[mol l <sup>-1</sup> ]
C	Kapazität	[F]
C <sub>ad</sub>	Adsorptionskapazität	[F]
C <sub>D</sub>	differentielle Kapazität	[F]
C <sub>DL</sub>	Doppelschichtkapazität	[F]
e <sub>0</sub>	Elementarladung	[1,602*10 <sup>-19</sup> C]
E	Potential	[V]
$\bar{E}$	Potentialdifferenz	[V]
E <sub>A</sub>	Amplitude des Potentials	[V]
E <sub>ac</sub>	Wechselspannung	[V]
E <sub>F</sub>	Fermi Niveau	[J]
E <sup>h</sup>	Potential bei $\Theta = 0,5$	[V]
E <sub>pzc</sub>	Potential am Ladungsnullpunkt	[V]
f	Frumkinparameter	
F	Faradaykonstante	[96485 C mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta G$	freie Enthalpie	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta G_{ad}$	freie Adsorptionsenthalpie	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta G^\#$	Aktivierungsenergie	[J mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta G^\#_0$	Standard-Aktivierungsenergie	[J mol <sup>-1</sup> ]
I	Strom	[A]
I <sub>A</sub>	Amplitude des Stroms	[A]
I <sub>ac</sub>	Wechselstrom	[A]
j	Stromdichte	[A cm <sup>-2</sup> ]
j <sub>0</sub>	Austauschstromdichte	[A cm <sup>-2</sup> ]
k	Boltzmannkonstante	[1,381*10 <sup>-23</sup> J K <sup>-1</sup> ]
k <sub>ad</sub> , k <sub>des</sub>	Geschwindigkeitskonstanten der ad-/desorbierenden Spezies	[cm s <sup>-1</sup> ]

## Liste der Variablen

---

K	Geschwindigkeitskonstante	[cm s <sup>-1</sup> ]
K <sub>0</sub>	Gleichgewichtskonstante	
l	Elektrosorptionswertigkeit	
n	Elektronenreaktionswertigkeit	
n <sub>+</sub> (x)	Dichte der Kationen	[m <sup>-3</sup> ]
n <sub>-</sub> (x)	Dichte der Anionen	[m <sup>-3</sup> ]
n <sub>0</sub>	Dichte in der Lösung	[m <sup>-3</sup> ]
n <sub>i</sub>	Teilchenzahl der Spezies i	
n <sub>1</sub> <sup>s</sup>	Teilchenoberflächenüberschuß	[cm <sup>-2</sup> ]
p	Druck	[Pa]
p <sub>A</sub>	Druckamplitude	[Pa]
q <sup>m</sup>	Flächenladungsdichte	[C cm <sup>-2</sup> ]
Q	Ladung	[C]
Q <sub>max</sub>	Ladungsdichte einer Monolage der adsorbierenden Spezies bei maximaler Bedeckung	[C cm <sup>-2</sup> ]
R	molare Gaskonstante	[8,3 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
R <sub>ad</sub>	Adsorptionswiderstand	[Ω]
R <sub>ad</sub> <sup>min</sup>	minimaler Adsorptionswiderstand	[Ω]
R <sub>D</sub>	Durchtrittswiderstand	[Ω]
R <sub>e</sub>	Elektrolytwiderstand	[Ω]
T	Temperatur	[K]
v	Vorschubgeschwindigkeit	[V s <sup>-1</sup> ]
v <sub>ad</sub>	Adsorptionsgeschwindigkeit	[mol s <sup>-1</sup> cm <sup>-2</sup> ]
V	Volumen	[m <sup>3</sup> ]
ΔV <sup>#</sup>	Aktivierungsvolumen	[cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
ΔV <sup>ad</sup>	Adsorptionsvolumen	[cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
ΔV <sup>R</sup>	Reaktionsvolumen	[cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]
x <sub>H</sub>	Breite der inneren Helmholtzschicht	[nm]
z	Ladungszahl	
Z	Impedanz	[Ω]
Z <sub>A</sub>	Amplitude der Impedanz	[Ω]
Z <sub>ges</sub>	Gesamtimpedanz	[Ω]
Z <sub>ima</sub>	Imaginärteil der Impedanz	[Ω]

---

$Z_{\text{rea}}$	Realteil der Impedanz	[ $\Omega$ ]
$\gamma$	Oberflächenspannung	[ $\text{J mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$ ]
$\Gamma$	Bedeckung	[ $\text{mol cm}^{-2}$ ]
$\Gamma_i$	Oberflächenüberschuß „surface excess“	[ $\text{mol cm}^{-2}$ ]
$\Gamma_{\text{max}}$	maximal mögliche Bedeckung	[ $\text{mol cm}^{-2}$ ]
$\Gamma_V$	Oberflächenvolumenüberschuß	[ $\text{m}^3 \text{cm}^{-2}$ ]
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante im Vakuum	[ $8,85 \cdot 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ ]
$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante	[ $\text{C}^2 \text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$ ]
$\Theta$	Bedeckungsgrad	
$\kappa$	inverse Debye-Länge	[ $\text{nm}^{-1}$ ]
$\lambda$	Teilladung	
$\mu_i$	chemisches Potential der Spezies i	[ $\text{J mol}^{-1}$ ]
$\bar{\mu}_i$	elektrochemisches Potential der Spezies i	[ $\text{J mol}^{-1}$ ]
$\mu_i^S$	chemisches Potential des Adsorbates	[ $\text{J mol}^{-1}$ ]
$\rho(x)$	Ladungsdichte des Elektrolyten	[ $\text{C m}^{-3}$ ]
$\sigma$	Oberflächenladungsdichte	[ $\text{C cm}^{-2}$ ]
$v_0$	partielles Molvolumen	[ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ ]
$\varphi$	dimensionsloses Potential	
$\bar{\varphi}$	Potentialdifferenz dimensionslos	
$\varphi^h$	dimensionsloses Potential bei $\Theta = 0,5$	
$\phi$	elektrostatiches Potential	[V]
$\phi_\alpha$	Galvanipotential der Phase $\alpha$	[V]
$\phi_{\text{ad}}$	elektrochemisches Potential am Ort des Adsorbates	[V]
$\phi_{\text{pzc}}$	Potential am Ladungsnullpunkt	[V]
$\Phi$	Austrittsarbeit	[eV]
$\Phi_M$	Austrittsarbeit des Metalls	[eV]
$\Phi_{\text{ref}}$	Austrittsarbeit des Referenzsystems	[eV]
$\chi_\alpha$	Oberflächenpotential	[V]
$\Psi$	Phasenwinkel	[°]
$\Psi_\alpha$	Voltapotential der Phase $\alpha$	[V]
$\Psi_M$	Voltapotential des Metalls	[V]

## Abkürzungen

---

$\Psi_{\text{sol}}$	Voltapotentia! des Lösungsmittels	[V]
$\omega$	Kreisfrequenz	[Hz]

### 9.2. Abkürzungen

CV	zyklisches Voltammogramm
NHE	Normalwasserstoffelektrode
RHE	reversible Wasserstoffelektrode
SCE	gesättigte Kalomelektrode
pzc	Ladungsnullpunkt
ptzc	totaler Ladungsnullpunkt
AE	Arbeitselektrode
GE	Gegenelektrode
RE	Referenzelektrode
IHP	Innere Helmholtzschicht
OHP	Äußere Helmholtzschicht

## Danksagung

Ich möchte allen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, danken, insbesondere:

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Helmut Baltruschat danke ich für die interessante Themenstellung, für viele wissenschaftliche Diskussionen und Anregungen und für ein stets offenes Ohr in allen wichtigen Fragen.

Meinem Korreferenten Prof. Dr. Klaus Wandelt danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats und die zusätzlichen Anregungen.

Allen Mitarbeitern des Instituts danke ich, dabei gilt mein besonderer Dank Peter Königshoven, ohne den weder die Meßapparatur noch die Meßzelle zustande gekommen wären, Karl-Heinz Langen, Rolf Backhausen und Martin Böhmer (und Mannschaft).

Einem ganz wundervollen Team, der Abteilung Elektrochemie, danke ich, weil diese Doktorarbeit ohne sie nie zustande gekommen wäre. Es beginnt mit kleinen tatkräftigen Unterstützungen und vielfältigen Diskussionen, die zu nennen wären, und reicht bis zum Trost in manch schwerer Stunde und wirklicher Freundschaft. Ich danke Christoph, Horst, Ralph, Siegfried und Thomas. Darüber hinaus bedanke ich mich bei Stefan, Ingrid, Reinhard, Gabor und Peter für ihre Freundschaft.

Was wäre das Leben ohne Freunde, die einem in allen Lebenslagen zur Seite stehen. Bedanken möchte ich mich bei Annette, Astrid, Heiko, Mario, Sabine, Ute und natürlich auch bei den Kleinen Zoe, Marie, Veronika und Sarah.

Meiner Familie möchte ich danken, daß sie mich in jeder nur erdenklichen Weise unterstützt haben - in einer Art, die sich in Worte nicht fassen läßt.

Last but not least möchte ich Andy danken, der so manche Höhen und Tiefen mit mir durchgestanden hat und der zur richtigen Zeit immer am richtigen Ort gewesen ist.





## **Veröffentlichungen**

„The rate of anion and hydrogen adsorption on Pt(111) and Rh(111)“

T. Langkau, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 909

„On the influence of tin and bismuth UPD on Pt(111) and Pt(332) on the oxidation of CO“

H. Massong, S. Tillmann, T. Langkau, E. A. Abd El Meguid, H. Baltruschat, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 1379

„Influencing the point of zero charge by adsorbates: Pt(111) covered by Ag“

T. Langkau, H. Baltruschat, in *Präparation*

## **Vorträge und Poster**

Bunsentagung 1997 in Darmstadt

„Kinetische Untersuchungen von Ionenadsorptionen an glatten und aufgerauhten Rhodium(111)- und Platin(111)-Einkristallelektroden durch Impedanzspektroskopie“

192nd Meeting, The Electrochemical Society; 48th Meeting The International Society of Electrochemistry 1997 in Paris

„On the rate of hydrogen and anion adsorption on polycrystalline Rh, Rh(111)- and Pt(111)-single crystal electrodes investigated by impedance spectroscopy“

Bunsentagung 2000 in Würzburg

„Elektrochemische Bestimmung von Adsorptions- und Reaktionsvolumina mittels Druckmodulation, einer neuen Meßtechnik“

ESEAC 2000 SEAC in Bonn

„Pressure modulation, a new technique for the electrochemical determination of adsorption and reaction volumes“