

Struktur und Reaktivität der reinen und modifizierten Pd(111)-Elektrodenoberfläche

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

vorgelegt von
Marco Steinhausen
aus Bonn

Bonn 2008

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

Promotionskommission

Erstgutachter: Prof. Dr. K. Wandelt

Zweitgutachter: Prof. Dr. H. Baltruschat

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

Tag der Promotion: 08.05.2009

Erscheinungsjahr 2009

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn unter

http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online

elektronisch publiziert.

Inhaltsverzeichnis

<i>Inhaltsverzeichnis</i>	<i>I</i>
1 <i>Einleitung</i>	<i>1</i>
2 <i>Experimenteller Aufbau: Die Transfer-Apparatur</i>	<i>5</i>
2.1. Die UHV-Hauptkammer	6
2.2. Die Transferkammer	7
2.3. Die Glovebox	8
2.4. Das Infrarot-Spektrometer	9
3 <i>Experimentelle Methoden</i>	<i>11</i>
3.1. Voltammetrie	11
3.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie	13
3.3. Elektronenbeugung	15
3.4. Infrarot-Spektroskopie	17
3.4.1. Grundlagen	17
3.4.2. Infrarot-Spektroskopie an Oberflächen	22
4 <i>Das untersuchte System</i>	<i>29</i>
4.1. Das Element Palladium	29
4.1.1. Eigenschaften	29
4.1.2. Die Präparation der Probenoberfläche	30
4.1.3. Charakterisierung durch AES	31
4.1.4. Charakterisierung durch LEED	32
4.2. Das Element Kupfer	32
4.2.1. Eigenschaften	32
4.2.2. Charakterisierung durch AES	33

4.3.	Kohlenmonoxid	34
4.3.1.	Eigenschaften	34
4.3.2.	Adsorptionsverhalten an Metallen	35
4.4.	Sauerstoff	40
4.4.1.	Molekularer Sauerstoff	40
4.4.2.	Atomarer Sauerstoff	41
4.5.	Ameisensäure (Methansäure)	42
4.5.1.	Eigenschaften	42
4.5.2.	Reaktionen	43
4.6.	Verwendete Chemikalien	43
5	<i>Untersuchungen an der Pd(111)-Oberfläche</i>	45
5.1.	CO-Adsorption unter UHV-Bedingungen	45
5.1.1.	Literaturüberblick	45
5.1.2.	Experimentelles	49
5.1.3.	CO-Adsorption bei 150 K, 200 K und 300 K	49
5.2.	CO-Adsorption im Elektrolyten	50
5.2.1.	Literaturüberblick	50
5.2.2.	Experimentelles	51
5.2.3.	Zyklovoltammetrie	52
5.2.4.	IR-Spektroskopie	53
5.3.	CO-Adsorption auf einer Sauerstoff-modifizierten Pd(111)-Oberfläche	57
5.3.1.	Literaturüberblick	57
5.3.2.	Experimentelles	58
5.3.3.	Die Sauerstoff-modifizierte Pd(111)-Oberfläche im UHV	59
5.3.4.	Die Sauerstoff-modifizierte Pd(111)-Oberfläche im Elektrolyten	61
5.4.	CO-Adsorption nach Ar⁺-Beschuss der Pd(111)-Oberfläche	62
5.4.1.	Literaturüberblick	62
5.4.2.	Experimentelles	63
5.4.3.	Die „gesputterte“ Oberfläche im UHV und im Elektrolyten	63

5.5. Zusammenfassung: Charakterisierung der Pd(111)-Oberfläche	66
6 Kupferabscheidung auf der Pd(111)-Elektrode	69
6.1. Literaturüberblick	69
6.2. Zyklovoltammetrische Kupferabscheidung	71
6.2.1. Experimentelles	71
6.2.2. Der Einfluss von pH-Wert und Konzentration	71
6.3. Kupferabscheidung bei konstantem Potential	89
6.3.1. Experimentelles	89
6.3.2. Bestimmung der Kupferbedeckung	89
6.4. Kupfer in der 1/3 Monolage auf Pd(111)	93
6.4.1. Experimentelles	93
6.4.2. Die Schwingungsmoden von Hydrogensulfat und Sulfat	94
6.4.3. IRRAS-Untersuchungen an Kupfer-/Sulfat-Koadsorptionsschichten	95
6.5. Zusammenfassung: Die Kupferabscheidung auf der Pd(111)-Elektrode	100
7 Koadsorption von Kohlenmonoxid und Kupfer auf der Pd(111)-Elektrode	103
7.1. Literaturüberblick	103
7.2. Kupferabscheidung auf der CO-bedeckten Pd(111)-Oberfläche	104
7.2.1. Experimentelles	104
7.2.2. Zyklovoltammetrie	105
7.2.3. Bestimmung der Kupferbedeckung	106
7.2.4. IRRAS zur Bestimmung der CO-Bedeckung	107
7.2.5. CO- und Cu-Bedeckung im Zusammenspiel	109
7.2.6. Modell für die Koadsorption von Kupfer mit Kohlenmonoxid auf der Pd(111)-Elektrode	110
7.2.7. CO-Readsorption während der Kupferabscheidung	113
7.3. CO-Adsorption auf der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche	115
7.3.1. Experimentelles	115
7.3.2. Zyklovoltammetrie: Kupfer + Kohlenmonoxid	115
7.3.3. Bestimmung der Kupferbedeckung	116
7.3.4. IRRAS zur Bestimmung der CO-Bedeckung	119

7.3.5.	Modell für die CO-Adsorption auf der kupferbedeckten Pd(111)-Elektrode	121
7.4.	Zusammenfassung: Koadsorption von Kohlenmonoxid und Kupfer auf der Pd(111)-Elektrode	123
7.4.1.	Kupferadsorption	123
7.4.2.	CO-Adsorption	125
8	<i>Ameisensäure – Zersetzung auf der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche</i>	127
8.1.	Literaturüberblick	127
8.2.	Experimentelles	129
8.3.	Elektrochemische Oxidation von Ameisensäure	130
8.4.	Katalytische Zersetzung von Ameisensäure	133
8.4.1.	Zur Reaktivität der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche	133
8.4.2.	Die Schwingungsmoden von Ameisensäure	135
8.4.3.	Zum Mechanismus der Zersetzung von Ameisensäure auf Pd(111)	136
8.4.4.	Modell für den Zersetzungsmechanismus	139
8.5.	Zusammenfassung: Ameisensäure – Zersetzung auf der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche	141
9	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	143
10	<i>Literatur</i>	147

1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist im Fachgebiet der Oberflächenforschung angesiedelt. Sechs Nobelpreise¹, die an Oberflächenforscher vergeben wurden, spiegeln die Bedeutung dieses Teilgebiets der Physikalischen Chemie wider. Der erste Preisträger war Irving Langmuir (1932), dessen Arbeiten zur Oberflächenchemie honoriert wurden. Nachfolgend wurden drei Nobelpreise für die Entwicklung von analytischen Verfahren verliehen (1937 – Low Energy Electron Diffraction – Clinton Davisson, George Paget Thomson; 1981 – High Resolution Electron Spectroscopy – Kai Manne Siegbahn; 1986 – Scanning Tunneling Microscopy – Gerd Binnig, Heinrich Rohrer). Es ist daher wenig überraschend, dass auch die Anwendung von oberflächensensitiven Methoden zu Nobelpreiswürden gereichte. 2007 ging die höchste Auszeichnung für Wissenschaftler an Gerhard Ertl für seine Studien von chemischen Prozessen auf festen Oberflächen.

Das „World Wide Web“ bietet eine Möglichkeit, die aktuelle Relevanz eines Themengebiets zu messen: Die Anzahl von Treffern, die ein Begriff bei einer Recherche mittels einer Internetsuchmaschine liefert.

Eine (weltweite) Internetrecherche nach dem Schlagwort „Physical Chemistry“ mit der Suchmaschine „google“ liefert etwa 9.860.000 Ergebnisse. Im Vergleich dazu erhält man immerhin noch ca. 1.150.000 Treffer beim „googeln“ eines Teilgebiets der Physikalischen Chemie, der Oberflächenforschung „Surface Science“ (Stand: 26.05.2008).

¹ Der Nobelpreis für Fritz Haber (1918) für seine Forschung zur heterogenkatalytischen Ammoniaksynthese aus den Elementen wurde zur damaligen Zeit noch nicht unter dem Gesichtspunkt der Oberflächenforschung gesehen. Aus heutiger Sicht initiierten diese Arbeiten wohl die rasante Entwicklung der Surface Science.

Der top-platzierte Link, der diesem Suchbegriff zugeordnet ist, führt auf die Internetseite der Fachzeitschrift „Surface Science“, wo sich dann auch eine Definition dieser Wissenschaft, die je nach Sichtweise auch als Oberflächenphysik oder Oberflächenchemie bezeichnet wird, sowie Angaben zur Zielgruppe finden:

“Surface Science deals exclusively with fundamental experimental and theoretical studies in the physics and chemistry of surfaces. It covers topics contributing to a better understanding of basic phenomena occurring on surfaces; ...”

“Oberflächenforschung befasst sich ausschließlich mit grundlegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Oberflächen. Sie behandelt Themen, die zu einem besseren Verständnis der grundlegenden Phänomene, die an Oberflächen auftreten, beitragen; ...“

“Surface scientists (physicists, chemists, chemical engineers, bioengineers, electrochemists, solid-state physicists and materials scientists), scientists studying other interfaces, including biological and wet interfaces, or surface effects in nanomaterials.“

“Oberflächenforscher (Physiker, Chemiker, Chemieingenieure, Bioingenieure, Elektrochemiker, Festkörperphysiker und Materialwissenschaftler), Wissenschaftler, die Grenzflächen (einschließlich biologische und flüssige) oder Oberflächeneffekte in Nanopartikeln untersuchen.“

Anhand dieser Ausführungen wird klar, dass die Anwendungen der Oberflächenforschung ein weites Spektrum aufweisen und sich ihre Anwender in vielfältigen Wissenschaftssparten finden. Neben Disziplinen wie der heterogenen Katalyse, der Analyse von Elektrodenprozessen bzw. der Materialforschung, gelangen zunehmend auch Halbleitertechnologie, Nanoelektronik und auch biologische Fragestellungen in den Blickpunkt des Interesses.

Dennoch gibt auch die Grundlagenforschung immer noch begründeten Anlass zu intensiven Untersuchungen. So konnte im Rahmen dieser Arbeit das scheinbar widersprüchliche Verhalten zwischen dem Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid auf einer Palladium(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum bei Raumtemperatur und in wässriger Lösung aufgeklärt werden. Der Schlüssel dazu war das Kohlenmonoxidmolekül

selbst, dessen Einsatz als struktursensitives Sondenmolekül zusammen mit oberflächensensitiven Analysemethoden Informationen über die Morphologie der Probe enthüllte. Weitere Studien erfolgten an der gezielt mit Kupfer als einem deaktivierenden Metall modifizierten Pd(111)-Grenzfläche. Neben Kohlenmonoxid wurde dabei mit Ameisensäure ein reaktivitätssensitives Sondenmolekül zur Analyse des katalytisch aktiven Palladiums eingesetzt. Abbildung 1-1 zeigt eine schematische Darstellung der Vorgehensweise.

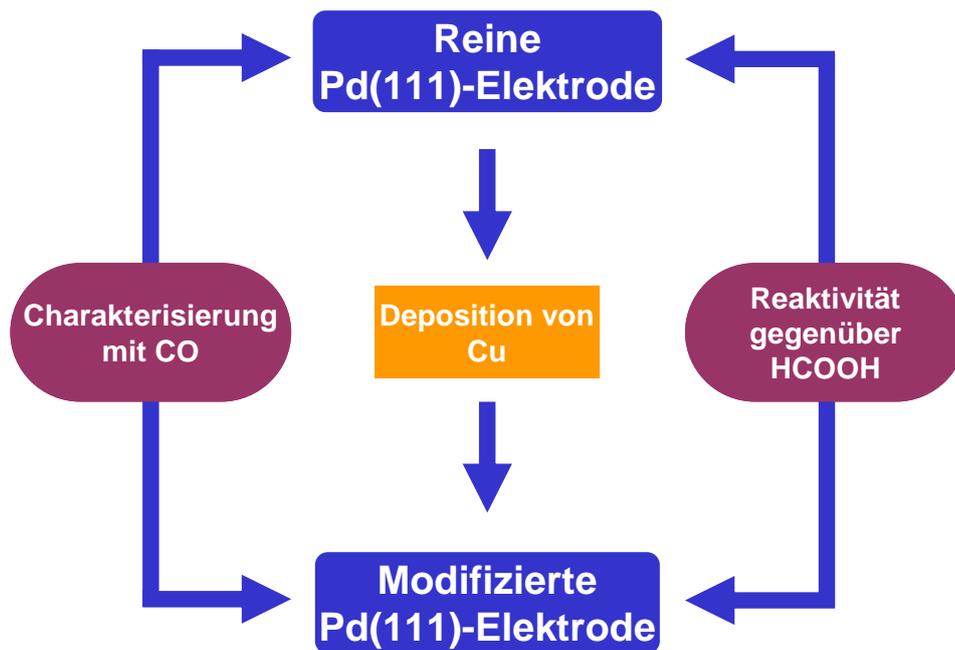


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Messstrategie zur Durchführung der vorliegenden Arbeit

Die Kapitel 2 bis 4 geben einen Überblick über den experimentellen Aufbau, die verwendeten experimentellen Methoden sowie über die Eigenschaften des untersuchten Systems. Mit Kapitel 5 beginnt die Vorstellung der erzielten Ergebnisse, denen jeweils entsprechend des Sachgebiets ein Literaturüberblick vorangestellt wird. Kurze Erläuterungen zur experimentellen Durchführung (überschrieben als „Experimentelles“) erscheinen ebenfalls immer mit Bezug auf die nachfolgend vorgestellten Messreihen. Den Abschluss eines jeden experimentellen Kapitels bildet ein Fazit. Kapitel 9 gibt dann noch eine Zusammenfassung der wesentlichen Ergebnisse der gesamten Arbeit im Kontext mit Hinweisen auf zukünftige Forschungsziele. Die Literaturhinweise finden sich in Kapitel 10.

2

Experimenteller Aufbau: Die Transfer-Apparatur

Im Rahmen dieser Dissertation wurden Messungen sowohl im Ultrahochvakuum (UHV) als auch bei Normaldruck unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Möglich ist dies mit Hilfe einer so genannten UHV-Infrarot-Transfer-Apparatur, die einen routinemäßigen, kontaminationsfreien Proben transfer aus einer UHV-Hauptkammer (ex situ) via einer Transferkammer in die argongespülte Glovebox (in situ) gestattet. Als analytische Methoden stehen im UHV die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES), die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) und die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIRS) als Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (IRRAS) an Oberflächen zur Verfügung. In der Glovebox werden die elektrochemischen (ec) Methoden Zyklische Voltametrie sowie die EC-IRRAS durchgeführt.

Die Transfer-Apparatur wurde bereits ausführlich beschrieben [Lennartz 2000]. Im Folgenden wird daher nur ein kurzer Überblick über ihren Aufbau gegeben.

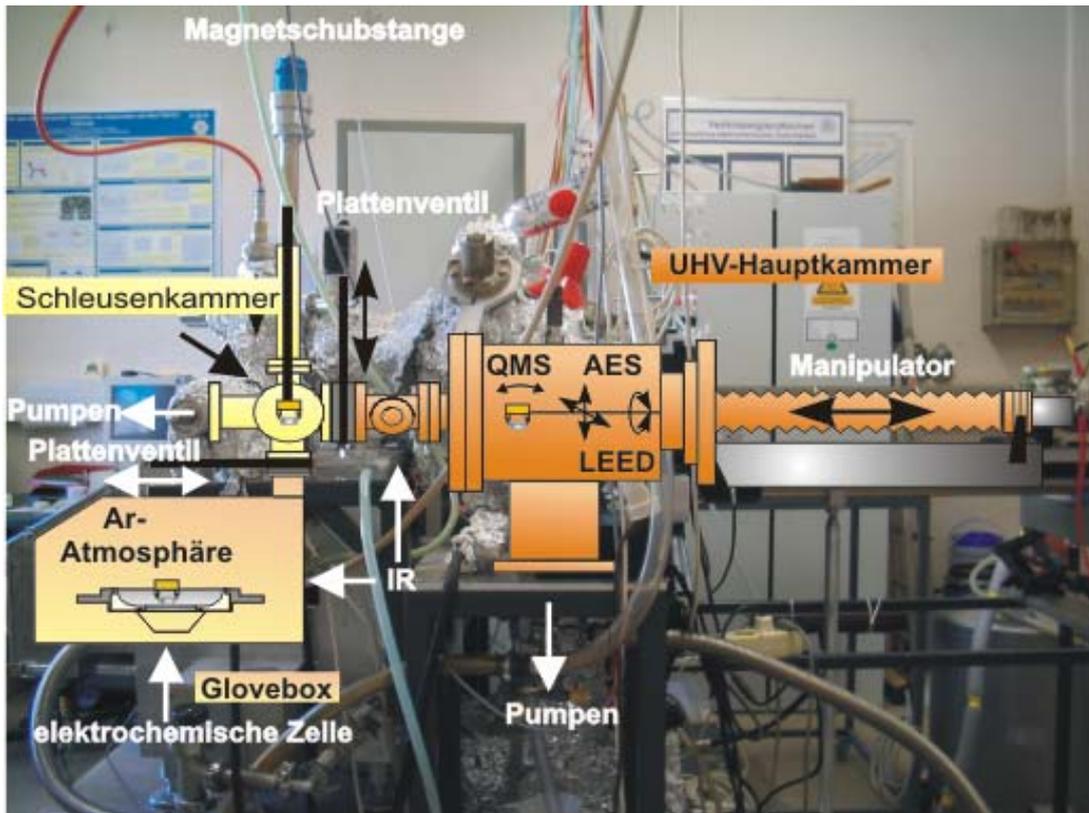


Abbildung 2-1: Experimenteller Aufbau der UHV-IR-Transfer-Apparatur

2.1. Die UHV-Hauptkammer

Die Bedingungen des Ultrahochvakuums ($< 10^{-9}$ mbar) werden durch eine Kombination von Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe, Triodengerter- sowie einer Titansublimationspumpe aufrechterhalten und mit einem Kaltkathodenmanometer kontrolliert.

Die Probe ist in zwei Tantaldrähte eingefasst, die durch eine umlaufende Ringnut geführt und an ihren Enden am Probenblock angeschraubt sind. Der Probenblock wird durch einen Klammermechanismus am Probenhalter arretiert, der wiederum an einem Manipulator befestigt ist. Letzterer ermöglicht die Bewegung der Probe in x-, y- und z-Richtung, ferner die Drehung um die z-Achse sowie bis zu $\pm 90^\circ$ um die y-Achse in der Position des Probenblocks (Flip). Ein zur Kühlung der Probe am Probenhalter angebrachter Kupfertank, der durch Edelstahlkapillaren mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann, steht in thermischem Kontakt mit dem Probenblock. Das Aufheizen der Probe erfolgt durch einen indirekten Mechanismus: Aus einem ca. 3 mm hinter der Probenrückseite befindlichen

Wolframfilament werden bei Stromdurchleitung mit Stromstärken von 4 bis 5 Ampere (A) durch thermische Emission Elektronen freigesetzt. Gleichzeitig liegt zwischen Filament und Probe eine Spannung an, durch die die Elektronen auf die Rückseite der Probe beschleunigt werden. Die Temperaturmessung erfolgt, in Kombination mit einem Temperaturregler der Firma Eurotherm, durch ein Thermoelement vom Typ K (Ni/NiCr), welches an der Seite der Probe angepunktet ist.

Die beschriebene Konstruktion aus Kühlung und Heizung ermöglicht die Realisierung von Probertemperaturen zwischen 130 K und 1400 K im UHV.

Es existieren drei Gaseinlasssysteme mit Feindosierventilen für MiniCan-Druckdosen. Zur Dosierung von leicht verdampfenden Flüssigkeiten in das UHV kann ein Glas-Doser installiert werden.

Zur Restgasanalyse und zur Lecksuche steht ein QMS zur Verfügung. Des Weiteren ist eine Ionenkanone zur Reinigung der Probe vorhanden.

2.2. Die Transferkammer

Die Transferkammer ist das Bindeglied zwischen Hauptkammer und Glovebox und von diesen jeweils mit einem Plattenventil (zur Hauptkammer und zur Glovebox) abgetrennt. Durch eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe wird sie bei einem Basisdruck von $5 \cdot 10^{-9}$ mbar gehalten. Die Druckmessung erfolgt über ein Pirani- (Grobvakuum) und ein Kaltkathodenmanometer (Feinvakuum).

Über ein Dosierventil kann die Transferkammer mit Argon geflutet werden. Verwendet wird Argon 5.0, welches zur Nachreinigung über einen Kupferkatalysator [Schütze 1958] und durch eine Aktivkohlepatrone geleitet wird.

Zum Probentransfer wird die Probe mit dem Manipulator durch das geöffnete Plattenventil von der Hauptkammer in die evakuierte Transferkammer gefahren, der Probenblock entriegelt und an einer Magnetschubstange befestigt. Nachdem der Manipulator zurückgefahren und das Plattenventil geschlossen wurde, wird die Transferkammer mit Argon geflutet, das andere Plattenventil geöffnet und der Probenblock mit der Magnetschubstange nach unten in die schutzgasbefüllte Glovebox übergeben (s. u.). Nach Beendigung der in situ Messungen erfolgt der Rücktransfer in die Hauptkammer entsprechend umgekehrt, wobei das Plattenventil zur Hauptkammer erst geöffnet wird,

wenn der Druck in der Transferkammer wieder einen Wert kleiner als $5 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht hat. Der Transfer in die Glovebox dauert etwa 10 Minuten, der Rücktransfer 30 Minuten.

2.3. Die Glovebox

Die Glovebox ist ein aus Aluminium gefertigter Schutzgaskasten, der während der Messungen bei einem Argon-Überdruck von ca. 0,5 bar gehalten wird, wobei ebenfalls das nachgereinigte Argon 5.0 verwendet wird.

Beim Transfer wird der Probenblock mittels einer Magnetschubstange aus der Transferkammer in die Glovebox übergeben und dort an eine Probenhalterung gehängt, die es erlaubt, die Probe in die elektrochemische Zelle abzusenken. Dabei ist die genaue Justierung in alle Raumrichtungen möglich.

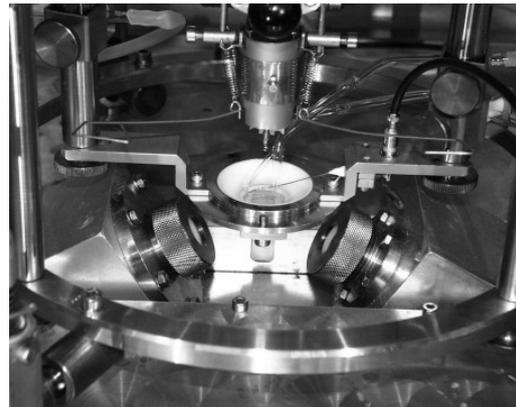
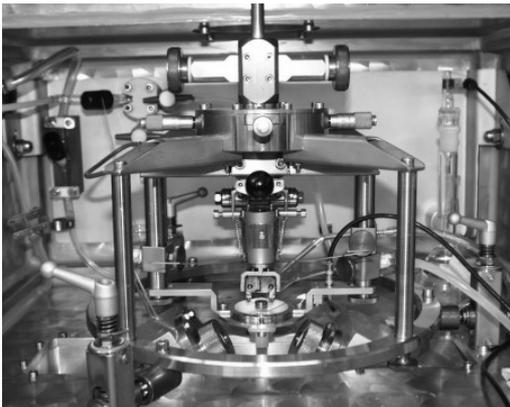


Abbildung 2-2: Die elektrochemische Zelle

Die elektrochemische Zelle (Abbildung 2-2 und schematisch in Abbildung 2-3) ist als Dreielektrodenanordnung aufgebaut. Eine Normalwasserstoffelektrode (NHE) dient bei allen Messungen als Referenzelektrode (RE), die Probe als Arbeitselektrode (AE) und ein Platindraht als Gegenelektrode (GE). Zu- und Ablauf des Elektrolyten sind über zwei Glaskapillaren geregelt, wobei es sich bei dem Zulauf um eine Luggin-Kapillare handelt. Sie verbindet die Zelle leitend mit der NHE und ist so geformt, dass der Abstand zwischen dem Elektrolytzulauf und der Arbeitselektrode minimiert wird. Dadurch wird der Spannungsabfall zwischen den Elektroden aufgrund des Elektrolytwiderstandes so gering wie möglich gehalten.

Den Boden der Zelle bildet ein trapezförmiges CaF_2 -Prisma, welches für IR-Strahlung im Wellenzahlenbereich von 1050 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} durchlässig ist und dessen Stirnflächen um 60° gegen die Grundfläche geneigt sind. Der Strahlengang des IR-Spektrometers ist so konzipiert, dass der Strahl von unten in die Glovebox eintritt, das Prisma durchdringt und nach der Reflexion an der Probe zurück durch das Prisma zum Detektor geleitet wird. Dazu wird die Probe auf das Prisma abgesenkt. Es entsteht eine wenige μm dicke Elektrolytschicht, die so genannte Dünnschicht, die der IR-Strahl ohne wesentliche Intensitätsverluste durchlaufen kann (Abbildung 2-3). Sie besteht aus der elektrolytischen Doppelschicht und der Lösung. Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht sei auf die Literatur verwiesen [Guidelli/Schmickler 2000]. Diese Anordnung ist nahezu als ein geschlossenes System anzusehen, d.h. Diffusion zwischen der Lösung der Dünnschicht und dem umgebenden Elektrolyten wird vernachlässigt.

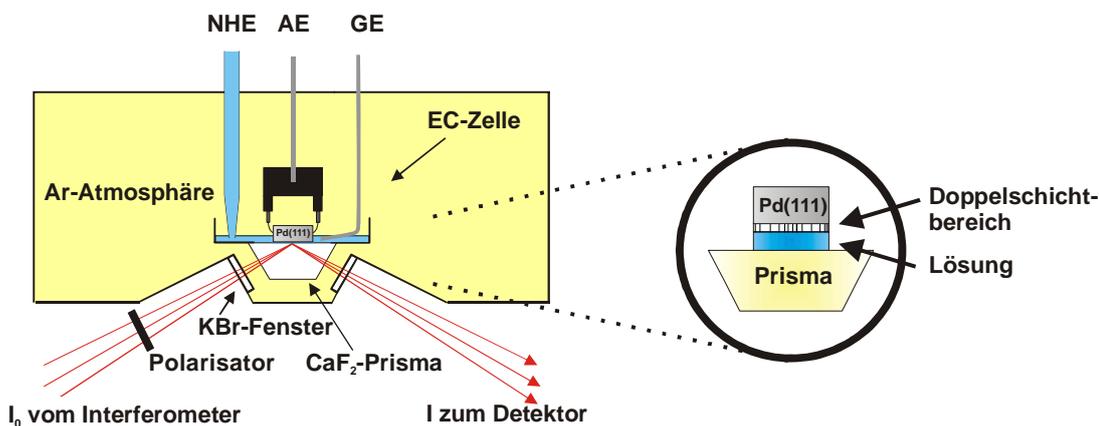


Abbildung 2-3: Dünnschichtanordnung

2.4. Das Infrarot-Spektrometer

Bei dem IR-Spektrometer handelt es sich um ein kommerzielles FTIR-Spektrometer Magna 560 der Firma Nicolet, welches mit trockener, CO_2 -freier Luft gespült wird. Der IR-Strahl wird durch das Michelson-Interferometer aus dem Spektrometer heraus in eine evakuierte Spiegelkammer (Druck ca. 10^{-3} mbar) geleitet. Mit Hilfe des Spiegelsystems lenkt man ihn wahlweise in die UHV-Kammer oder, nach Durchlaufen eines Polarisators, in die elektrochemische Zelle in der Glovebox, wobei der Übergang jeweils durch KBr -Fenster erfolgt. Nach Reflexion an der Probe gelangt der Strahl in beiden Fällen zurück in

die Spiegelkammer und von dort in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten HgCdTe-Halbleiterdetektor.

Das IR-Spektrometer erlaubt die Messung von Spektren mit einer maximalen Auflösung von bis zu 2 cm^{-1} . Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Spektren wurden aufgenommen mit jeweils 128 Scans bei einer Auflösung von 8 cm^{-1} .

3

Experimentelle Methoden

3.1. *Voltammetrie*

Untersuchungen an der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche unter Verwendung der Probenoberfläche als Arbeitselektrode in einer Dreielektrodenanordnung eröffnen im Vergleich mit UHV-Methoden besondere Möglichkeiten. Die Modulation des Elektrodenpotentials hat eine Änderung der elektrochemischen Austrittsarbeit zur Folge, ohne dass dafür zwangsläufig die chemische Zusammensetzung der Oberfläche verändert werden müsste [Rath 1981]. So lassen sich elektrochemische Prozesse an der Phasengrenzfläche sowie das Adsorptionsverhalten von Substanzen auf der Probenoberfläche steuern und detektieren. Weiterhin gelingt die gezielte Modifikation der Oberfläche wie z.B. durch die Abscheidung von Metallen aus ihren Salz-Lösungen.

Eine Dreielektrodenanordnung, wie sie schematisch in Abbildung 3-1 dargestellt ist, eignet sich zur potentiostatischen Adsorption von Molekülen, der potentiostatischen Abscheidung von Metallfilmen auf der Probenoberfläche sowie zur Durchführung von zykl voltammetrischen Experimenten. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Messungen (oder Literaturzitate, wenn nicht anders angegeben) werden die Potentialangaben auf eine Normalwasserstoffelektrode (NHE) als Referenz bezogen. Sie besteht aus einem platinieren Platinnetz, welches sich in einer Wasserstoffatmosphäre befindet und in 0,5 M Schwefelsäure eintaucht.

Ein Potentiostat gewährleistet, dass an der Arbeitselektrode stets das gewünschte Potential anliegt: Eine Regelschaltung passt fortwährend die stromlos zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode gemessene Ist-Spannung der vorgewählten Soll-Spannung an, wobei gleichzeitig die Stromstärke zwischen Arbeits- und Gegenelektrode detektiert wird. Bei CV-Messungen gibt der Funktionsgenerator eine zeitlich variable Soll-Spannung vor,

die mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit v zwischen zwei Umkehrpotentialen hin- und herläuft. In einem so genannten Deckschichtdiagramm (CV, engl.: Cyclic Voltammogramm) wird dann die Stromdichte J (berechnet aus der gemessenen Stromstärke I dividiert durch die Elektrodenoberfläche) als Funktion der Sollspannung U aufgetragen.

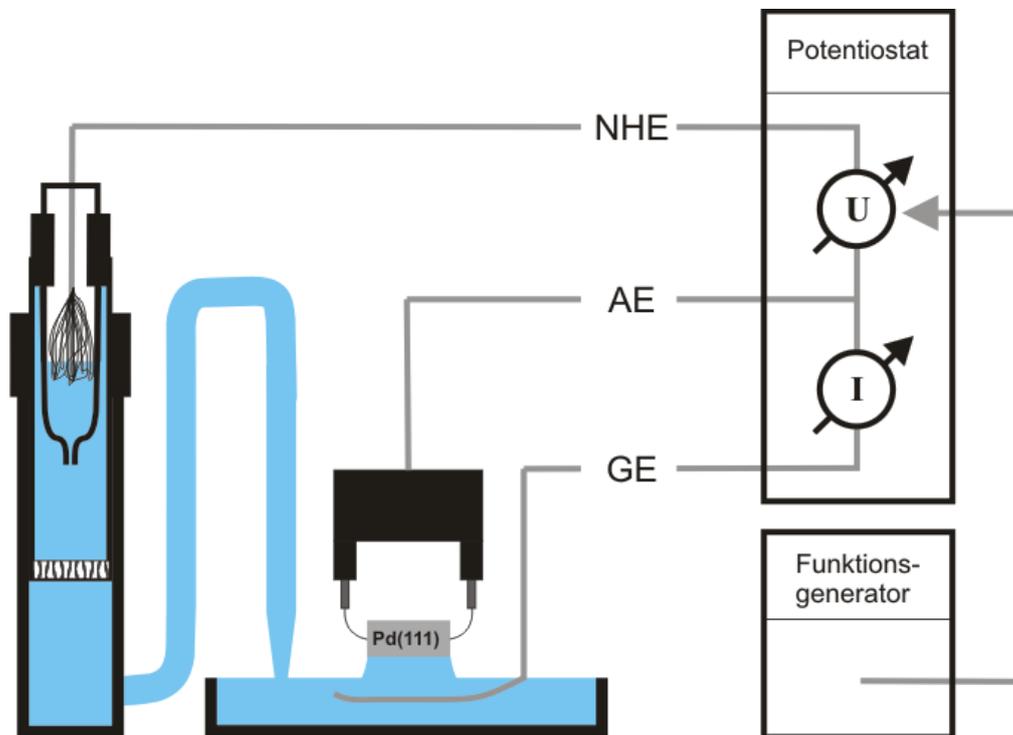


Abbildung 3-1: Dreielektrodenanordnung mit Potentiostat und Funktionsgenerator

Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgänge, Umordnungsprozesse an der fest/flüssig-Grenzfläche sowie Elektronentransferreaktionen äußern sich durch charakteristische Strompeaks, deren Form durch die Reaktionskinetik bestimmt wird. Die Integration eines Peaks innerhalb eines Potentialintervalls liefert unter Berücksichtigung der Deckschichtkapazität die Ladungsmenge Q einer Elektrodenreaktion:

$$Q = \frac{1}{v} \int_{U_1}^{U_2} J(U) dU$$

Q = Ladungsmenge

U = Potential

J = Stromdichte

v = Vorschubgeschwindigkeit

Für detaillierte Informationen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [z.B. Heinze 1984, Hamann 2003].

3.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie

Die Auger-Elektronen Spektroskopie (AES) dient zur Charakterisierung der elementaren Zusammensetzung einer Oberfläche und der eventuell darauf vorhandenen Adsorbate.

Ihre Grundlage ist der von Pierre Auger [Auger 1925] entdeckte und nach ihm benannte "Augereffekt". Trifft elektromagnetische Strahlung hinreichend hoher Energie (typischerweise zwischen 2000 eV und 5000 eV) auf ein Atom, so kann dieses ein Elektron aus einem kernnahen Energieniveau emittieren. Das entstandene "Rumpfloch" wird durch ein Elektron aus einer äußeren Schale wieder aufgefüllt, wonach sich zwei unterschiedliche Prozesse anschließen können: Entweder das Atom relaxiert, indem es ein Röntgenquant abstrahlt, was als Röntgenfluoreszenz bezeichnet wird [Ertl 1985]. Oder die freiwerdende Energie wird strahlungslos auf ein weiteres Elektron übertragen, welches das Atom nun mit einer kinetischen Energie verlässt, die ausschließlich abhängig von den beteiligten Energieniveaus und damit charakteristisch für dieses Element ist (Abbildung 3-2).

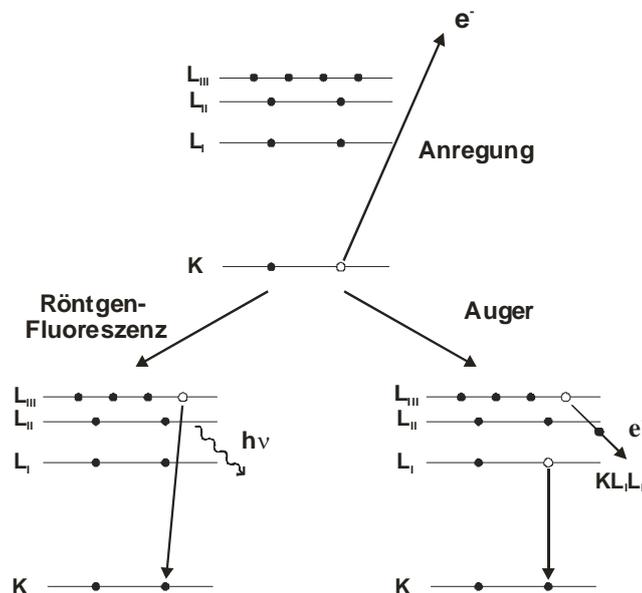


Abbildung 3-2: Termschema des Augerprozesses mit konkurrierender Röntgen-Fluoreszenz

Bei Atomen mit niedrigen Kernladungszahlen ($KZ < 31$) dominiert der Augereffekt. Für Germanium ($KZ = 32$) sind die Wahrscheinlichkeiten für beide Prozesse noch ähnlich, mit steigender Kernladungszahl aber sinkt die Ausbeute an Augerelektronen zugunsten der Röntgenfluoreszenz.

Augerprozesse werden durch Buchstabentripel beschrieben: So besagt die Notation KLM, dass die primäre Ionisation aus der K-Schale erfolgt, das entstandene „Loch“ durch ein Elektron der L-Schale aufgefüllt wird und dadurch ein Elektron aus der M-Schale emittiert wird. Unterschalen werden durch angehängte Indizes kenntlich gemacht (KL_1L_{III}).

Die Energiebilanz für die kinetische Energie eines Augerelektrons kann am Beispiel der Abbildung 3-2 wie folgt aufgestellt werden:

$$E_{\text{kin}} = E_K - E_{L(I)} - E_{L(III)} + E_R - \varphi$$

Dabei ist φ die Austrittsarbeit bei Festkörpern und E_R ein Korrekturterm, der Relaxationsprozesse erfasst [Ertl 1985].

Typische kinetische Energien für Augerelektronen liegen zwischen 50 und 1000 eV, und da ihre Ausdringtiefe je nach kinetischer Energie nur bis zu 10 nm beträgt, handelt es sich bei der AES um eine extrem oberflächensensitive Methode.

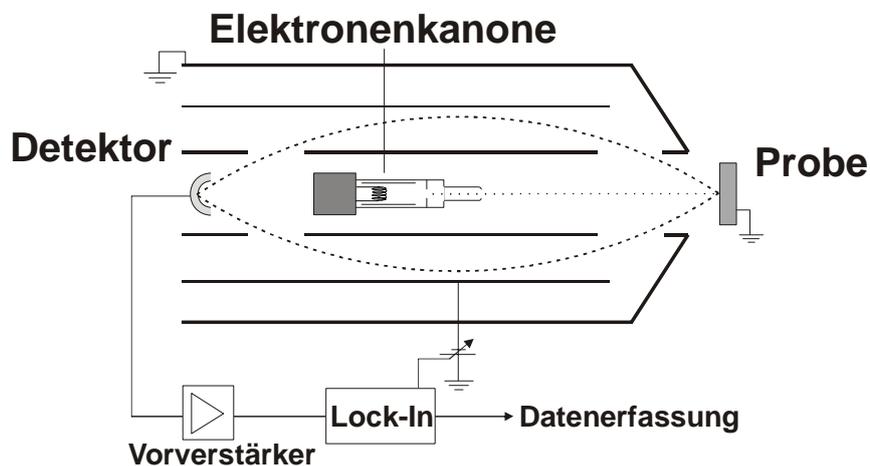


Abbildung 3-3: CMA mit integrierter Elektronenkanone

Die apparative Anordnung (Abbildung 3-3) besteht aus einer Elektronenquelle, elektrostatischen Linsen, die den Elektronenstrahl fokussieren, und einem Zylinderspiegelanalysator (CMA, engl.: Cylindrical Mirror Analysator) mit einem dahinter geschalteten Elektronenvervielfacher. Da die Auger-Signale von Sekundärelektronen überlagert werden, muss über einen Lock-in-Verstärker detektiert und ein differenziertes Signal aufgenommen werden [Bishop 1969].

3.3. *Elektronenbeugung*

Als wichtige Ergänzung zur AES kann mit der Beugung niederenergetischer Elektronen (Low Energy Electron Diffraction – LEED) die Oberflächengeometrie von Festkörpern untersucht werden, wobei aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen ausschließlich periodische, langreichweitige Oberflächenstrukturen abgebildet werden.

Aus einer Kathode werden dabei Elektronen emittiert und in einem System aus Wehneltzylindern und Linsen gebündelt, so dass ein monoenergetischer Elektronenstrahl mit kinetischen Energien (Primärenergien) zwischen 20 und 500 eV senkrecht auf die Probe trifft und von dieser gebeugt wird. Bevor die Elektronen auf den fluoreszierenden Leuchtschirm treffen, passieren sie ein System aus drei Gittern, welches zur Filterung der inelastisch gestreuten Elektronen dient. Zwischen dem ersten Gitter, der Probe und der Elektronenkanone besteht keine Potentialdifferenz, so dass die Elektronen im feldfreien Raum unbeeinflusst bleiben. Auf das zweite Gitter wird das negative, so genannte Retardierungspotential U_{ret} (Retardation \approx Verzögerung, Verlangsamung) gelegt, welches so gewählt ist, dass die inelastisch gestreuten Elektronen, die eine geringere kinetische Energie besitzen als die elastisch gestreuten, von diesem Gitter abgefangen werden. Zwischen dem dritten Gitter, das auf Probenpotential liegt, und dem Leuchtschirm herrscht eine Potentialdifferenz von ca. 5 kV, welche die elastisch gestreuten Elektronen auf den Leuchtschirm beschleunigt. Durch dieses dritte Gitter wird verhindert, dass die Hochspannung, die an dem Leuchtschirm angelegt ist, in dem zweiten Gitter Feldinhomogenitäten verursacht.

Die Auftreffpunkte der Elektronen auf dem Schirm werden als Lichtpunkte sichtbar und mit einer CCD-Kamera (CCD = Charge Coupled Device) aufgenommen. Abbildung 3-4 zeigt eine schematische Abbildung einer LEED-Apparatur.

Elektronen kann man mit der De-Broglie-Beziehung eine Wellenlänge zuordnen:

$$\lambda = \frac{h}{p_{e^-}} = \frac{h}{\sqrt{2m_{e^-} \cdot E_{kin}}}$$

h = Planck'sches Wirkungsquantum

m_{e^-} = Ruhemasse des Elektrons

p_{e^-} = Impuls des Elektrons

E_{kin} = kinetische Energie des Elektrons

Damit besitzen die bei LEED-Experimenten eingesetzten Elektronen Wellenlängen zwischen 0,05 nm und 0,3 nm, was der Größenordnung interatomarer Abstände von Festkörpern entspricht, so dass die Elektronen an den Gitterebenen eines Kristalls gebeugt werden. Die Winkel α , unter denen Beugungsreflexe beobachtet werden, gehorchen der Bragg-Bedingung für senkrechten Elektroneneinfall:

$$d_{hk} \sin \alpha = n\lambda$$

d_{hk} = Abstand der Gitterlinien

α = Winkel zwischen Beugungsreflex
und Oberflächennormalen

n = Beugungsordnung

λ = Wellenlänge

Die Kombination der beiden Gleichungen liefert:

$$\sin \alpha = \frac{n}{d_{hk}} \cdot \sqrt{\frac{1,5 [eV]}{E_{kin} [eV]}} \cong \frac{r}{l}$$

r = Abstand der Reflexe zum 00 - Reflex

l = Abstand des Leuchtschirms zur Probe

Die Gitterlinienabstände lassen sich durch Ausmessen der Reflexabstände bestimmen. Das Beugungsbild, das die gestreuten Elektronen liefern, lässt sich im reziproken Raum durch die Ewaldkugel darstellen (Abbildung 3-4) [Henzler/Göppel 1991].

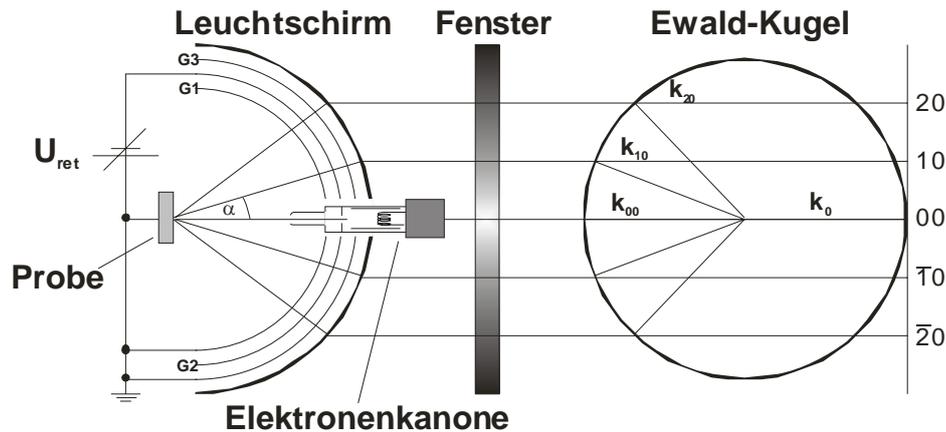


Abbildung 3-4: Schematischer Aufbau einer LEED-Optik mit der Entstehung eines Beugungsbildes im reziproken Raum

3.4. Infrarot-Spektroskopie

3.4.1. Grundlagen

Eine zentrale experimentelle Methode dieser Arbeit ist die Infrarotspektroskopie. Dabei werden Molekülschwingungen durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung mit Frequenzen im Infrarotbereich zwischen 5 und 4000 cm^{-1} angeregt. Dies entspricht Energien zwischen $5 \cdot 10^{-4}\text{ eV}$ und $0,5\text{ eV}$.

Eine anschauliche Erklärung der Vorgänge, die zum Entstehen von IR-Spektren führen, liefert das einfache Modell eines harmonischen Oszillators aus der klassischen Mechanik (Abbildung 3-5). Zwei Atome mit den Punktmassen m_1 und m_2 , die durch eine Feder verbunden sind, werden aus ihrem Gleichgewichtsabstand r_0 ausgelenkt. Dadurch entsteht eine rücktreibende Kraft, so dass die Atome nach dem Loslassen um ihre Ruhelage schwingen.

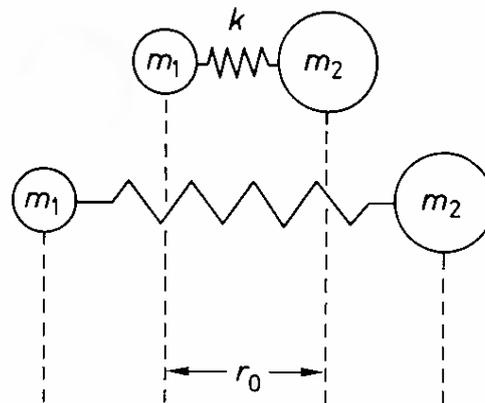


Abbildung 3-5: Mechanisches Modell eines schwingenden zweiatomigen Moleküls
[Hesse 1987]

Die Kraft F ist nach dem Hook'schen Gesetz in erster Näherung proportional zur Auslenkung Δr :

$$F = -k \cdot \Delta r$$

Der Proportionalitätsfaktor k , der im mechanischen Modell die Federkonstante darstellt, verkörpert die Bindungsstärke zwischen den beiden Atomen. Unter der Annahme, dass ein harmonischer Oszillator vorliegt, kann die Energie der Schwingung als Parabelpotential $V(r)$ dargestellt werden [Atkins 1996]:

$$V(r) = \frac{1}{2} k \cdot \Delta r^2 = 2 \pi^2 \nu^2 \cdot \Delta r^2$$

$\mu = \text{reduzierte Masse}$

$\nu = \text{Schwingungsfrequenz}$

Ein genaueres und noch hinreichend einfaches Modell ist der anharmonische Oszillator (Abbildung 3-6). Die Energie einer Schwingung wird dabei unter Zuhilfenahme des so genannten Morse-Potential angenähert:

$$V(r) = D_E (1 - e^{-a\Delta r})^2 + V(r_0)$$

$D_E = \text{Dissoziationsenergie}$

$r = \text{Abstand der Atome}$

$r_0 = \text{Gleichgewichtsabstand der Atome}$

$\Delta r = \text{Auslenkung } (r - r_0)$

$a = (k / 2 \cdot D_E)^{1/2}$

Löst man die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung unter Einsetzen der Potentiale $V(r)$ sowohl für den harmonischen als auch für den anharmonischen Oszillator, so beschreibt letzterer die Realität besser, wie die folgende Gegenüberstellung der Ergebnisse in Tabelle 3-1 zeigt:

	Harmonischer Oszillator	Anharmonischer Oszillator
Es existieren nur Schwingungszustände mit diskreten Energieniveaus $E(v)$.	X	X
$E(v) =$	$h\nu(\frac{1}{2} + v)$	$h\nu(\frac{1}{2} + v) - x_E \cdot h\nu(\frac{1}{2} + v)^2$ [x_E = Anharmonizitätskonstante]
Nur durch Aufnahme oder Abgabe von diskreten Energiebeträgen, die den Differenzen der Energien der beteiligten Energieniveaus entsprechen, sind Übergänge zwischen Schwingungszuständen möglich.	X	X
Je größer die Kraftkonstante k ist, d.h. je stärker die Bindung ist, desto höher ist die Frequenz der Schwingung.	X	X
Je größer die schwingenden Atommassen sind, desto niedriger liegt die Frequenz.	X	X
Der Abstand zwischen den Energieniveaus konvergiert mit zunehmender Energie.		X
Die Dissoziationsenergie D_E , gleichbedeutend mit der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und höchsten Schwingungsniveau, ist in dem Modell implementiert; ist sie erreicht, bricht die Bindung.		X
Höhere Energieniveaus sind verbunden mit einem größeren mittleren Kernabstand.		X
X = Modell beschreibt den Sachverhalt richtig		

Tabelle 3-1: Gegenüberstellung Harmonischer/Anharmonischer Oszillator

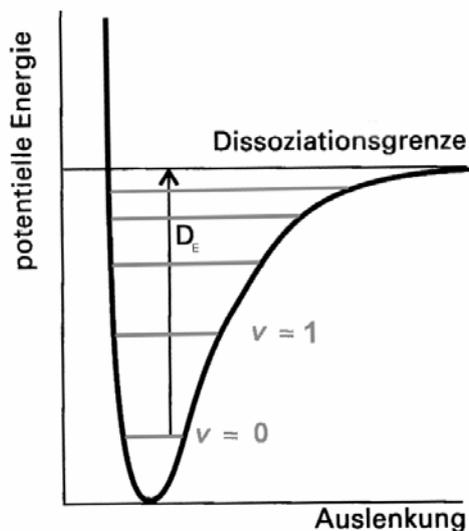


Abbildung 3-6: Das Modell des anharmonischen Oszillators [Atkins 1996]

Eine Molekülschwingung kann nur angeregt werden, wenn diese ein dynamisches, sich während der Schwingung änderndes Dipolmoment besitzt. Dann kann eine Wechselwirkung mit der elektrischen Komponente des elektromagnetischen Wechselfeldes erfolgen. Aus der Quantenmechanik ergibt sich, dass ein Schwingungsübergang meist mit einem Rotationsübergang (Änderung des Rotationszustandes des Moleküls) verbunden ist, in fester und flüssiger Phase sind Rotationen jedoch unterdrückt.

Bei Raumtemperatur (RT) befinden sich Moleküle im Allgemeinen im Schwingungsgrundzustand, aus dem sie dann durch resonante Absorption eines Energiequants in einen angeregten Schwingungszustand übergehen. Dabei handelt es sich meist um den ersten angeregten Zustand (Grundschiwingung). Übergänge in höhere Zustände, so genannte "Obertöne", besitzen eine geringe Wahrscheinlichkeit. Die Intensität einer IR-Absorption ist proportional zur Änderung des Dipolmoments und hängt außerdem von der räumlichen Orientierung des Dipols zum elektromagnetischen Feldvektor der anregenden Strahlung ab (siehe Abschnitt 3.4.2).

Schwingungen betreffen immer das ganze Molekül. Doch kann man in guter Näherung viele Schwingungen isoliert von der chemischen Umgebung betrachten, man ordnet sie z.B. einer bestimmten Bindung im Molekül zu. Dabei ist die Energie zur Anregung typisch für die betrachtete funktionelle Gruppe und gleichzeitig ein Maß für die Bindungsstärke.

Mit der Zahl der Atome in einem Molekül steigt auch die Zahl der Normalschwingungen, die dieses Molekül ausführen kann. Als Normalschwingungen bezeichnet man solche, die unabhängig voneinander anregbar sind. Für nichtlineare Moleküle errechnet sich die Anzahl der so genannten Schwingungsfreiheitsgrade zu $(3N - 6)$, für lineare Moleküle zu $(3N - 5)$.

Bei der Schwingung, die durch das mechanische Modell in Abbildung 3-5 beschrieben wird, handelt es sich um eine Valenz- oder Streckschwingung (Änderung der Bindungslänge; Symbol ν). Darüber hinaus unterscheidet man zwischen Deformations- (Änderung des Bindungswinkels innerhalb und außerhalb einer Ebene; Symbole δ und γ) und Torsionsschwingungen (Änderung des Torsionswinkels; Symbol τ). Außerdem erfolgt eine Einteilung in symmetrische (vollständiger Erhalt der Molekülsymmetrie) und antisymmetrische Schwingungen. Neben diesen so genannten lokalisierten Schwingungen (Grund- oder Normalschwingungen) existieren noch Gerüst-, Ober- und Kombinationschwingungen.

Das Messprinzip der IR-Spektroskopie ist in Abbildung 3-7 dargestellt. Die IR-Strahlung wird abwechselnd durch die Messzelle und eine Referenzzelle geleitet, wobei die Intensitäten $I(\nu)$ und $I_0(\nu)$ nach Durchlaufen der Zellen mit einem Detektor gemessen werden. Die Auswahl der Wellenzahlen erfolgt mit Hilfe eines Monochromators, der den Messbereich kontinuierlich abfährt („scannt“). Das Spektrum entsteht durch Auftragen der Absorbanzen $A = -\log(I/I_0)$ gegen die zugehörigen Wellenzahlen (cm^{-1}).

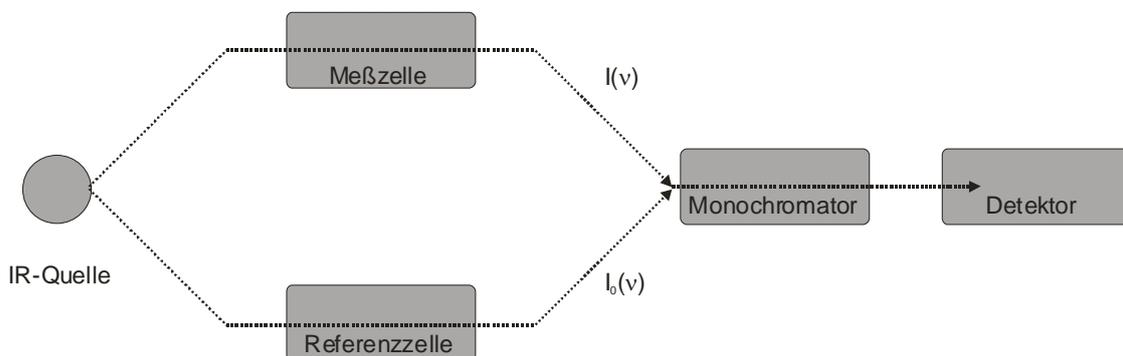


Abbildung 3-7: Schematische Darstellung eines IR-Experiments

Eine Schwingungsanregung führt aufgrund der Absorption von Energie zu einer Verringerung der gemessenen Intensität I bei der entsprechenden Wellenzahl und zeigt sich im Spektrum durch ein Ansteigen der Absorbanz A in Form einer Bande.

Moderne IR-Spektrometer arbeiten nach dem Prinzip der Fourier-Transformation (FTIR). Sie bietet den Vorteil, dass sie den gesamten Messbereich gleichzeitig in Form eines Interferogramms erfasst. Somit verkürzt sich die Aufnahme eines Spektrums erheblich und durch Überlagerung vieler Durchläufe („Scans“) wird das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich verbessert. Detaillierte Informationen zum Prinzip der FTIR-Spektroskopie finden sich in [De Griffith 1986].

3.4.2. Infrarot-Spektroskopie an Oberflächen

Bei der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie IRRAS wird im Gegensatz zu konventionellen IR-spektroskopischen Methoden nicht die Transmission, sondern die Reflexion gemessen. Dadurch wird die Untersuchung von Vorgängen an Oberflächen, wie z.B. Adsorption und Desorption, aber auch katalytischer und elektrochemischer Reaktionen möglich.

Die Polarisation der IR-Strahlung

Die auf die Oberfläche treffende IR-Strahlung kann in zwei Anteile zerlegt werden. Einer davon besitzt einen elektrischen Feldvektor, der parallel zur Oberfläche und somit senkrecht zur Oberflächennormalen n schwingt, er heißt „s-polarisiert“. Von „p-Polarisierung“ spricht man, wenn der elektrische Feldvektor parallel zu n schwingt (Abbildung 3-8).

Nun kann man bei der Reflexion an absorbierenden Oberflächen eine Abhängigkeit der Intensität der reflektierten Strahlung vom Einfallswinkel beobachten, die für die beiden Polarisationsrichtungen variiert. Bei einem Einfallswinkel von ca. 85° bezüglich der Oberflächennormalen n besitzt die Intensität ein Maximum, dabei dominiert der p-polarisierte Anteil die Reflexion. Eine mathematische Beschreibung dieses Sachverhalts liefern die Fresnell'schen Formeln [Vogel 1995].

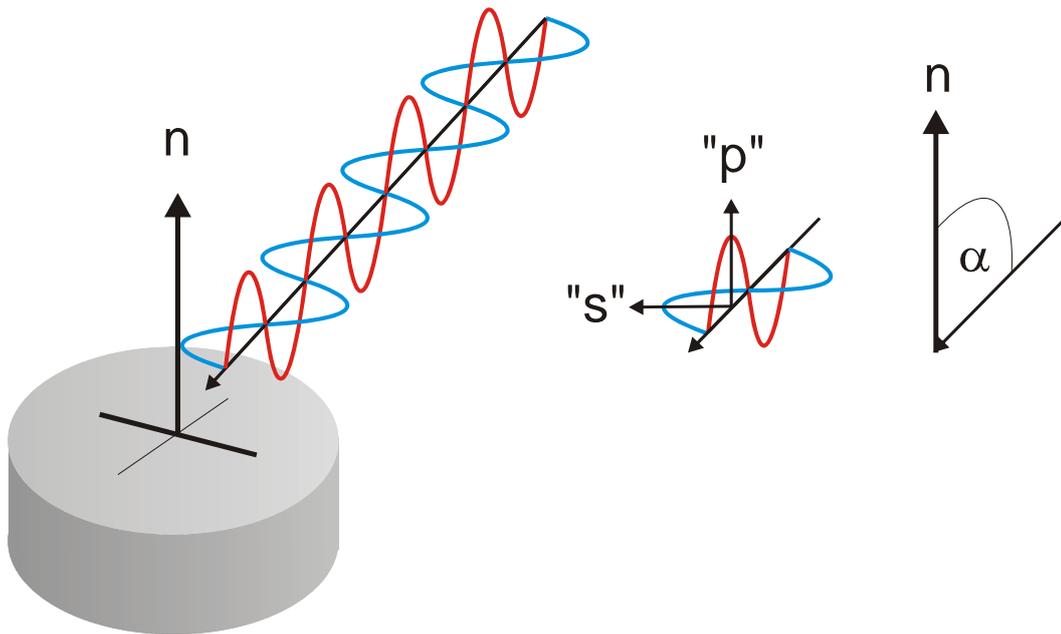


Abbildung 3-8: Aufteilung des elektrischen Feldvektors in zwei Anteile

Zusätzlich spielen Phasenumkehrungen an der reflektierenden Grenzfläche eine Rolle, welche bei großen Einfallswinkeln nur die s-Polarisationsrichtung betreffen. Die einfallende und die reflektierte Welle des s-polarisierten Lichts addieren sich durch destruktive Interferenz an der Oberfläche zu null (Abbildung 3-9) [Beden 1988].

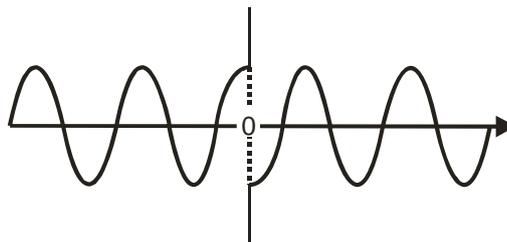


Abbildung 3-9: Schematische Darstellung der Phasenumkehr

Damit reduziert sich dort der wirksame Anteil zur Anregung auf den p-polarisierten Feldvektor, der wie oben bereits erwähnt, senkrecht zu Oberfläche schwingt. Weiterhin ist von Bedeutung, dass Moleküle nur dann mit der IR-Strahlung wechselwirken können, wenn ihr Dipolmoment und ihr elektrischer Feldvektor (bzw. Anteile des elektrischen

Feldvektors) in einer Ebene schwingen, wie in Abbildung 3-10 verdeutlicht. Der von links auf das Molekül treffende Wellenzug kann eine Schwingung induzieren, der von rechts kommende nicht.

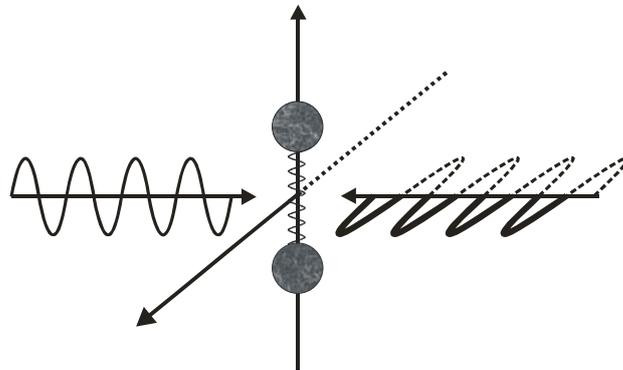


Abbildung 3-10: Oberflächen-Auswahlregel

Daraus ergibt sich folgender wichtiger Sachverhalt [Pritchard 1978]:

Es können nur Moleküle mit einem effektiven Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche angeregt werden.

Umgekehrt heißt dies natürlich, dass sich Schwingungen parallel zur Oberfläche der Untersuchung entziehen. Dies ist für adsorbierte Moleküle von Bedeutung, da sie aufgrund ihrer Bindung zur Oberfläche eine starre räumliche Orientierung haben. Für Moleküle in Lösung ist dies angesichts ihrer freien Beweglichkeit nicht relevant.

In Abbildung 3-11 sind die Verhältnisse noch einmal zusammenfassend dargestellt.

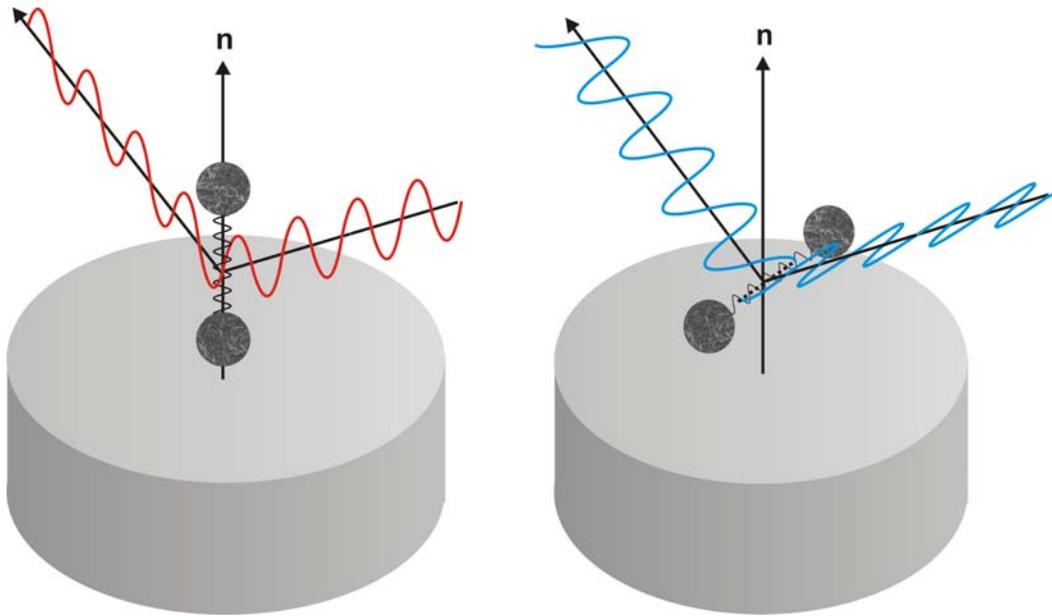


Abbildung 3-11: Wechselwirkung eines p- (links) und s-polarisierten (rechts) Wellenzuges mit einem Molekül an der Oberfläche. Obwohl die Achsen beider Moleküle jeweils in der Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors der IR-Strahlung liegen, wird nur das linke Molekül angeregt.

Ex situ IRRAS

Bei der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie von Adsorbaten auf Metalloberflächen im UHV wird folgendermaßen vorgegangen: Zunächst erfolgt die Aufnahme eines so genannten Untergrundspektrums (Background) der reinen, unbedeckten Oberfläche, indem man die Reflektivitäten R_0 in Abhängigkeit von der Wellenzahl der Anregungsstrahlung detektiert. Ebenso wird mit der adsorbatbedeckten Oberfläche verfahren, wodurch man die Reflektivitäten R des Probenspektrums (Sample) erhält. Zum Abzug des Untergrunds berechnet man die Absorbanz $A = -\log(R/R_0)$ und trägt gegen die Wellenzahlen auf.

In situ IRRAS

Wie oben beschrieben, wird die Probe bei in situ Messungen in der Glovebox auf das Prisma abgesenkt, um Intensitätsverluste (z.B. durch das Lösungsmittel) zu minimieren. Dabei ist zu beachten, dass die Dicke der Schicht zwischen Probe und Prisma entscheidend ist für die Größe der reflektierten Intensitäten. Zwischen den Messserien wird der Probenkristall angehoben und die zu untersuchende Elektrolytlösung ausgetauscht. Da die

Einstellung der Schichtdicke nicht exakt reproduzierbar ist, können die Daten unterschiedlicher Messserien nicht direkt miteinander korreliert und nur qualitativ miteinander verglichen werden.

Um die Absorption des Lösungsmittels zu kompensieren, wird jeweils ein Spektrum einer Messserie als Background (R_0) verwandt, die übrigen als Sample (R). Durch die Berechnung der Absorbanzen $A = -(\log R/R_0)$ entstehen Differenzspektren, die im Vergleich zu herkömmlichen IR-Spektren aber einen anderen Informationsgehalt besitzen. Sie geben Änderungen des Systems, welche z.B. aus einer ablaufenden Reaktion während einer Messserie resultieren können, relativ zum Background wieder. Negative Banden bedeuten einen Intensitätsverlust der beobachteten Absorption, positive Banden eine Zunahme (Abbildung 3-12).

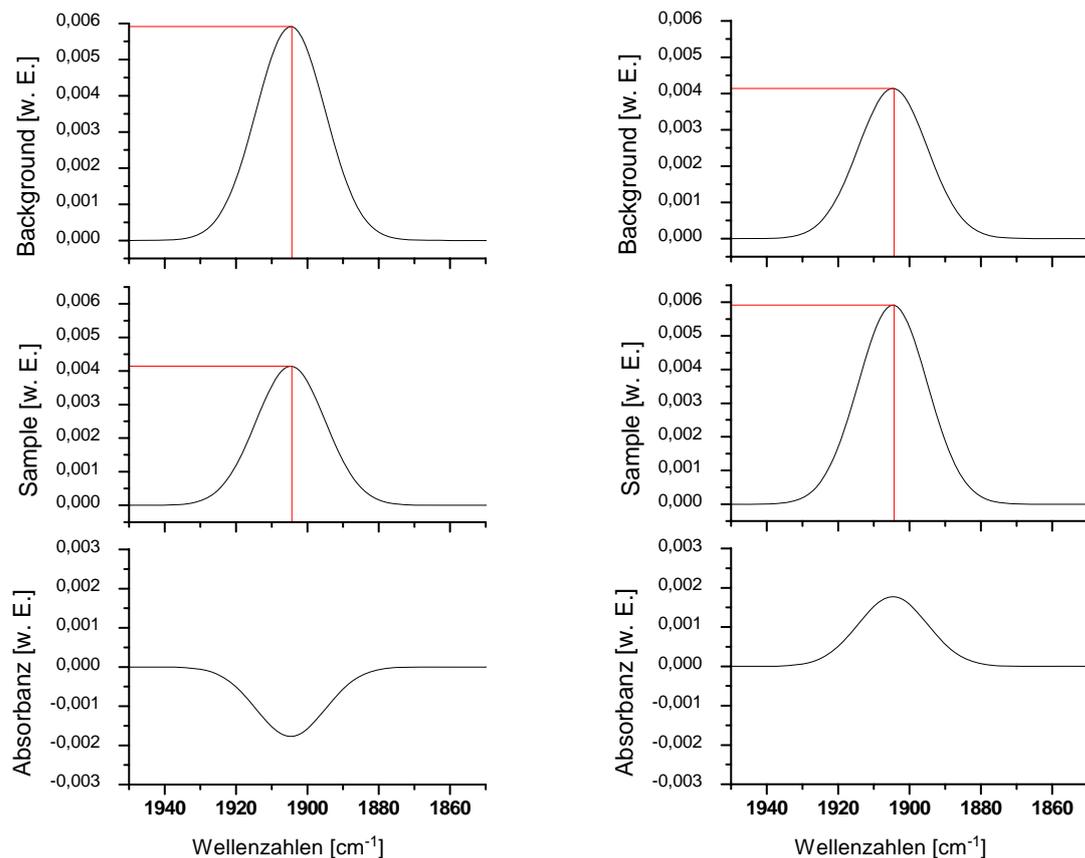


Abbildung 3-12: Schema zur Interpretation von Differenzspektren – Abnahme der Bandenintensität (links) und Zunahme (rechts)

Eine Verschiebung der Bandenlage durch die Variation des Probenpotentials, die bei adsorbierten Spezies durch den Stark-Effekt (Potentialabhängigkeit der Bandenlage) [Weaver 1993, Lambert 1996] verursacht wird, zeigt sich in den Differenzspektren durch ein typisches Signal, das als „bipolare“ Bande bezeichnet wird. (Abbildung 3-13)

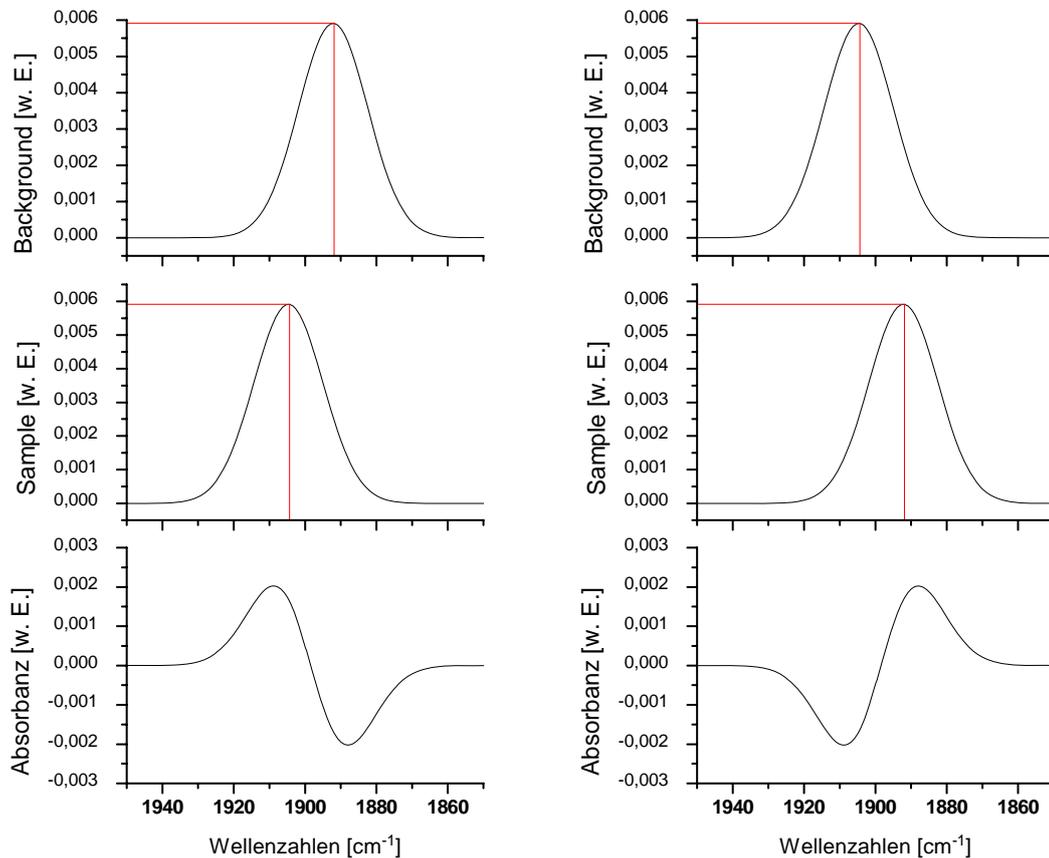


Abbildung 3-13: Schema zur Interpretation von Differenzspektren – Verschiebung der Bandenlage zu höheren Wellenzahlen (links) und zu niedrigeren Wellenzahlen (rechts)

Weiterhin ist es möglich, Moleküle, die auf einer Oberfläche adsorbiert sind, von Molekülen in der Lösung zu unterscheiden: Spektren, die in s-Polarisation aufgenommen werden, bilden keine Schwingungen von Molekülen an der Oberfläche (Doppelschicht-Bereich [Stern 1924]) ab, sondern nur solche von Teilchen in der Lösung (Dünnschicht-Bereich [Stern 1924]). Wird dagegen in p-Polarisation gemessen, detektiert man alle anregbaren Resonanzen (vgl.: „Die Polarisation der IR-Strahlung“ und Abbildung 3-11). Einschränkend muss gesagt werden, dass geringe Restabsorptionen von intensiven Oberflächenschwingungen auch bei Messungen mit s-Polarisation erkennbar sind.

4

Das untersuchte System

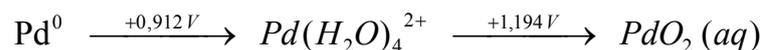
Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind Messungen an einer reinen (unmodifizierten) sowie einer gezielt modifizierten Palladium(111)-Oberfläche bezüglich ihres Verhaltens gegenüber der Adsorption von CO sowie der katalytischen Zersetzung von HCOOH. Die Modifikation der Oberfläche erfolgte mit Sauerstoff (im UHV) bzw. durch elektrolytische Abscheidung von Kupfer.

4.1. *Das Element Palladium*

4.1.1. *Eigenschaften*

Palladium mit der Kernladungszahl 46 und der Elektronenkonfiguration [Kr] 4d¹⁰ steht in der zehnten Gruppe zwischen Nickel und Platin.

Es hat von allen Platinmetallen die geringste Dichte sowie den niedrigsten Schmelzpunkt und kristallisiert kubisch-dichtest flächenzentriert (fcc, engl.: face centered cubic) als silberweißes, dehnbares, weiches Metall. Bereits konzentrierte Salpetersäure vermag das chemisch aktivste Platin-Metall zu lösen. Sauerstoff oxidiert Palladium bei dunkler Rotglut zu PdO. Die Neigung zur Komplexbildung zeigt sich z.B. in der Reaktion mit Salzsäure in Gegenwart von Luft zu PdCl₄²⁻, während nicht komplexierende Säuren oxidierend wirken:



Noch ausgeprägter als beim Platin ist das Absorptionsvermögen von atomarem Wasserstoff. Kolloidales Palladium vermag das 3000fache seines Volumens zu lösen, wobei der gelöste Wasserstoff sehr reaktiv ist. Daher kann man es als Hydrierungskatalysator verwenden. Des Weiteren wird es als Katalysator in verschiedenen Prozessen benötigt (z.B.: Wacker-Prozess, Heck-Reaktion).

Physikalische und chemische Eigenschaften von Palladium	
Schmelzpunkt:	1827 K
Siedepunkt:	3203 K
Dichte:	12,02 g/cm ³
Atommasse:	106,42 g/mol
Atomradius:	137,6 pm
Standardpotential M/M²⁺:	+0,915 V
Oxidationszahlen:	0, +2, +4
1. Ionisierungsenergie:	8,34 eV
Elektronegativität (Pauling):	2,2
	[Hollemann 1995]
Austrittsarbeit von Pd(111):	5,6 eV
	[CRC Handbook 2007]

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Palladium-Einkristall verwendet, dessen Oberfläche parallel zu den (111)-Ebenen verläuft und damit eine hexagonale Anordnung der Oberflächenatome aufweist. Der Abstand zweier nächster Nachbarn in dieser Ebene beträgt 275 pm, die Gitterkonstante a der Elementarzelle 389 pm [Nakamura 2004].

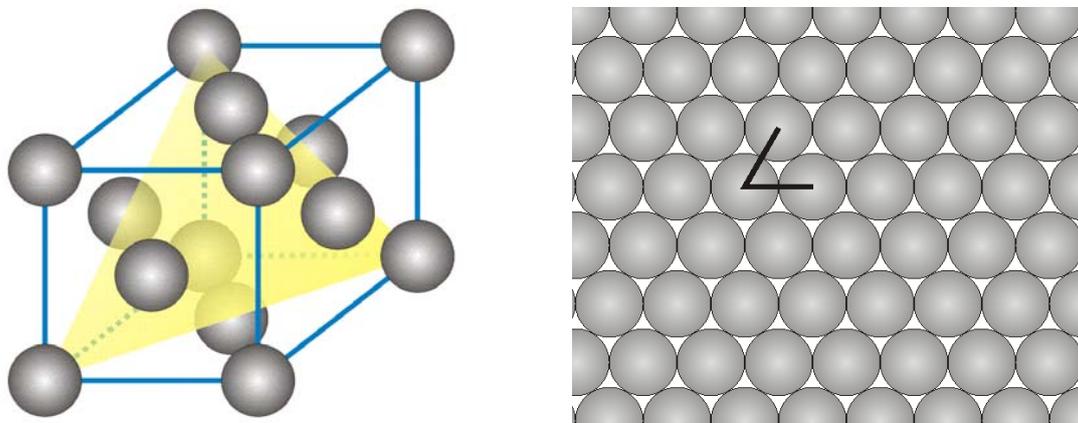


Abbildung 4-1: Schnitt durch die Einheitszelle entlang der (111)-Netzebene (links) und hexagonale Anordnung der (111)-Oberfläche (rechts)

4.1.2. Die Präparation der Probenoberfläche

Um genau definierte und reproduzierbare Messbedingungen zu erhalten, muss die Probe regelmäßig durch Sputtern, Tempern und „Rösten“ im UHV präpariert werden. Der Palladiumkristall wird beim Sputtern 15 Minuten entweder bei RT oder bei 600 K mit

Argon-Kationen beschossen, um die obersten Atomlagen mit eventuell vorhandenen Verunreinigungen abzutragen. Bei einem Argon-Partialdruck von $4 \cdot 10^{-6}$ mbar und einer Beschleunigungsspannung von 800 eV misst man einen Probenstrom von ca. $2,5 \mu\text{A}$. Anschließend heizt (tempert) man zum Ausheilen mikroskopischer Oberflächendefekte 30 Minuten auf 1050 K. Diese Vorgehensweise erfolgt auch unmittelbar vor Beginn einer Messserie. Das „Rösten“ mit Sauerstoff bei einem Partialdruck von $7 \cdot 10^{-8}$ mbar und einer Temperatur von 750 K oxidiert Verunreinigungen auf der Oberfläche. Anschließend beseitigt kurzes Erhitzen („Flashen“) auf 1150 K den restlichen auf der Probe adsorbierten Sauerstoff. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis im Auger-Spektrum keine Verunreinigungen mehr nachweisbar sind

4.1.3. Charakterisierung durch AES

Abbildung 4-2 zeigt ein Auger-Spektrum der reinen Palladiumoberfläche, wie sie nach der Probenpräparation vorliegt. Charakteristisch für Palladium ist das Peaktriolett mit kinetischen Energien von 243, 279 und 330 eV. Signale, die auf Verunreinigungen hinweisen, sind nicht zu erkennen (Schwefel (152 eV), Calcium (291 eV), Sauerstoff (510 eV) [Handbook of AES]. Verunreinigungen durch Kohlenstoff können nur indirekt detektiert werden, da der intensive Palladiumpeak bei 279 eV dessen Signal (272 eV) überlagert. Ein symmetrisches Palladiumsignal lässt jedoch erkennen, dass die Probe „kohlenstofffrei“ ist.

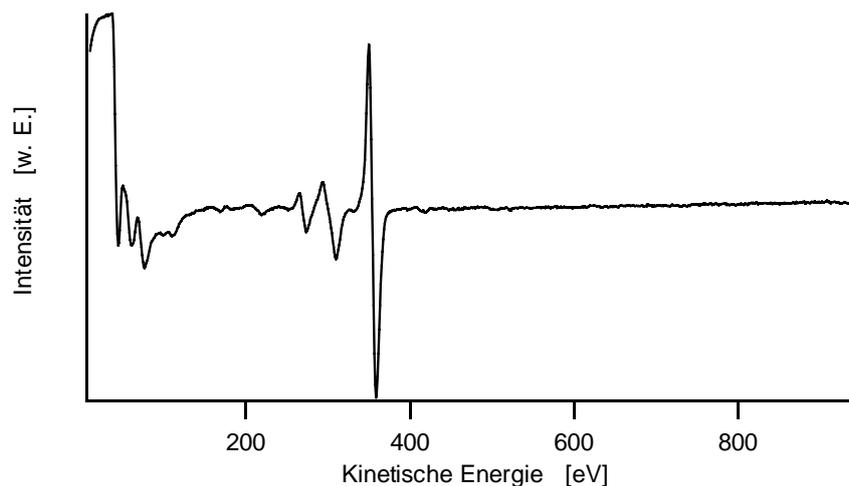


Abbildung 4-2: Augerspektrum der reinen Palladiumoberfläche

4.1.4. Charakterisierung durch LEED

Die Reflexe des LEED-Bildes in Abbildung 4-3 belegen, dass es sich bei der Oberfläche des Einkristalls um eine (111)-Netzebene der fcc-Elementarzelle handelt. Der k_{00} -Spot ist nicht sichtbar, er wird durch die Elektronenkanone verdeckt. Das Fehlen zusätzlicher Reflexe belegt ebenfalls die Reinheit der Oberfläche.

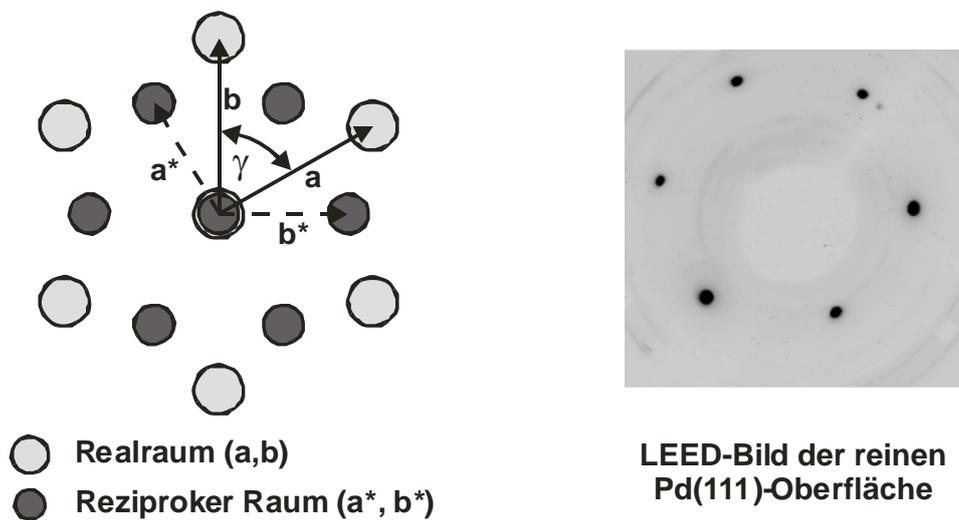


Abbildung 4-3: Reziprokes Gitter und LEED-Bild der reinen Pd(111)-Oberfläche

4.2. Das Element Kupfer

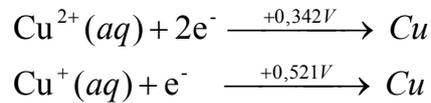
4.2.1. Eigenschaften

Über Silber und Gold steht Kupfer in der 11. Gruppe mit der Kernladungszahl 29, und der Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$.

Das Münzmetall ist relativ weich, gut formbar und zäh sowie von hellroter Färbung. Es ist an Luft oxidationsbeständig und legiert leicht mit anderen Metallen (z.B. entsteht mit Zinn Bronze und mit Zink Messing). Es ist ein guter Wärmeleiter und besitzt nach Silber die zweitgrößte elektrische Leitfähigkeit unter den Elementen.

Wie Palladium kristallisiert es in einer kubisch dichtesten Packung mit der Gitterkonstante $a = 361 \text{ pm}$. Auf einer Cu(111)-Oberfläche beträgt der Abstand zweier Nachbarn 256 pm [Greenwood 1988].

Die Elektrochemie des Kupfers wird dominiert durch die Oxidationsstufen 0 und +2, während Lösungen von Cu^+ zur Disproportionierung neigen. Die Stabilität von wässrigen Kupfer(II)-Lösungen erklärt sich durch die große Hydratationsenthalpie des $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplexes.



Physikalische und chemische Eigenschaften von Kupfer	
Schmelzpunkt:	1356 K
Siedepunkt:	2868 K
Dichte:	8,92 g/cm ³
Atommasse:	63,546 g/mol
Atomradius:	127,8 pm
Standardpotential M/M²⁺:	+0,342 V
Oxidationszahlen:	0, +1, +2
1. Ionisierungsenergie:	7,73 eV
Elektronegativität (Pauling):	1,9
Austrittsarbeit von Cu(111):	4,94 eV

[Holleman 1995]
[CRC Handbook 2007]

4.2.2. Charakterisierung durch AES

Die charakteristischen Signale von Kupfer im Auger-Spektrum liegen bei 66 eV, 110 eV, 734 eV, 778 eV, 842 eV, 922 eV und 942 eV [Handbook of AES]. Auf Palladium abgeschiedene Kupferfilme sind leicht anhand des Signaltupletts bei 778 eV, 842 eV und 922 eV zu identifizieren.

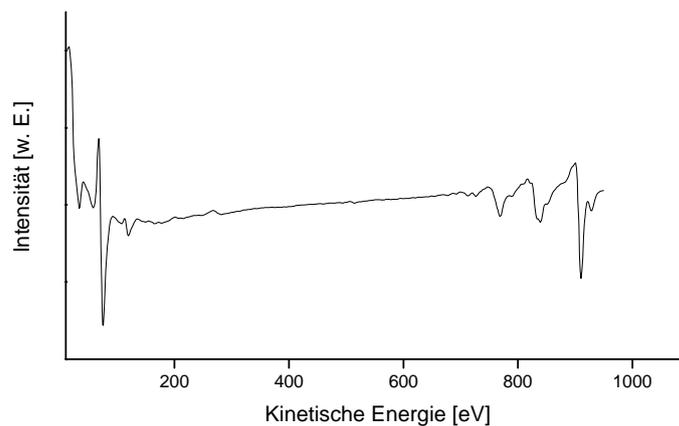


Abbildung 4-4: Augerspektrum der reinen Kupferoberfläche

4.3. Kohlenmonoxid

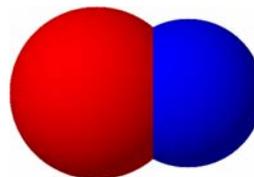
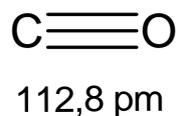
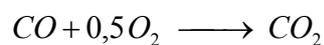


Abbildung 4-5: Kohlenmonoxid mit Bindungslänge nach [Holleman 1995]

4.3.1. Eigenschaften

Das farb-, geschmack- und geruchlose Gas Kohlenmonoxid (CO) ist aufgrund seiner hohen Affinität zum Hämoglobin des Blutes ein stark wirkendes Gift. Es bildet eine starke, irreversible Bindung zum Zentralion des Häm-Moleküls, dem Fe^{2+} -Ion aus, wodurch letzteres dann als Koordinationsstelle für Sauerstoff nicht mehr oder nur eingeschränkt zur Verfügung steht. Eine Konzentration von 40000 ppm in der Atemluft wird bei einer Expositionsdauer von 2 Minuten als potentiell letal erachtet [Gestis].

Kohlenmonoxid ist hochentzündlich und neigt zu explosiven Reaktionen mit starken Oxidationsmitteln.



$$\Delta H_{298}^0 = -283 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{298}^0 = -257,2 \text{ kJ/mol}$$

Mit Kohlenstoff und Kohlendioxid steht es im Boudouard-Gleichgewicht. Unterhalb 670 K ist die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch gering.



$$\Delta H_{298}^0 = -172.5 \text{ kJ/mol} \quad \Delta G_{298}^0 = -120 \text{ kJ/mol}$$

Physikalische und chemische Eigenschaften von Kohlenmonoxid

Schmelzpunkt:	68,08 K
Siedepunkt:	81,6 K
Dichte bei 15 °C:	1,1705 g/cm ³
Molekülmasse:	28,01 g/mol
Wasserlöslichkeit:	30 mg/l

[Gestis]

4.3.2. Adsorptionsverhalten an Metallen

Bindungsverhältnisse in CO-Übergangsmetall-Komplexen

In einem einfachen Modell wird die Adsorption von CO an Metallatome des d-Blocks nach dem Modell von Dewar, Chatt, Duncanson [Chatt 1953] durch eine synergistische σ -Donor- π -Akzeptor-Wechselwirkung von Molekülorbitalen (MO) des CO-Moleküls (siehe Abbildung 4-7) mit d-Metallorbitalen geeigneter Symmetrie beschrieben. Diese kann als eine Kombination aus einer Hinbindung des 5σ -Orbital (HOMO, highest occupied molecular orbital) in ein freies Metall-d-Orbital und einer Rückbindung eines besetzten d-Orbitals des Metalls in das $2\pi^*$ -Orbital (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) von CO aufgefasst werden² (siehe Abbildung 4-7).

² Der Beitrag einer π -Donator Hinbindung des 1π -Orbitals des CO-Moleküls in ein Metall- π -Orbital kann vernachlässigt werden.

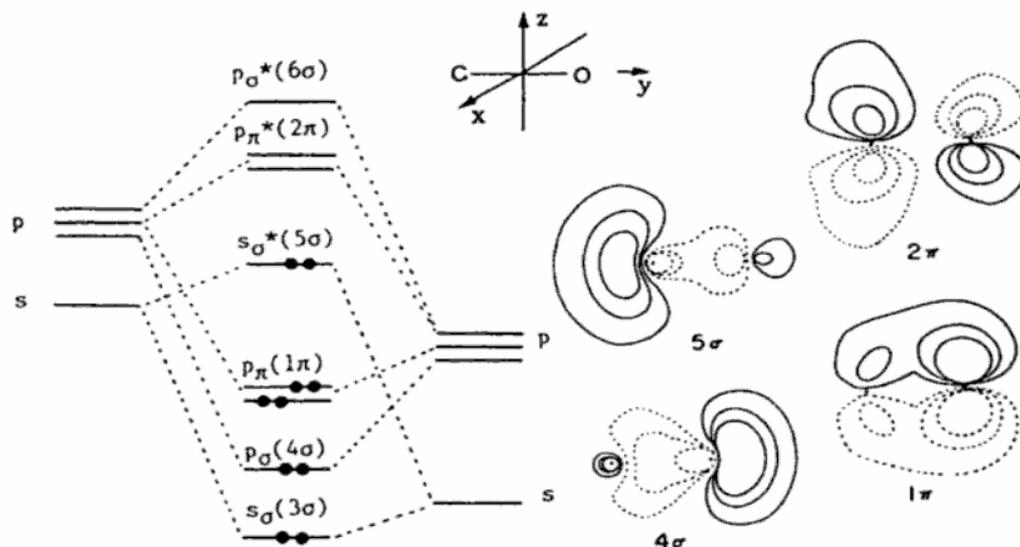


Abbildung 4-7: Vereinfachtes MO-Diagramm (links) mit Konturliniendiagrammen des Grenzorbitalbereichs (rechts) des freien CO-Moleküls nach [Elschenbroich 2005]

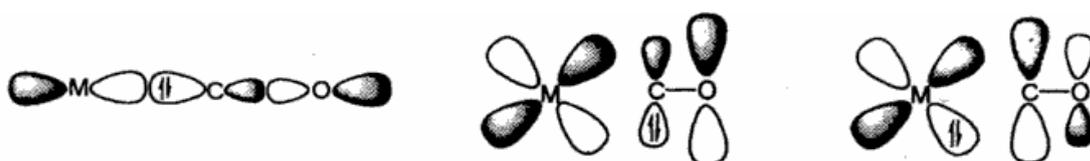


Abbildung 4-7: σ -Donator- (links), π -Donator- (Mitte, meist vernachlässigbar) und π -Akzeptor-Wechselwirkung nach [Elschenbroich 2005]

Demnach resultiert aus der Ausbildung der Metall–CO-Bindung (σ -Hinbindung) eine Stärkung der C–O-Bindung, da die Elektronendichte in dem antibindenden 5σ -Orbital verringert wird. Berechnungen von Krogh-Jespersen sprechen dem 5σ -Orbital jedoch keinen antibindenden Charakter zu und führen die Bindungsstärkung auf einen elektrostatischen Effekt zurück. Die π -Rückbindung verursacht dagegen eine Schwächung der CO-Bindungsstärke durch den Transfer von Elektronendichte des Metalls in die unzweifelhaft stark antibindenden, entarteten 2π -Orbitale. Gleichzeitig kompensiert die Rückbindung die durch die Hinbindung entstandene formale negative Ladung an dem Metallatom.

Die Stärke der diskutierten Wechselwirkungen bzw. der daran beteiligten Bindungen variieren mit der Art und der Ladung des Metallatoms. Hinweise auf die Bindungs-

ordnungen in Metallcarbonylen stammen aus Kristallstrukturbestimmungen und Schwingungsspektren. So reagiert z.B. die Frequenz der IR-Absorption der C–O-Streckschwingungsbande sehr empfindlich auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse zwischen den verschiedenen Metallatomen mit dem CO-Molekül [Beispiele: siehe Tabelle 4-1 und Tabelle 4-2].

	[Cr(CO) ₆]	[Mo(CO) ₆]	[W(CO) ₆]	CO (ungebunden)
$\bar{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	2000	2004	1998	2143

Tabelle 4-1: Frequenzen der C–O-Streckschwingungsbande einer homologen Reihe von Carbonylkomplexen der 6. Gruppe [Elschenbroich 2005]

	[Ta(CO) ₆] ⁻	[W(CO) ₆]	[Re(CO) ₆] ⁺	[Os(CO) ₆] ²⁺
$\bar{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$	1850	1998	2085	2190

Tabelle 4-2: Frequenzen der C–O-Streckschwingungsbande einer Reihe unterschiedlich geladener, isoelektronischer 18-VE-Carbonylkomplexe [Elschenbroich 2005]; VE = Valenzelektronen

Diese Befunde stehen im Einklang mit den Frequenzen der Banden $\nu(\text{CO})$ der freien Moleküle CO^+ mit der Elektronenkonfiguration $(5\sigma)^1$ und CO^* (1. angeregter Zustand), Elektronenkonfiguration $(5\sigma)^1(2\pi)^1$. Während im ersten Fall die C–O-Bande von 2143 cm^{-1} (CO im Grundzustand) zu 2184 cm^{-1} blauverschoben ist (entsprechend einer Stärkung der C–O-Bindungsstärke durch Entfernung eines Elektrons aus einem MO mit antibindendem Charakter), erscheint sie bei Anregung von CO bei 1715 cm^{-1} im Triplett- und 1489 cm^{-1} im Singulett-Zustand (Schwächung der C–O-Bindung durch Anregung eines Elektrons in ein MO mit stärker antibindendem Charakter).

Ebenfalls von großer Bedeutung ist die Art der Koordination des Kohlenmonoxidmoleküls. Es kann nicht nur endständig, sondern auch verbrückend zu mehreren Metallzentren gleichzeitig, symmetrisch oder unsymmetrisch, gebunden sein, was mit zunehmendem Verbrückungsgrad eine Verringerung der Wellenzahlen der C–O-Absorption zur Folge hat [Elschenbroich 2005]. Dies kann mit einer Zunahme der π -Rückbindung erklärt werden.

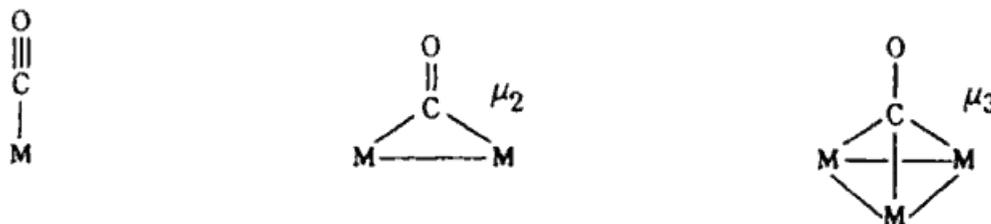


Abbildung 4-8: Arten der Koordination von CO an Metallzentren [Elschenbroich 2005]

Adsorption von CO an Metalloberflächen

Ein Modell von Blyholder beschreibt die Adsorption von CO an Oberflächen von d-Metall-Einkristallen [Blyholder 1964]. Die Bindung kommt demnach durch die Wechselwirkung der 5σ - (HOMO) und 2π -Orbitale (LUMO) des COs mit den (teilweise unbesetzten) d-Bändern des Metalls zustande. Die Ladungsneutralität wird durch den σ -Donor- π -Akzeptor-Mechanismus gewahrt (siehe oben).

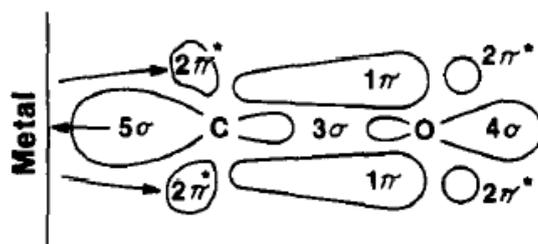


Abbildung 4-9: Adsorption von CO an Metalloberflächen [Hoffmann 1983]

Theoretische Berechnungen für die Adsorption von CO auf Cu(100), Li(100) und Na(100) von Bagus und Pacchioni [Bagus/Pacchioni 1992] ergeben, dass die Metall–CO-Bindung hauptsächlich durch eine Wechselwirkung der Metall-4sp-Elektronen mit dem 2π -Orbital des COs charakterisiert wird. Sie folgern, dass dieser Beitrag auch für Übergangsmetalle, die links neben Kupfer im Periodensystem stehen, nicht vernachlässigbar ist.

Nørskov und Hammer [Hammer/Nørskov 1996, Hammer/Nørskov 2000] vereinigen die Modelle von Blyholder und Bagus/Pacchioni, indem sie die Bindungsbildung zwischen Kohlenmonoxid und Metallen durch eine Wechselwirkung der CO-Orbitale (5σ gemischt mit 4σ , 2π) mit den sp- und, wenn vorhanden, den d-Bändern des Metalls beschreiben. Erklären lässt sich dies durch die Aufteilung in zwei Beiträge: Die Interaktion der 5σ - und

2π -Orbitale mit den sp -Bändern führt zu einer Absenkung der Energie dieser Orbitale, während eine weitere Kopplung mit d -Bändern passender Symmetrie jeweils neue Zustände erzeugt, die energetisch unter- bzw. oberhalb der Ausgangszustände liegen.

Weiterhin finden Nørskov und Hammer eine Korrelation der Chemisorption von Adsorbaten und der relativen Lage des Schwerpunkts des d -Bandes zum Fermi-Niveau: mit ansteigender Energie des d -Bandes steigt auch die Bindungsenergie. Dies ist zu beobachten, wenn man sich im Periodensystem (PSE) von den Edelmetallen aus nach links bewegt.

Auf 111-Oberflächen existieren 3 verschiedenen Adsorptionsplätze: on-top (endständig), bridge bzw. twofold (Brücke) und hollow bzw. threefold (Mulde). Es sind aber auch alle asymmetrischen Anordnungen zwischen diesen Geometrien möglich. Weiterhin wird bei Mulden-Adsorption zwischen hcp- (mit einem Atom in der zweiten Lage unterhalb des Adsorptionsplatzes) und fcc-Plätzen (mit einem Atom in der dritten Lage unterhalb des Adsorptionsplatzes) unterschieden.

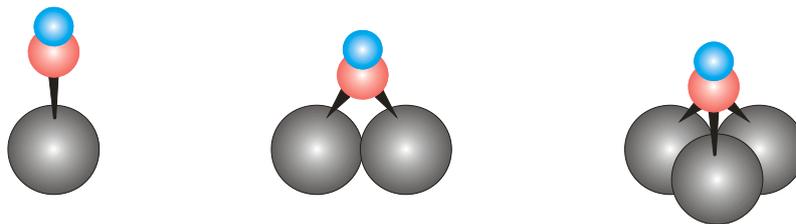


Abbildung 4-10: Geometrien der Adsorption von CO auf 111-Oberflächen (von links: on-top, bridge, hollow)

Mit zunehmender Koordination wird z.B. mittels IRRAS analog zu den CO-Komplexen eine Verringerung der Wellenzahlen der (C–O)-Absorption beobachtet. Es werden vielfältige Strukturen in Abhängigkeit des Bedeckungsgrads, des CO-Partialdrucks und von der Art des Metalls, sowie von der Temperatur bzw. der Adsorptionstemperatur ausgebildet. Ein Überblick über die enorme Anzahl von Veröffentlichungen kann hier nicht gegeben werden. Daher wird nur auf zwei Übersichtsartikel verwiesen: [Hoffmann 1983, Rupprechter 2004].

Ein umfassendes Modell, das die Bevorzugung von bestimmten Adsorptionsgeometrien auf den unterschiedlichen Substraten und unter den unterschiedlichen Bedingungen zuverlässig erklärt, steht noch aus [vgl. Feibelman 2001, Rose 2002].

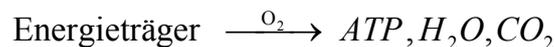
4.4. Sauerstoff

4.4.1. Molekularer Sauerstoff



Abbildung 4-11: Molekularer Sauerstoff (O₂) mit Bindungslängen nach [Holleman 1995]

Molekularer Sauerstoff (O₂) bildet mit allen Elementen außer Helium, Neon und Argon Verbindungen und vermag bei deren Bildung meist große Energiemengen in Form von Licht und/oder Wärme freizusetzen (historisch: Reaktion mit Sauerstoff = Oxidation = Verbrennung). Daher ist er auch im biologischen Energiehaushalt ein zentrales Element:



Grund dafür ist die große Elektronenaffinität des ungeladenen Sauerstoffs. Dies ermöglicht ihm die leichte Oxidation seiner Reaktionspartner (Standardpotential $E_0 = 1,23 \text{ V}$ bei pH 0).

Somit stellt Sauerstoff für alle biologischen Strukturen eine ernsthafte Gefahr durch oxidative Schädigung dar. Dass Leben in einer O₂-enthaltenden Atmosphäre dennoch möglich ist, beruht u. a. auf dem biradikalischen Grundzustand der Elektronenkonfiguration des O₂-Moleküls. Als Elektronenpaarakzeptor nach einem Lewis-Säure-Base-Mechanismus steht es dadurch nicht zur Verfügung. Ferner benötigt die Anregung in den reaktionsfähigen Singulett-Zustand O₂ (¹Δ_g) aus dem Triplett-Grundzustand (³Σ_g) eine Aktivierungsenergie von 94 kJ/mol und ist außerdem spinverboten. Die Reaktivität von Singulett-Sauerstoff nutzt man in der organischen Synthese (z.B. Oxidation von aromatischen Verbindungen zu Endoperoxiden), aber auch in der Medizin bei der Photodynamischen Therapie (PTD) von Tumoren. Grundlage für beide Anwendungen ist die Erzeugung von Singulett-Sauerstoff durch den photochemisch induzierten Energietransfer von einem Sensibilisator (meist ein organischer Farbstoff) auf ein Sauerstoffmolekül im Grundzustand. Dieser Prozess verläuft mittels „intersystem crossing“, wobei beide Moleküle eine Umkehr ihres Gesamtspins erfahren, so dass das Spinverbot umgangen wird [Schweitzer 2003].

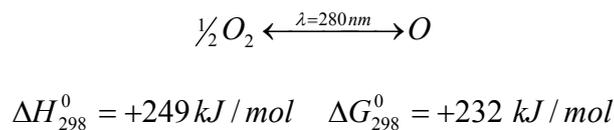
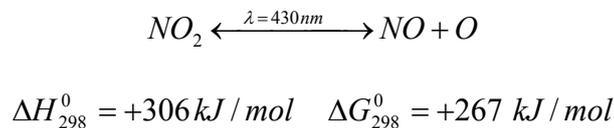
Reaktionen mit Übergangsmetallionen (z.B. $\text{Fe}^{2+/3+}$) verlaufen dagegen mittels Einzelelektronenübertragungen. Auf diesem Reaktionsweg, der auch in biologischen Systemen von Bedeutung ist, zeigt O_2 auch im Grundzustand eine hohe Reaktivität.

Physikalische und chemische Eigenschaften von Sauerstoff	
Schmelzpunkt:	54,4 K
Siedepunkt:	90,2 K
Dichte bei 15 °C:	1,337 g/cm ³
Molekülmasse:	35,99 g/mol
Wasserlöslichkeit:	39 mg/l

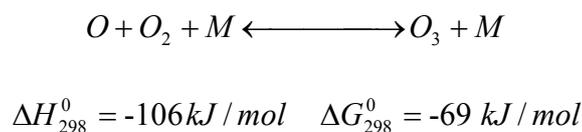
[Gestis]

4.4.2. Atomarer Sauerstoff

Atomarer Sauerstoff bildet sich z.B. bei der Spaltung von O_2 , Ozon (O_3), NO_2 und kommt aufgrund seiner hohen freien Bildungsenthalpie unter physiologischen Bedingungen nicht vor. Er stellt ein sehr starkes Oxidationsmittel dar (Standardpotential $E_0 = 2,42$ V bei pH 0; Termsymbol des Grundzustandes: $^3\text{P}_2$). Seine Elektronegativität nach Pauling beträgt 3,44. Als kurzlebiges Intermediat von Folgereaktionen kann atomarer Sauerstoff z.B. photochemisch erzeugt werden:



In der Stratosphäre entsteht Ozon durch photochemisch induzierte, homolytische Bindungsspaltung von molekularem Sauerstoff zu atomarem Sauerstoff und anschließender Reaktion mit einem weiteren Molekül Sauerstoff (M = inerte Stosspartner):



4.5. Ameisensäure (Methansäure)

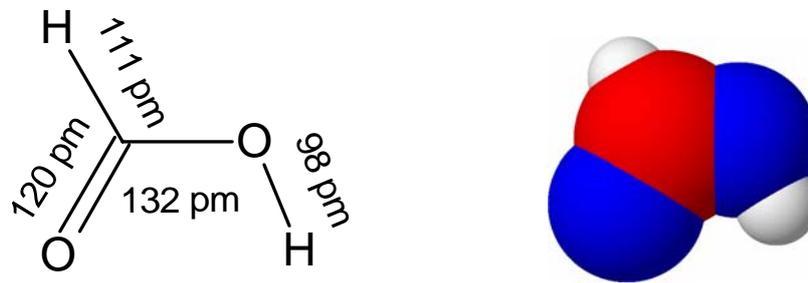


Abbildung 4-12: Ameisensäure mit Bindungslängen nach [Stewart 2001]

4.5.1. Eigenschaften

Ameisensäure (HCOOH) ist die einfachste organische Säure. Sie ist eine stechend riechende, klare, farblose Flüssigkeit, die in der Natur z.B. in den Giftsekreten der Ameisen und Brennnesseln vorkommt. Aufgrund ihrer Polarität löst sie sich unbegrenzt in Wasser, Ethanol, Ether oder Glycerin. In der Reihe der unsubstituierten Monocarbonsäuren ist sie die stärkste.

Physikalische und chemische Eigenschaften von Ameisensäure

Schmelzpunkt:	281,15 K
Siedepunkt:	373,65 K
Dichte bei 20 °C:	1,195 g/cm ³
Molekülmasse:	46,03 g/mol

[Gestis]

In fester und flüssiger Phase assoziieren Carbonsäuren zu Dimeren, die teilweise auch im Gaszustand erhalten bleiben. Dabei kommt es zu Wechselwirkungen zwischen je einem nichtbindenden Molekülorbital des Carbonylsauerstoffs und einem Wasserstoffatom im Sinne der mesomeren Grenzformeln in Abbildung 4-13.

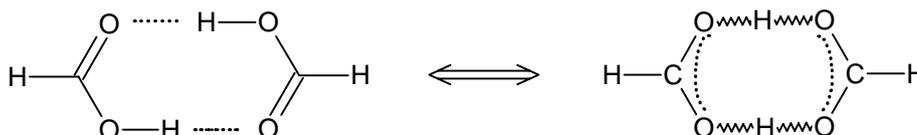
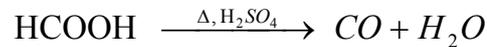


Abbildung 4-13: Mesomere Grenzformeln der Ameisensäure-Dimere

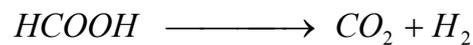
4.5.2. *Reaktionen*

Der Kohlenstoff der Ameisensäure hat die formale Oxidationszahl +II. Kohlenmonoxid CO ist das Anhydrid der Ameisensäure. Es entsteht durch Eintropfen von konzentrierter Ameisensäure in konzentrierte, 70 – 80°C heiße Schwefelsäure:



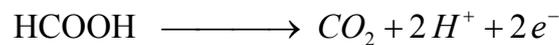
Auch in der Gasphase ist eine Zersetzung zu H₂O und CO möglich. Sie erfolgt in einem Temperaturintervall von 709 bis 1050 K mit Geschwindigkeitskonstanten zwischen $k = 4.37 \cdot 10^{-4} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ und $k = 6.54 \cdot 10^{-1} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ [Blake 1960, Blake 1971].

Ebenfalls in der Gasphase verläuft der Zerfall zu H₂ und CO₂:



Bei Temperaturen zwischen 730 K und 1050 K und Drucken bis 0,40 bar wurden Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von $k = 8.99 \cdot 10^{-6} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ bis $k = 2.39 \cdot 10^{-1} \text{ [s}^{-1}\text{]}$ ermittelt [Blake 1960, Blake 1971].

Weiterhin gilt die Elektrooxidation von Ameisensäure zu CO₂ als Modellreaktion eines elektrokatalytischen Prozesses [Kuliev 1985]:



Durch Deprotonierung bildet sich das Formiat-Ion HCOO⁻.

4.6. *Verwendete Chemikalien*

Bei der Anfertigung dieser Arbeit wurden folgende Chemikalien verwendet:

- Palladium(111)-Einkristall, 1cm Durchmesser, MaTeck GmbH Jülich
- Kohlenmonoxid (CO) zur Dosierung ins UHV, Linde, Minican 12 l, Reinheit 3.7
- Kohlenmonoxid (CO) zur Herstellung gesättigter Lösungen, Praxair, 100 l, Reinheit 4.9
- Hochreines Wasser, Millipore, spezifischer Widerstand 18 MΩ
- Schwefelsäure (H₂SO₄), 96%, suprapur, Merck
- Kupfersulfatpentahydrat (CuSO₄·5H₂O) pro analysi, 99%, Merck
- Ameisensäure (HCOOH) pro analysi, 98-100%, Merck
- Argon, Praxair, Reinheit 5.0

5

Untersuchungen an der Pd(111)- Oberfläche

In Verbindung mit IRRAS steht dem Oberflächenforscher mit Kohlenmonoxid als Sondenmolekül ein leistungsfähiges Hilfsmittel zur Aufklärung lokaler sowie langreichweitiger Charakteristika der Grenzflächen fest/gasförmig und fest/flüssig zur Verfügung. Die Anregung der C–O-Streckschwingung liefert Informationen über die Natur des Substrats, die Art der Adsorptionsplätze und deren Umgebung, codiert in der Frequenz der zugehörigen Absorption oder deren Verschiebung. Andererseits gibt ihre Intensität Auskünfte über die Anzahl von verfügbaren, aktiven Adsorptionsplätzen.

Diese schon klassische Methode lieferte einige neue Aspekte zur Beschaffenheit der Palladium(111)-Oberfläche, die in diesem Kapitel erörtert werden.

5.1. *CO-Adsorption unter UHV-Bedingungen*

5.1.1. *Literaturüberblick*

Mindestens 17 verschiedene geordnete Strukturen von chemisorbiertem Kohlenmonoxid auf Pd(111) können je nach experimentellen Bedingungen mittels LEED unterschieden werden [Tüshaus 1990].

Mit Hilfe der unterschiedlichen Frequenzen der C–O-Streckschwingungsbande sind die verschiedenen Adsorptionsgeometrien unterscheidbar. Für Palladium sind folgende Frequenzen charakteristisch:

$< 1900 \text{ cm}^{-1}$	Muldenplätze
$1900 - 2000 \text{ cm}^{-1}$	Brückenplätze
$> 2050 \text{ cm}^{-1}$	on-top

Jedoch können Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen diese Einteilung beeinflussen (siehe unten).

Bei niedrigen Bedeckungsgraden³ (θ) bis 0,33 und darunter adsorbiert Kohlenmonoxid auf der Pd(111)-Oberfläche unter Ausbildung von CO-Inseln [Hoffmann 1983]. Darüber hinaus werden die CO–CO-Wechselwirkungen zunehmend repulsiv, was zu einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur mit CO auf fcc-Muldenplätzen führt (Abbildung 5-1, a) [Ohtani 1987], und nicht, wie früher ebenfalls diskutiert, auf Brückenplätzen analog zu Abbildung 5-1, b. Im Gegensatz dazu präferiert Pt(111) unter diesen Bedingungen on-top-Adsorption [Hopster/Ibach 1978].

Erhöht man den Bedeckungsgrad, führt dies zu einer Kompression der Adsorbatstruktur über die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - zu einer $c(4 \times 2)$ -Struktur, die man lange Zeit dahingehend interpretierte, dass CO ausschließlich gebunden auf Brücken-Plätzen vorliegt (wie in Abbildung 5-1, c) [Hoffmann 1983]. Neuere Untersuchungen mittels Photoelektronenbeugung (XPD oder PED) [Gießel 1998] und Berechnung mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [Loffreda 1999] kommen jedoch zu dem Schluss, dass für den Bedeckungsgrad von $\theta = 0,5$ die $c(4 \times 2)$ -Struktur als CO jeweils in gleichen Anteilen auf hcp- und fcc-Muldenplätzen zu interpretieren ist (Abbildung 5-1, d). Die dazugehörige CO-Streckschwingungsfrequenz, die eigentlich charakteristisch für brückengebundenes CO ist, bzw. im Vergleich zur typischen Dreifachkoordination um ca. $+72 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen verschoben erscheint, wird durch Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen (Kopplung der Dipole) erklärt. Rose et al. können mittels rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen bei 120 K Domänen beider Strukturen nebeneinander ausmachen [Rose 2002]. Surnev et al. kommen auch bei Raumtemperatur zu einem analogen Ergebnis [Surnev 2000].

³ Die Angabe der Bedeckungsgrade bezieht sich auf eine maximale Bedeckung mit $\theta = 1$ unter Ausbildung einer pseudomorphen (1×1) -Überstruktur

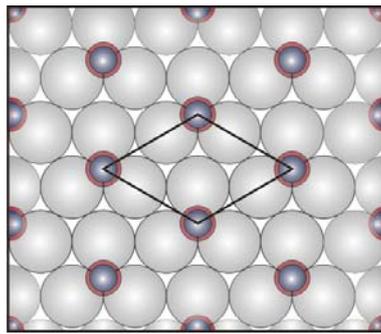
Je nach der experimentellen Durchführung kann die CO-Adsorbatstruktur weiter verdichtet werden. Bei Raumtemperatur beginnt zusätzliche on-top-Adsorption bei CO-Partialdrücken ab 10^{-5} Torr [Bradshaw 1978].

Aus ihrer STM-Studie bei tieferen Temperaturen leiten Rose et al. eine CO-Adsorbatstruktur ab (Abbildung 5-1, g: Brücken- und quasi-on-top-Adsorption), die schließlich in einer (2 x 2)-Struktur mit gleichzeitiger Besetzung von Mulden- und on-top-Plätzen mündet (Abbildung 5-1, h, $1 \cdot 10^{-8}$ Torr, 120 K) [Rose 2002]. Das gleiche Bedeckungsmuster postulieren Kuhn et al. aus LEED- und IRRAS-Untersuchungen bei einem CO-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ Torr bei 100K [Kuhn 1992].

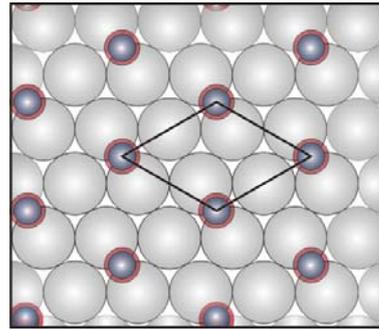
IR-Messungen von Bourguignon lassen sich als auf Brücken- und on-top-Plätzen adsorbiertes CO interpretieren (CO-Partialdruck $1 \cdot 10^{-7}$ mbar, 170K), wobei gleichzeitig jeweils zwei verschiedene Spezies von on-top und brückengebundenem CO auftreten. Dies ist begründbar nach Meinung der Autoren durch lokale Komprimierung an Domänengrenzen (Abbildung 5-1, f) [Bourguignon 1998].

Die Übergänge zwischen den einzelnen Strukturen sind fließend, so dass sie auch nebeneinander vorliegen können (Abbildung 5-1, e + h). Dies wird u. a. im IR-Spektrum durch das gleichzeitige Auftreten der für diese Adsorptionsplätze typischen Banden erkennbar, z. B. bei einem CO-Partialdruck von $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bei 90 K [Hoffmann 1983].

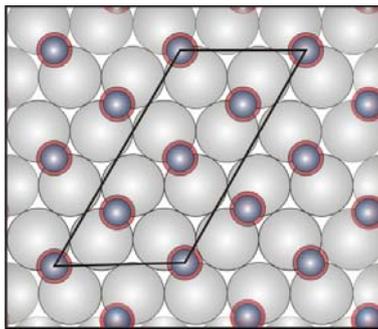
Die thermische Desorption unter UHV-Bedingungen von on-top gebundenem CO beginnt bei ca. 250 K, bei 500 K ist die Desorption vollständig [Kiskinova 1982].



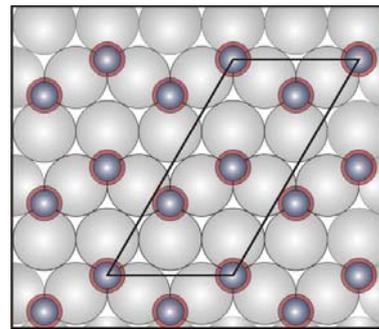
a) $\theta = 0,33; (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$



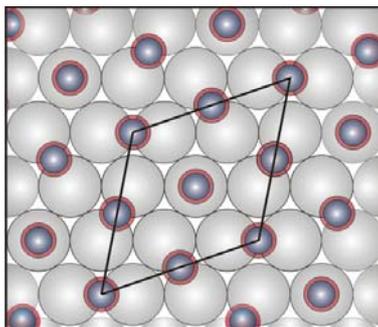
b) $\theta = 0,33; (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$



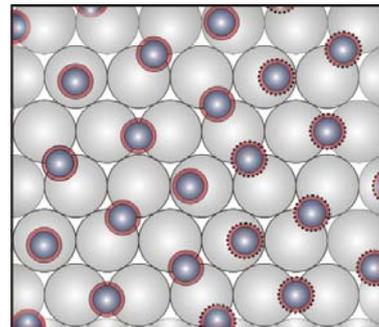
c) $\theta = 0,5; c(4 \times 2)$



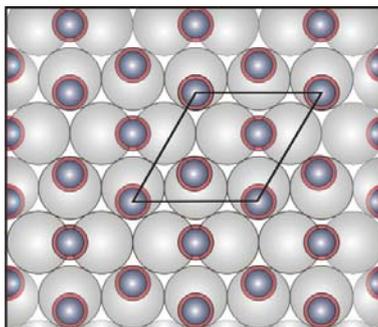
d) $\theta = 0,5; c(4 \times 2)$



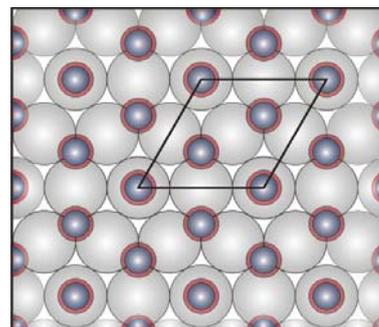
e) $\theta = 0,63; (\sqrt{7} \times \sqrt{7})R18,75^\circ$



f) Kompression an Domänengrenzen



g) $\theta \approx 0,75; c(2 \times 2)$



h) $\theta = 0,75; c(2 \times 2)$



Palladium



Kohlenmonoxid

Abbildung 5-1: Strukturen von CO auf Pd(111) nach [Bradshaw 1978], [Hoffmann 1983], [Bourguignon 1998], [Rose 2002], [Gießel 1998]

5.1.2. Experimentelles

Bei Temperaturen von 150 K, 200 K und 300 K wurden IR-Backgroundspektren der reinen Pd(111)-Oberfläche gemessen (Präparation der Probe vor jeder Messung siehe Abschnitt 4.1.2). Nach jeweils 2-minütiger Dosierung von Kohlenmonoxid bei einem CO-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar erfolgte anschließend die Aufnahme der Sample-Spektren bei ca. $2 \cdot 10^{-9}$ mbar. Abbildung 5-2 zeigt die IR-Spektren nach Auswertung gemäß Abschnitt 3.4.2, indem die Absorbanzen gegen die Wellenzahlen aufgetragen werden.

5.1.3. CO-Adsorption bei 150 K, 200 K und 300 K

Die Zuordnung der beobachteten Banden der C–O-Streckschwingungen in Abbildung 5-2 zu den unterschiedlichen Adsorptionsgeometrien der CO-Moleküle gelingt mit Hilfe der Erläuterungen in Abschnitt 4.3.2 und 5.1.

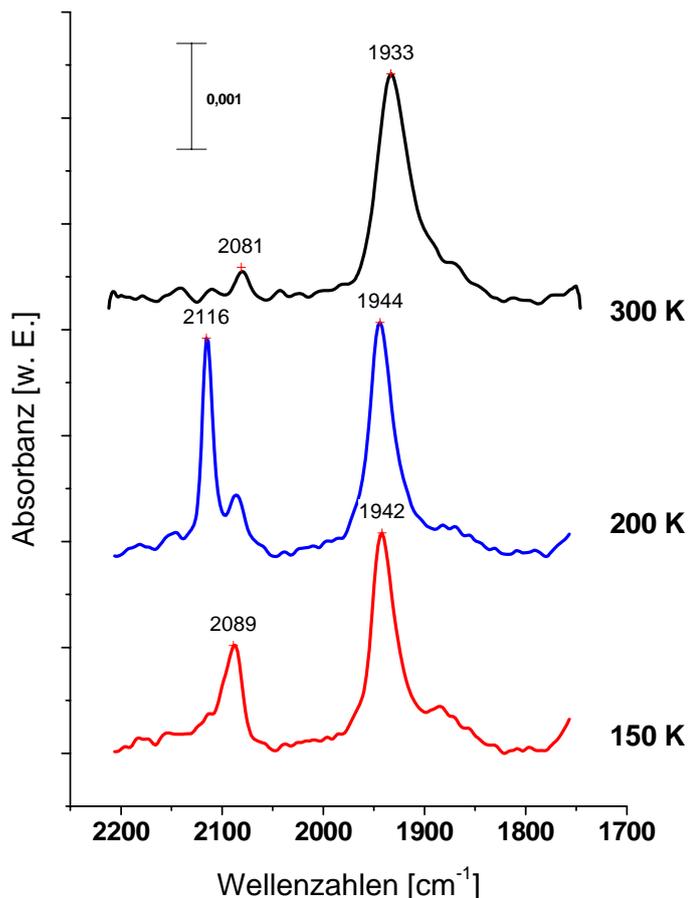


Abbildung 5-2: IR-Spektren von CO adsorbiert auf Pd(111) bei 150 K, 200 K und 300 K

Demnach entstehen bei 150K und 200K Strukturen mit CO gleichzeitig adsorbiert auf Brücken- und on-top-Plätzen. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Intensität und Lage der Banden 2089 cm^{-1} und 2116 cm^{-1} für endständig gebundenes CO.

Dies legt nahe, dass sich bei 200 K möglicherweise die zu Abbildung 5-1, e) analoge Struktur ausbildet, während bei 150 K hauptsächlich eine Struktur nach Abbildung 5-1, g) vorliegt. Denn letztere liegen geringfügig höher koordiniert vor als es bei strenger on-top-Ausrichtung der Fall ist. Höhere Koordination ist für gewöhnlich mit einer Rotverschiebung der Absorptionsfrequenz verbunden (stärkere π -Rückbindung). Die Bande mit geringer Intensität bei 2089 cm^{-1} weist auf die Existenz von Domänen der Struktur g) auch bei 200 K hin.

Bei Raumtemperatur kann durch den Vergleich mit den Literaturdaten (siehe Abschnitt 5.1) auf das Vorhandensein der $c(4 \times 2)$ -Struktur mit einem Bedeckungsgrad von 0,5 geschlossen werden. CO ist hier auf Brücken- und/oder Muldenplätzen gebunden, was mit einer relativ breiten Bande bei 1933 cm^{-1} einhergeht [vgl. Abschnitt 5.1.1]. Eine schwache Absorption bei 2081 cm^{-1} zeugt von einer geringen Dichte an Defekten oder Stufenkanten mit CO auf on-top Positionen.

5.2. CO-Adsorption im Elektrolyten

5.2.1. Literaturüberblick

Yoshioka et al. adsorbierten CO aus einer gesättigten Lösung in einer 0,25 M Na_2SO_4 -Lösung auf Pd(100)- und Pd(111)-Oberflächen [Yoshioka 1990]. Die Messungen erfolgten in einer elektrochemischen IR-Zelle. Die Einkristalle wurden folgendermaßen präpariert: Polieren mit Al_2O_3 bis zu einer Korngröße von $0,06\text{ }\mu\text{m}$, Elektropolieren in einer methanolischen Lösung von LiCl (0,5 M) und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (0,2 M), Adsorption von Iodid aus einer wässrigen 1 mM KI-Lösung, Tempern bei 1000 K und abschließendem Abschrecken in reinem Wasser. Bei maximaler CO-Bedeckung zeigten die IR-Spektren bei einem elektrochemischen Potential von $-0,4\text{ V}$ gegen eine gesättigte Ag/AgCl-Referenzelektrode im Falle von Pd(111) zwei Banden bei 1882 cm^{-1} und 1925 cm^{-1} und bei Pd(100) eine Bande bei 1942 cm^{-1} . Die Banden verschieben mit zunehmend positivem Potential bis $+0,4\text{ V}$ mit ca. $+30\text{ cm}^{-1}/\text{V}$. Die Autoren interpretieren ihre Ergebnisse dahingehend, dass auf Pd(111) eine Adsorbatstruktur mit CO auf Mulden- (1882 cm^{-1}) und Brückenplätzen

(1925 cm^{-1}) vorliegt. Für die Pd(100)-Oberfläche ist nur eine einzelne Bande von 2-fach koordiniertem CO bei 1942 cm^{-1} vorhanden, was mit dem Fehlen von dreifach-Muldenplätzen begründet wird.

Weitere Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von CO auf Pd(100)- sowie von CO und NO auf Pd(111)-Oberflächen, jeweils in 0,1 M HClO_4 -Lösung, wurden von S. Zou et al. veröffentlicht [Zou 1999 (1), Zou 1999 (2)]. Die Präparation der Proben erfolgte durch Elektropolieren (analog zu Yoshioka et al.) und anschließendes Spülen mit Reinstwasser. Die Adsorption von CO auf Pd(100) wird beschrieben durch eine einzelne CO-Schwingungsbande bei 1956 cm^{-1} und einem Potential von +0,2 V gegen eine Kalomel-Referenzelektrode (SCE). Die (111)-Oberfläche weist dagegen unter analogen Bedingungen bei maximaler CO-Bedeckung ein Bandenpaar mit Absorptionen von 1917 cm^{-1} und 1956 cm^{-1} auf. Diese Befunde stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Yoshioka. Zou et al. vertreten allerdings, was die Adsorbatstruktur angeht, eine konträre Meinung. Sie kommen zu der Schlussfolgerung, dass für den Fall von CO auf Pd(111) die höherfrequente Bande kein Pendant im UHV hat. Auch für die Absorption bei 1917 cm^{-1} bleibt offen, ob es sich um eine Struktur mit CO auf Brücken- (Abbildung 5-1, c) oder Muldenplätzen (Abbildung 5-1, d) handelt (vgl. Abschnitt 5.1). Stickoxid zeigt ein Verhalten, welches durch eine einzelnen Bande der N–O-Streckschwingung mit Frequenzen von 1720 bis 1748 cm^{-1} von niedriger bis maximaler Bedeckung charakterisiert und einer on-top-Bindung zugeordnet wird. Die für geringere Bedeckungen eigentlich bevorzugte Adsorption auf Muldenplätzen existiert nicht.

Auch Nakamura et al. [Nakamura 2004] finden bei der Adsorption von CO auf einer flammengetemperten Pd(111)-Oberfläche aus einer 0,5 M H_2SO_4 -Lösung bei 200 mV gegen Normalpotential zwei Signale (1904 cm^{-1} und 1945 cm^{-1}). Sie schließen unter Verweis auf UHV-Befunde (aus Experimenten mit Temperaturen < 150 K) auf gleichzeitige Brücken- und Muldenadsorption.

5.2.2. *Experimentelles*

Bei den im Folgenden vorgestellten Messungen diente 10^{-3} M Schwefelsäure als Elektrolyt, die gesättigten Lösungen von CO wurden durch 15-minütige Gaseinleitung in 8 ml Probengefäßen hergestellt. Zur reproduzierbaren Durchführung der zykl voltammetrischen Messungen und Adsorption von CO (1 Minute bei 200 mV) senkt

man den Palladiumeinkristall sehr langsam von oben in die elektrochemische Zelle auf den Meniskus von jeweils 1 ml Lösung, bis die Oberfläche der Lösung nach oben an die zu untersuchende Oberfläche schnellt und so den Kontakt herstellt (Methode des hängenden Meniskus).

IR-Messungen erfolgten nach Abpumpen des CO-haltigen Elektrolyten und anschließendem Auffüllen mit jeweils 100 μl CO-freiem Elektrolyt durch Absenken der Probenoberfläche in die Zelle. Um aussagekräftige Spektren zu erhalten, muss eine Elektrolyt-Dünnschicht realisiert werden, indem der Kristall mit Druck auf das Prisma aufgesetzt wird (vgl. Abschnitte 2.3 und 3.4.2). Die Sample-Spektren wurden bei dem jeweils angegebenen Potential aufgenommen. Als Background fungierte jeweils ein Spektrum, das nach der Oxidation des irreversibel chemisorbierten CO zu CO₂ bei +1200 mV aufgenommen wurde. Zur Auswertung der Spektren siehe Abschnitt 3.4.2.

5.2.3. *Zyklovoltammetrie*

Abbildung 5-3 zeigt die ersten beiden Zyklen von Strom-Spannungskurven der CO-bedeckten Pd(111)-Oberfläche (hergestellt durch einminütige Adsorption von CO bei 200 mV) in CO-freier 10⁻³ M H₂SO₄. Zum Vergleich dargestellt ist eine Messung der freien Oberfläche.

Deutlich erkennbar ist, dass die an der freien Oberfläche bei ca. 250 mV im kathodischen Scan einsetzende Wasserstoff-Ad- bzw. Absorption im Messbereich bis 175 mV unterdrückt ist. Die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid setzt im anodischen Umlauf bei ca. 800 mV ein, also bei um ca. 50 mV positiverem Potential im Vergleich zur einsetzenden Bildung eines Palladium-Oberflächenoxids an der freien Oberfläche. Das heißt, dass die Entfernung des adsorbierten Kohlenmonoxids nicht ohne gleichzeitige Oxidation der Palladiumoberfläche möglich ist. Die Auswirkungen dieses Sachverhalts werden in den Ausführungen über die IRRAS-Untersuchungen zur CO-Adsorption unter EC-Bedingungen (Abschnitt 5.2.4) eine große Rolle spielen.

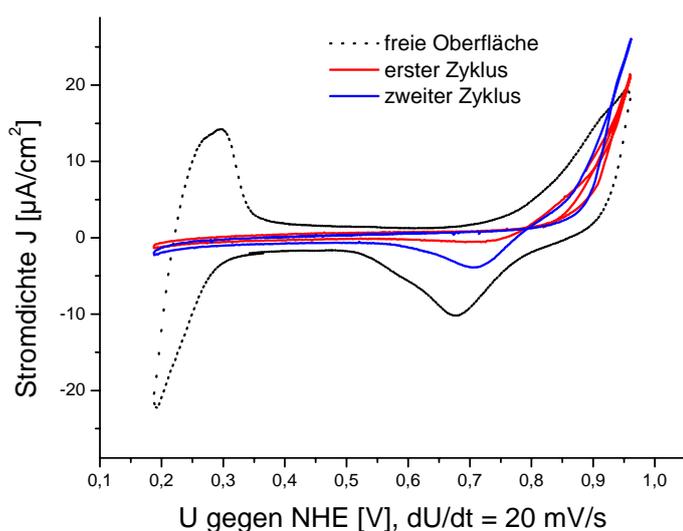


Abbildung 5-3:
 Zyklovoltammogramme
 einer mit CO bedeckten
 Pd(111)-Elektrode in
 10^{-3} M H_2SO_4 ; zum
 Vergleich:
 Zyklovoltammogramm der
 freien Oberfläche

5.2.4. IR-Spektroskopie

Eine IR-Spektrenserie von Kohlenmonoxid adsorbiert auf der Pd(111)-Oberfläche zeigt Abbildung 5-4. Ein Spektrum mit einer einzelnen Bande (1905 cm^{-1}) wird immer dann erhalten, wenn die Probe nach dem Transfer aus dem UHV noch nicht oxidativen Bedingungen, also Potentialen $> 750\text{ mV}$, ausgesetzt war (Abbildung 5-4, Spektrum 1).

Das in der Literatur beschriebene Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid (2 Banden bei maximaler Bedeckung, vgl. Abschnitt 5.2.1) tritt z.B. auf, wenn bei der voran gegangenen Messung irreversibel adsorbiertes CO oxidativ (bei 1200 mV) entfernt wurde (Abbildung 5-4, Spektren 2 + 3). Das Intensitätsverhältnis der neu entstandenen Bande bei 1946 cm^{-1} zu der zuerst beobachteten ist variabel: Spektrum 4 (Abbildung 5-4) wird erhalten, wenn nach einminütigem Spülen der Oberfläche bei 1200 mV der Elektrolyt gewechselt und bei 200 mV CO adsorbiert wird (d. h. Emersion bei 1200 mV aus $10^{-3}\text{ M H}_2\text{SO}_4$, Immersion bei 200 mV in die CO-haltige Lösung). Hier ist die niederfrequente Bande fast nicht mehr sichtbar. Zustände, die einen Übergang zwischen diesen beiden Endpunkten markieren, entstehen durch Einschleichen eines reduktiven Schritts, indem zwischen der Oxidation der Probe bei 1200 mV und der CO-Adsorption bei 200 mV ca. 1 Sekunde (Abbildung 5-4, Spektrum 3) bzw. 30 Sekunden (Abbildung 5-4, Spektrum 2) in die Schwefelsäurelösung

eingetaucht wird. Eine komplette Regeneration der Oberfläche unter Wiederherstellung einer einzelnen Bande bei 1905 cm^{-1} ist jedoch nicht möglich.

Die Integration der Intensitäten in den Grenzen von ca. 1870 cm^{-1} bis 1970 cm^{-1} liefert für alle vier Spektren vergleichbare Werte, so dass jeweils von gleichen Bedeckungsgraden ausgegangen werden kann.

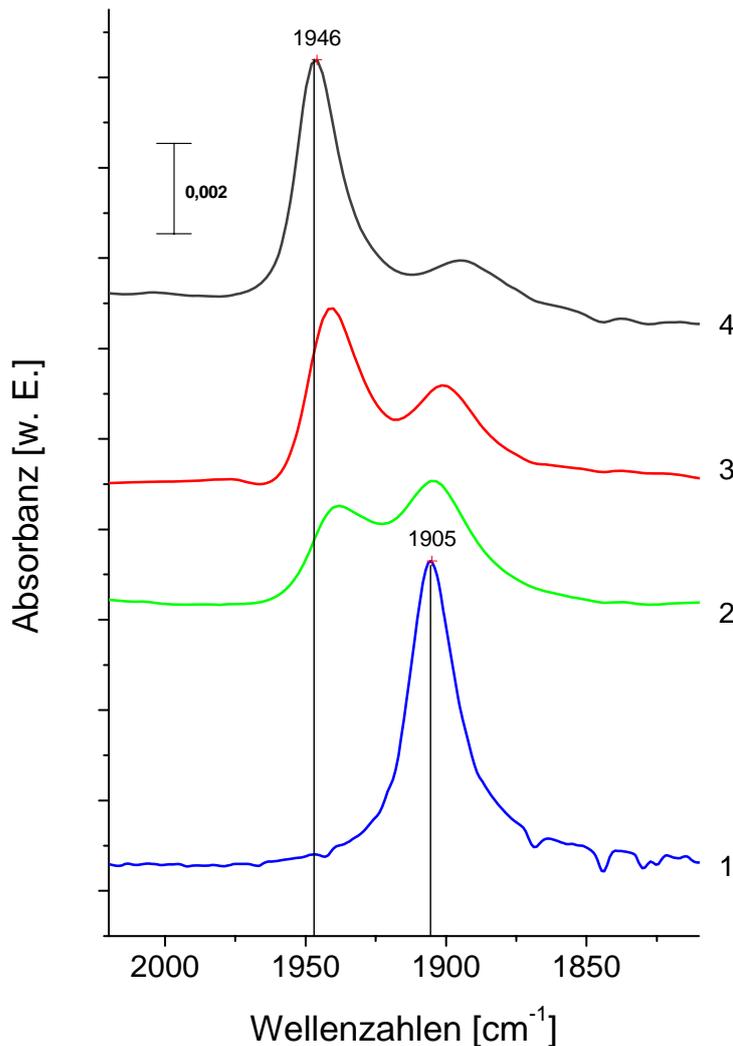


Abbildung 5-4: IR-Spektren von CO adsorbiert auf der Pd(111)-Elektrode bei 0,2 V gegen NHE

Zunächst soll hier nochmals daran erinnert werden, dass CO-Adsorption bei IRRAS-Untersuchungen im UHV (bei 300 K) auf der Pd(111)-Oberfläche nur zu einer einzelnen Bande bei 1933 cm^{-1} führt. Verschiedene Versuche, die in Lösung erhaltene Doppelbandenstruktur im UHV zu reproduzieren, schlugen fehl. Hierzu wurde die Probe

nach der Oxidation bei 1200 mV direkt oder nach anschließender Adsorption mit CO bei 200 mV ins UHV transferiert. Die IR-Messungen erfolgten direkt und/oder nach zusätzlicher Dosierung von CO. Stets waren Intensitäten einer Absorption in Form einer einzelnen Bande erst dann sichtbar, wenn zumindest ein Temperschritt bis ca. 550 K durchgeführt wurde. Weitere Untersuchungen zur Herkunft der Doppelbanden-Struktur finden sich in Abschnitt 5.3 und 5.4.

Aufgrund des Stark-Effekts zeigen adsorbierte Spezies eine potentialabhängige Verschiebung der Absorptionsbanden. Dies ist auch für den Fall der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer perfekt präparierten Oberfläche zu beobachten und in Abbildung 5-5 dargestellt.

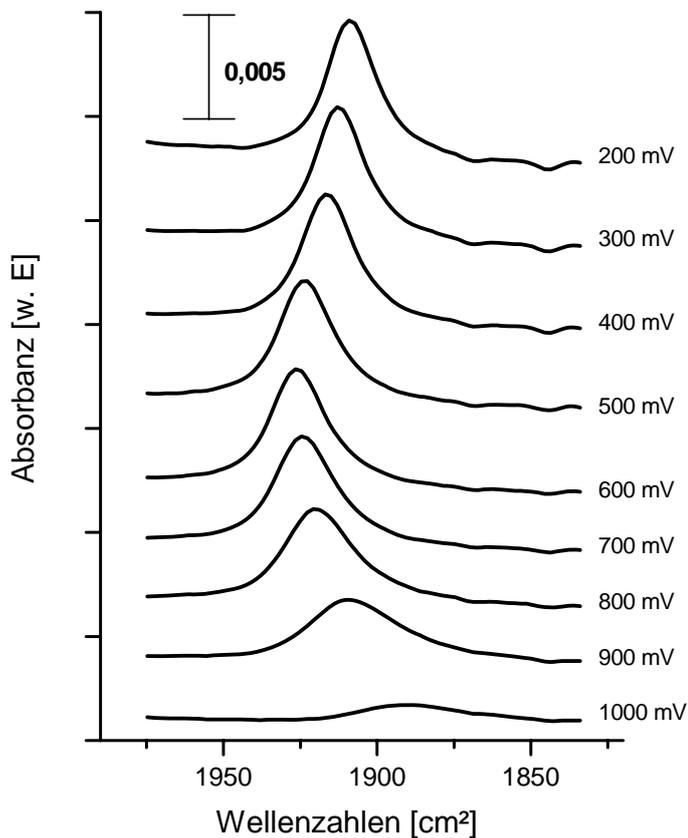


Abbildung 5-5: : Potential-abhängiges Verhalten der IR-Spektren von CO auf der Pd(111)-Elektrode, Adsorption bei 0,2 V gegen RHE

Eine graphische Auswertung gibt Abbildung 5-6 wieder, in der die integrierten Intensitäten sowie die Wellenzahl des Bandenmaximums der CO-Absorption gegen das angelegte Potential aufgetragen sind.

Demnach sinkt der Grad der CO-Bedeckung von 200 mV bis 800 mV nur geringfügig, um mit einsetzender Oxidation von CO zu CO₂ oberhalb von 800 mV stark abzufallen.

Die Frequenz ν der CO-Bande verschiebt sich zunächst von 200 mV bis 500 mV zu größeren Wellenzahlen. Verschiebungen um ca. 40 cm⁻¹/V liegen in einem Bereich, der normal ist für den Stark-Effekt bei adsorbiertem CO [Weaver 1993]. Bei 600 mV erreicht die CO-Absorption mit 1922 cm⁻¹ ihren größten Wert, um bei höheren Potentialen wieder abzufallen. Die Verschiebung ist mit verschiedenen Trends zu erklären. Mit zunehmendem Potential verringert sich die zur Rückbindung in das antibindende 2 π -MO verfügbare Elektronendichte, gleichbedeutend mit einer Stärkung der C–O-Bindung. Ab ca. 700 mV scheint sich eine Erhöhung des Potentials nicht mehr auszuwirken. Dagegen macht sich jetzt die geringere CO-Bedeckung bemerkbar, was zu einer Verringerung der Wellenzahlen führt. Dies wird in vielen Systemen beobachtet und mit einer Verringerung der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen und/oder einer geringeren Konkurrenz um Elektronendichte begründet.

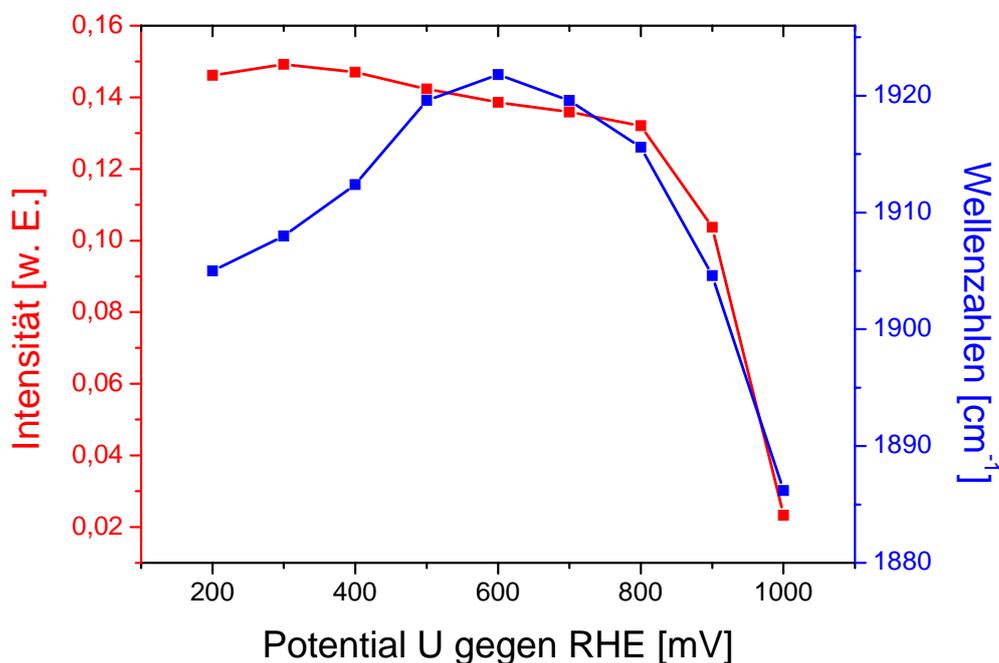


Abbildung 5-6: Intensität und Frequenz der CO-Streckschwingung als Funktion des Potentials

5.3. CO-Adsorption auf einer Sauerstoff-modifizierten Pd(111)-Oberfläche

Die in Abschnitt 5.2 beschriebenen Ergebnisse legen die Vermutung nahe, dass das Entstehen von zwei Banden bei der Adsorption von CO auf einer Pd(111)-Elektrode in Zusammenhang steht mit dem – zumindest zwischenzeitlichen – Vorliegen eines Oberflächenoxids. Bei den Publikationen, die zu diesem Thema vorliegen, wurden Präparationsmethoden verwandt, bei denen oxidative Bedingungen herrschten (Elektropolieren) oder nicht auszuschließen sind (Flammentempn).

Im Folgenden werden Messungen vorgestellt, bei denen die im UHV mit Sauerstoff modifizierte Probenoberfläche mit CO als Sondenmolekül untersucht wurde, um einen möglichen Zusammenhang nachzuweisen.

5.3.1. Literaturüberblick

Die Morphologie des Systems Palladium/Sauerstoff ist, sowohl was die Festkörpereigenschaften als auch die Oberflächenbeschaffenheit angeht, sehr variabel und stark abhängig von Temperatur und Sauerstoffpartialdruck.

Die Oxidation einer Palladiumoberfläche im UHV muss als mehrstufiger Prozess verstanden werden. So führt die dissoziative Adsorption ($T > 200\text{K}$) von Sauerstoff auf Pd(111) bei Raumtemperatur zu einer (2 x 2)-O-Struktur mit einem Bedeckungsgrad von 0,25 Monolagen (ML) und O-Atomen auf fcc-Brückenplätzen [Conrad 1977]. Méndez et al. beobachten seine reaktive Entfernung durch die Umsetzung mit CO zu CO₂ bei 300 K mittels STM [Méndez 2005], der eine Phasenumwandlung zu einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-O-Struktur des Sauerstoffs voran geht.

Aus einer Steigerung des O₂-Partialdruckes und der Temperatur resultieren höhere Sauerstoffbedeckungen unter Rekonstruktion der Oberfläche. Dazu diffundiert der Sauerstoff an Stufen oder Defekten in den Festkörper (engl.: bulk), ein Vorgang, der extrem abhängig ist von der lokalen Struktur der Oberfläche und damit auch von der „Historie“ der Probe [Gabasch 2006].

Verschiedene Sauerstoff-Bindungszustände werden beobachtet und als subsurface-Sauerstoff und/oder zweidimensionale Oberflächenoxide gedeutet. Eine „quadratische“ Phase konnte neben anderen [Zheng 2000, Klikovits 2007] als Pd₅O₄-Oberflächenoxid

identifiziert werden [Lundgren 2002]. Diese Phasen stellen Intermediate der Palladiumoxidation zu PdO dar.

Zu ihrer Darstellung ist es erforderlich, dass der Festkörper unterhalb der Oberfläche mit Sauerstoff gesättigt ist (engl.: subsurface-oxygen). Dies gelingt am effektivsten bei Temperaturen um 1000 K [Weissman 1980]. DFT-Rechnungen zufolge beginnt die Einlagerung von subsurface-Sauerstoff bei Oberflächenbedeckungen an chemisorbiertem Sauerstoff von $\theta \sim 0,5$ als Vorstufe für die Formierung von Pd-Oberflächenoxiden [Todorova 2005].

Leisenberger et al. zeigen (wie schon Conrad et al.) mittels Thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS), dass bei 623 K chemisorbierter Sauerstoff zwischen 750 K und 900 K desorbiert. Ein Hochtemperaturpeak bei 1142 K wird im Spektrum dann beobachtet, wenn vor der Adsorption bei 623 K die Probe einer Dosis von 8000 ML Sauerstoff bei 973 K ausgesetzt war. Allerdings ist er von geringer Intensität, verursacht möglicherweise durch die Verwendung einer Probe mit weniger Stufen und Defekten im Vergleich zu den Messungen von Conrad et al.. Chemisorbierter Sauerstoff kann auch bei 523 K reaktiv durch Umsetzung mit CO (Desorption von CO₂) entfernt werden. Subsurface-gebundener bzw. eingelagerter Sauerstoff zeigt sich hingegen unreaktiv, da nach dieser Prozedur der Hochtemperaturpeak weiterhin im TDS-Spektrum erscheint. Untersuchungen mittels hochaufgelöster Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS – High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) zeigen im Rahmen der Messgenauigkeit keine signifikanten Unterschiede in den Wellenzahlen der Pd–CO- und PdC–O-Schwingungen, wenn CO auf einer reinen, einer mit chemisorbiertem Sauerstoff oder einer mit subsurface-Sauerstoff unterlagerten Oberfläche adsorbiert ist. Die Elektronenenergieverluste durch Anregung der C-O-Streckschwingung betragen 225,5 meV entsprechend 1819 cm⁻¹ [Leisenberger 2000]. Diese Frequenz erscheint aber im Vergleich zu anderen Literaturangaben (siehe 5.1.1) und den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Messungen extrem niedrig.

5.3.2. *Experimentelles*

Messungen im UHV

Die Präparation der Probe mit Sauerstoff wurde durchgeführt unter Sauerstoffpartialdrücken von $5 \cdot 10^{-8}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-7}$ mbar bei Temperaturen zwischen 600

K und 1000 K. Nach Abkühlen erfolgte die Dosierung von Kohlenmonoxid (2 min bei $5 \cdot 10^{-7}$ mbar bei RT) und die Aufnahme der IR-Spektren analog zu 5.1.2. Backgroundspektren, die vor jeder Serie aufgenommen wurden, dienten zur Auswertung gemäß Abschnitt 3.4.2.

Messungen in situ

Vor dem Transferieren in die EC-Zelle der Glovebox stand jeweils die Überprüfung der Beschaffenheit des Pd(111)-Einkristalls mit CO als Sondenmolekül. Nach Sauerstoff-Modifikation der Oberfläche entsprechend den IR-Spektren 3 und 7 in Abbildung 5-7 folgten Messungen analog zu Abschnitt 5.2, nachdem bei 200 mV CO adsorbiert wurde.

5.3.3. Die Sauerstoff-modifizierte Pd(111)-Oberfläche im UHV

Die Spektrenserie in Abbildung 5-7 gibt den Fortgang der sukzessiven Präparation des Pd(111)-Einkristalls mit Sauerstoff im UHV wieder. Die aus der Präparation bis 650 K und bei ca. 1000K resultierenden Sauerstoff-Phasen auf Pd(111) wirken sich unterschiedlich auf das CO-Adsorptionsverhalten aus.

Im ersten Fall verschiebt das Maximum der C–O-Absorptionsbande bei gleichzeitigen Intensitätsverlusten von 1933 cm^{-1} auf der reinen Oberfläche (Spektrum 1) zu geringeren Wellenzahlen bis 1884 cm^{-1} (Spektren 2, 3, 8 und 9). Dies ist der typische Trend, der bei einer Abnahme des CO-Bedeckungsgrads zu beobachten ist. Ursache hierfür können geringere Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen (Kopplung der Dipole) oder weniger Konkurrenz um Elektronendichte bei der π -Rückbindung sein.

Wird der Palladiumkristall bei 1000 K mit Sauerstoff behandelt, scheint die Fähigkeit zur CO-Adsorption nur noch mäßig zu sein, was durch Banden sehr geringer Intensität bei ca. 1860 bis 1870 cm^{-1} und 2011 cm^{-1} zum Ausdruck kommt (Spektren 4, 5 und 7). Dieses Verhalten bleibt selbst bei Temperschritten bis 1100 K erhalten (Spektrum 5). Erst nach Erhitzen der Probe auf ca. 1200 K kann wieder eine nennenswerte Intensität der CO-Adsorption beobachtet werden (Spektrum 6). In Übereinstimmung mit den Messungen von Leisenberger et al. ist zu folgern, dass hier subsurface-gebundener Sauerstoff verursachend wirkt.

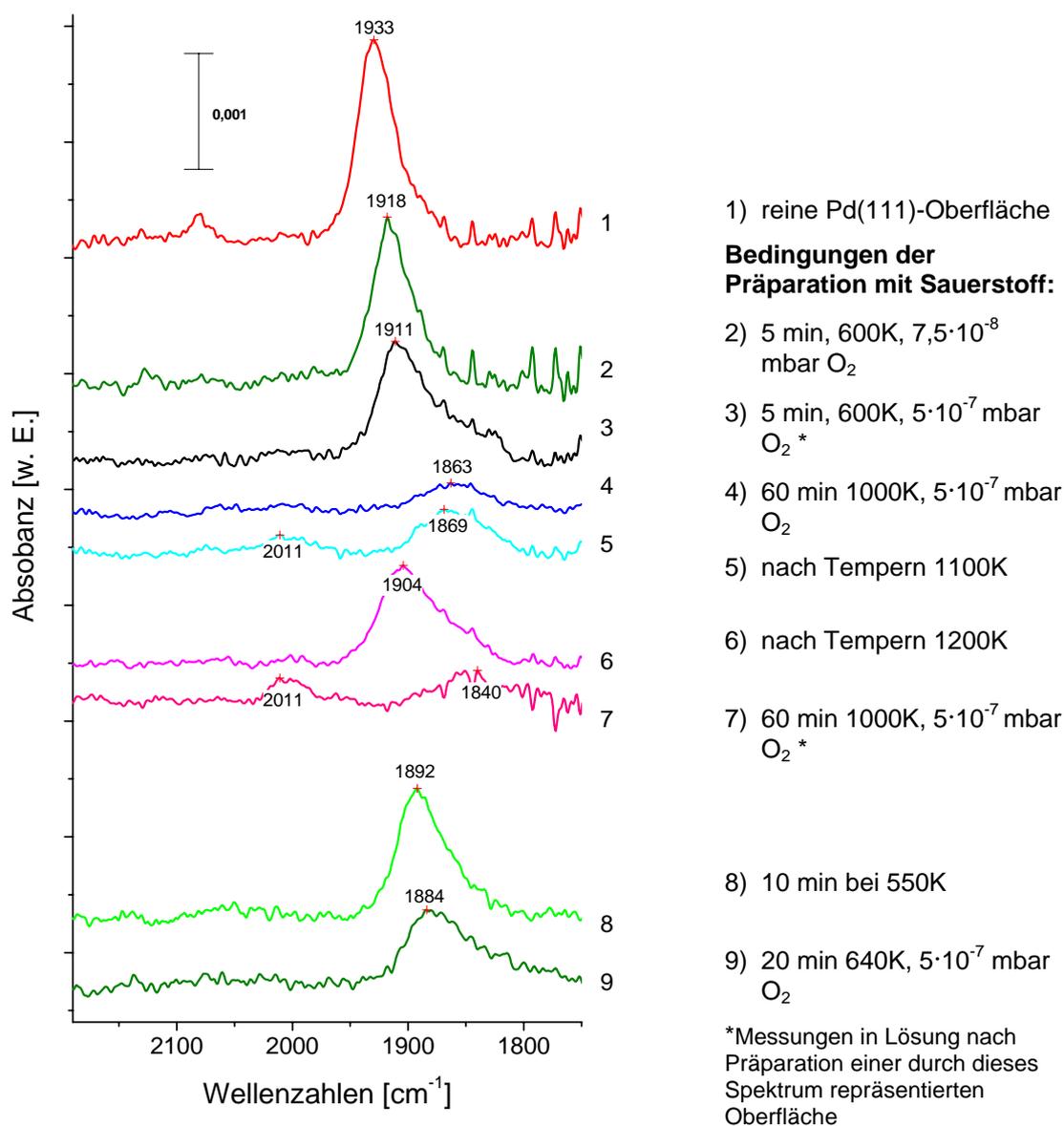


Abbildung 5-7: UHV-IR-Spektrenserie. Präparation mit Sauerstoff wie rechts angegeben, anschließend Adsorption von CO (2 min bei $5 \cdot 10^{-7}$ mbar bei RT)

Die Verwendung von CO als Sondenmolekül im UHV ermöglicht die Beobachtung von Phasen der Sauerstoffadsorption auf der Pd(111)-Oberfläche. Erschöpfende Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit aufgrund einer anderen Zielsetzung nicht vorgenommen. Trotzdem können einige neue Erkenntnisse gewonnen werden. Die (zumindest partielle) Oxidation der Oberfläche, die möglicherweise gleichzeitig mit der Einlagerung von subsurface-Sauerstoff verläuft, geht einher mit einer Erniedrigung der Frequenz der C–O-Streckschwingung (Abbildung 5-7, Spektren 2, 3, 8 und 9). Darauf

kann aufgrund der Tatsache geschlossen werden, dass chemisorbierter Sauerstoff unter den Bedingungen der CO-Adsorption auch bei RT schon reaktiv entfernt wird und die IR-Spektren keinen Unterschied im Vergleich zu Spektren der reinen Oberfläche aufzeigen sollten [vgl. Méndez 2005]. Subsurface-gebundener Sauerstoff unterbindet die Adsorption von CO. Dies folgt aus der Beobachtung, dass Spektren der Art, wie es in Abbildung 5-7, Spektrum 4 gezeigt ist, noch nach einem Temperschnitt bis 1000 K erhalten werden. Bei dieser Temperatur sind Oberflächenoxide thermodynamisch instabil, so dass Sauerstoff bis 900 K daraus vollständig desorbiert. Trotzdem ist selbst nach Erhitzen der Probe bis 1100 K keine nennenswerte CO-Adsorption detektierbar, was auf die Anwesenheit von subsurface-Sauerstoff zurückzuführen ist, der erst bei 1142K desorbiert [vgl. Conrad 1977, Leisenberger 2000, Gabasch 2006].

5.3.4. Die Sauerstoff-modifizierte Pd(111)-Oberfläche im Elektrolyten

Das Verhalten der im UHV mit Sauerstoff modifizierten Probe im Elektrolyt war Gegenstand der weiteren Experimente. Nach der Aufnahme der Spektren 3 und 7 (Abbildung 5-7) im UHV wurde die Probe in die Glovebox transferiert und CO bei 200 mV adsorbiert.

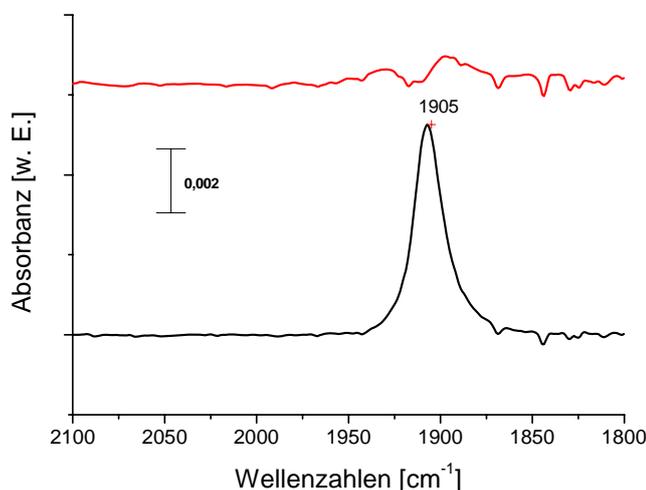


Abbildung 5-8: IR-Spektrum von CO adsorbiert auf der Pd(111)-Elektrode bei 0,2 V gegen NHE (10^{-3} M H_2SO_4) nach Modifikation mit Sauerstoff im UHV (oberes Spektrum zum Vgl.: Messung im UHV unmittelbar vor dem Transfer in die EC-Zelle)

In Abbildung 5-8 ist nur das Spektrum nach der Präparation bei 1000 K (gemäß Abbildung 5-7, Spektrum 7) gezeigt, da sich bei beiden Messungen im Vergleich zu der unmodifizierten Elektrode kein Unterschied ergibt. Das obere Spektrum bildet zum

Vergleich noch einmal das völlig andere IR-Spektrum ab, das mit gleicher Sauerstoff-Modifikation im UHV einhergeht.

Erstaunlich erscheint, dass die Präparation mit Sauerstoff im UHV das Verhalten der Probe als Elektrode nicht beeinflusst. Ein Grund hierfür kann sein, dass die CO-Adsorption im Elektrolyt unter Bedingungen verläuft (+ 200 mV), bei denen der Sauerstoff reduziert wird.

Zweck dieser Messreihe sollte die Erklärung der im Vergleich mit der Literatur unerwarteten Ergebnisse der CO-Adsorption auf der Pd(111)-Elektrode aus Abschnitt 5.2 sein. Die Modifikation der Oberfläche durch Oxidation im Elektrolyt hat zumindest im Rahmen dieser Untersuchung keine Parallelen zur Chemisorption von Sauerstoff im UHV aufgezeigt.

5.4. CO-Adsorption nach Ar⁺-Beschuss der Pd(111)-Oberfläche

Üblicherweise wird die Technik des Sputterns (Beschuss der Oberfläche mit Ar⁺-Ionen) zur Reinigung der Oberfläche einer Probe eingesetzt, da dadurch die obersten Atomlagen abgetragen werden. Daher raut die Oberfläche auf, es resultiert eine hohe Defektdichte. Verzichtet man auf das Ausheilen der Defekte durch Tempern, können durch die Adsorption von Kohlenmonoxid Rückschlüsse auf den Zustand der Oberfläche gezogen werden, wie die folgenden Messungen zeigen.

5.4.1. Literaturüberblick

Als Referenz für ihre Untersuchungen an Pd-Nanopartikeln mittels Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy (SFG) studierten Rupprechter et al. gesputterte Pd(111)-Oberflächen bei 190 K und $1 \cdot 10^{-6}$ mbar CO. Im Vergleich zu Spektren der unbehandelten Probe ist eine zusätzliche Bande bei 1980-1990 cm^{-1} sichtbar (neben Banden bei 1955 cm^{-1} und 2087 cm^{-1}). Ähnliche Absorptionen zeigen „perfekte“ Oberflächen von Pd(100), Pd(110) und Pd(210). Zur Begründung stehen zwei Modelle zur Diskussion: Einerseits soll die spezielle Bindungssituation an Stufenkanten verursachend wirken, andererseits wird auch mit einer Kopplung der CO-Moleküle auf Stufenkanten mit CO-Molekülen auf benachbarten Terrassen argumentiert [Rupprechter 2002]. Durch

Tempern bis ca. 550 K heilen die Defekte aus, so dass auch die zugehörigen Banden nicht mehr im Spektrum erscheinen [Unterhalt 2002].

5.4.2. Experimentelles

Die CO-Adsorption im UHV erfolgte nach Tempern (vgl. Abschnitt 4.1.2) und nachfolgendem, jeweils 30 minütigem Sputtern bei RT unter einem Argon-Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, zunächst mit einer Beschleunigungsspannung von 800 eV, dann mit 1000 eV.

In einem zweiten Experiment wurde die durch Tempern und Sputtern (Beschleunigungsspannung 1000 eV) präparierte Probe unmittelbar nach dieser Behandlung in die EC-Zelle transferiert und unter Bedingungen, wie sie in Abschnitt 5.2.2 beschrieben sind, im Elektrolyt auf ihr Verhalten bezüglich der CO-Bedeckung untersucht.

5.4.3. Die „gesputterte“ Oberfläche im UHV und im Elektrolyten

Abbildung 5-9 präsentiert IR-Spektren der CO-bedeckten „perfekten“ (Spektrum 1) sowie der gesputterten Probe (Spektren 2 + 3). Überraschenderweise wird die für Pd(111) bei RT charakteristische Bande bei 1933 cm^{-1} durch intensives Sputtern komplett ausgelöscht. Es entsteht statt dessen eine um ca. 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschobene, scharfe Bande (1975 cm^{-1}). Durch Erhitzen der Probe auf 600 K wird in Übereinstimmung mit den Literaturangaben das Ausgangsspektrum (1) wiederhergestellt. Das mittlere Spektrum kann als Übergang zwischen den beiden Endpunkten verstanden werden.

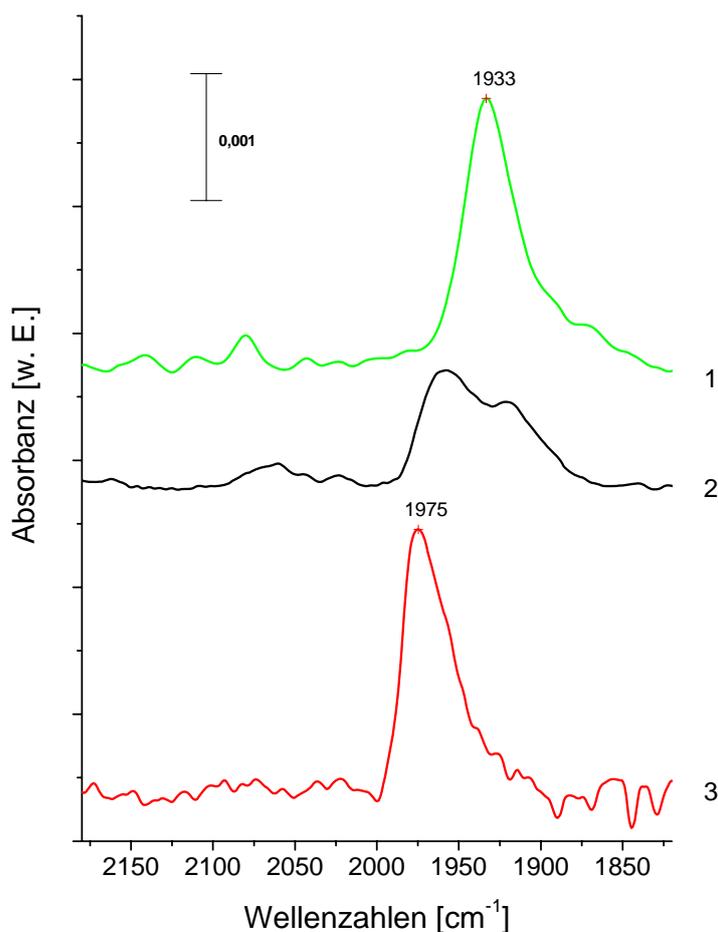


Abbildung 5-9: IR-Spektren der CO-Adsorption im UHV auf einer perfekten (1) und durch Sputtern unterschiedlicher Intensität (2 + 3) modifizierten Pd(111)-Oberfläche

Eine in situ Messung, die den im UHV durchgeführten entspricht, zeigt Abbildung 5-10. Zum Vergleich sind die in Abschnitt 5.1, Abbildung 5-4 vorgestellten Spektren ebenfalls abgebildet. Es ergibt sich ein den UHV-Ergebnissen entsprechendes Bild. Auf der gesputterten Oberfläche (Beschleunigungsspannung 1000 eV) ist eine einzelne – wenn auch recht breite – um ca. 40 cm^{-1} blauverschobene Bande der CO-Adsorption sichtbar (1949 cm^{-1}). Die Lage dieser Bande entspricht mit guter Übereinstimmung der hochfrequenten Bande, die entsteht, wenn die Probe einem oxidativen Potential ausgesetzt wird (Spektrum 2).

Durch intensiven Beschuss mit Ar^+ -Ionen entstehen im Kontrast zu perfekt präparierten Palladium-(111)-Oberflächen deutlich veränderte Adsorptionsgeometrien, im Extremfall sind die ursprünglichen Banden (1905 cm^{-1}) im IR-Spektrum gar nicht mehr zu erkennen.

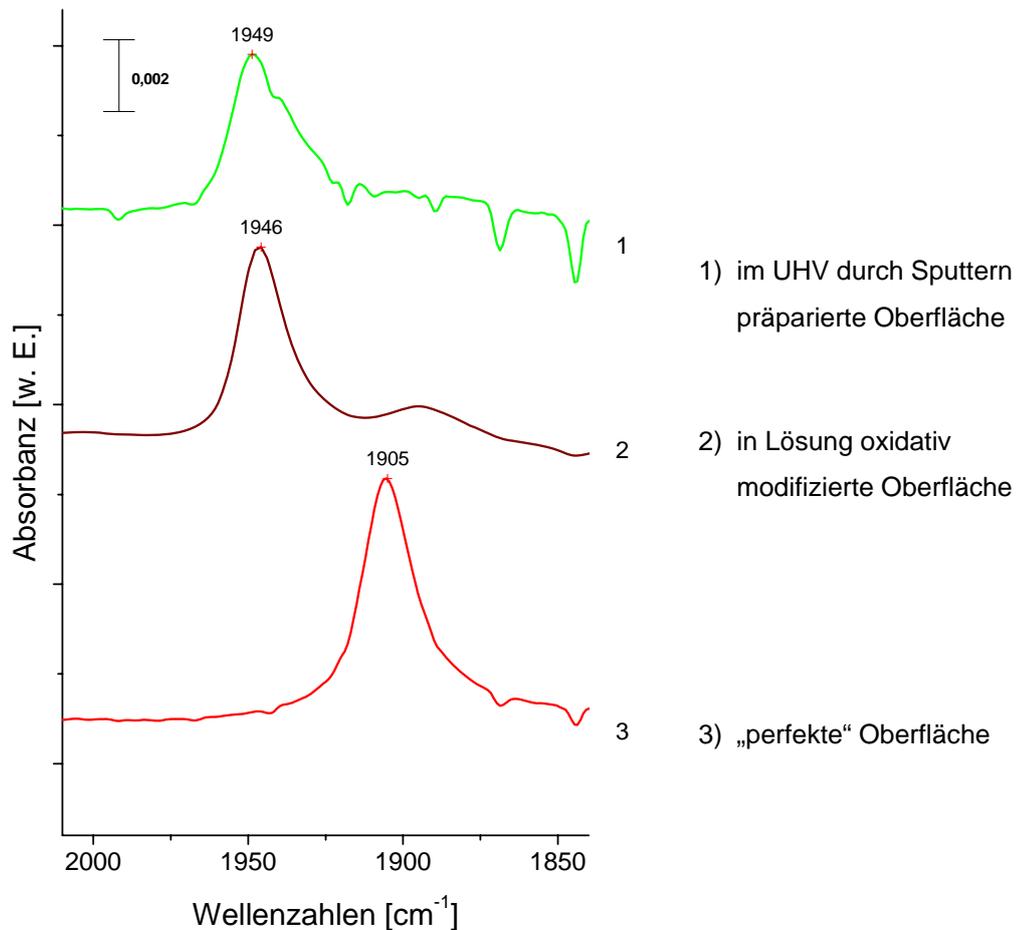


Abbildung 5-10: IR-Spektren von CO adsorbiert auf der Pd(111)-Elektrode bei 200 mV gegen NHE

Ein Vergleich der Lage der durch Sputtern hergestellten, hochfrequenten Bande der CO-Streckschwingung, zeigt deutliche Übereinstimmungen mit Banden, wie man sie bei (100)-orientierten Oberflächen antrifft. Im UHV detektiert man bei 300 K Wellenzahlen von 1965 cm^{-1} [Ortega 1982], in Lösung ca. 1950 cm^{-1} (bei 0 V gegen SCE) [Zou 1999 (1)].

Wie schon in Abschnitt 5.1.1 erläutert, deutet vieles darauf hin, dass bei RT – entgegen früheren Meinungen – Kohlenmonoxid im UHV auf Muldenplätzen gebunden vorliegt. Intensives Sputtern führt zu einer Aufrauung der Oberfläche. Die Trajektorie der Argonionen trifft die Probe streifend, d.h. unter einem flachen Winkel. Es ist daher wahrscheinlich, dass sich mit der Aufrauung Furchen bilden und somit Muldenplätze

zerstört werden. Es resultieren möglicherweise Reihen (parallel zu der Trajektorie der Ar^+ -Ionen) ähnlich einer Perlenkette, die CO-Adsorption nur noch an Brückenplätzen zulassen. Die ähnliche chemische Umgebung drückt sich in Frequenzen der CO-Absorption aus, die denen von (100)-Oberflächen ähneln. Gleiches gilt wahrscheinlich für die Messung im Elektrolyt.

Die von [Yoshioka 1990] und [Nakamura 2004] getroffenen Zuordnungen der in Lösung auftretenden Doppelbanden-Struktur zu gleichzeitiger Adsorption auf Mulden- und Brückenplätzen ist nicht haltbar. Dagegen ist für Pd(111) das Auftreten einer einzelnen Bande der CO-Adsorption in Lösung als das „normale“ Adsorptionsverhalten anzusehen.

In diesem Zusammenhang soll darauf hingewiesen werden, dass die z. Zt. vorliegenden EC-STM-Studien an diesem System in atomarer Auflösung ausschließlich durch Probenpräparation nach der Clavilier-Methode durchgeführt wurden [Clavilier 1980]. Die (111)-Facetten erscheinen hier als ebene, gleichmäßig strukturierte Inseln [z.B. Wan 2000]. Möglicherweise können Spannungen in diesem Fall bei der Präparation (durch Flammentempern), die bei Verwendung der gleichen Methode bei Einkristallen zur Aufrauung der Oberfläche führen, an den Domänengrenzen abgebaut werden. STM-Bilder von Kim et al., die eine Pd(111)-Kristall nach einigen Oxidations- und Reduktionszyklen zeigen, bilden eine ungeordnete Oberfläche ab. Nur durch die Behandlung mit Kaliumjodid in schwefelsaurer Lösung kann die atomare Auflösung mit einer geordneten (111)-Struktur wiederhergestellt werden [Kim 2001]. Also gelingt auch bei diesen Proben die Wiederherstellung der Morphologie der Oberfläche nach der Oxidation durch einen Reduktionsschritt alleine nicht.

5.5. Zusammenfassung: Charakterisierung der Pd(111)-Oberfläche

Im UHV adsorbiert CO auf Pd(111) unter den gewählten Bedingungen bei 150 K und 200 K auf Brücken- und on-top-Plätzen mit ähnlichen Strukturen.

Die Co-Adsorption von Kohlenmonoxid mit chemisorbiertem Sauerstoff verläuft bei RT reaktiv unter Desorption von CO_2 . Mit Hilfe von IRRAS-Untersuchungen kann die Bildung eines Oberflächenoxids und/oder die Einlagerung von subsurface-Sauerstoff durch

CO-Adsorption verfolgt werden. Eine Differenzierung zwischen diesen beiden Prozessen gelingt jedoch nicht, da beide die Adsorption von CO hemmen.

Aus den Messungen zur CO-Adsorption bei 300 K im UHV und im Elektrolyt können im Vergleich mit den analogen Messungen auf den durch Sputtern modifizierten Oberflächen verschiedene Schlüsse gezogen werden:

- IR-Spektren von CO adsorbiert bei RT auf Pd(111)-Einkristallen werden im UHV und in Lösung durch eine einzelne Bande der C–O-Streckschwingung charakterisiert. Dieses Ergebnis ist für Messungen im Elektrolyt in der Literatur bisher nicht beschrieben. Vergleicht man die Frequenzen von Adsorbatschwingungen, die aus Messungen im UHV stammen, mit denen aus elektrochemischer Umgebung, so sind bei letzteren die Absorptionen zu geringeren Wellenzahlen verschoben. Nach Zou et al. ist diese Rotverschiebung nachvollziehbar, wenn die Austrittsarbeit im Vakuum auf das elektrochemische Potential extrapoliert wird. Typisch sind allgemein Werte um Δv von -20 bis -50 cm^{-1} bei einem Potential von $0,2 \text{ V}$ gegen NHE, die hier auch auftreten. [Zou 1999 (2)].
- Kohlenmonoxid adsorbiert entgegen der „klassischen“ Meinung bei RT auf Muldenplätzen. Durch die Aufrauung der Probe beim Sputtern sind diese eigentlich bevorzugten Plätze nicht mehr existent, die Oberfläche ist durch Facetten dominiert, die einer (100)-Orientierung ähneln. CO kann nur noch über Brücken an Palladium binden.
- Bei elektrochemischen Experimenten mit Pd(111)-Einkristallen spielt die Methode der Probenpräparation eine zentrale Rolle. Elektropolieren und Flammentempemern erscheinen nicht geeignet.

6

Kupferabscheidung auf der Pd(111)-Elektrode

Modifikationen von katalytisch aktiven Oberflächen können dazu dienen, deren Aktivität zu beeinflussen oder Reaktionen in eine bestimmte Richtung zu lenken (Selektivität). Bei der Untersuchung einer reaktiven Oberfläche kann man z.B. so vorgehen, dass eine unreaktive Unterlage sukzessiv mit einem reaktiven Material beschichtet wird. Hier wurde der umgekehrte Weg eingeschlagen. Kupfer als vergleichsweise wenig aktives Metall bezüglich seiner katalytischen Eigenschaften und seiner Fähigkeit, z.B. Kohlenmonoxid zu adsorbieren, kann auf Palladium elektrochemisch leicht abgeschieden, aber auch ebenso wieder oxidativ entfernt werden.

6.1. *Literaturüberblick*

Das Phasendiagramm Kupfer-Palladium ist bei hohen Temperaturen (> 850 K) geprägt durch eine große Anzahl Phasen von der Art einer ungeordneten festen Lösung mit fcc-Struktur. Bei niedrigeren Temperaturen existieren drei Phasen, wovon sich zwei von einer stöchiometrischen Cu_3Pd -Struktur mit Pd in den Ecken und Cu in den Flächenmitten einer fcc-Elementarzelle ableiten. Eine dritte Phase mit einem Kupfergehalt von ca. 40 %, die sich bei ca. 630 K bildet, basiert auf einer $\text{Cu}_{50}\text{Pd}_{50}$ -Struktur mit einem bcc-Kristallgitter (bcc – engl.: body-centered cubic; kubisch-raumzentriert) [Hultgren 1973, Lopez 2001].

Neuere Studien an Kupferfilmen auf einer Pd(111)-Oberfläche im UHV mit Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) sowie X-Ray Photoemission Spectroscopy (XPS) bei Raumtemperatur (RT) stammen von De Siervo et al. Sie deuten darauf hin, dass Kupfer auf Palladium(111) bis zur 5. Lage mit einem nahezu idealen Frank van der

Merwe-Mechanismus aufwächst, d.h. das Wachstum einer neuen Lage beginnt erst, nachdem die Lage darunter geschlossen ist. Bis zur ca. 3. Lage erfolgt eine pseudomorphe Anpassung an das Palladiumsubstrat unter einer Aufweitung der Cu-Cu-Abstände um ca. 7,1 %. Weitere Lagen relaxieren zu den Gitterparametern einer Cu(111)-Oberfläche. Das Legierungsverhalten von 1 ML Cu auf Pd(111) wurde durch die Messung von XPS-Spektren während des Heizens der Probe mit nicht konstanter Heizrate untersucht. Bei 420 K beginnt die Einlagerung von Cu in die oberste(n) Pd-Schicht(en), bei 500 K ist dieser Vorgang beendet. Die weitere Diffusion in den Festkörper beginnt erst bei ca. 590 K. Dagegen bilden Palladiumfilme auf Cu(111) schon bei RT Oberflächenlegierungen. [De Siervo 2005].

Die elektrochemische Abscheidung von Kupfer auf Palladium haben erstmals Chierchie et al. untersucht, wobei sie in Perchlorsäure (10^{-3} M Cu^{2+} / 0,5 M NaClO_4 / 10^{-2} M HClO_4) eine Unterpotentialabscheidung (UPD, engl.: Under Potential Deposition) bei 460 mV gegen NHE beobachteten [Chierchie 1988]. Zur Theorie der Unterpotentialabscheidung siehe Seite 84 und z. B. [Hamann 2003].

Cuesta et al. bestimmten den Grad der durch den UPD-Prozess resultierenden Bedeckung der Pd(111)-Elektrode mit Kupfer über den Ladungsumsatz in 1 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 . Unter Annahme eines pseudomorphen Lagenwachstums berechnet sich für die angenommene komplette Entladung der Cu^{2+} -Ionen ein theoretischer Wert von ca. 490 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Gemessen werden 400 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (ca. 80 %), was aufgrund von möglicher Anionen-Adsorption und Unsicherheiten bei der Doppelschichtkorrektur als eine komplette Monolage gedeutet wird [Cuesta 1999].

Aus ihren CV- und STM-Untersuchungen in 0,05 M H_2SO_4 folgern Okada et al., dass Kupfer-UPD eine Monolage mit einer (1 x 1)-Struktur auf der Pd(111)-Oberfläche bildet. Der Ladungsaustausch bei Abscheidung im kathodischen Scan bei ca. 500 mV beträgt dabei 470 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, die maximale Peakstromdichte ist für Vorschubgeschwindigkeiten (v) von 5 bis 50 mV/s proportional zur \sqrt{v} . Während der gesamten Messung (freie Oberfläche, Cu-UPD und Volumenkupferabscheidung) ist mittels STM eine ($\sqrt{3}$ x $\sqrt{7}$)-Sulfatüberstruktur zu sehen. Die Volumenabscheidung beginnt unterhalb von 320 mV [Okada 2001].

In weiteren Studien verfolgen Nakamura et al. [Nakamura 2004] den UPD-Prozess mittels elektrochemischen und infrarotspektroskopischen Methoden in 1 mM CuSO_4 /

0,5 M H₂SO₄. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Cu-UPD-Schicht, bei deren Bildung eine zu früheren Messungen von Cuesta und Okada (siehe oben) vergleichbare Ladungsmenge gemessen wird, mit Sulfat-, und nicht mit Hydrogensulfationen bedeckt ist. Sie begründen dies dadurch, dass neben der beobachteten Absorption einer symmetrischen S–O-Streckschwingung (ca. 1200 cm⁻¹) eine Bande, die einer S–OH-Schwingung zuzuordnen wäre, fehlt.

Für Pt(111) werden in 5 mM CuSO₄ / 0,05 M H₂SO₄ zwei Signale für UPD-Prozesse bei zykovoltammografischen Messungen beobachtet, die Sashikata et al. der Abscheidung bzw. Auflösung von einer 1/3 und einer kompletten Kupfermonolage zuordnen. Ein STM-Bild der 1/3 Monolage identifiziert eine ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Überstruktur von Kupfer auf Pt(111) [Sashikata 1991]. Diese Ergebnisse konnten Wu et al. bestätigen [Wu 2000].

6.2. *Zykovoltammetrische Kupferabscheidung*

6.2.1. *Experimentelles*

Verwendet wurden mit Argon gespülte, schwefelsaure CuSO₄-Lösungen. Zur reproduzierbaren Durchführung der zykovoltammetrischen Messungen senkt man den Palladiumeinkristall sehr langsam von oben in die elektrochemische Zelle auf den Meniskus von jeweils 1 ml Lösung, bis die Oberfläche der Lösung nach oben an die zu untersuchende Oberfläche schnellt und so den elektrischen Kontakt herstellt (Methode des hängenden Meniskus). Nach ca. 5 bis 10 Durchläufen stellt sich – je nach Konzentration der Lösung – ein stabiles CV ein.

6.2.2. *Der Einfluss von pH-Wert und Konzentration*

Die im Folgenden vorgestellten Messungen zeigen typische Zykovoltammogramme bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten (v) und Konzentrationen (c), wie sie bei der Anfertigung dieser Arbeit für die Abscheidung von Cu²⁺-Ionen auf Pd(111) in schwefelsaurer Lösung erhalten wurden.

- Messreihe 1 (M 1)
Konzentration: 5·10⁻⁴ M CuSO₄ in 10⁻³ M H₂SO₄ (Abbildung 6-1);
Vorschubgeschwindigkeiten: 5, 10, 15, 20 mV/s

- Messreihe 2 (M 2)
Konzentration: $8,2 \cdot 10^{-4}$ M CuSO₄ in 0,05 M H₂SO₄ (Abbildung 6-4)
Vorschubgeschwindigkeiten: 10, 20, 30, 40, 50 mV/s
- Messreihe 3 (M 3)
Konzentrationen: $1,2 \cdot 10^{-4}$ / $1,7 \cdot 10^{-4}$ / $2,5 \cdot 10^{-4}$ / $3,3 \cdot 10^{-4}$ / $4,6 \cdot 10^{-4}$ / $6,6 \cdot 10^{-4}$ / $8,2 \cdot 10^{-4}$ M CuSO₄ in 10^{-3} M H₂SO₄ (Abbildung 6-8)
Vorschubgeschwindigkeit: 10 mV/s

Bevor auf die Messergebnisse eingegangen wird, sind hier einige Anmerkungen zur Wahl von 10^{-3} M H₂SO₄ als Grundelektrolyten zu machen. Das Konzept dieser Arbeit zielte darauf, eine aktive Oberfläche gezielt zu modifizieren, die dadurch verursachten strukturellen Veränderungen mit Hilfe eines Sondenmoleküls zu analysieren und schließlich die resultierenden Auswirkungen auf die Reaktivität zu untersuchen. Einflüsse der Anionenadsorption sollten durch die vergleichsweise niedrige Konzentration der Schwefelsäure in den Hintergrund gedrängt werden. Elektrochemische Gesichtspunkte, die zur Vermeidung von Migrationseffekten eine deutlich höhere Leitsalzkonzentration erfordert hätten, mussten dadurch vernachlässigt werden. Die Messreihen M 2 (mit 0,5 M H₂SO₄) sowie M 3 (10^{-3} M H₂SO₄ mit variablen Cu²⁺-Konzentrationen) dienen lediglich zur Verifizierung der im Vergleich mit Literaturdaten unerwarteten Ergebnisse bezüglich des Kupfer-UPD-Prozesses und können daher nicht mit Maßstäben eines reinen elektrochemischen Experiments gemessen werden. Dennoch soll auf eine ausführliche Auswertung nicht verzichtet werden.

Messreihe M 1

Deutlich zu erkennen sind in Abbildung 6-1 im kathodischen Scan die Signale der Cu-UPD- (K₁: 525 bis 483 mV) und Cu-Bulk-Deposition (K₃: 248 bis 199 mV), sowie die dazugehörigen Peaks der Desorption des Volumenkupfers (A₃: 495 bis 541 mV) und der UPD-Schicht (A₁: 637 bis 693 mV) im anodischen Rücklauf. Außerdem erscheinen Features von geringer Intensität jeweils vor Einsetzen der Bulk-Abscheidung (ca. 350 mV) bzw. als nachlaufende Schulter der Bulk-Auflösung (K₂ und A₂).

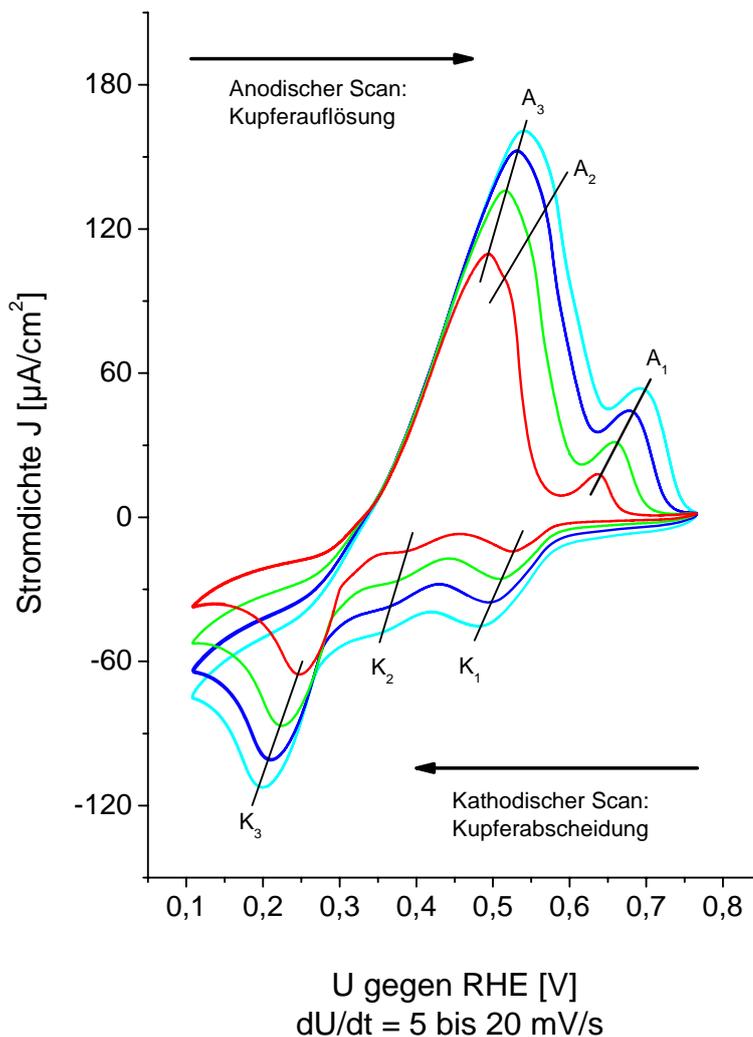


Abbildung 6-1:
Zyklovoltammo-
gramme von Pd(111)
in $5 \cdot 10^{-4}$ M CuSO_4 /
 10^{-3} M H_2SO_4 .
Vorschub-
geschwindigkeiten
von 5 bis 20 mV/s

Die Ladungsmenge Q der Kupfer-Unterpotentialabscheidung (vgl. Abschnitt 3.1) wurde gemittelt aus allen Werten Q_k und Q_a (Indizes: k – kathodischer Scan; a – anodischer Scan) und zu $172 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ bestimmt, was einem Bedeckungsgrad von etwa 0,35 für den Fall der Übertragung von zwei Elektronen pro Kupferion entspricht. Diese Angaben beziehen sich auf den berechneten Wert von ca. $490 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ für die Abscheidung einer pseudomorphen (1 x 1)-Cu-Monolage auf Pd(111) mit $1,52 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm^2 Oberfläche. Der größte Fehler bei der Auswertung entsteht bei der Berechnung des Ladungsaustausches durch den Abzug der Doppelschicht.

Eine Zusammenstellung der aus den Zyklovoltammogrammen in Abbildung 6-1 gewonnen Messdaten enthält Tabelle 6-1.

	UPD						Bulk				
v	U_a	J_a	Q_a	U_k	J_k	Q_k	U_a	J_a	Q_a	U_k	J_k
[mV/s]	[mV]	[μ A/cm ²]	[μ C/cm ²]	[mV]	[μ A/cm ²]	[μ C/cm ²]	[mV]	[μ A/cm ²]	[μ C/cm ²]	[mV]	[μ A/cm ²]
5	637	16,8	155	525	-15,2	178	495	110	2216	248	-65
10	659	29,6	174	509	-27,2	166	516	136	1569	224	-87
15	677	42,9	177	494	-37	167	532	153	1319	210	-101
20	693	51,7	180	483	-47,1	177	541	161	1086	199	-122

U = Peakpotential; J = Peakstromdichte; Q = Ladungsmenge
 Index a = anodischer Scan; Index k = kathodischer Scan

Tabelle 6-1: Auswertung der Zyklovoltammogramme aus Abbildung 6-1

Elektrodenprozesse lassen sich durch verschiedene „Diagnosekriterien“ charakterisieren, wodurch sie als reversibel, irreversibel oder als quasireversibel klassifiziert werden. Für vollständig reversible Redoxprozesse gilt, dass die Peakstromdichten proportional zur Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit \sqrt{v} und die Peakpotentiale unabhängig von v sind [Heinze 1984, Hamann 2003]. Als Peakstromdichte J_{Peak} wird dabei die Stromdichte am Maximum bzw. Minimum eines Signals bezeichnet, das der Peakstromdichte zugehörige Potential als Peakpotential U_{Peak} .

In Abbildung 6-2 sind die einzelnen Abhängigkeiten für die Unterpotential- und Volumenabscheidung einander gegenübergestellt.

Sowohl für den Bulk- als auch für den UPD-Prozess kann lediglich eine lineare Abhängigkeit der Peakstromdichte zu \sqrt{v} gefunden werden (Abbildung 6-2, Mitte). Ein Fit mittels einer Funktion $J(v) = a \cdot v^b$ gibt das Verhältnis $J \rightarrow v$ besser wieder (Abbildung 6-2, oben). Ein direkter Vergleich UPD/Bulk ist nicht sinnvoll, da die Menge der Kupferdeposition im Falle der Unterpotentialabscheidung limitiert ist, bei der Volumenabscheidung dagegen mit der Verringerung von v ansteigt.

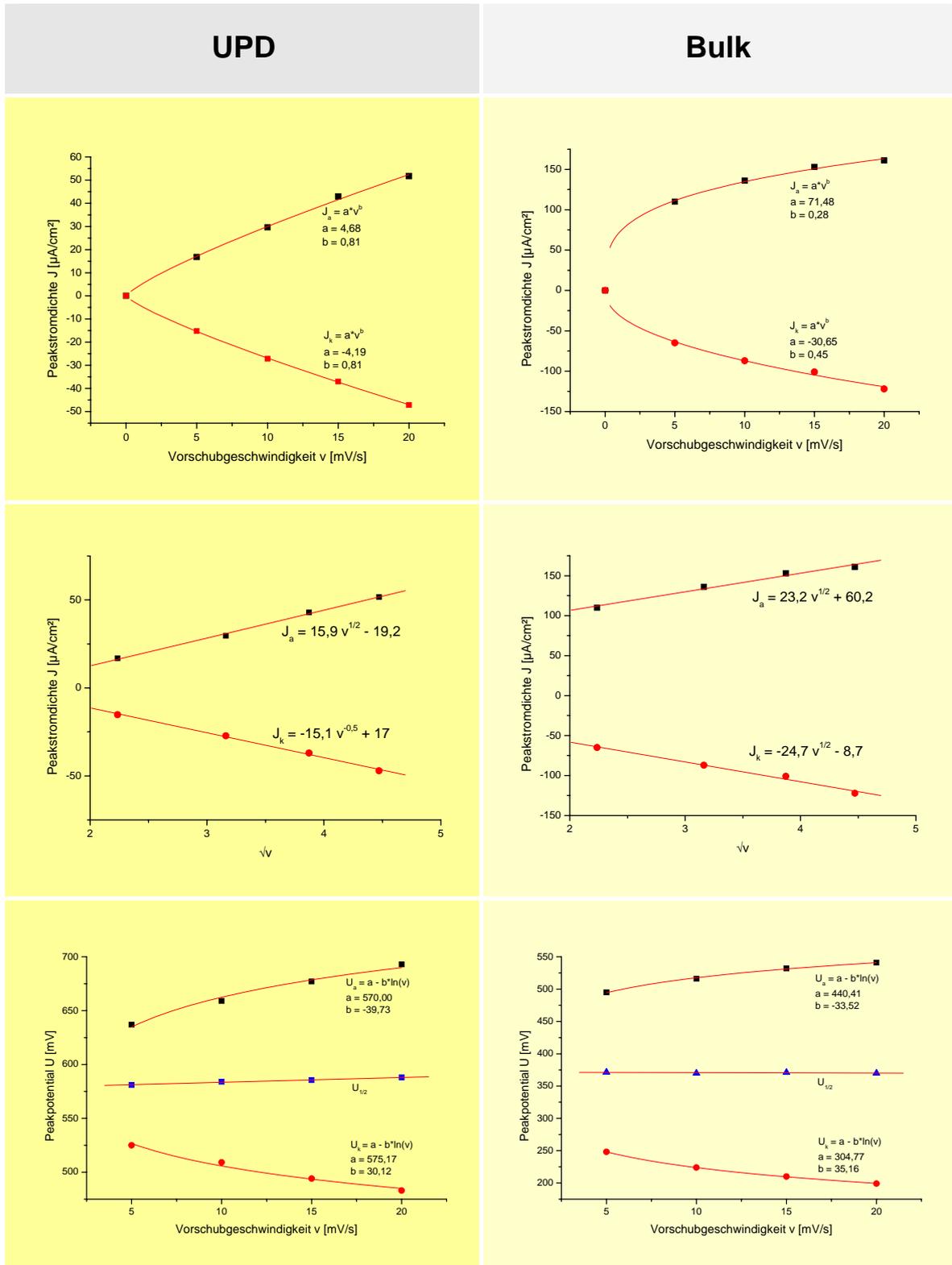


Abbildung 6-2: Abhängigkeit der Peakstromdichte und des Peakpotentials von der Vorschubgeschwindigkeit v bzw. von \sqrt{v}

In beiden Fällen zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Peakpotentiale von v . Mit zunehmendem v wächst der Abstand zwischen den Signalen der Abscheidung und Auflösung

$$\Delta U = U_a - U_k$$

jeweils für UPD- und Bulk-Peaks vergleichbar an. Die Werte von ΔU liegen zwischen 112 ($v = 5$ mV/s) und 210 mV ($v = 20$ mV/s) für den UPD-Prozess bzw. 246 und 342 mV für den Bulk-Prozess.

Für den Fall eines ungehemmten Redoxsystems lässt sich das Standardpotential als

$$U_{1/2} = 0,5 \cdot (U_a + U_k)$$

bestimmen. Auch wenn diese Voraussetzung hier eher nicht zutrifft, ist mit diesem Wert eine Abschätzung möglich. Wie in Abbildung 6-2 ersichtlich, ist $U_{1/2}$ weitgehend unabhängig von v . Für die Unterpotentialabscheidung beträgt $U_{1/2}$ ca. +580 mV, für die Volumenabscheidung +370 mV.

Der Quotient J_a/J_k aus den Peakstromdichten ist bei ungehemmtem Ladungsdurchtritt gleich 1, wenn der Abstand zwischen U_a bzw. U_k und den Umkehrpotentialen hinreichend groß ist. Dies konnte mit Rücksicht auf die bei höheren Potentialen einsetzende Pd-Oxidation bzw. die Wasserstoffadsorption bei niedrigeren Potentialen nicht realisiert werden. Das Verhältnis der Peakstromdichten liegt für die Unterpotentialabscheidung bei ca. 1,1 (siehe Abbildung 6-3). Bei einzelnen Messungen (wo also keine Serie über verschiedene Vorschubgeschwindigkeiten vorliegt), die z.B. standardmäßig vor jeder Messserie durchgeführt wurden, um die Präparation der Probe zu überprüfen, lag der Wert meist näher an 1. Mit zunehmender Messdauer ist zu beobachten, dass gerade die Signale der Abscheidung breiter werden, was diese Abweichung erklären kann. Als Grund dafür kann die zunehmende Aufrauung der Oberfläche angeführt werden.

Das Peakstromverhältnis J_a/J_k für die Volumenabscheidung weist dagegen bei zunehmender Vorschubgeschwindigkeit eine fallende Tendenz auf. Die Werte liegen im Rahmen dieser Messserie zwischen 1,7 und 1,3.

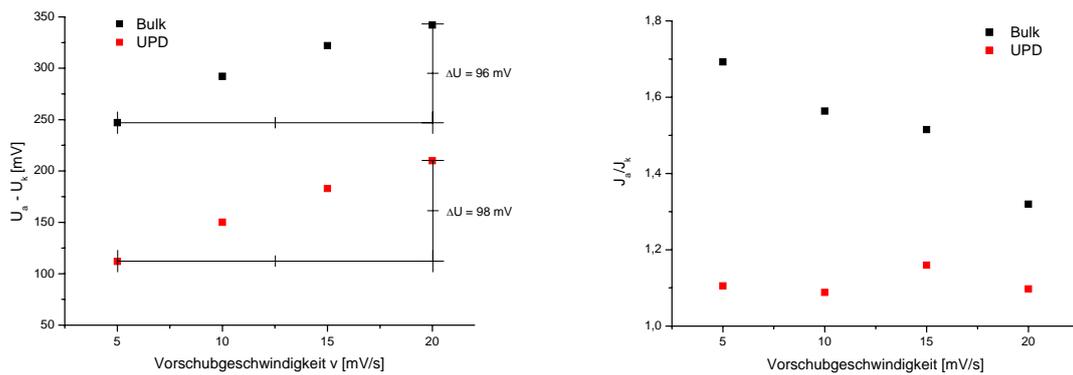


Abbildung 6-3: Differenz der Peakpotentiale und Peakstromverhältnis

Als deutlichster Unterschied im Vergleich zu Literaturwerten – und im Hinblick auf die Zielsetzung dieser Arbeit auch am schwerwiegendsten – ist die beim UPD-Prozess ausgetauschte Ladungsmenge, die nur ca. 1/3 dessen ausmacht, was man für eine (1 x 1)-pseudomorphe Monolage Cu auf Pd(111) erwartet. Daher wurden bei der im Folgenden vorgestellten Messreihe M 2 die Konzentrationen an die schon publizierten Untersuchungen von Okada et al. [Okada 2001] angepasst, um diesen Befund auf Konsistenz zu überprüfen.

Messreihe M 2

Bei den CVs in Abbildung 6-4 fallen (im Vergleich zu Abbildung 6-1) die deutlich schmaleren, besser aufgelösten bzw. voneinander getrennten Peaks auf. Dies ist auf die erheblich höhere Ionenkonzentration (vor allem durch die Verwendung von 0,05 M H_2SO_4 anstelle von 10^{-3} M H_2SO_4) zurückzuführen, die wiederum einen wesentlich besseren Stromtransport bedingt. Unterpotential-Abscheidung und -Auflösung liegen zwischen 491 mV und 477 mV bzw. 534 mV und 559 mV, Bulk-Abscheidung bzw. -Auflösung werden bei Peakpotentialen von 228 mV – 204 mV bzw. 336 mV – 353 mV gemessen.

Die Bestimmung der Ladungsmenge des Cu-UPD-Prozesses zu $177 \mu C/cm^2$ ($\theta = 0,36$) führt zu einem ähnlichen Wert wie bei geringerer Ionenkonzentration. Ebenfalls ist neben UPD- und Bulk-Signalen zumindest im kathodischen Scan ein weiteres Feature bei ca. 300 mV vorhanden, welches im anodischen Durchlauf möglicherweise mit A_3 zusammenfällt.

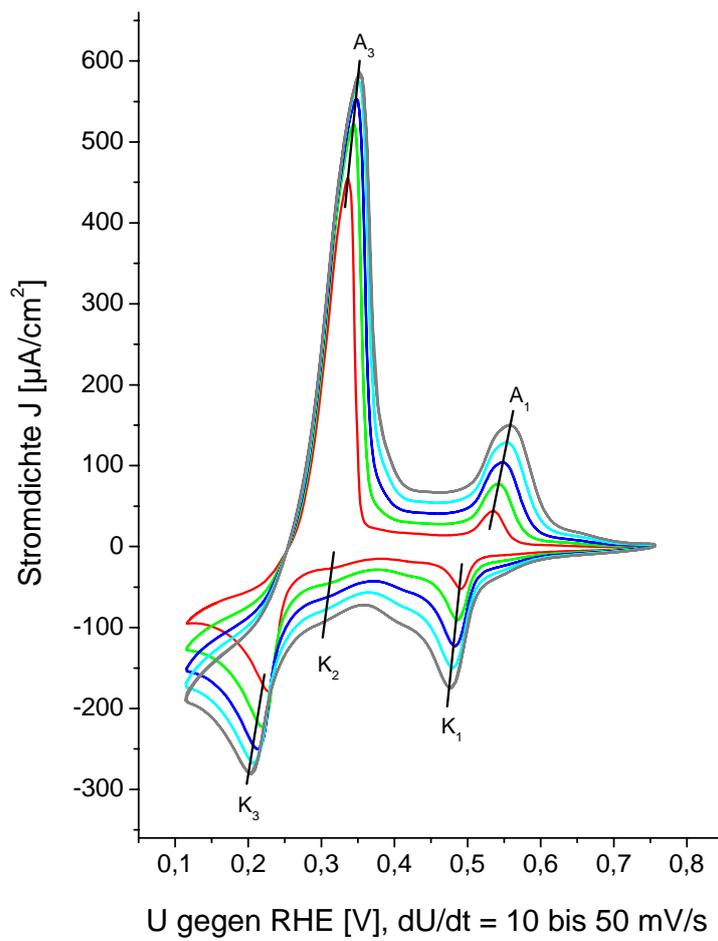


Abbildung 6-4: Zykel-
voltammogramme
von Pd(111) in
 $8,2 \cdot 10^{-4}$ M CuSO_4 /
0,05 M H_2SO_4 .
Vorschub-
geschwindigkeiten
von 10 bis 50 mV/s

Tabelle 6-2 fasst die Ergebnisse zusammen:

v	UPD						Bulk				
	U_a	J_a	Q_a	U_k	J_k	Q_k	U_a	J_a	Q_a	U_k	J_k
[mV/s]	[mV]	[μA/cm ²]	[μC/cm ²]	[mV]	[μA/cm ²]	[μC/cm ²]	[mV]	[μA/cm ²]	[μC/cm ²]	[mV]	[μA/cm ²]
10	534	44	169	491	-43	171	336	459	1564	228	-179
20	544	77	183	487	-75	201	344	522	1070	219	-222
30	548	104	173	482	-104	194	348	553	826	213	-251
40	554	130	175	480	-129	184	351	576	659	209	-269
50	559	150	151	477	-148	174	353	586	574	204	-281

U = Peakpotential; J = Peakstromdichte; Q = Ladungsmenge
 Index a = anodischer Scan; Index k = kathodischer Scan

Tabelle 6-2: Auswertung der Zyklovoltammogramme aus Abbildung 6-4

Wie schon zuvor werden auch hier zur Auswertung Peakstromdichte und Peakpotential gegen die Vorschubgeschwindigkeit v bzw. \sqrt{v} aufgetragen (Abbildung 6-6, Abbildung 6-5) und für Unterpotential- und Volumenabscheidung gegenübergestellt.

Die Proportionalität $J \rightarrow \sqrt{v}$ ist wiederum nicht gegeben. Ein Fit mittels einer Funktion $J(v) = a \cdot v^b$ liefert dagegen eine gute Anpassung.

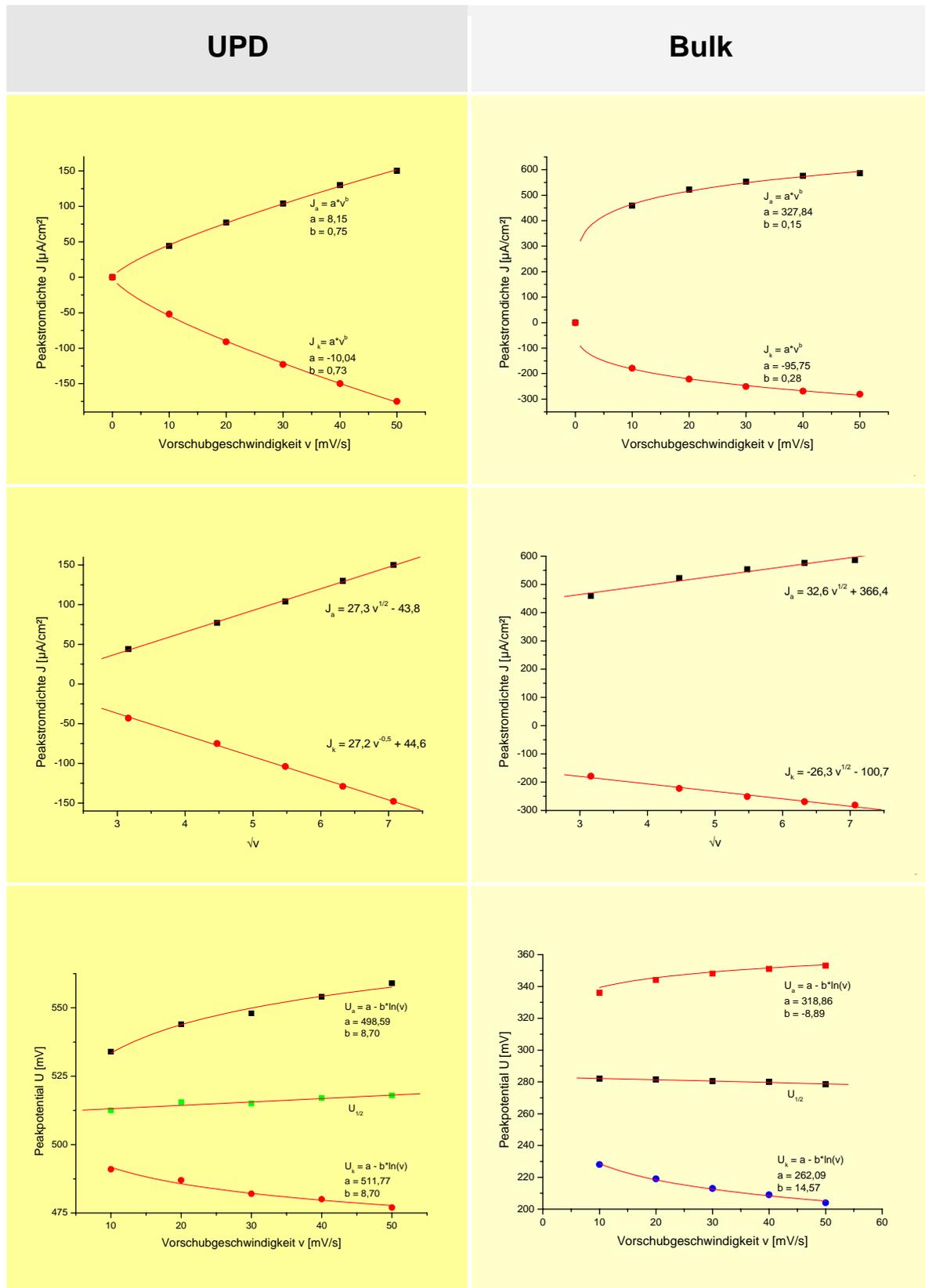


Abbildung 6-5: Abhängigkeit der Peakstromdichte und des Peakpotentials von der Vorschubgeschwindigkeit v bzw. von \sqrt{v}

Auch bei der bezüglich der Schwefelsäure deutlich höher konzentrierten Lösung ändern sich die Peakpotentiale mit der Vorschubgeschwindigkeit, indem die Differenz ΔU der Signale der Abscheidung U_k und Auflösung U_a mit v steigt. Bei einer Steigerung der Vorschubgeschwindigkeit um 40 mV/s wächst der Abstand nur um ca. 40 mV. ΔU liegt zwischen 43 und 82 mV für den UPD- sowie zwischen 108 bis 149 mV für den Bulk-Prozess für $\Delta v = 40$ mV/s.

Für $U_{1/2}$ werden Werte von etwa 515 mV (UPD) bzw. 280 mV (Bulk) ermittelt, die nur eine geringe Abhängigkeit von v aufweisen.

Das Verhältnis der Peakstromdichten J_a/J_k liegt für den UPD-Prozess nahe 1, für den Volumenprozess mit fallender Tendenz zwischen 2,55 und 2,1.

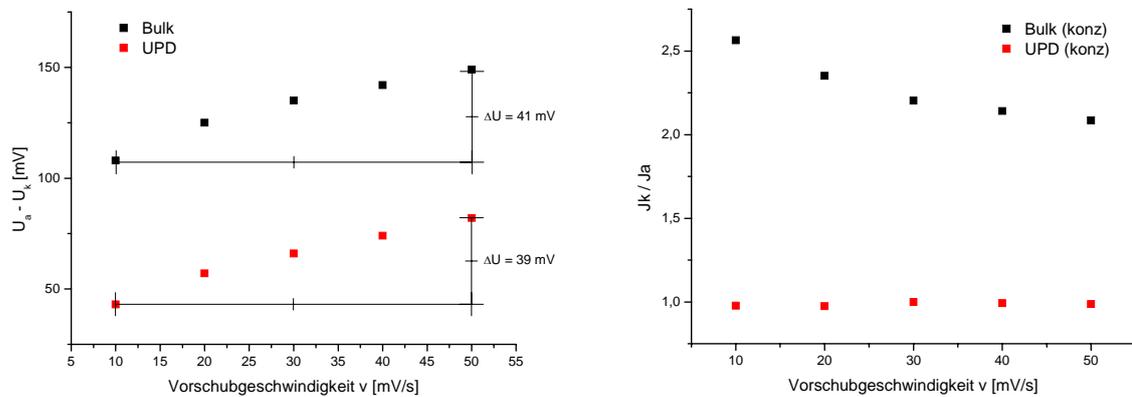


Abbildung 6-6: Differenz der Peakpotentiale und Peakstromverhältnis

Ein diagnostisches Kriterium zur Abschätzung der Anzahl der bei einem Elektrodenprozess ausgetauschten Elektronen (z) für reversible Systeme bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten wurde von Laviron [Laviron 1979] aus der Butler-Volmer-Gleichung hergeleitet. Demnach ist die Halbwertsbreite unabhängig vom Durchtrittsfaktor α und beträgt $90,6/z$ mV. Attraktive bzw. repulsive Wechselwirkungen der Spezies an der Oberfläche führen zu einer Peakverschmälerung bzw. -verbreiterung. Für den Peak A_3 (CV mit $v = 10$ mV/s; Abbildung 6-4) lässt sich die Halbwertsbreite zu ca. 50 mV bestimmen, woraus $z = 1,8$ folgt. Daraus lässt sich auf eine Oxidation von adsorbiertem Kupfer zu Cu^{2+} im Zuge der Bulk-Auflösung schließen. Gleiches gilt für den UPD-Peak (A_1), dessen

Halbwertsbreite in einer vergleichbaren Größenordnung liegt, wobei die Bestimmung aufgrund der Peakform mit einer deutlich größeren Unsicherheit behaftet ist.

Diese Form der Interpretation der Halbwertsbreite ist hier im Gegensatz zur Messserie M 1 möglich, da die höhere Leitsalzkonzentration eher ein reversibles System realisiert. Dennoch sollten diese Ausführungen nur als ein erstes Indiz für einen 2e-Elektronentransfer während der beobachteten Elektrodenprozesse gewertet werden.

Vergleich: M1 mit M2

Zur weiteren Auswertung erfolgt eine Gegenüberstellung der Messdaten der beiden Serien, die bei gleicher Vorschubgeschwindigkeit gemessen wurden (10 und 20 mV). Für die in Messreihe M 1 verwendete Lösung kann für höhere Werte von v kein aussagekräftiges CV erhalten werden, da für diese Vorschubgeschwindigkeiten einerseits bei ca. 800 mV die Auflösung des Kupferfilms noch nicht vollständig beendet ist, andererseits bei positiveren Potentialen die Palladiumoxidation bereits einsetzt, weshalb auf eine Ausweitung des Scanbereiches verzichtet wurde.

Abbildung 6-7 lässt erkennen, dass sowohl die UPD- als auch die Bulk-Abscheidepotentiale U_k von der Säurekonzentration weitgehend unbeeinflusst bleiben (für M1 und M2). Die Potentiale U_a der Kupferauflösung unterscheiden sich in den beiden Messreihen dagegen deutlich. Die Auflösung der Filme in dem Elektrolyt mit geringerer Ionenstärke (M 1) findet deutlich verzögert bei positiverem Potential U_a statt. Daraus resultieren verschiedene Werte für $U_{1/2}$ in den beiden Messreihen (Tabelle 6-3). Die Peakstromdichten liegen bei der Messreihe M 2 generell höher. Dies ist erkennbar an deutlich schmalen Peaks aufgrund einer höheren Leitfähigkeit des Elektrolyts und des daraus resultierendem schnelleren Stofftransports. Die bei den Elektrodenprozessen ausgetauschten Ladungsmengen liegen dagegen bei beiden Messreihen in vergleichbaren Größenordnungen (Tabelle 6-3).

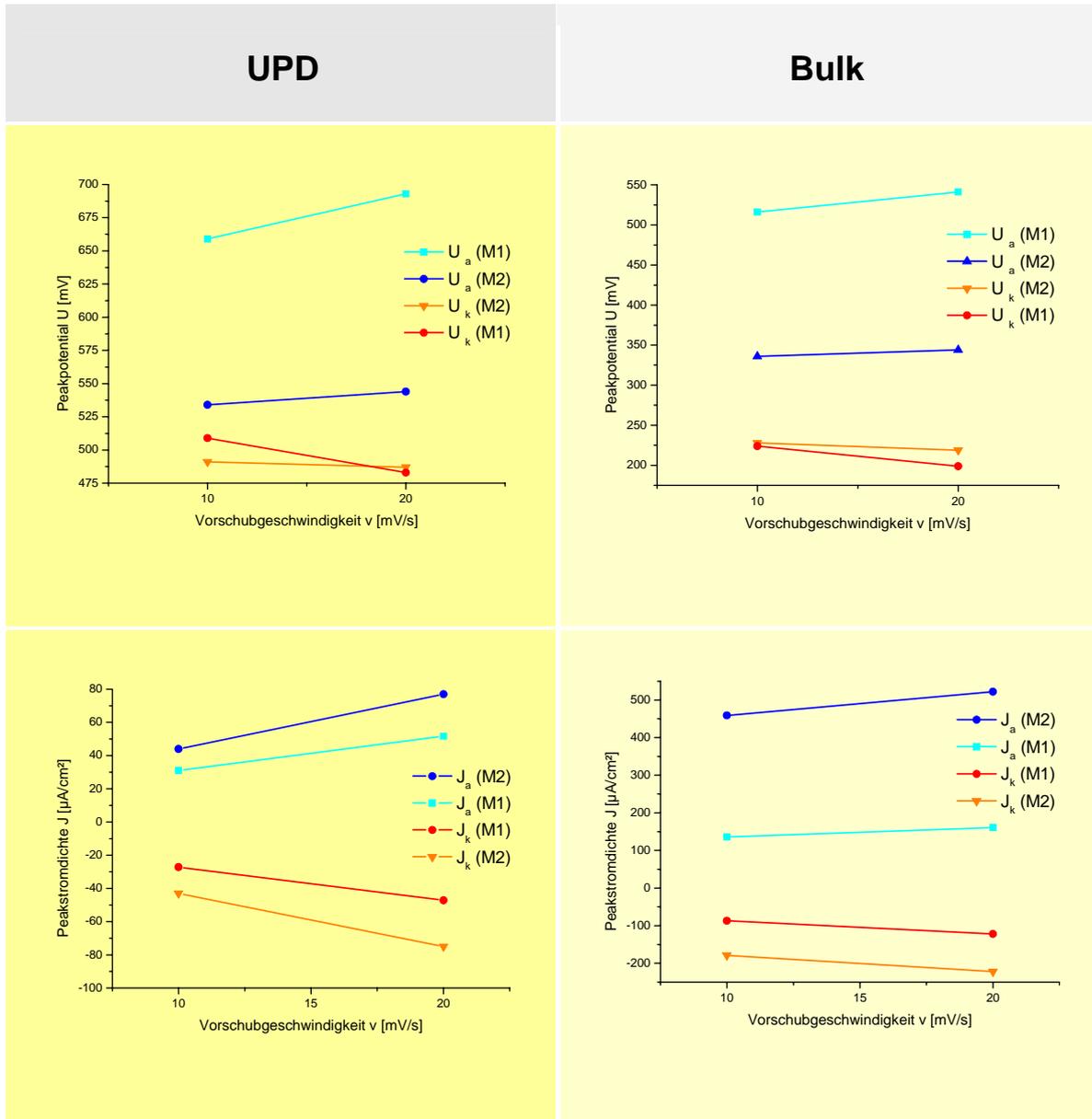


Abbildung 6-7: Gegenüberstellung der Peakpotentiale und Peakstromdichten der Messreihen M1 und M2

	UPD		Bulk	
	M 1	M 2	M 1	M 2
	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ $10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$	$8,2 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	$5 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ $10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$	$8,2 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
$U_{1/2}$	ca. 580 mV	ca. 515 mV	ca. 370 mV	ca. 280 mV
Q_a	155 – 180 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	151 – 183 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	1086 – 1569* $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ <small>*Angegeben sind nur Werte für $10 \leq v \leq 20$ (mV/s)</small>	1070 – 1564* $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
Q_k	166 – 178 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	171 – 201 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	-	-

Tabelle 6-3: Vergleich der Messreihen M1 und M2

Messreihe M 3

Die in der Literatur beschriebenen Ladungsumsätze während des UPD-Prozesses von ca. 400 bis 470 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, aus denen die Autoren die Deposition einer pseudomorphen (1 x 1)-Kupfermonolage auf der Pd(111)-Elektrode folgern, konnten bei den durchgeführten Messserien M1 und M 2 nicht reproduziert werden. Sie lassen dagegen auf eine Kupferadatomschicht schließen, die nur aus 1/3-Monolage besteht. Die Auswertung der Halbwertsbreite nach der Methode von Laviron deutet für die beobachteten Elektrodenprozesse auf einen 2e-Elektronentransfer (vgl. M 2). Weitere Hinweise diesbezüglich soll die im Folgenden beschriebene Messreihe M 3 liefern.

Bei gleich bleibender Vorschubgeschwindigkeit wurden CVs von 8 Kupferlösungen unterschiedlicher Konzentration aufgenommen ($1,2 \cdot 10^{-4}$ / $1,7 \cdot 10^{-4}$ / $2,5 \cdot 10^{-4}$ / $3,3 \cdot 10^{-4}$ / $4,6 \cdot 10^{-4}$ / $6,6 \cdot 10^{-4}$ / $8,2 \cdot 10^{-4}$ M CuSO_4 in 10^{-3} M H_2SO_4). Eine repräsentative Auswahl zeigt Abbildung 6-8.

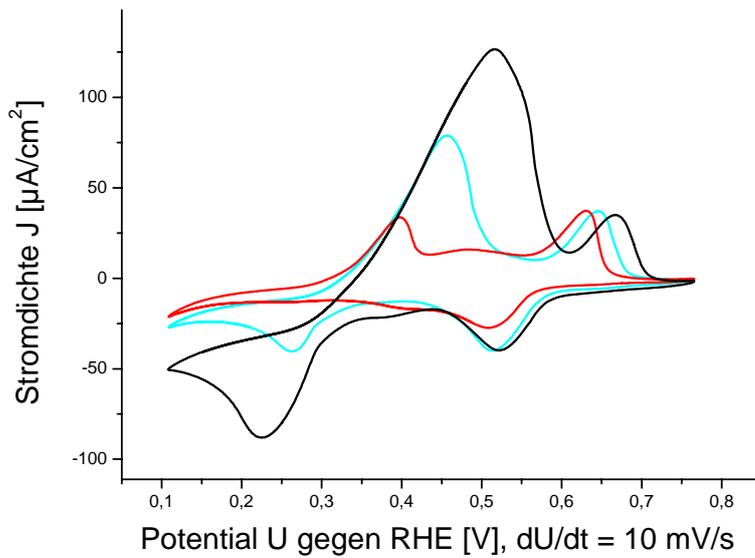


Abbildung 6-8: Zykel-
voltammogramme
von Pd(111) in $1,2 \cdot 10^{-4}$
/ $2,5 \cdot 10^{-4}$ / $4,6 \cdot 10^{-4}$ M
 CuSO_4 , jeweils 10^{-3} M
 H_2SO_4 ; Vorschub-
geschwindigkeit
10 mV/s

Die Gestalt der Voltammogramme ähnelt der der schon besprochenen in Abbildung 6-1. Auffallend bei der geringsten Cu-Konzentration ist das Fehlen eines Bulk-Depositionspeak, der der Stromwelle der Auflösung bei 400 mV entspricht. Es ist anzunehmen, dass im kathodischen Durchlauf die Kupferabscheidung sukzessiv nach Unterschreiten des Nernst-Potentials von ca. 300 mV stattfindet.

Mit steigender Kupferkonzentration vergrößert sich der Abstand zwischen den Maxima (bzw. Minima) der Bulk-Peaks, entsprechend steigt der Absolutwert der Peakstromdichten.

Bei den UPD-Signalen ist ein anderer Trend zu erkennen. Die Maxima der Peaks verschieben sich sowohl für die Abscheidung als auch für die Auflösung mit steigender Cu^{2+} -Ionenkonzentration zu größeren Potentialen.

Die mathematische Beschreibung des UPD-Potentials in Anlehnung an die Nernst-Gleichung gelingt nach [Hamann 2003] durch folgenden Ausdruck:

$$U_{UPD} = U_{UPD,0} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Me^{z+}}}{a_{\theta}}$$

$U_{UPD,0}$ = Standardpotential der Unterpotentialabscheidung

R = allgemeine Gaskonstante

T = Temperatur

z = Anzahl der ausgetauschten Elektronen

F = Faradaykonstante

$a_{Me^{z+}}$ = Aktivität der Metallionen (Me^{z+})

a_{θ} = Aktivität des Metalls (Me) in der Monolage

Die Aktivität a_{θ} des in einer kompletten Monolage abgeschiedenen Metalls ist definiert als

$$a_{\theta} = 1$$

für die geschlossene Schicht ($\theta = 1$). Für Submonolagen gilt:

$$0 < a_{\theta} < 1$$

Für die Aktivitäten der Metallionen bzw. des Metalls der Monolage gilt:

$$a_{Me^{z+}} = f_{Me^{z+}} \cdot c_{Me^{z+}}^{z+} \quad \text{mit } f_{Me^{z+}} = \text{Aktivitätskoeffizient des Metallions}$$

$$a_{\theta} = f_{Me, ML} \cdot \theta \quad \text{mit } f_{Me, ML} = \text{Aktivitätskoeffizient der Metallmonolage}$$

Es besteht also eine Abhängigkeit des UPD-Potentials von der Konzentration der Metallsalzlösung. Weiterhin geht die Anzahl der bei dem Ladungstransfer ausgetauschten Elektronen z in die Gleichung ein, deren Bestimmung folglich durch Messungen des UPD-Potentials von Lösungen mit variierenden Metallsalzkonzentrationen möglich ist.

In Abbildung 6-9 sind die UPD-Peakpotentiale der Messreihe M 3 gegen die Cu^{2+} -Konzentrationen der Lösungen, in denen die entsprechenden CVs gemessen wurden, aufgetragen.

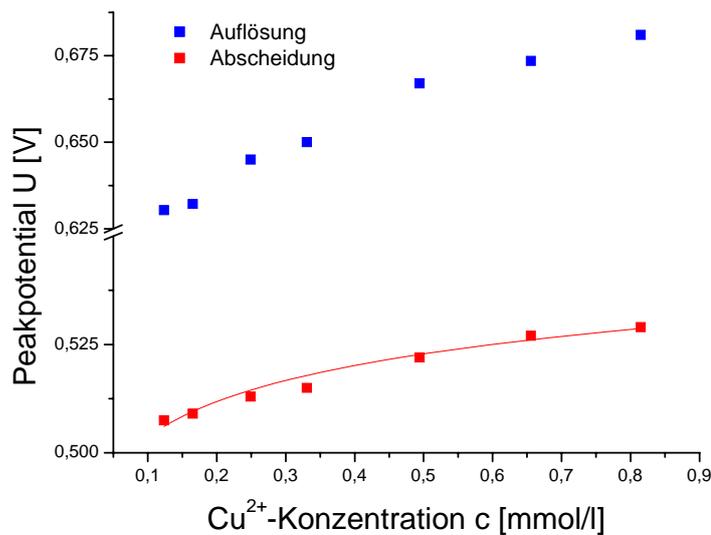


Abbildung 6-9:
Peakpotentiale der
Unterpotential-
abscheidung und
-auflösung in
Abhängigkeit der
Kupferkonzentration

Unter folgenden Annahmen kann nun z bestimmt werden, indem die Messwerte der Peakpotentiale der Unterpotentialabscheidung mit der Funktion

$$U_{Peak,UPD} = A + \frac{B}{z} \ln c_{Me^{n+}}$$

gefittet werden:

- Die Aktivitätskoeffizienten $f_{Cu^{2+}}$ der Cu^{2+} -Ionen sind bei den untersuchten Lösungen konstant.
- Die Aktivität a_0 der Kupfersubmonolage ist am Punkt des Peakpotentials konstant.
- Die Peakpotentiale $U_{Peak,UPD}$ unterscheiden sich von den UPD-Potentialen um einen konstanten Betrag C (siehe Fußnote ⁴):

$$U_{Peak,UPD} = U_{UPD} + C$$

Für die Anzahl ausgetauschter Elektronen ergibt sich mit den Peakpotentialen der UPD-Abscheidung dann ein Wert von $z = 2,1$, so dass eine vollständigen Entladung der Cu^{2+} -Ionen anzunehmen ist. Die resultierende Funktion ist in Abbildung 6-9 abgebildet.

⁴ Da es sich bei der Zyklovoltammetrie um eine dynamische Methode handelt, ist das Peakpotential nicht mit dem UPD-Potential, das für ein System im Gleichgewicht gilt, gleichzusetzen.

Die Anpassung der Messwerte der Monolagen-Auflösung mit Hilfe dieses Ansatzes führt nicht zu sinnvollen Ergebnissen. Dafür sind zwei Gründe wahrscheinlich. Unmittelbar nach der Auflösung des auf der Pd-Oberfläche abgeschiedenen Volumenkupferfilms liegt lokal eine deutlich höhere Cu^{2+} -Konzentration vor als die in der Lösung ursprünglich eingestellte. Dies liegt an der relativ langsamen Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen aus der elektrolytischen Doppelschicht in die Lösung. Als zweiter Grund ist die Überlagerung von Bulk- und UPD-Signalen bei höheren Konzentrationen anzuführen, die das Peakpotential zu größeren Werten verschiebt. Damit ist der durch den Nernst-Ansatz beschriebene Zusammenhang zwischen der Cu^{2+} -Konzentration der Lösung und dem Peakpotential nicht mehr gegeben. In Abbildung 6-9 ist deutlich das unterschiedliche Verhalten der beiden Kurven sichtbar.

Um das Ergebnis der vollständigen Entladung der Cu^{2+} -Ionen im Zuge des UPD-Prozesses abzusichern, wurden die mit einer Tangentenmethode (Abbildung 6-10, links) näherungsweise bestimmten Potentiale (Schnittpunkte der Tangenten) der einsetzenden UPD-Abscheidung gegen die Cu^{2+} -Konzentrationen der Lösungen, in denen die CVs gemessen wurden, aufgetragen (Abbildung 6-10, rechts). Die Auswertung erfolgte unter den gleichen Annahmen und unter der Zuhilfenahme der gleichen Fitfunktion wie schon zuvor (vgl. Auswertung durch die Peakpotentiale). Für die Anzahl der ausgetauschten Elektronen ergibt sich ein Wert von $z = 2,02$.

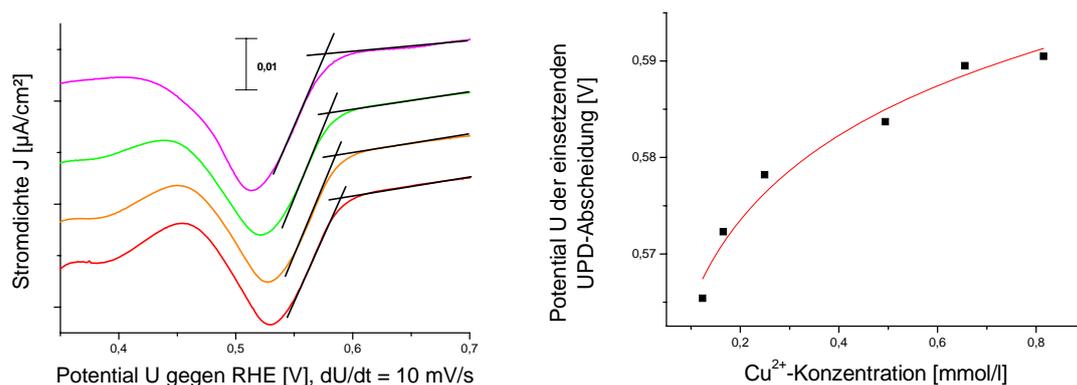


Abbildung 6-10: Bestimmung der Potentiale der einsetzenden UPD-Abscheidung mit einer Tangentenmethode und Auftragung der Potentiale gegen die Cu^{2+} -Konzentration

6.3. Kupferabscheidung bei konstantem Potential

6.3.1. Experimentelles

Zur Herstellung von Kupferfilmen im Mono- und Submonolagen-Bereich wurde Kupfer aus seinen verdünnten Kupfersulfat-Lösungen in 10^{-3} M H_2SO_4 bei 200 mV abgeschieden. Dieses Abscheidepotential stellt einen Kompromiss dar: Einerseits ist die Wasserstoffadsorption noch hinreichend durch die Kupferabscheidung unterdrückt, andererseits ist dieses Potential ausreichend zur Bulk-Abscheidung.

Die Kupferlösungen wurden durch Verdünnung einer Stammlösung ($0,5 \cdot 10^{-3}$ M $\text{CuSO}_4 / 10^{-3}$ M H_2SO_4) mit 10^{-3} M H_2SO_4 -Lösung in 8 ml Probengefäßen und anschließendem 15 minütigem Ausgasen mit Argon hergestellt. Zur reproduzierbaren Durchführung der Kupferabscheidung senkt man den Palladiumeinkristall sehr langsam von oben in die elektrochemische Zelle auf den Meniskus von jeweils 1 ml Lösung, bis die Oberfläche der Lösung nach oben an die zu untersuchende Oberfläche schnellt und so den elektrischen Kontakt herstellt. Nach einer Minute wird der Kristall aus der Lösung angehoben. Anschließend kann die abgeschiedene Menge Kupfer durch ein oxidatives Stripping-Experiment überprüft werden. Wie zuvor erfolgt dabei die Absenkung der Probe in jetzt kupferfreie 10^{-3} M H_2SO_4 bei 200 mV. Die anodische Auflösung des Kupferfilmes wird bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s verfolgt.

6.3.2. Bestimmung der Kupferbedeckung

Abbildung 6-11 zeigt anodische Voltammogramme nach 1-minütiger Abscheidung von Kupfer aus unterschiedlich konzentrierten Lösungen. Drei Phasen der Kupferabscheidung sind durch zugehörige Stromwellen während des oxidativen Strippens zu unterscheiden:

- I. Zunächst beginnt bei den niedrigsten Kupferkonzentrationen der Aufbau einer Submonolage, deren Auflösung bei Potentialen von ca. 520 mV beginnt. Die maximale Peakstromdichte dieses Peaks (A_1) verschiebt sich mit steigenden Cu^{2+} -Konzentrationen zu höheren Potentialen (maximal bis 620 mV), wobei Ladungsmengen bis etwa $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, gleichbedeutend mit einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1/3$, ausgetauscht werden. Die Angabe des Bedeckungsgrades erfolgt hier und im Folgenden immer unter der Annahme eines pseudomorphen Aufwachsens des Kupferfilms auf der Pd(111)-

Oberfläche und der vollständigen Reduktion der Adatome (Abbildung 6-11, Voltammogramme 1 + 2).

- II. Erhöht man den Lösungsanteil an Cu^{2+} -Ionen während der Metallabscheidung weiter, wächst während des Strippens ein zweites Signal (A_2). Es hat eine deutlich größere Halbwertsbreite und verschiebt mit zunehmender Oberflächenbedeckung sein Maximum von anfangs 420 mV bis ca. 500 mV. Gleichzeitig verschiebt A_1 zu höheren Potentialen.
- III. Schließlich wächst mit weiterer Erhöhung des Kupfergehaltes des Elektrolyten (während der 1-minütigen Abscheidung) in den Stripping-Voltammogrammen bei 400 mV ein Signal, welches kontinuierlich zunimmt, wobei sich die bereits beschriebenen Stromwellen (A_1 und A_2) zu positiveren Peakpotentialen verschieben.

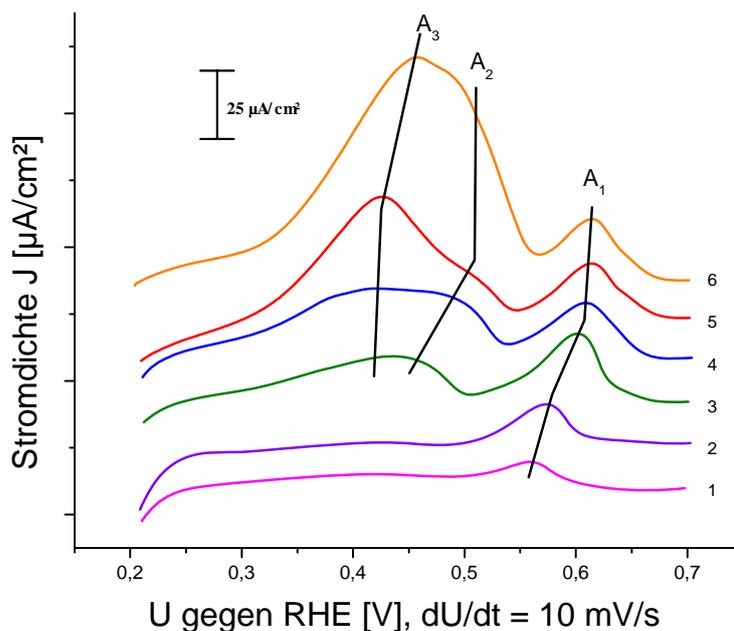


Abbildung 6-11:
Anodische
Voltammogramme bei
einer Vorschub-
geschwindigkeit von
10mV/s nach
1-minütiger Cu-
Abscheidung auf
Pd(111).
Kupferkonzentrationen
von $8,4 \cdot 10^{-5}$ (unten) bis
 $3,4 \cdot 10^{-4}$ (oben) in 10^{-3} M
 H_2SO_4

Abbildung 6-12 zeigt eine Auftragung der Ladungsmengen (bestimmt durch Integration der Stromstärke unter Abzug des Doppelschichtbereiches zwischen 300 mV und 680 mV) gegen die Cu^{2+} -Konzentrationen der Lösungen, aus der die Adatomschichten abgeschieden wurden.

Die einzelnen Messwerte weisen eine recht hohe Streuung auf, was auf unterschiedliche Fehlerquellen zurückzuführen ist.

Die begrenzte Reproduzierbarkeit der Darstellung von definierten Kupferbedeckungen ist bedingt durch die für quantitative Untersuchungen nicht ausgelegte Messanordnung. Temperaturschwankungen in der Messapparatur, die sich stark auf die Reaktionsgeschwindigkeit auswirken, sowie die Problematik der analytischen Auswertung der Voltammogramme (Doppelschichtkorrektur, siehe oben) sind hier außerdem anzuführen. Daher wurden alle Stripping-Experimente in Mehrfachbestimmung durchgeführt.

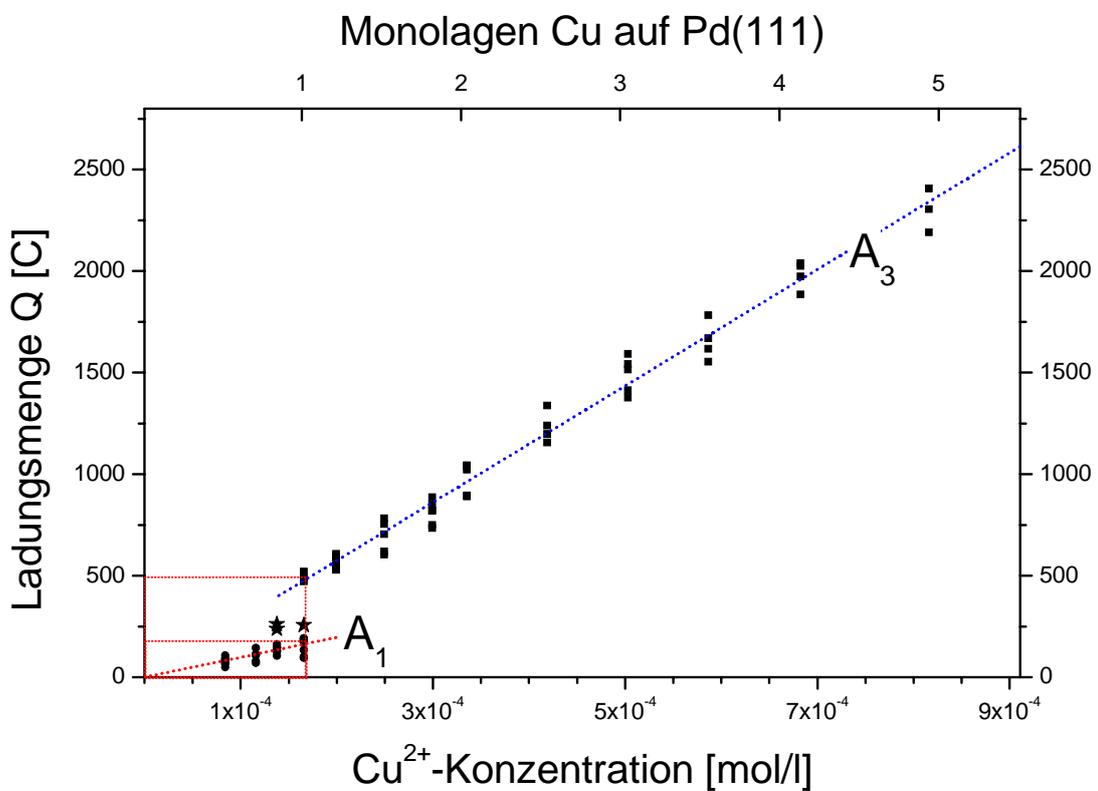


Abbildung 6-12: Abhängigkeit der bei der Auflösung der Kupferatomschicht ausgetauschten Ladungsmenge von dem Kupfergehalt der Elektrolytlösung, aus der die Metallabscheidung auf der freien Pd(111)-Oberfläche erfolgte

Die oben diskutierten drei Phasen der Kupferabscheidung auf Pd(111) sind auch in Abbildung 6-12 wiederzufinden:

- I. Zunächst ist eine lineare Zunahme der bei der Auflösung der Adatomschicht ausgetauschten Ladungsmenge mit ansteigendem Kupfergehalt der Elektrolytlösung während der Abscheidung zu beobachten, bis sich eine 1/3 Monolagenbedeckung einstellt ($0 < Q < \text{ca. } 150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Die eingezeichnete Ausgleichsgerade A_1 hat eine Steigung von $1,53 \cdot 10^{-5} \mu\text{C} \cdot \text{l}/\text{cm}^2 \cdot \text{mol}$. Die entsprechenden Lösungen enthalten bis zu $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol Cu}^{2+}$ -Ionen pro Liter.
- II. Bei der Abscheidung aus $1,35 \cdot 10^{-4}$ und $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ -Lösungen wurden bei drei Messungen Ladungsmengen von etwa 230 bis 250 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ermittelt. Diese (★ in Abbildung 6-12) lassen sich nicht zu den beiden Ausgleichsgeraden zuordnen und stehen in Zusammenhang mit dem Signal A_2 . In Abschnitt 6.4 wird der Einfluss von Anionenadsorption auf diesen Befund diskutiert.
- III. Kupferlösungen mit einem Gehalt von $\geq 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ führen wieder zu einem proportional zur Cu^{2+} -Konzentration zunehmenden Bedeckungsgrad. Hier kann die Ausgleichsgerade A_3 mit einer Steigung von $4,59 \cdot 10^{-4} \mu\text{C} \cdot \text{l}/\text{cm}^2 \cdot \text{mol}$ angefügt werden, also recht genau der dreifache Wert der Steigung von A_1 . Somit ist eine Einstellung der Schichtdicke über die Variation der Kupferkonzentration während der Abscheidung möglich. Eine Abschätzung der Anzahl von Monolagen gelingt unter der Annahme des pseudomorphen Aufwachsens (vgl. Abschnitt 6.2.2) der Schichten mit Hilfe der bei der Auflösung ausgetauschten Ladungsmenge Q , bezogen auf die Oberfläche der Probe mit $1,52 \cdot 10^{15}$ Atomen pro cm^2 . Die obere x-Achse in Abbildung 6-12 ist mit diesen Angaben „geeicht“ worden. Die geringfügige Verfälschung der gemessenen Ladungsmengen durch das Signal A_2 wurde vernachlässigt.

Damit zeichnet sich folgendes Bild für die einminütige Abscheidung von Kupfer auf Pd(111) aus zunehmend konzentrierten Lösungen bei 200 mV in $10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$:

- Sukzessiver Aufbau einer 1/3 Monolage Cu
- Sukzessiver Aufbau weiterer Schichten Cu über eine Monolage hinaus

6.4. Kupfer in der 1/3 Monolage auf Pd(111)

Aus den in den Abschnitten 6.2 und 6.3 vorgestellten Messungen ist zu folgern, dass Kupfer auf einer Pd(111)-Elektrode in schwefelsauren Lösungen in einer 1/3 Monolage eine besondere Stabilität aufweist. Dies belegen einerseits die zykelvoltammetrischen Messungen bei unterschiedlichen pH-Werten, bei denen die Ladungsmengen der Unterpotentialabscheidung bzw. -auflösung eben dieser 1/3-Bedeckung entsprechen. Andererseits wird bei der Abscheidung von Kupfer bei konstantem Potential (200 mV) in Abhängigkeit der Cu^{2+} -Konzentration ein diskontinuierliches Verhalten beobachtet. Der Aufbau der 1/3-Submonolage benötigt im Verhältnis zur abgeschiedenen Kupfermenge höhere Cu^{2+} -Konzentrationen als das Aufwachsen von Schichten > 1 Monolage (siehe Ausgleichsgeraden A_1 und A_3 in Abbildung 6-12). Ein möglicher Grund hierfür ist, dass der Einbau von Kupfer in die 1/3-Submonolage zunächst gehemmt wird, weil sich diese durch Anionen stabilisiert. Ist diese Koadsorptionsstruktur einmal aufgebrochen, erfolgt das weitere Aufwachsen von Kupfer dann in einer Abhängigkeit von der Cu^{2+} -Konzentration, wie sie durch die Ausgleichsgerade A_3 beschrieben wird. Daher können zumindest mit den gewählten Versuchsparametern Submonolagen mit $1/3 < \theta_{\text{Cu}} < 1$ nicht präpariert werden (vgl. Abbildung 6-12).

Um den Einfluss von koadsorbiertem Sulfat / Hydrogensulfat auf die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Pd(111) zu untersuchen, wurden IR-spektroskopische Messungen an Kupferschichten mit $\theta_{\text{Cu}} = 0,17$, $\theta_{\text{Cu}} = 0,33$ (entspricht der UPD-Schicht) und $\theta_{\text{Cu}} = 1,5$ durchgeführt, die in Abschnitt 6.4.3 vorgestellt werden.

6.4.1. Experimentelles

Die UPD-Schicht ($\theta_{\text{Cu}} = 0,33$) wurde durch Stoppen eines CVs unmittelbar nach ihrer Deposition im kathodischen Scan dargestellt (vgl. Abbildung 6-1).

Die Aufnahme von Zykelvoltammogrammen bzw. die Abscheidung von Kupfer ist in Abschnitt 6.2.1 bzw. 6.3.1 beschrieben.

Die IR-Untersuchungen erfolgten nach Präparation der Kupferatomschichten mittels Messungen bei Potentialen von 200 mV bis 700 mV, beginnend bei 200 mV, in Abständen ΔU von jeweils 100 mV in kupferfreiem Elektrolyt (10^{-3} M H_2SO_4). Zur Aufnahme von IR-Spektren (Abschnitt 6.4.3) in der Dünnschichtanordnung siehe Abschnitt 5.2.2.

6.4.2. Die Schwingungsmoden von Hydrogensulfat und Sulfat

Zahlreiche Veröffentlichungen befassen sich mit der Erforschung des Adsorptionsverhalten von Sulfat / Hydrogensulfat auf Einkristalloberflächen unter Zuhilfenahme von IRRAS [z. B. Kunimatsu 1989, Lennartz 1999, Lachenwitzer 2002, Hoshi 2002]. Dabei ist die Zuordnung der beobachteten Banden immer noch Gegenstand der Diskussion. Unterschiedliche Faktoren erschweren die Untersuchungen: die pH-Wert-Abhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Hydrogensulfat und Sulfat, die Art der Adsorptionsgeometrie, Migrationsprozesse der Anionen in der Dünnschicht aufgrund der Potentialmodulation sowie die Wahl des IR-Fensters sind hier zu nennen. Bei dem häufig als IR-Fenstermaterial verwendeten CaF_2 werden S–O-Banden mit $\bar{\nu} < 1000 \text{ cm}^{-1}$ nicht mehr detektiert.

Aus diesen Gründen kann es nicht Inhalt dieser Arbeit sein, diesbezüglich Aussagen zu treffen. Wenn im Folgenden von Sulfat gesprochen wird, ist damit keine Unterscheidung zwischen Hydrogensulfat und Sulfat vorgenommen.

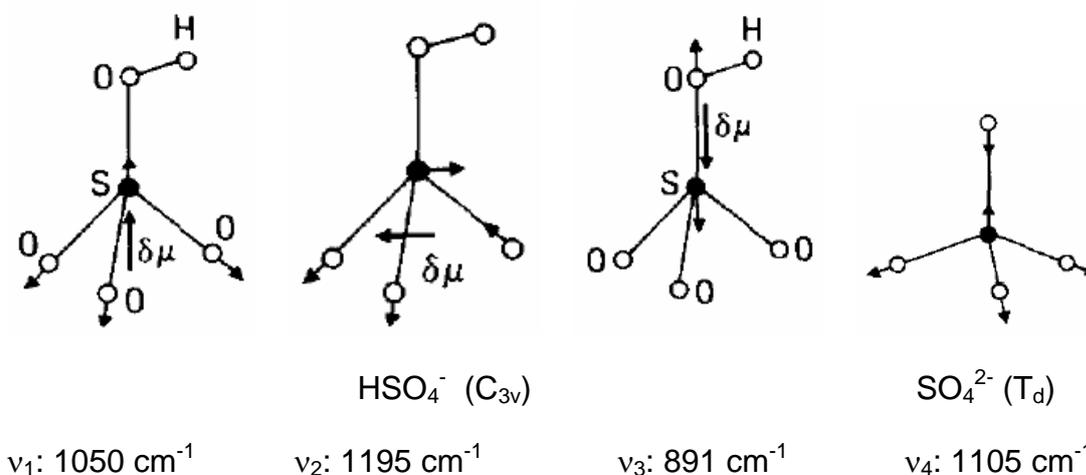


Abbildung 6-13: Zuordnung der Schwingungsmoden von Hydrogensulfat und Sulfat nach [Kunimatsu 1989]; $\delta\mu$ = Änderung des Dipolmoments

6.4.3. *IRRAS-Untersuchungen an Kupfer-/Sulfat-Koadsorptions-schichten*

Zu den in diesem Abschnitt gezeigten Spektren ist vorweg anzumerken, dass Absorptionen mit $\bar{\nu} < 1100 \text{ cm}^{-1}$ bereits in einem Bereich liegen, in dem die Durchlässigkeit des CaF_2 -Prismas nachlässt. Dies hat ein starkes „Rauschen“ zur Folge. Daher ist eine Interpretation nur eingeschränkt möglich, wodurch nur die wesentlichen Aspekte diskutiert werden können.

Die folgenden Abbildungen zeigen die IR-Spektren von Messserien an der UPD-Schicht, 1/2 UPD-Schicht ($\theta_{\text{Cu}} = 1/6$) sowie einer Kupferbedeckung aus 1 1/2 Monolagen, zu deren Auswertung jeweils verschiedene Backgroundspektren herangezogen wurden. Bei der jeweils oberen Darstellung wurde dabei das bei 200 mV zuerst aufgenommene Spektrum verwendet, bei der jeweils unteren das bei 700 mV und somit letzte Spektrum der Serie. Die einzelnen Spektren repräsentieren damit im ersten Fall Änderungen, die durch die Potentialmodulation hervorgerufen werden, im Vergleich zum Messbeginn, im zweiten Fall Änderungen im Vergleich zu dem Endzustand (vgl. Abschnitt 3.4.2). Alle Spektren wurden mit p-polarisierter Anregungsstrahlung gemessen.

Bei einem Vergleich der Potentiale, bei denen die IR-Spektren aufgenommen wurden, mit den Signallagen in den anodischen Voltammogrammen (Abschnitt 6.3.2, Abbildung 6-11) ist zu bedenken, dass es sich bei letzteren um Ergebnisse einer dynamischen Methode handelt. Im Gegensatz dazu werden die IR-Spektren jeweils nach einem Potentialsprung und einer Wartezeit von 10 Sekunden aufgenommen, wobei die Messdauer eines Scans ca. 50 Sekunden beträgt. Die einzelnen Spektren repräsentieren also jeweils ein im Gleichgewicht befindliches System.

Messreihe M 4: Die UPD-Schicht

In Abbildung 6-14 lässt sich gut eine bipolare Bande (zu bipolaren Banden aufgrund des Stark-Effekts vgl. Abschnitt 3.4.2 und Abbildung 3-13) bei ca. 1025 cm^{-1} erkennen (1, sichtbar im gesamten Potentialbereich). Für die UPD-Schicht ist aus dieser Messreihe zu folgern, dass Kupfer über den gesamten Potentialbereich mit Sulfat koadsorbiert vorliegt und die Oberfläche auch nach der Desorption von Kupfer zwischen 500 mV und 700 mV (vgl. Abschnitt 6.3.2, Abbildung 6-11) noch sulfatbedeckt ist. Bei ca. 400 mV scheint ein

zusätzlicher Prozess unter Beteiligung des Sulfats abzulaufen (2, Abbildung 6-15), der sich durch eine positive Bande zu erkennen gibt.

Es ist in diesem Zusammenhang zu betonen, dass die hier untersuchte Schicht durch Stoppen eines CVs unmittelbar nach Cu-Deposition im kathodischen Scan präpariert wurde und damit nicht wie die nachfolgenden Messserien die Abscheidung von Kupfer bei 200 mV repräsentiert (siehe oben).

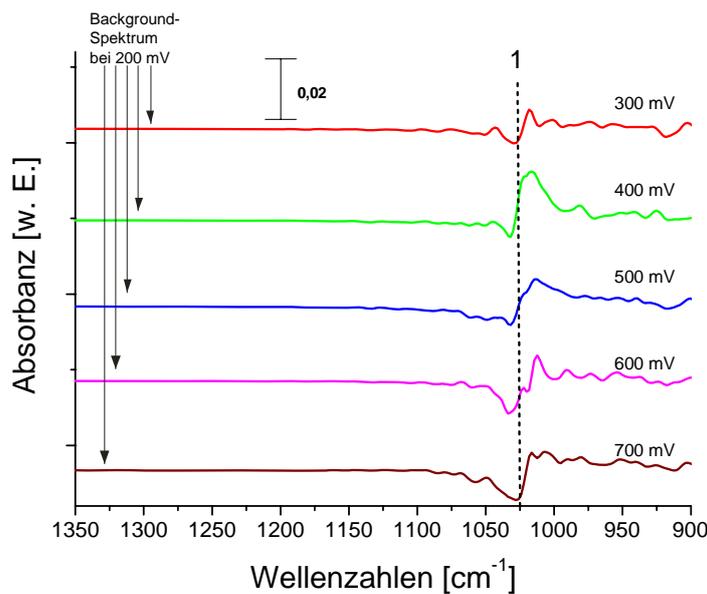


Abbildung 6-14: IR-Spekren der UPD-Schicht; Backgroundspektrum bei 200 mV

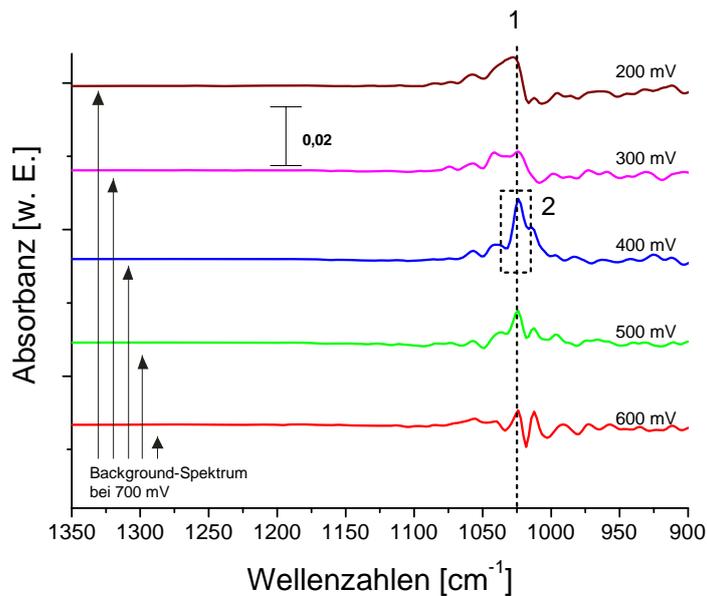


Abbildung 6-15: IR-Spekren der UPD-Schicht; Backgroundspektrum bei 700 mV

Messreihe M 5: 1/6 Monolage Kupfer

In Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17 sind IRRAS-Messungen während des Desorptionsprozesses einer Kupferschicht dargestellt, die in etwa der Hälfte der UPD-Bedeckung, also $\theta_{Cu} = 1/6$ entspricht ($\theta_{Cu, UPD} = 1/3$).

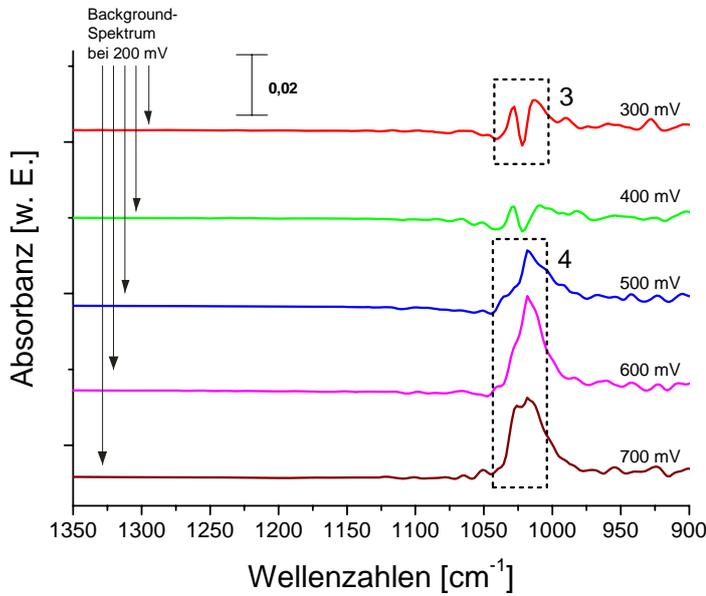


Abbildung 6-16: IR-Spektren einer Kupferadatomschicht mit $\theta_{Cu} = 1/6$; Backgroundspektrum bei 200 mV

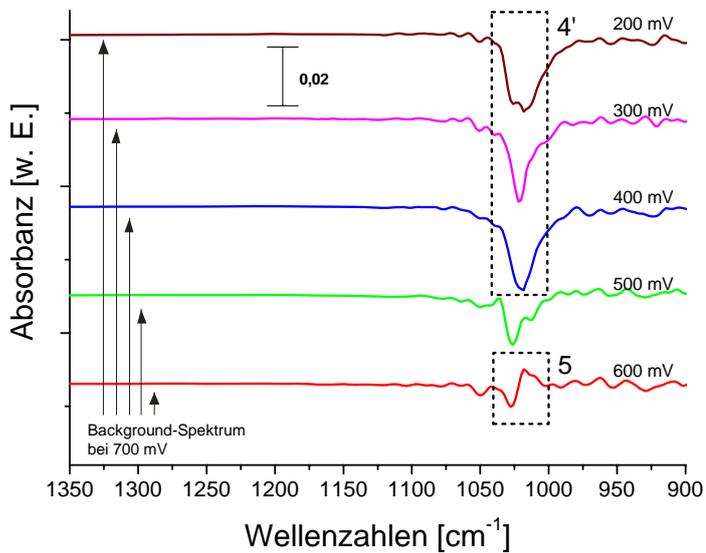


Abbildung 6-17: IR-Spektren einer Kupferadatomschicht mit $\theta_{Cu} = 1/6$; Backgroundspektrum bei 700 mV

Schon bei 200 mV liegt Sulfat adsorbiert vor, was sich durch ein bipolares Bandendublett äußert (3, Abbildung 6-16). Bis 500 mV ist wie im Fall der UPD-Schicht ein zusätzliches Feature sichtbar, das im Zusammenhang mit der Sulfatadsorption steht (positive Bande (4) im Vergleich zum Background-Spektrum bei 200 mV bzw. Verlustbande (4') bei der Verwendung des Spektrums von 700 mV als Background). Ab 500 mV (also vor der UPD-Auflösung) ist folglich die Sulfatbedeckung deutlich größer als bei 200 mV (positives Bandendublett in Abbildung 6-16 bei 700 mV). Die Desorption des UPD-Kupfers ($U > 500$ mV) führt dagegen nicht zu zusätzlicher Sulfatadsorption, sondern nur zu einer Verschiebung der Banden (5).

Messreihe M 6: 1 1/2 Monolagen Kupfer

Die Interpretation des Desorptionsprozess von Kupfer aus einer Multilagenbedeckung (mit $\theta_{\text{Cu}} = 1,5$) gelingt anhand der IR-Spektren in Abbildung 6-18 und Abbildung 6-19.

Auf der Kupfer-Multilage adsorbiert weniger Sulfat als auf der freien Pd-Oberfläche (positive Bande (6) bei 700 mV in Abbildung 6-18 bzw. negative (6') zwischen 200 mV und 400 mV in Abbildung 6-19). Die Desorption des UPD-Kupfers ($U > 500$ mV) führt auch in dieser Messserie nicht zu zusätzlicher Sulfatadsorption, sondern nur zu einer Verschiebung der Bandenlagen.

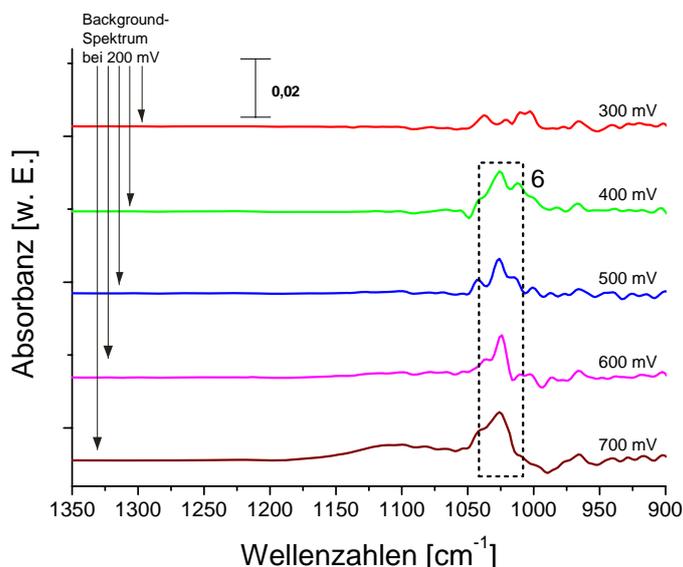


Abbildung 6-18: IR-Spektren einer Kupferatomschicht mit $\theta_{\text{Cu}} = 1,5$; Backgroundspektrum bei 200 mV

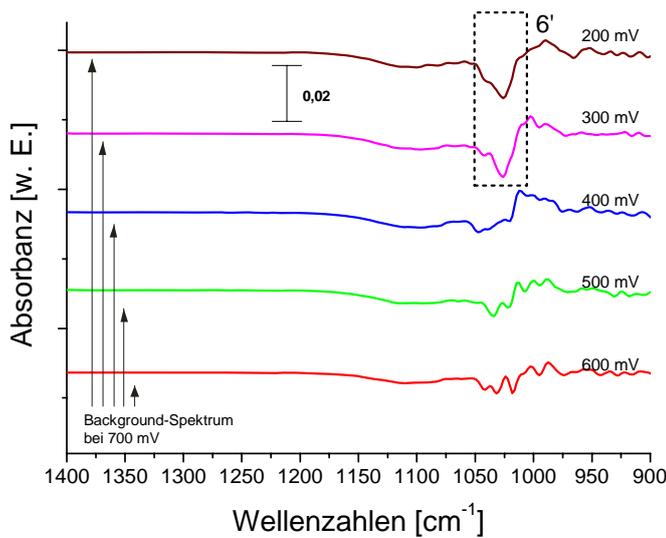


Abbildung 6-19: : IR-Spektren einer Kupferatomschicht mit $\theta_{Cu} = 1,5$; Backgroundspektrum bei 700 mV

Fazit

Wie schon einführend zu den in Abschnitt 6.4.3 vorgestellten Messungen festgestellt wurde, ist eine erschöpfende Auswertung nicht möglich. Erschwerend dabei ist noch die Tatsache, dass die Pd(111)-Oberfläche über den gesamten Potentialbereich eine mehr oder weniger starke Sulfatbedeckung aufweist. Dadurch sind in den Spektren immer nur sich überlagernde Banden sichtbar (vgl. Abschnitt 3.4.2). Dennoch lassen sich wichtige Erkenntnisse gewinnen.

- I. In der UPD-Bedeckung liegt Kupfer koadsorbiert mit Sulfat vor. Dies gilt sowohl für den Fall ihrer Konstitution während der Durchführung eines CVs (Abschnitt 6.2) als auch bei der Abscheidung bei 200 mV (Abschnitt 6.3).
- II. Im Zuge der Erhöhung des Potentials von 200 mV auf ca. 500 mV sind in den IR-Spektren für $\theta_{Cu} \leq 1/3$ Banden erkennbar, die einem Umordnungsprozess des in der UPD-Schicht gebundenen Sulfats zuzuschreiben sind. Denn in den anodischen Voltammogrammen (Abschnitt 6.3.2 Abbildung 6-11) ist bei diesen Potentialen ein entsprechendes Signal A_2 erst von nennenswerter Intensität sichtbar, wenn auch eine dementsprechende UPD-Bedeckung erreicht ist. Für $\theta_{Cu} > 1$ muss sich die Sulfat-Überstruktur nach der Bulk-Desorption des Kupfers erst neu formieren. Als Folge davon resultiert das Signal A_2 in den CVs als Schulter

des Bulk-Peaks (Abschnitt 6.2.2, Abbildung 6-1) und ein Bandenmultiplett in den IR-Spektren.

- III. Im Zuge der Auflösung des UPD-Kupfers ist keine weitere Sulfatadsorption zu verzeichnen, die eine Verfälschung der bei diesem Prozess gemessenen ausgetauschten Ladungsmengen zur Folge haben könnte. Damit wird die These einer vollständigen Entladung der Cu^{2+} -Ionen bei der Abscheidung erhärtet, so dass der Bedeckungsgrad über die Ladungsmenge berechnet werden kann.

6.5. Zusammenfassung: Die Kupferabscheidung auf der Pd(111)-Elektrode

Die Abscheidung von Kupfer auf einer Palladium(111)-Elektrode ist charakterisiert durch einen adsorptionskontrollierten UPD-Prozess, der bei bis zu 300 mV positiverem Potential abläuft als die diffusionskontrollierte Bulk-Deposition. Die UPD-Schicht besteht aus 1/3 Monolage Kupfer, die sich durch Koadsorption mit Sulfat stabilisiert. Dabei ist es unerheblich, ob sich diese Adatomschicht im Zuge einer zykelvoltammetrischen Messung oder durch die Abscheidung bei 200 mV bildet. Der weitere Einbau von Kupfer in diese Schicht scheint kinetisch gehemmt zu sein, was möglicherweise durch die Sulfat-Koadsorption bedingt ist. Bei der elektrolytischen Abscheidung bei 200 mV können mit den gewählten Versuchsparametern keine Schichten mit $0,33 < \theta_{\text{Cu}} < 1$ dargestellt werden.

Die Ergebnisse der in diesem Kapitel vorgestellten Messungen stehen im Widerspruch zu bisherigen Veröffentlichungen, die den UPD-Prozess auf Pd(111) mit der Bildung einer pseudomorphen (1 x 1)-Kupfermonoschicht erklären [Cuesta 1999, Okada 2001, Nakamura 2004]. Um auszuschließen, dass dieser Befund durch Differenzen bei der Einstellung des pH-Werts resultiert, wurde die Messserie M2 (Abschnitt 6.2.2) mit 0,05 M H_2SO_4 durchgeführt, die auch Okada et al. verwendeten. In Kapitel 5 konnte das unterschiedliche Verhalten der Pd(111)-Elektrode bezüglich der CO-Adsorption im Vergleich mit in der Literatur veröffentlichten Resultaten durch die „Rauhigkeit“ der Oberfläche erklärt werden. Diese offensichtlich größere Rauhigkeit bei einkristallinen Proben, die nicht im UHV präpariert wurden, könnte auch bei der Kupferadsorption eine

Rolle spielen. Möglicherweise ist für die Ausbildung einer sulfatstabilisierten Adatomschicht eine perfekte, (111)-orientierte Oberfläche unabdingbar.

Ungewöhnlich ist dieses Verhalten jedoch nicht, da auch auf einer Pt(111)-Oberfläche eine stabile $1/3$ Monolage Kupfer elektrochemisch dargestellt werden kann [Sashikata 1991, Wu 2000].

Die im folgenden Kapitel 7 vorgestellten Messungen zur Koadsorption von CO und Kupfer auf der Pd(111)-Elektrode fügen sich gut ein in das Bild einer UPD-Schicht mit $\theta_{\text{Cu}} = 1/3$.

7

Koadsorption von Kohlenmonoxid und Kupfer auf der Pd(111)-Elektrode

Nachdem in Kapitel 5 Experimente zum Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid und in Kapitel 6 zur elektrochemischen Abscheidung von Kupfer auf der Pd(111)-Elektrode beschrieben wurden, dienen die im Folgenden vorgestellten Messungen dazu, um tiefere Einblicke in diese Prozesse zu gewinnen. Kapitel 7 behandelt Messungen zur Koadsorption von Kupfer und Kohlenmonoxid.

7.1. *Literaturüberblick*

Das Adsorptionsverhalten von CO auf Cu(111) wurde intensiv mit zahlreichen Methoden im UHV untersucht, wie z.B. von [Hayden 1985] mittels IRRAS und LEED, von [Raval 1988] mit IRRAS, LEED und EELS (EELS – Electron Energy Loss Spectroscopy), von [Eve 2002] durch IRRAS sowie auch theoretisch u. a. von [Neef 2006] mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie. Bei Bedeckungsgraden bis $\theta = 0,33$ liegt adsorbiertes CO in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur on-top-gebunden vor. Darüber hinaus ist die Sättigung der Oberfläche an CO bei $\theta = 0,54$ erreicht, bei der CO auch Brücken- und Muldenplätzen mit einer $(1,4 \times 1,4)R18^\circ$ -Struktur besetzt. Brückengebundenes CO desorbiert ab ca. 100 K, on-top gebundenes ab ca. 150 K. Multilagene von CO auf Cu(111) sind nur unterhalb 35 K darstellbar.

Bei Untersuchungen der Reduktion von Kohlendioxid an Kupferelektroden vermuteten Hori et al. Kohlenmonoxid als Reaktionsprodukt. In einem Potentialbereich von -800 mV bis -1500 mV gelang ihnen der Nachweis von adsorbiertem CO sowohl als Reaktionsprodukt als auch durch die direkte Adsorption aus wässrigen Lösungen.

Zwischen $2081 - 2085 \text{ cm}^{-1}$ konnte eine intensive Absorption der C–O-Streckschwingung mittels IRRAS detektiert werden. Sie wird on-top-gebundenem Kohlenmonoxid zugeordnet [Hori 1995].

Je nach Bedingungen beobachteten Salimon et al. auch verbrückt gebundenes CO mit einer IR-Absorption bei 1865 cm^{-1} . Beschleunigend auf die Adsorption von CO auf Kupfer wirkt ein Sprung zu stark negativen Potentialen, verursacht durch die Desorption von präadsorbierten Anionen [Salimon 2002].

Die schon in Abschnitt 5.2.1 und 6.1 erwähnte Publikation von Nakamura et al. [Nakamura 2004] enthält auch Untersuchungen mit IRRAS, bei denen an einer CO-bedeckte Pd(111)-Elektrode Kupfer abgeschieden wurde. Bei 600 mV erfolgte die Adsorption von CO, gefolgt von Potentialsprüngen um $\Delta U = -50 \text{ mV}$ in einer Cu^{2+} -haltigen Lösung (10^{-3} M CuSO_4 , $0,1 \text{ M HF}$, $10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$). Zunächst besteht das Spektrum aus zwei Banden (zur Doppelbandenstruktur vgl. Abschnitt 5.2, 5.4 und 5.5) bei 1952 cm^{-1} und 1926 cm^{-1} . Bis 350 mV ist die hochfrequente Bande komplett verschwunden, was die Autoren auf eine Präferenz der Kupferatome für die diesem Signal zugeordneten Brücken-Koordination zurückführen. Gleichzeitig entsteht eine schwache Bande bei 2112 cm^{-1} . Sie wird mit auf Kupfer on-top gebundenem CO in Verbindung gebracht. Als Fazit dieser Messreihe folgern Nakamura et al., dass ionische „pseudo-Oberflächen-Kupfer-Komplexe“ mit Kontakt zur Pd-Oberfläche gebildet werden, wobei CO „nicht wirklich“ auf Kupfer adsorbiert vorliegt.

7.2. Kupferabscheidung auf der CO-bedeckten Pd(111)-Oberfläche

7.2.1. Experimentelles

Zur Herstellung der CO-gesättigten Lösungen siehe Abschnitt 5.2.2, der Kupferlösungen siehe Abschnitt 6.2.1.

Die Präparation der CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode wurde analog zu Abschnitt 5.2.2 durchgeführt, anschließend erfolgte ein Elektrolytwechsel zu den entsprechenden Kupferlösungen. Die Messung des Zyklovoltammogramms (7.2.2) bzw. die Abscheidung von Kupfer (7.2.3 und 7.2.4) ist in Abschnitt 6.2.1 bzw. 6.3.1 beschrieben.

Die durch CO/Cu-Koadsorption modifizierte Probe wurde dann nach einem weiteren Elektrolytwechsel zu 10^{-3} M H_2SO_4 entweder einem Stripping-Experiment (analog zu Abschnitt 6.3.1), was in Abschnitt 7.2.3 beschrieben wird, oder einer IR-spektroskopischen Untersuchung (vgl. Abschnitt 5.2.2) unterzogen. Zu letzterem siehe Abschnitt 7.2.4.

7.2.2. Zyklovoltammetrie

Die zykl voltammetrische Abscheidung von Kupfer auf einer CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode zeigt Abbildung 7-1. Nach 2-minütiger Adsorption von CO bei 200 mV wurden CVs in CO-freier $5 \cdot 10^{-4}$ M CuSO_4 -Lösung (in 10^{-3} M H_2SO_4) bei konstantem oberem Umkehrpotential von 715 mV und kontinuierlich reduziertem unterem Umkehrpotential, beginnend bei 400 mV, gemessen. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 20 mV/s.

Die Unterpotentialabscheidung ist zunächst komplett unterdrückt. Erst wenn der Scanbereich bis 250 mV aufgeweitet wird, bilden sich langsam die entsprechenden Signale A_1 und K_1 aus (vgl. Abschnitt 6.2). Auch die Volumenabscheidung entwickelt sich nur schleppend (A_3). Wird die untere Grenze weiter von 250 mV auf 200 mV verschoben, erhält man nach einigen Durchläufen ein für diese Konzentration typisches CV. Das von der Oberfläche durch Kupferadatom verdrängte CO diffundiert in den Elektrolyt.

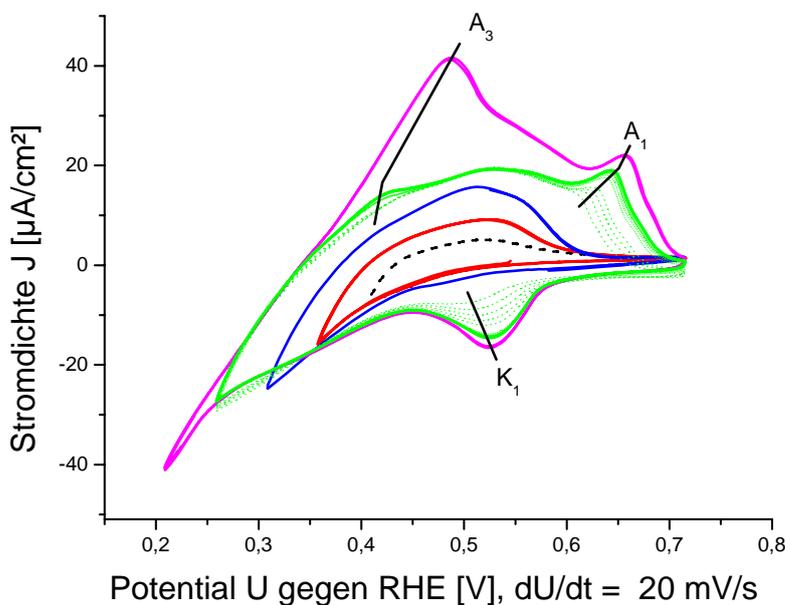


Abbildung 7-1:
Kupferabscheidung
auf der CO-bedeckten
Pd(111)-Elektrode in
CO-freier $5 \cdot 10^{-4}$ M
 CuSO_4 -Lösung / 10^{-3}
M H_2SO_4 ;
kontinuierliche
Erweiterung des
unteren
Umkehrpotentials von
0,4 auf 0,2 V

7.2.3. *Bestimmung der Kupferbedeckung*

Mit den Resultaten aus Abschnitt 7.2.2 ist abgesichert, dass es möglich ist, auf einer Pd(111)-Elektrode adsorbiertes Kohlenmonoxid bei 200 mV durch Kupfer zu verdrängen.

Allerdings sollte dieser Prozess langsamer ablaufen, als die Abscheidung auf der freien Oberfläche. Eine Messreihe, deren Auswertung Abbildung 7-2 zeigt, belegt diese Vermutung. Dazu wurde auf der Pd(111)-Oberfläche nach der Adsorption von CO jeweils 1 Minute Kupfer aus zunehmend konzentrierten Lösungen abgeschieden und in einem Stripping-Experiment (analog zu 0) wieder aufgelöst. Die zugehörigen anodischen Voltammogramme entsprechen qualitativ den in Abbildung 6-11 (Abschnitt 6.3.2) gezeigten.

Zum Vergleich sind in Abbildung 7-2 die Ausgleichsgeraden der entsprechenden Stripping-Experimente nach Abscheidung von Kupfer auf der freien Oberfläche eingezeichnet (vgl. Abbildung 6-12, Abschnitt 6.3.2).

Zunächst steigt die abgeschiedene Kupfermenge linear mit der Konzentration der Lösung bis ca. $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Cu^{2+} -Ionen an. Aufgrund der Ladungsmenge kann bei dieser Konzentration auf einen Bedeckungsgrad von 0,5 geschlossen werden (rechte y-Achse in Abbildung 7-2). Darüber hinaus steigt der Bedeckungsgrad mit stärkerer Kupferkonzentration deutlich schneller an. Erklärbar ist dies mit der Entstehung von Kupferinseln durch die zunehmende Verdrängung von CO. Auf diesen Inseln verläuft die weitere Abscheidung von Kupfer in einer 2. Schicht schneller als in den Bereichen, wo die Bildung der 1. Adatomschicht noch durch CO gehindert ist.

Die Streuung der einzelnen Messwerte fällt deutlich geringer aus als bei den analogen Untersuchungen ohne Beteiligung von Kohlenmonoxid (vgl. Abbildung 6-12). Als Grund hierfür ist die gehemmte und damit langsamer verlaufende Abscheidung von Kupfer auf der CO-bedeckten Elektrode zu nennen.

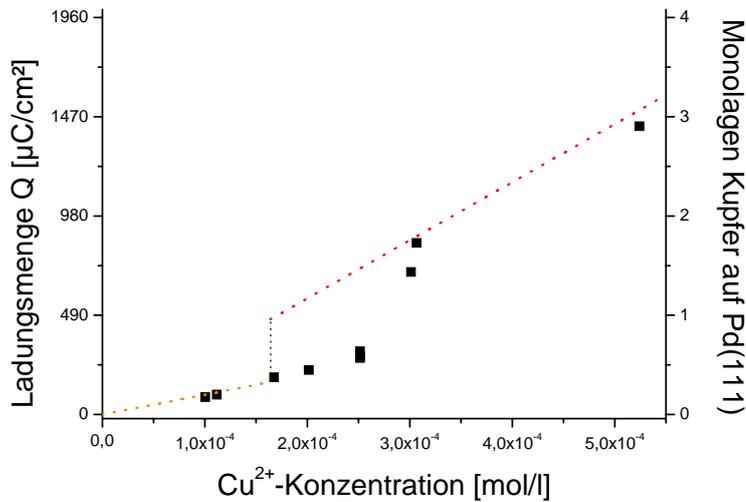


Abbildung 7-2:
 Abhängigkeit der bei der Auflösung der Kupferatomschicht ausgetauschten Ladungsmenge von dem Kupfergehalt der Elektrolytlösung, aus der die Metallabscheidung auf der CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode erfolgte

7.2.4. IRRAS zur Bestimmung der CO-Bedeckung

Abbildung 7-3 zeigt eine IR-Spektrenserie von analog zu Abschnitt 7.2.3 präparierten CO/Cu-bedeckte Pd-Oberflächen, die nach Wechsel zu kupferfreiem Elektrolyt bei 200 mV aufgenommen wurden.

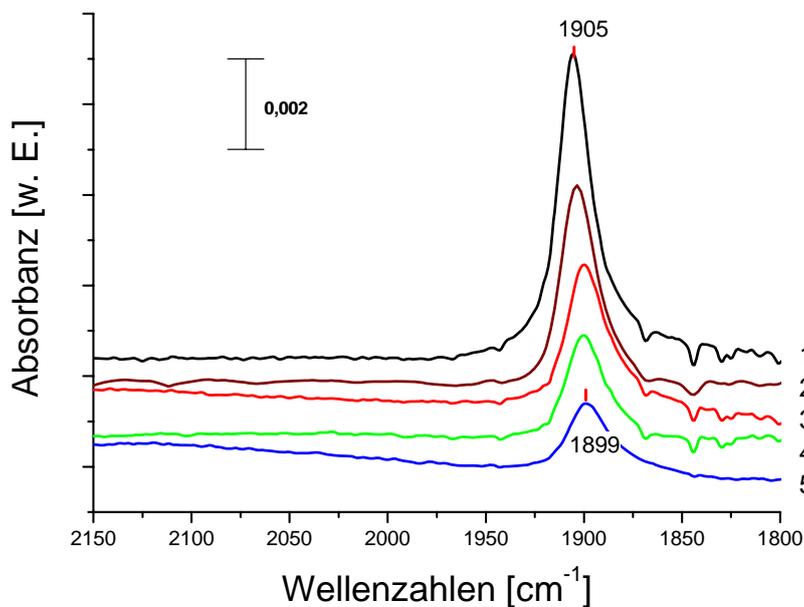


Abbildung 7-3:
 IR-Spektren von CO adsorbiert auf der Pd(111)-Elektrode bei 0,2 V gegen NHE nach partieller Verdrängung durch Kupferatome

Es ist gut zu erkennen, dass mit einem zunehmenden Grad der Kupferbedeckung die Intensität der C–O-Streckschwingung abnimmt, wobei die Bande von 1905 cm^{-1} zu 1899 cm^{-1} nach geringeren Wellenzahlen verschiebt.

Quantitativ ist dies in Abbildung 7-4 dargestellt. Die integrierten Intensitäten und die Maxima der Bandenlagen sind gegen die Cu^{2+} -Konzentrationen der Lösungen, aus der die Adatomschichten abgeschieden wurden, aufgetragen.

Die Verschiebung der Banden zu geringeren Wellenzahlen ist der Verringerung des CO-Bedeckungsgrades zuzuordnen. Wobei die Verschiebung von $\Delta\bar{\nu} = -7\text{ cm}^{-1}$ zwischen der maximalen Bedeckung und einem Bedeckungsgrad von ca. 0,1 im Vergleich zu Literaturdaten deutlich zu gering ausfällt. Zou et al. [Zou 1999 (2)] berichten über eine Verschiebung des niederfrequenten Signals der Doppelbandenstruktur (Anm.: Die hochfrequente Bande entsteht erst ab $\theta > 0,34$) von $\Delta\bar{\nu} = +42\text{ cm}^{-1}$, wenn der Bedeckungsgrad von 0,34 bis zur maximalen Bedeckung gesteigert wird (zur Doppelbandenstruktur: vgl. Abschnitt 5.2, 5.4 und 5.5). Die Autoren geben eine ausführliche Diskussion der möglichen Ursachen dieser doch sehr ausgeprägten Verschiebung. Die frühere Meinung eines Adsorptionsplatzwechsels von dreifacher Koordination bei geringer CO-Bedeckung zu zweifacher bei höherer Bedeckung ist aufgrund neuerer Erkenntnisse umstritten (vgl. auch Abschnitt 5.1.1). Dipol-Dipol-Kopplung aufgrund einer leicht komprimierten CO-Adsorbatstruktur oder CO-Clusterbildung (aus jeweils ca. 10 Molekülen) kann dagegen nach Berechnungen von Severson et al. [Severson 1998] ausreichend sein.

Die Ergebnisse aus Abschnitt 7.2.3 und die Interpretation von Abbildung 7-4 legen nahe, dass sich in dem hier untersuchten System keine Inseln oder Cluster der CO-Adsorbatmoleküle bilden. Denn die lineare Verschiebung der Bande bis zu einer Kupferbedeckung von ca. 0,35 (bei Abscheidung aus einer $1,7 \cdot 10^4\text{ M Cu}^{2+}$ -Lösung, vgl. Abbildung 7-2) zeigt an, dass sich die Umgebung der CO-Moleküle gleichmäßig verändert. Andernfalls sollte sich (bei der Bildung von Kupferinseln) die Intensität der CO-Absorption zunächst ohne eine Verschiebung der Bande verringern. Darüber hinaus bleibt die Frequenz der C–O-Streckschwingung für $\theta_{\text{Cu}} > 0,35$ im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, was dahingehend gedeutet werden kann, dass sich aus molekularer Sicht die Umgebung von adsorbiertem CO nicht mehr ändert. Mit steigender Kupferbedeckung wird nun sukzessive CO verdrängt. Dies ist gleichbedeutend mit sich verringernden Intensitäten.

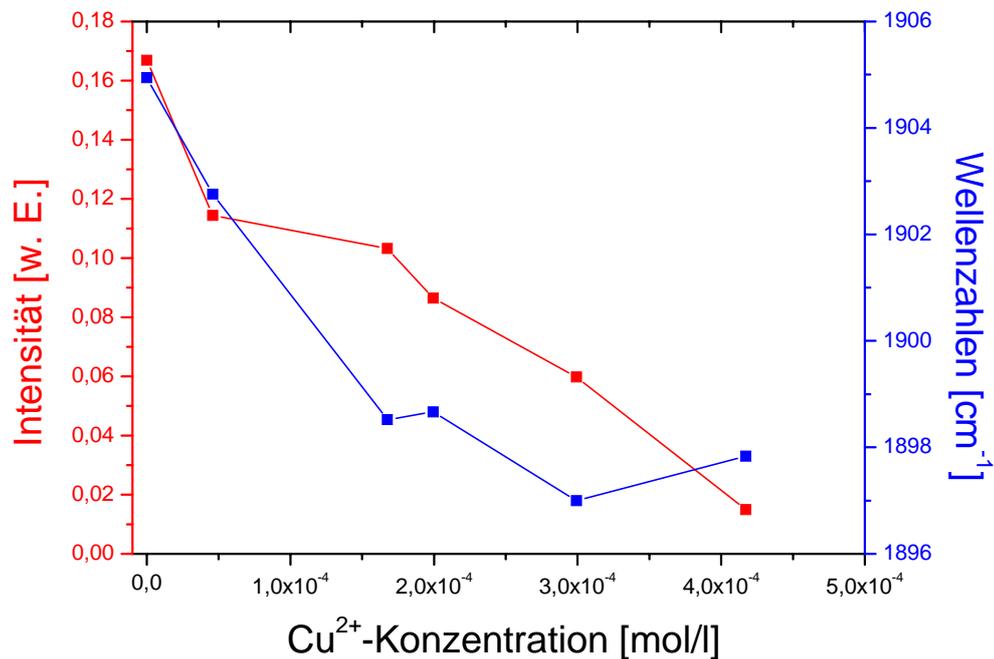


Abbildung 7-4: Abhängigkeit der Intensitäten und Wellenzahlen der CO-Streckschwingung von dem Kupfergehalt der Elektrolytlösung, aus der die Metallabscheidung auf der CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode erfolgte

Der Grund für die geringe Rotverschiebung mit abnehmender CO-Bedeckung unter gleichzeitiger Koadsorption von Kupfer ist im Rahmen dieser Arbeit nicht zu klären. Diskutiert werden kann eine Kopplung der CO-Dipole unter Einbeziehung der dicht benachbarten Kupferatome oder ein direkter Ligandeneffekt der Kupferatome. Verursachend für die erwartete Rotverschiebung der C–O-Schwingung (ohne Kupferkoadsorption) bei geringen CO-Bedeckungen wirkt möglicherweise auch die Koadsorption von Lösungsmittelmolekülen (H₂O, SO₄²⁻), die hier durch die ständige maximale Bedeckung der Oberfläche an Adsorbaten (Cu + CO) nicht gleichermaßen möglich ist.

7.2.5. CO- und Cu-Bedeckung im Zusammenspiel

Abbildung 7-5 stellt eine Beziehung zwischen den relativen Bedeckungsgraden der Probe an Kohlenmonoxid und Kupfer her. Dazu wurden die integrierten Intensitäten der CO-Banden (aus Abbildung 7-3) auf die Intensität der CO-Absorption der freien Oberfläche

normiert. Der Kupferbedeckungsgrad kann über die Cu^{2+} -Konzentrationen der Lösungen in Abbildung 7-2 (Messserie zur Bestimmung der Kupferbedeckung, Abschnitt 7.2.3,) bei analog präparierten Oberflächen bestimmt werden, indem man eine ausgetauschte Ladungsmenge von $490 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ mit einer pseudomorphen Monolage Kupfer auf Pd(111) gleichsetzt.

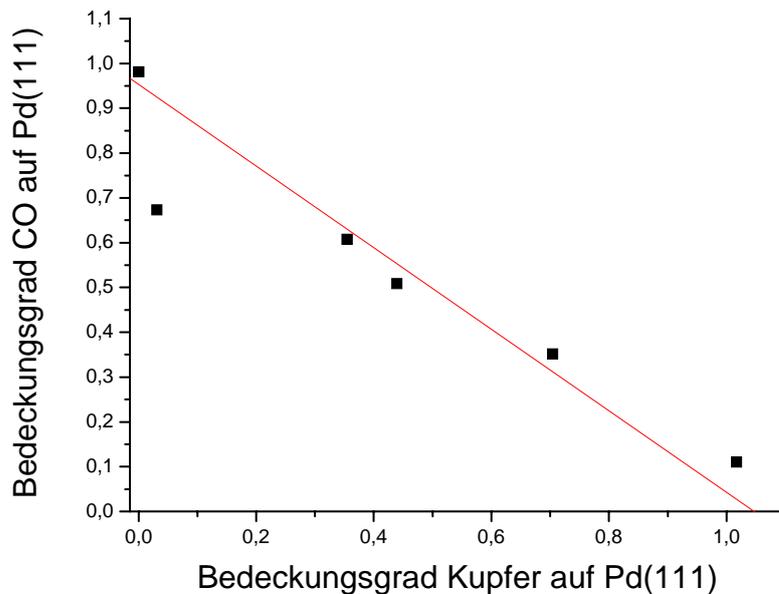


Abbildung 7-5:
Auftragung des
relativen
Bedeckungsgrades
der Pd(111)-
Elektrode an CO
gegen den
Bedeckungsgrad
mit Kupfer

Betrachtet man den Messwert bei einer Kupferbedeckung von ca. 0,03 als Ausreißer, scheint sich die Menge an adsorbiertem CO in genau dem Maß zu verringern, wie Cu chemisorbiert wird. Die Messwerte für Bedeckungen zwischen $0,3 \leq \theta_{\text{Cu}} \leq 0,7$ stammen aus dem Bereich, wo Kupfer noch ausschließlich in der ersten Lage adsorbiert (linearer Anstieg in Abbildung 7-2 bis $c[\text{Cu}^{2+}] = 2,5 \cdot 10^4 \text{ mol/l}$). Eine Interpolation dieser Werte passt gut zu den maximalen Bedeckungen der einzelnen Adsorbate allein (also für $\theta_{\text{CO}} = 1$ bzw. $\theta_{\text{Cu}} = 1$).

7.2.6. Modell für die Koadsorption von Kupfer mit Kohlenmonoxid auf der Pd(111)-Elektrode

Mit den in Abschnitt 7.2 beschriebenen Messungen, bei denen Kupfer auf einer CO-bedeckten Pd(111)-Oberfläche adsorbiert wurde, ist es möglich, ein Modell für den Aufwuchsprozess zu entwerfen.

Ausgehend von einer $c(4 \times 2)$ -Adsorbatstruktur von CO (Abbildung 7-6, links) mit einem Bedeckungsgrad von 0,5 (vgl. Abschnitt 5) können anfangs Kupferadatomate nicht abgeschieden werden, ohne zwangsweise ein CO-Molekül von der Oberfläche zur Desorption zu zwingen.

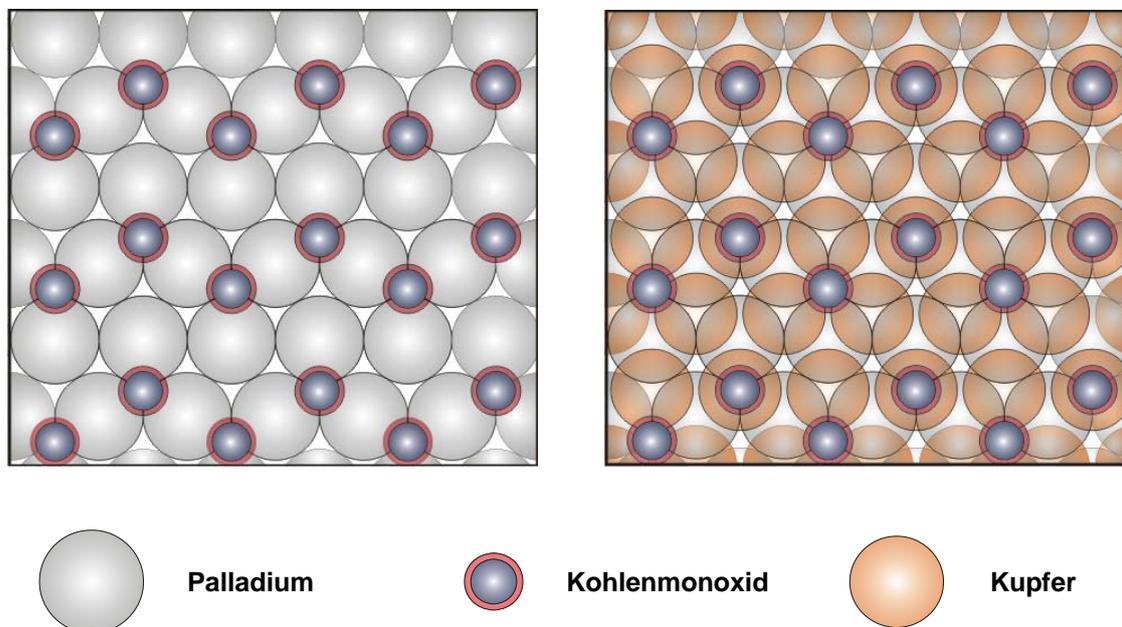


Abbildung 7-6: $c(4 \times 2)$ -Adsorbatstruktur von CO (links) und zusammen mit einer pseudomorphen (1×1) -Monolage Cu auf Pd(111) (rechts)

Zur Verdeutlichung sind rechts in Abbildung 7-6 beide Adsorbatschichten, also eine komplette pseudomorphe Kupferschicht und die CO-Adsorbatschicht übereinander eingezeichnet.

Unter der Annahme eines gleichmäßigen Aufwachsens der ersten Kupferlage (keine Bildung von Cu-Inseln bzw. -Clustern) zeigt Abbildung 7-7 die Situation nach Erreichen einer Bedeckung von $\theta_{Cu} = 1/3$, wobei zur Diskussion die komplette CO-Adsorbatstruktur dargestellt ist. Sollten alle CO-Moleküle desorbieren, deren Adsorptionsplatz durch Kupferatome gehindert wird (mit einem „x“ markiert in Abbildung 7-7, links), würde der CO-Bedeckungsgrad um $2/3$ der Ausgangsbedeckung reduziert. Dies widerspricht jedoch den Messergebnissen (vgl. Abbildung 7-5), denn die Intensität der CO-Bande verringert sich nur um ca. $1/3$. Durch die Verschiebung der CO-Bande ist ein Inselwachstum von Kupfer in diesem Stadium des Prozesses auszuschließen (vgl. Abschnitt 7.2.4). Wahrscheinlich ist dagegen, dass durch erste Kupferatome Lücken in die CO-

Adsorbatstruktur gerissen werden, in die sich teilweise CO-Moleküle verschieben, wenn ein weiteres Kupferatom unmittelbar benachbart adsorbiert.

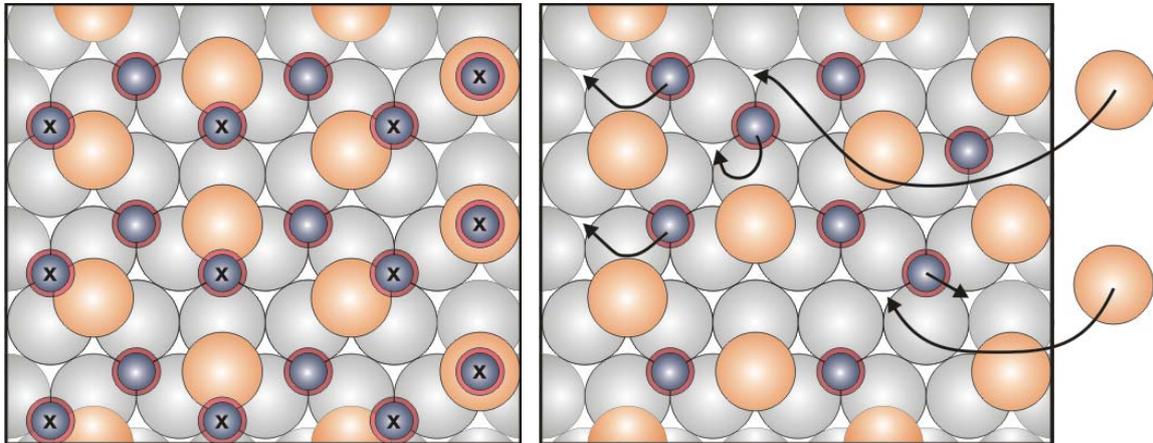


Abbildung 7-7: : c(4 x 2)-Adsorbatstruktur von CO zusammen mit einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Kupfer-Überstruktur (links) sowie ein Modell zum Abscheidungsprozess von Kupfer für $\theta_{Cu} < 1/3$ auf der CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode (rechts); Erklärung im Text

Eine idealisierte Struktur, wie in Abbildung 7-8 links, erklärt einerseits die Verringerung des CO-Bedeckungsgrads auf 1/3 der Anfangsbedeckung durch Abscheidung einer 1/3 Monolage Kupfer, andererseits die Rotverschiebung der CO-Bande durch eine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung mit den benachbarten Kupferatomen.

Mit weiter zunehmender Kupferbedeckung ($\theta_{Cu} > 1/3$) verschiebt die Bande nicht mehr, als Zeichen dafür, dass sich die Verhältnisse in unmittelbarer Nachbarschaft der CO-Adsorbatmoleküle nicht mehr ändern. Gleichzeitig verringert sich die CO-Bedeckung weiter in dem Maß, wie die Cu-Bedeckung steigt. In jeder Kupfer- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Einheitszelle der linken Struktur in Abbildung 7-8 sind 2 Muldenplätze vorhanden, wovon einer durch ein CO-Molekül besetzt ist. Die verbliebenen könnten zunächst bevorzugt von Cu besetzt werden, was bis zu einem Kupfer-Bedeckungsgrad bis zu 2/3 einer Monolage ohne weitere Desorption von Kohlenmonoxid möglich wäre. Da aber die CO-Bande weiter an Intensität verliert, deutet dies auf Clusterbildung, möglicherweise als Initiierung von Inselwachstum für $\theta_{Cu} > 1/3$ hin (vgl. Abbildung 7-8, rechts).

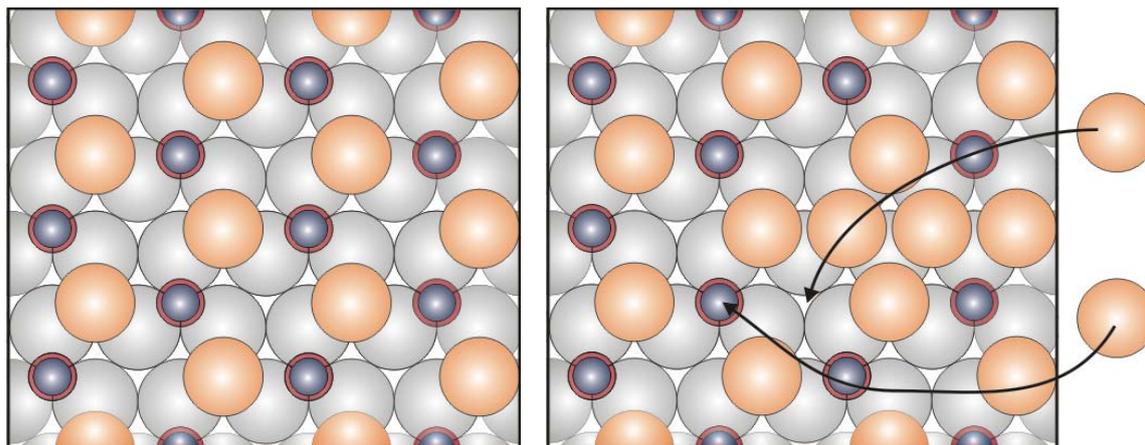


Abbildung 7-8: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur von Kupfer und Kohlenmonoxid auf Pd(111) (links) sowie ein Modell zum Abscheideprozess von Kupfer für $\theta_{Cu} > 1/3$ auf der CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode (rechts); Erklärung im Text

Abschließend kann aus diesem Modell noch ein Argument für das Vorliegen der lange diskutierten $c(4 \times 2)$ -Struktur von CO auf Muldenplätzen bei $\theta_{CO} = 0,5$ abgeleitet werden:

Läge eine Adsorbatstruktur mit CO auf Brückenplätzen vor (vgl. Abbildung 5-1. c), wäre schon bei einer Kupferbedeckung von $\theta_{Cu} = 0,33$ keine CO-Adsorption mehr möglich. Der Abstand zwischen Cu und CO wäre zu gering. Die Annahme, dass CO erst durch die Koadsorption von Cu zum Wechsel von Brücken- auf Muldenplätze gezwungen wird, ist nicht tragbar. Die Verschiebung der CO-Bande fällt dafür deutlich zu gering aus (vgl. Abschnitt 5).

7.2.7. *CO-Readsorption während der Kupferabscheidung*

Aus einem weiteren Koadsorptionsexperiment, durchgeführt in Zusammenhang mit den oben beschriebenen Messungen, resultiert Abbildung 7-9. Nach Adsorption von CO auf der freien Pd(111)-Oberfläche erfolgte kontinuierlich die Messung von IR-Spektren in $0,04 \text{ M CuSO}_4 / 10^{-3} \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei 200 mV. Das Backgroundspektrum wurde bei 1300 mV am Ende der Messung aufgenommen.

Durch diese Versuchsführung kann das Aufwachsen der Kupferschicht verfolgt werden, wobei in diesem Fall durch das sehr geringe Volumen der Lösung in der Dünnschichtanordnung offensichtlich Kohlenmonoxid ständig readsorbiert. Die CO-Bande bei 1909 cm^{-1} ist im Vergleich zur freien Pd(111)-Oberfläche (1905 cm^{-1}) leicht zu

größeren Wellenzahlen verschoben. Zusätzlich wächst mit zunehmender Versuchsdauer eine zweite Bande bei 2112 cm^{-1} . Aufgrund ihrer Frequenz muss sie on-top-gebundenem CO zugeordnet werden. Auch wenn die Schichtdicke der Kupferbedeckung bei dieser Versuchsdurchführung nicht bestimmt werden kann, ist anzunehmen, dass beide Banden von Kohlenmonoxid herrühren, das auf einem Kupferfilm adsorbiert ist. Dies belegen auch die weiteren Ausführungen in Abschnitt 7.3.

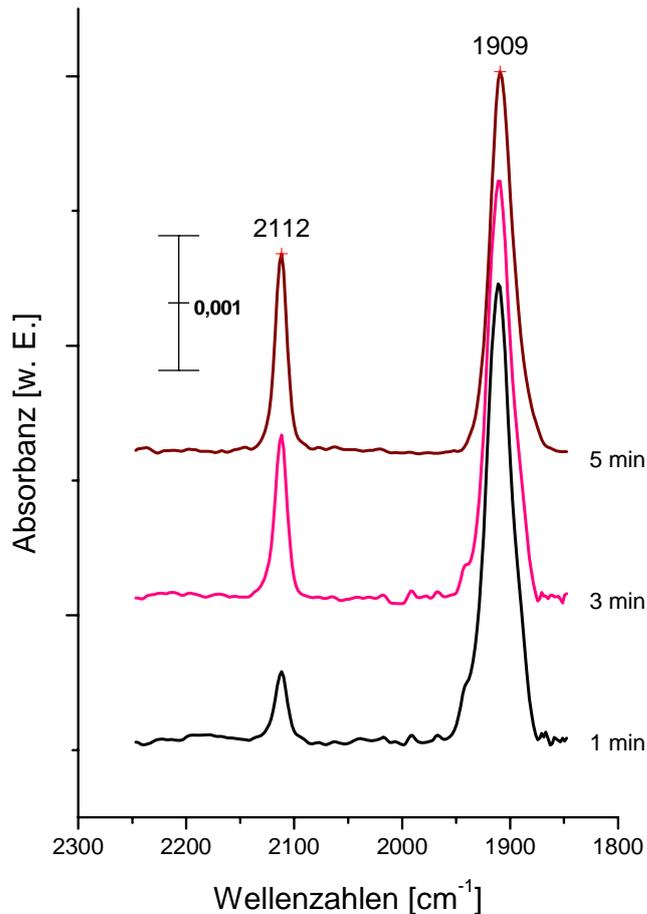


Abbildung 7-9: IRRAS einer CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode in $0,04\text{ M Cu}^{2+}$ -Lösung bei 200 mV

Vergleicht man die beobachteten Frequenzen der C–O-Adsorptionen mit den Literaturwerten von Salimon et al. [Salimon 2002], die bei Potentialen von ca. -1175 mV gemessen wurden, so sind sie um 30 cm^{-1} bis 40 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Elektrodenpotentiale (vgl. Abschnitt 5.2) kann man hier durchaus von einer Übereinstimmung sprechen.

7.3. CO-Adsorption auf der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche

7.3.1. Experimentelles

Die Versuche erfolgten entsprechend den in Abschnitt 7.2 vorgestellten Messungen. Die Herstellung der modifizierten Pd(111)-Elektrode durch CO/Cu-Koadsorption erfolgte nur in umgekehrter Reihenfolge. Die anschließenden Untersuchungen zur Kupfer- bzw. CO-Bedeckung durch Stripping-Experimente (Messung von anodischen Voltammogrammen) bzw. IRRAS sind in 0 beschrieben.

7.3.2. Zyklovoltammetrie: Kupfer + Kohlenmonoxid

Im weiteren Verlauf des Kapitels „CO-Adsorption auf der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche“ wird der Einsatz von Kohlenmonoxid als Sondenmolekül zur Charakterisierung von Kupferfilmen auf der Probe beschrieben. Dazu erfolgte die Adsorption von CO bei 200 mV auf der Kupfer-modifizierten Oberfläche.

Mit Hilfe einer zykl voltammetrischen Messung von $3,3 \cdot 10^{-4}$ M CuSO₄-Lösung (in 10^{-3} M H₂SO₄) wurde vorab die Stabilität der Cu-Schichten in CO-gesättigter Lösung überprüft (Abbildung 7-10).

Die UPD-Abscheidung (K₁) beginnt erst bei Potentialen < 400 mV (511 mV ohne CO), die Volumenabscheidung deutlich unterhalb von 200 mV (244 mV ohne CO). Die entsprechenden Peakpotentiale der Auflösung liegen zwischen 420 bis 450 mV (485 mV ohne CO), beginnend bei 250 mV, und zwischen 500 mV und 600 mV (650 mV ohne CO) für den Bulk- (A₃) bzw. UPD-Prozess (A₁). In Bezug auf die Stabilität der Kupferschicht ist das Einsetzen der Bulk-Auflösung bei ca. 250 mV von Bedeutung. Bei 200 mV sollte eine Kupferadatomschicht folglich auch in CO-gesättigter Lösung beständig sein.

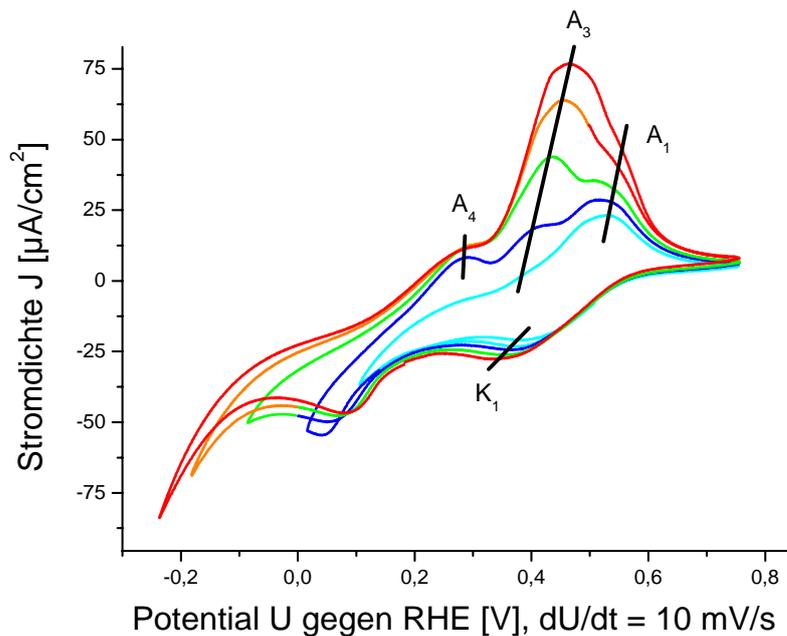


Abbildung 7-10:
Zyklo-
voltammogramme
der Pd(111)-
Elektrode von
 $3,3 \cdot 10^{-4}$ M CuSO_4 -
Lösung in CO -
gesättigter
 10^{-3} M H_2SO_4

Die Vergleichswerte stammen aus einem nicht gezeigten CV, gemessen mit gleicher Cu^{2+} -Konzentration, welches im Rahmen der Messreihe M3, Abschnitt 6.2.2 entstanden ist.

Das Signal A_4 kann möglicherweise der Desorption von Wasserstoff-Spezies vor Auflösung des Kupferfilms zugeordnet werden.

7.3.3. *Bestimmung der Kupferbedeckung*

Die im Folgenden beschriebene Messserie diente zur Überprüfung der Schichtdicke der bei 200 mV auf der Pd(111)-Oberfläche abgeschiedenen Kupferfilme nach einer nachfolgenden, 1-minütigen Adsorption von Kohlenmonoxid, ebenfalls durchgeführt bei 200 mV. Die aus den anschließenden Stripping-Experimenten (Abbildung 7-11) bestimmten Ladungsmengen der Kupferauflösung sind in Abbildung 7-12 gegen die Cu^{2+} -Konzentrationen bei der Abscheidung aufgetragen.

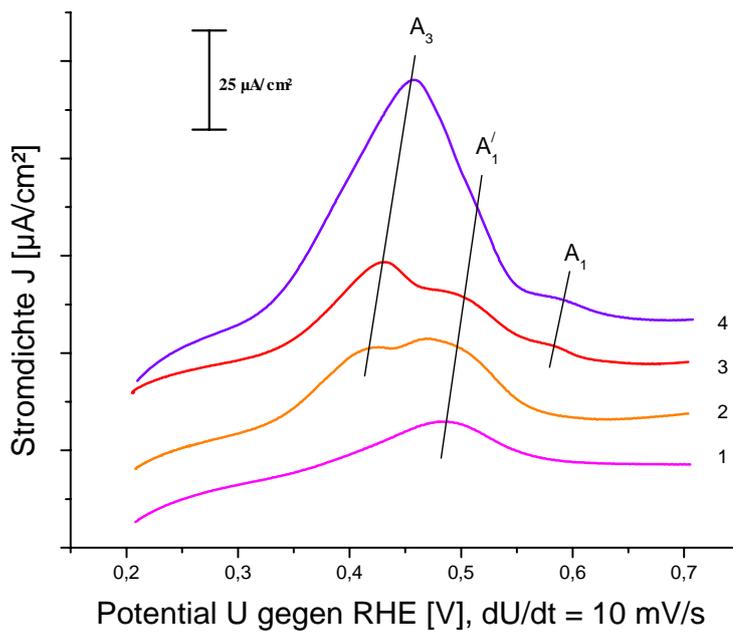


Abbildung 7-11:
Anodische
Voltammogramme bei
einer Vorschub-
geschwindigkeit von
10mV/s nach
1-minütiger
Cu-Abscheidung und
1-minütiger
CO-Adsorption auf
Pd(111).
Kupferkonzentrationen
von $1,7 \cdot 10^{-4}$ (1) bis
 $6,5 \cdot 10^{-4}$ (2) in
 10^{-3} M H_2SO_4

Die Auflösung von Kupfer aus einer Submonolage ist bei Potentialen von 450 bis 550 mV zu beobachten (A_1^1), während diese bei den Experimenten ohne die Behandlung der Oberfläche mit CO erst bei 550 mV einsetzt. Das Signal A_1^1 fällt in den gleichen Potentialbereich wie A_2 (vgl. Kapitel 6 und Abbildung 6-11), welches mit der Sulfatbedeckung in Zusammenhang gebracht wird. Da letzteres aber weder in Voltammogrammen der freien noch der CO-bedeckten Pd(111)-Oberfläche (Abschnitt 5.2.3, Abbildung 5-3) zu beobachten ist und A_1^1 außerdem schon (im Gegensatz zu A_2) in Voltammogramm 1 (bei geringster Kupferbedeckung) in Abbildung 7-11 auftritt, sollte die Zuordnung von A_1^1 zur Kupferauflösung gerechtfertigt sein. Ein möglicher Grund für die Auflösung bei niedrigeren Potentialen kann geringere Stabilisierung der Submonolage durch die Koadsorption mit CO im Vergleich zu Sulfat sein (vgl. Abschnitt 7.3.4, S.119).

Das Signal A_1 , das in Abschnitt 6.3 dem UPD-Prozess zugeordnet wird, ist erst zu erkennen, wenn mehrlagige Schichten aufgelöst werden (CVs 3 + 4; Abbildung 7-11). Im Zuge der Multilagensdesorption bilden sich dann wahrscheinlich kleine Inseln der sulfatstabilisierten Kupfer-UPD-Schicht. Dies wird für den Fall von geringeren Kupferbedeckungen durch Readsorption von CO verhindert (vgl. Abschnitt 7.2.7).

Die Multilagenauflösung (A_3) zeigt keine oder nur eine geringe Verschiebung des Potentials.

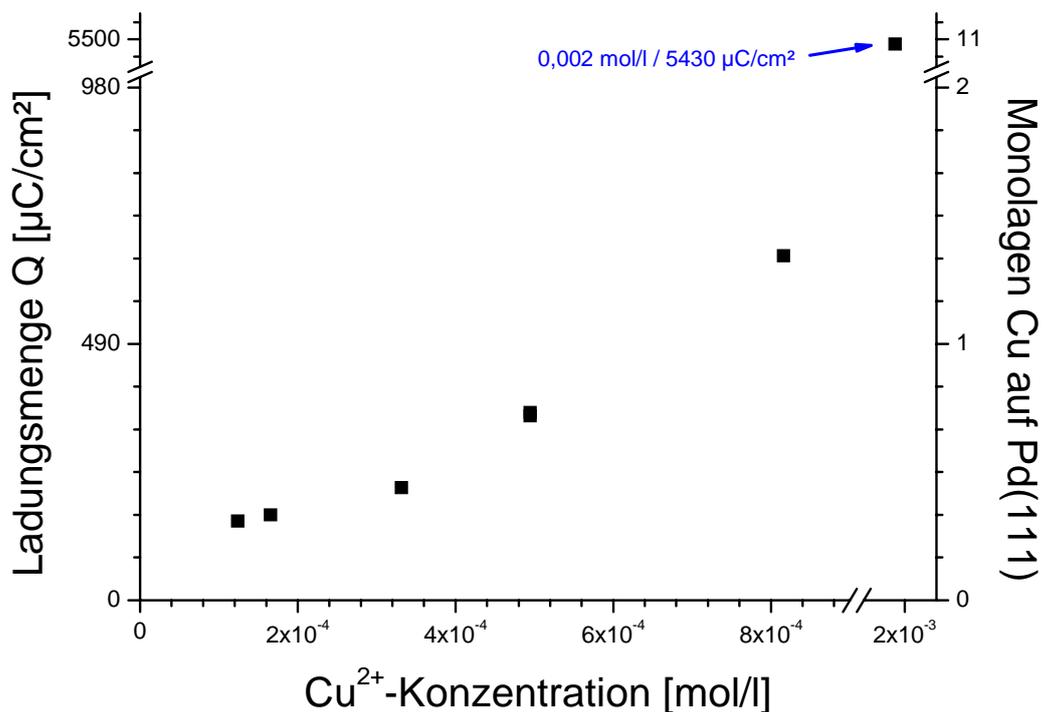


Abbildung 7-12: Ausgetauschte Ladungsmengen der Auflösung der Kupferadatomschicht in Abhängigkeit der Konzentration der Elektrolytlösung, aus der die Metallabscheidung erfolgte; Auflösung nach vorhergehender 1-minütiger Behandlung mit gesättigter CO-Lösung bei 200 mV

Zieht man die zuvor beschriebenen Messserien der Abscheidung von Kupfer auf einer freien und einer mit CO belegten Pd(111)-Oberfläche zum Vergleich heran, so werden hier bei der Auflösung geringere Ladungsmengen in Relation zur Kupferkonzentration der Abscheidungslösung ermittelt (vgl. auch Abschnitt 7.4.1). Dies gilt ab Cu^{2+} -Konzentrationen von $> 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Ein sprunghafter Anstieg der Kupferabscheidung ist im Gegensatz zu den gegenübergestellten Messreihen nicht zu erkennen. Jedoch ist der Aufbau der Adatomschicht bis ca. 1/3 Monolage in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration schon früh abschlossen ($c < 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M Cu}^{2+}$), während für das weitere Aufwachsen der Kupferschicht verhältnismäßig höhere Cu^{2+} -Konzentrationen benötigt werden.

7.3.4. IRRAS zur Bestimmung der CO-Bedeckung

In Abbildung 7-13 sind IR-Spektren (2 bis 5) dargestellt, die nach CO-Adsorption und vorheriger Cu-Abscheidung auf der Pd(111)-Elektrode gemessen wurden. Spektrum 1 zeigt das entsprechende Spektrum der freien Oberfläche, der Grad der Kupferabscheidung steigt von Spektrum 2 nach 5 hin an.

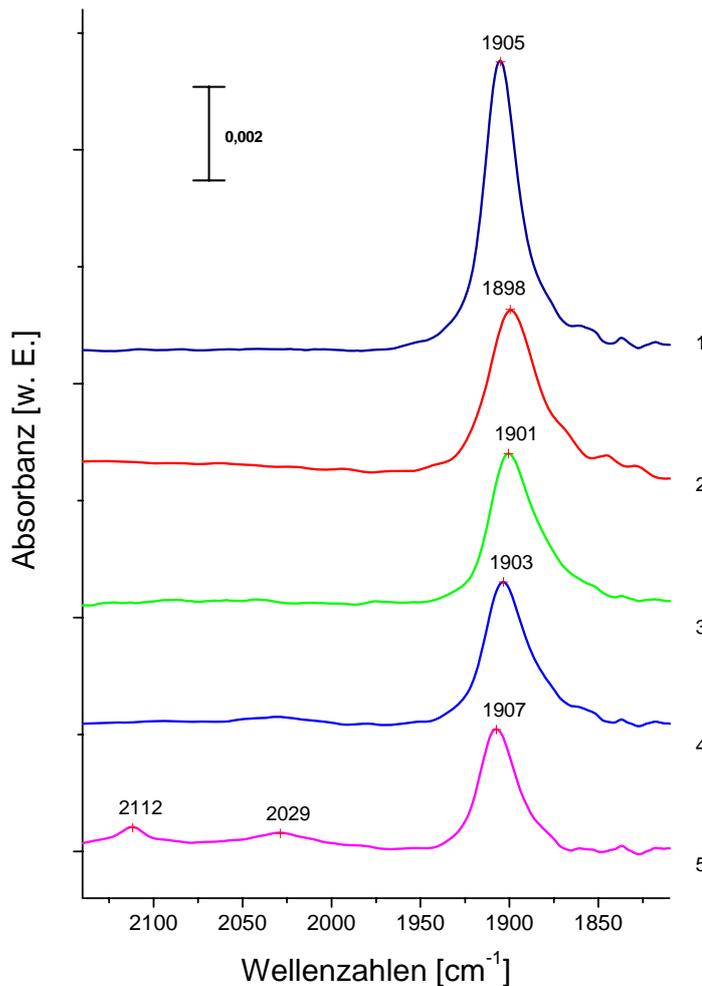


Abbildung 7-13: Auswahl an IR-Spektren von CO adsorbiert auf der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Elektrode bei 0,2 V gegen NHE; Cu^{2+} -Konzentrationen der Elektrolytlösungen bei der Kupferabscheidung:

- 2) $1,4 \cdot 10^{-4}$ M
- 3) $2 \cdot 10^{-4}$ M
- 4) $4,2 \cdot 10^{-4}$ M
- 5) $2 \cdot 10^{-3}$ M

(Spektrum 1 zeigt CO auf der kupferfreien Oberfläche)

Zunächst ist mit beginnender Kupferbedeckung eine Verschiebung der Bandenlage der CO-Streckschwingung von 1905 cm^{-1} zu 1898 cm^{-1} zu beobachten, die sich dann wieder umkehrt und bis zu 1907 cm^{-1} verschiebt. Bei sehr großen Kupferbedeckungen entstehen weitere Features der CO-Absorption bei 2029 cm^{-1} und 2112 cm^{-1} .

Eine quantitative Auswertung des Ganges der Frequenzen und Intensitäten der CO-Streckschwingung (1898 cm^{-1} bis 1907 cm^{-1}) mit zunehmender Cu-Adatomkonzentration ist in Abbildung 7-14 gegeben.

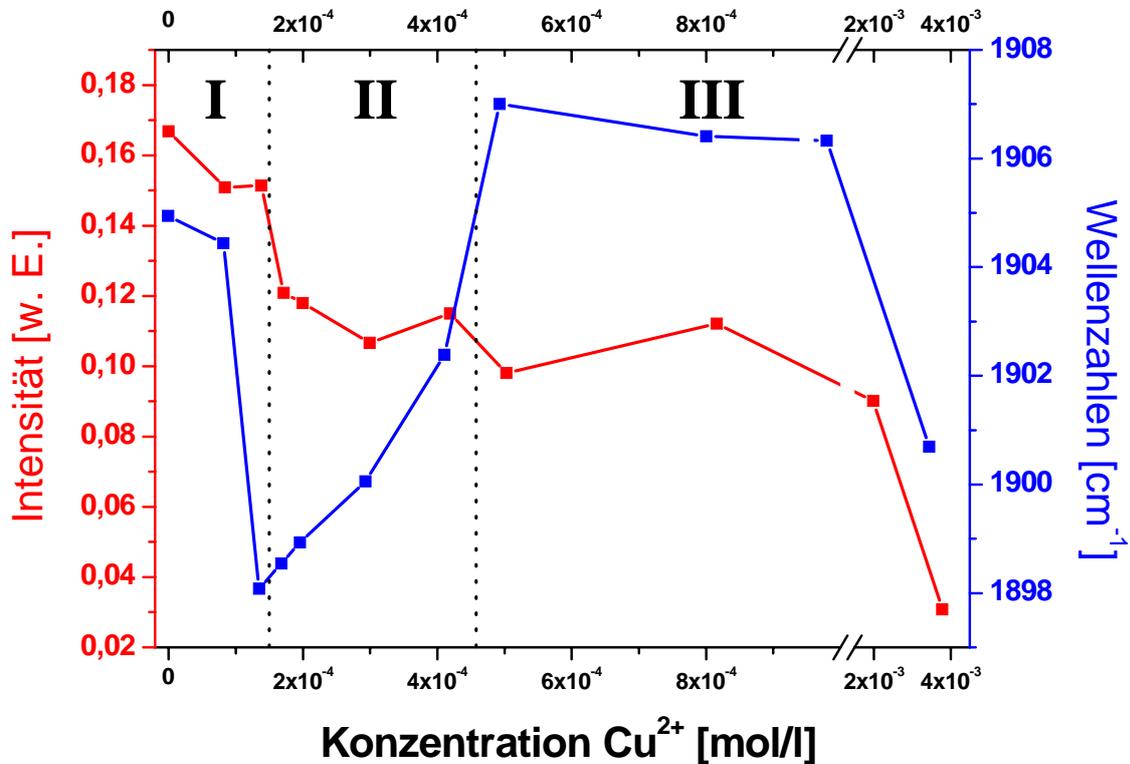


Abbildung 7-14: Intensitäten und Wellenzahlen der CO-Streckschwingung in Abhängigkeit der Belegung der Pd(111)-Elektrode mit Kupfer

Das Diagramm kann in drei Bereiche eingeteilt werden:

- I. Zunächst verringert sich die Intensität der Bande, gleichzeitig verschiebt sie von 1905 cm^{-1} zu deutlich geringeren Wellenzahlen. Das Minimum (1898 cm^{-1}) wird erreicht bei der Bildung der Cu-Schicht aus einer ca. $1,5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ Lösung. In Abbildung 7-12 ist aus der Ladungsmenge ersichtlich, dass dann ca. $1/3$ Monolage Kupfer auf der Pd(111)-Oberfläche vorliegt. Auch die Intensität der Bande hat sich um ca. $1/3$ verringert.
- II. Mit zunehmender Kupferbedeckung für $1/3 < \theta_{\text{Cu}} \leq 1$ verschiebt die Bande wieder zu größeren Wellenzahlen bis ca. 1907 cm^{-1} (vgl. Abschnitt 7.2.7, Abbildung 7-9). Das Erreichen dieser Frequenz zeigt an, dass nun eine

geschlossene Monoschicht vorliegt. Ein Vergleich mit der Ladungsmenge, die beim Auflösen dieser Schicht ausgetauscht wird, bestätigt diese Aussage mit guter Genauigkeit (vgl. Abbildung 7-12). Die Intensität der CO-Absorption bleibt in etwa konstant.

- III. Die weiteren Messungen für $\theta_{\text{Cu}} > 1$ geben Anlass zu der Vermutung, dass CO-Adsorption mindestens noch bis zu einer Kupfer-Schichtdicke von ca. 10 Lagen stattfindet (Abschätzung ohne Berücksichtigung der Relaxation der Adatomschicht zu den Gitterparametern der Cu(111)-Oberfläche). Dabei verschiebt die Bande kaum noch und ihre Intensität ändert sich nur geringfügig. Die Absorptionsbande bei 2112 cm^{-1} (Spektrum 5, Schichtdicke ca. 10 Lagen) muss aufgrund der Frequenz einem on-top-Platz zugeordnet werden (vgl. Abschnitt 7.2.7).

7.3.5. Modell für die CO-Adsorption auf der kupferbedeckten Pd(111)-Elektrode

Mit Hilfe der bisher in diesem Kapitel vorgestellten Messergebnissen kann ein Modell für die CO-Adsorption auf der mit Kupfer modifizierten Pd(111)-Oberfläche vorgeschlagen werden. Es orientiert sich an den drei Stadien der Kupferabscheidung für $\theta_{\text{Cu}} \leq 1/3$, $1/3 < \theta_{\text{Cu}} \leq 1$ sowie $\theta_{\text{Cu}} > 1$.

- I. Die Abscheidung einer Kupfersubmonolage auf der Pd(111)-Elektrode für $\theta \leq 1/3$ verläuft sukzessive bis zur Ausbildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Somit stehen mit steigender Kupferbedeckung weniger freie Mulden-Adsorptionsplätze für die CO-Koadsorption zur Verfügung (Bereich I in Abbildung 7-14). Für $\theta_{\text{Cu}} = 1/3$ bedeutet dies eine Verringerung der CO-Bandenintensität um $1/3$, gleichbedeutend mit $\theta_{\text{CO}} = 1/3$ (ausgehend von $\theta_{\text{CO}} = 0,5$ bei CO-Adsorption auf der Cu-freien Pd(111)-Oberfläche). Es resultiert die gleiche Struktur, die schon in Abschnitt 7.2.6 für den Fall der Adsorption von Kupfer in einer $1/3$ Monolage auf einer CO-bedeckten Oberfläche postuliert wurde. Sie ist in Abbildung 7-15 (links) nochmals dargestellt. Analog zu der Messserie in Abschnitt 7.2.6 wird eine vergleichbare Rotverschiebung der Bandenlage beobachtet. Wiederum ist das Adsorptionsverhalten in diesem Bereich des

Cu-Bedeckungsgrads als Beweis für das Vorliegen von Kohlenmonoxid adsorbiert auf Muldenplätzen zu werten. Bei $\theta = 1/3$ sind Brückenplätze vollständig blockiert (vgl. Abschnitt 7.2.6).

- II. Auch für den Fall der Adsorption von Kohlenmonoxid auf der für $\theta_{\text{Cu}} > 1/3$ zunehmend kupferbedeckten Pd(111)-Elektrode erscheint die Annahme der Bildung von Kupferclustern sinnvoll (Bereich II in Abbildung 7-14). Für jeweils 2 Kupferatome, die in einer Einheitszelle der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Kupfer-Überstruktur die beiden Muldenplätze besetzen, entsteht ein neuer Muldenplatz auf der resultierenden Kupferinsel (Abbildung 7-15, rechts). Dieser Adsorptionsplatz hat eine im Vergleich zur freien Pd(111)-Oberfläche blauverschobene Bandenlage der CO-Streckschwingung zur Folge. Die Frequenz verschiebt mit dem sukzessiven Aufbau einer kompletten, pseudomorphen Kupfermonolage, ausgehend von 1898 cm^{-1} für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur bei $\theta_{\text{Cu}} = 1/3$, kontinuierlich bis 1907 cm^{-1} für $\theta_{\text{Cu}} = 1$.
- III. Die zunehmende Relaxation der Kupferatomschicht (Bereich III in Abbildung 7-15) zu den Gitterparametern einer Cu(111)-Oberfläche wird schließlich durch die Bande bei 2112 cm^{-1} angezeigt. On-top Adsorption von CO stellt auf Kupfer eine bevorzugte Adsorptionsgeometrie dar (vgl. Abschnitt 7.1).

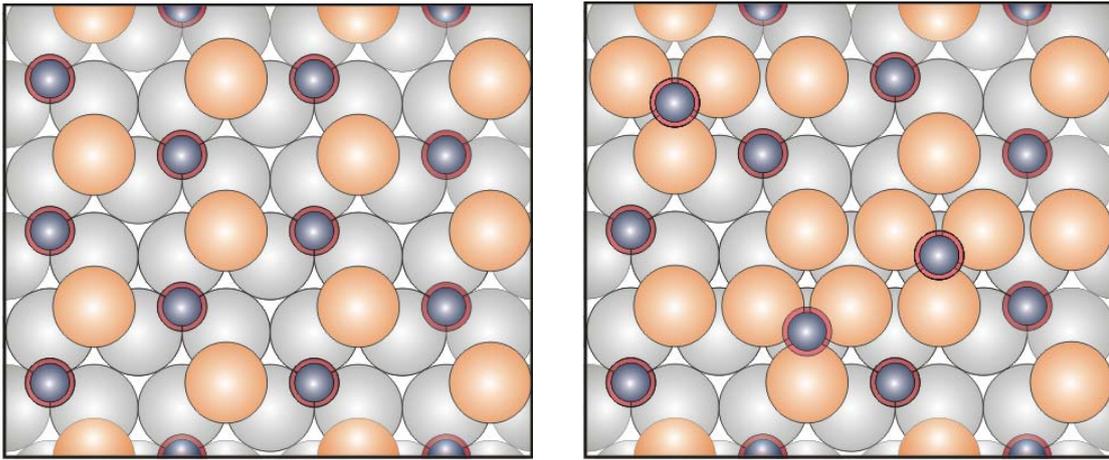


Abbildung 7-15: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur von Kupfer und Kohlenmonoxid auf Pd(111) (links) sowie ein Modell zum Abscheidungsprozess von Kupfer für $\theta_{\text{Cu}} > 1/3$ und anschließender CO-Adsorption auf der Pd(111)-Elektrode (rechts); Erklärung im Text

7.4. Zusammenfassung: Koadsorption von Kohlenmonoxid und Kupfer auf der Pd(111)-Elektrode

7.4.1. Kupferadsorption

In Abbildung 7-16 sind die verschiedenen Experimente zur Kupferabscheidung bei 200 mV zusammengefasst:

- I. Abscheidung auf der freien Oberfläche
- II. Abscheidung auf einer CO-bedeckten Oberfläche
- III. Abscheidung auf der freien Oberfläche mit folgender Adsorption von Kohlenmonoxid (1 min, 200 mV)

Die Abscheidung von Kupfer auf der freien Oberfläche wurde schon in Kapitel 6 ausführlich diskutiert und die besondere Stabilität der $1/3$ Monolage, wahrscheinlich durch Sulfat-Koadsorption, herausgestellt.

Ein vergleichbares Verhalten ist bei den beiden anderen Experimenten nicht festzustellen. Die Kupferdeposition auf der CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode läuft zwar zunächst langsamer ab, was aber verständlich ist, da das Verdrängen des CO-Adsorbates mit einem Energieaufwand verbunden ist (vgl. Abschnitt 7.2.3). Eine sulfatstabilisierte $1/3$ Monolage

von Kupfer kann sich in diesem Fall wahrscheinlich durch die CO-Bedeckung nicht ausbilden.

Das Behandeln der Kupferfilme mit einer gesättigten CO-Lösung führt schließlich zu unerwartet niedrigen Wiederfindungsraten an Kupfer durch die Stripping-Experimente (relativ zu den Cu^{2+} -Konzentrationen der Elektrolytlösungen, aus denen die Metallabscheidung erfolgte). Die Ursache dieser partiellen Auflösung des zuvor abgeschiedenen Films konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

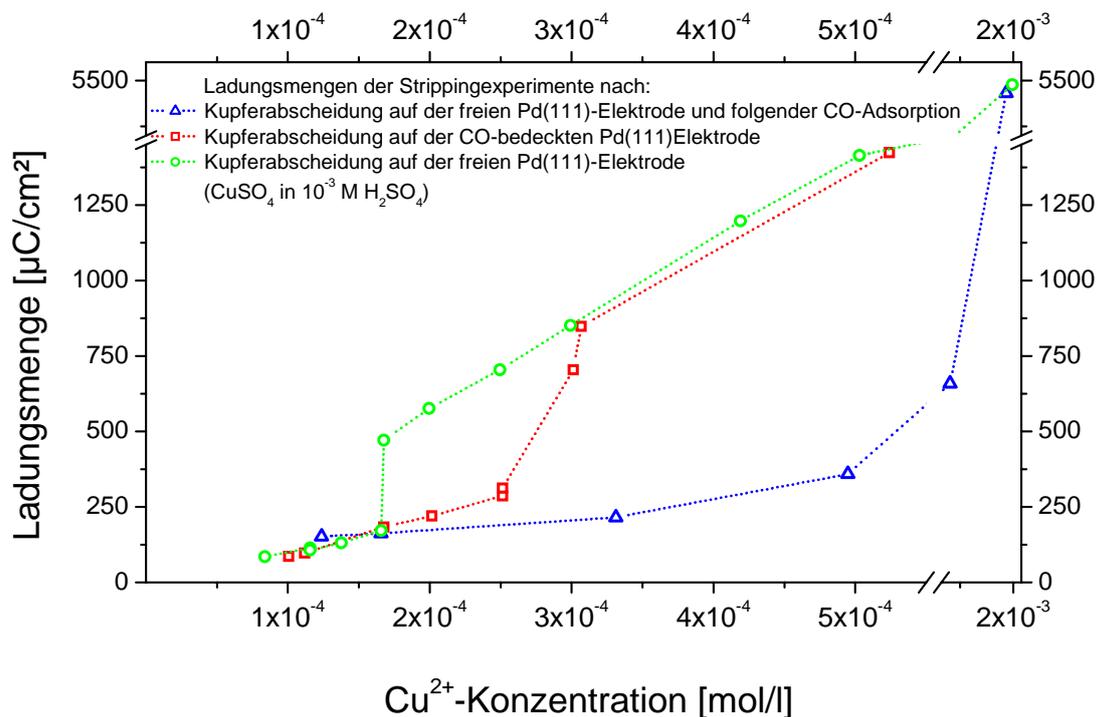


Abbildung 7-16: Gegenüberstellung der Experimente zur Bestimmung der Kupferbedeckung; Abhängigkeiten der bei der Auflösung der Kupferatomschicht („Stripping“) ausgetauschten Ladungsmenge von dem Kupfergehalt der Elektrolytlösung, aus der die Metallabscheidung erfolgte

7.4.2. CO-Adsorption

Kapitel 7 beschreibt den erfolgreichen Einsatz von Kohlenmonoxid als Sondenmolekül bei der Untersuchung des Aufwachsens von Kupferschichten auf der Pd(111)-Elektrode.

Die direkte Nachbarschaft von Kupfer zu adsorbiertem Kohlenmonoxid führt zu einer geringen Rotverschiebung ($\Delta\bar{\nu} \approx -7 \text{ cm}^{-1}$) der C–O-Streckschwingungsbande aufgrund eines Ligandeneffekts. Dieser Effekt kann auf der Pd(111)-Elektrode bei der sukzessiven Verdrängung von Kohlenmonoxid durch Kupfer (Abschnitt 7.2) sowie der Adsorption von Kohlenmonoxid bei Kupferbedeckungen bis etwa $\theta_{\text{Cu}} < 1/3$ (Abschnitt 7.3) beobachtet werden. Änderungen der elektronischen Struktur des Valenzbandes beeinflussen hier den Grad der π -Rückbindung. Die gleichmäßige Verschiebung der Bande dient gleichzeitig als Indikator dafür, dass Kupfer bis zu dieser Bedeckung gleichmäßig und nicht in Inseln aufwächst. Als Konsequenz folgt die Annahme einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur der Kupfersubmonolage mit $\theta_{\text{Cu}} = 1/3$.

Bei der Messserie, die in Abschnitt 7.3 vorgestellt wurde, beobachtet man für $\theta_{\text{Cu}} > 1/3$ einen entgegengesetzten Effekt. Es entstehen nun Kupfer-Cluster, wobei sich dreifach-Muldenplätze zur Kohlenmonoxid-Adsorption bilden. Da die Kupferatomschicht einerseits pseudomorph an die Palladiumunterlage angepasst ist, andererseits aber einen deutlich geringeren Atomradius hat, ist die Absorption der C–O-Schwingung im Vergleich zur Adsorption auf der freien Pd(111)-Oberfläche verschoben ($\Delta\bar{\nu} \approx +4 \text{ cm}^{-1}$). In diesem Zusammenhang muss man also von einem Ensembleeffekt sprechen.

Mit zunehmender Kupferschichtdicke tritt eine C–O-Schwingung auf, die der Adsorption von Kohlenmonoxid on-top auf Kupfer zugeordnet wird. Im Rahmen der Messgenauigkeit lässt sich CO noch adsorbiert auf Kupferfilmen nachweisen, die aus bis zu 10 Lagen bestehen.

8

Ameisensäure – Zersetzung auf der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche

Im Rahmen dieser Arbeit sollte in einem Modellsystem das Zusammenspiel von Oberflächenanalytik und -modifikation zur Untersuchung einer Modellreaktion gezeigt werden. Die in Kapitel 8 vorgestellten Messungen sind somit als Anwendung der bis hierhin gewonnenen Erkenntnisse zu sehen, indem der Einfluss einer zunehmenden Bedeckung der Pd(111)-Oberfläche mit Kupfer auf die katalytische Zersetzung von Ameisensäure studiert wird. Kohlenmonoxid wirkt hierbei auf Palladium ebenso als Katalysatorgift wie auf Platin (siehe unten), wie im Folgenden gezeigt wird.

8.1. *Literaturüberblick*

Die Adsorption und Zersetzung von Ameisensäure auf Oberflächen im UHV wurde intensiv untersucht. Ein Übersichtsartikel von Columbia et al. fasst die Erkenntnisse diesbezüglich für die Übergangsmetalle Cu, Fe, W, Ni, Ru, Ag, Au, Pt, Pd und Rh zusammen [Columbia 1994].

Ameisensäure adsorbiert auf Pt(111) bei $T < 100$ K in Submonolagen planar unter Ausbildung von Wasserstoffbrücken in Form von Dimeren und Polymeren [Columbia 1992]. Der katalytischen Zersetzung ist bei 150 K die Deprotonierung und Wasserstoffadsorption an der Oberfläche vorgelagert. Das resultierende Formiat-Ion (HCOO^-) richtet sich auf und kann auf 2 verschiedenen Wegen abreagieren. Eine starke Bindung des Formiat-Sauerstoffs zur Oberfläche begünstigt die Dehydratisierung zu Kohlenmonoxid und Wasser, während der alternative Reaktionsweg in einer Dehydrierungsreaktion zur Bildung von Kohlendioxid und Wasserstoff führt. Generell

nimmt die Stärke der Metall-Sauerstoffbindung für Übergangsmetalle im Periodensystem von rechts nach links und von unten nach oben zu.

Auf Pd(111) adsorbiert Ameisensäure unterhalb 130 K in der ersten Lage intakt und liegt dabei assoziiert über Wasserstoffbrücken vor. Aus der Multilage, in der sie ebenfalls über H-Brücken gebunden vorliegt, desorbiert HCOOH bei 150 K. Gleichzeitig setzt die Deprotonierung der Ameisensäure der Monolage zu Formiat ein, die bei ca. 170 K vollständig ist. Zwischen 200 und 250 K zerfällt Formiat zu sofort desorbierendem Kohlendioxid, wobei der gebildete Wasserstoff allein auf der Oberfläche zurückbleibt und erst oberhalb von 300 K rekombinativ als H₂ desorbiert. Die Bildung von Kohlenmonoxid wurde nicht beobachtet [Brandt 2005].

Für die elektrochemische Zersetzung von Ameisensäure an Übergangsmetallen (Pt, Rh, Ir, Au) wurde von Capon et al. schon früh ein Mehrwegemechanismus vorgeschlagen, der, vergleichbar mit den Reaktionsmechanismen im UHV, sowohl die Dehydrierung als auch die Dehydratisierung vorsieht [Capon 1973 (1), Capon 1973 (2)]. Besonders im Fall von Platin führt die Bildung von irreversibel gebundenem CO in Folge des Dehydratisierungsmechanismus zur Vergiftung des Katalysators durch Blockierung der Adsorptionsplätze. Bei Potentialen der Oberflächenoxidation können die gebildeten Metalloxide katalytisch beim Zerfall der Ameisensäure wirken.

Bei der Ameisensäureoxidation auf polykristallinem Platin in schwefelsaurer Lösung wird Formiat als adsorbiertes Intermediat des Dehydratisierungsmechanismus diskutiert [Miki 2002].

Für Palladium wurden im Gegensatz zu Pt, Rh, Ir und Au (siehe oben) keine als Oberflächengifte wirkenden Intermediate bei der elektrochemischen Oxidation der Ameisensäure nachgewiesen. Auch wirkt die Bildung eines Pd-Oberflächenoxids nicht aktivierend, sondern inhibierend auf die Reaktion [Capon 1973 (1)].

Baldauf et al. bestätigen die Befunde von Capon et al. und identifizieren die Pd(100)-Oberfläche als den bezüglich der elektrochemischen Zersetzung der Ameisensäure aktivsten Palladiumkatalysator [Baldauf 1996].

Der Einfluss auf die Zersetzung der Ameisensäure durch Fremdmetalle wie Pt [PAR 75], Pb [Adzic 1977], Cd, Bi, Tl, Cu [Adzic 1978] und Ag [Adzic 1978, Koljadko 1982], abgeschieden auf einer polykristallinen Pd-Oberfläche, wurde in diversen

zyklovoltammetrischen Untersuchungen studiert. Platin als selbst reaktives Metall steigert zunächst die Zersetzungsrates, wird aber mit zunehmender Reaktionszeit durch Katalysatorgifte deaktiviert. Inaktive Fremdmetalle, wie z.B. Kupfer in geringen Konzentrationen von $0,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l in Perchlorsäure, können eine Steigerung der Aktivität im Vergleich zum reinen Palladium bewirken. Als Ursache nach Meinung der Autoren wird eine Verringerung der Anzahl von möglichen Adsorptionsplätzen für reaktionshemmende Adsorbate angenommen. Dagegen erniedrigen geringe Mengen an koadsorbiertem Silber die Reaktivität deutlich. Die Silberatome sollen die Chemisorption von Wasserstoff und damit die Dehydrierung der Ameisensäure unterbinden.

Durch die Bedeckung von Platin-Elektroden mit Palladiumadatomschichten kann eine Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit von Ameisensäure im Vergleich zur unbeschichteten Oberfläche erreicht werden. Dies zeigen die Untersuchungen von Smolin et al. [Smolin 1997] und Lu et al. [Lu 1999] für polykristallines Platin sowie Arenz et al. [Arenz 2003, Arenz 2004] für Pt(111).

8.2. *Experimentelles*

Zur Herstellung der CO-gesättigten Lösungen siehe Abschnitt 5.2.2, die der Kupferlösungen ist in Abschnitt 6.2.1 beschrieben.

Die Präparation der CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode (verwendet zur Messung des CVs in Abbildung 8-2) wurde analog zu Abschnitt 5.2.2 durchgeführt, anschließend erfolgte ein Elektrolytwechsel zu einer Lösung aus 1 M HCOOH / $5 \cdot 10^{-4}$ M CuSO₄ / 10^{-3} M H₂SO₄. Die Durchführung der Messung von Zyklovoltammogrammen (Abbildung 8-1, Abbildung 8-2, Abbildung 8-3) bzw. die Abscheidung von Kupfer (Abschnitt 8.4) ist in Abschnitt 6.2.1 bzw. 6.3.1 beschrieben.

Zur Aufnahme von IR-Spektren (Abschnitt 8.4) in der Dünnschichtanordnung siehe Abschnitt 5.2.2.

8.3. Elektrochemische Oxidation von Ameisensäure

Die elektrochemische Oxidation von 1 M Ameisensäure auf Pd(111) ist in Abbildung 8-1 in Form eines Zyklovoltammogramms dargestellt.

Im anodischen Scan beginnt ihre Zersetzung bei Potentialen oberhalb von 150 mV, wobei der Zersetzungsstrom bis ca. 450 mV stark ansteigt. Darüber hinaus verringert sich die Stromdichte bis 750 mV von ca. 160 auf 90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Im kathodischen Rücklauf ist eine nahezu identische Strom-Spannungskurve zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass keine die Reaktion hemmenden, irreversibel gebundenen Adsorbate gebildet werden. Dieses Verhalten steht in Einklang mit bisherigen Ergebnissen [Capon 1973 (2)].

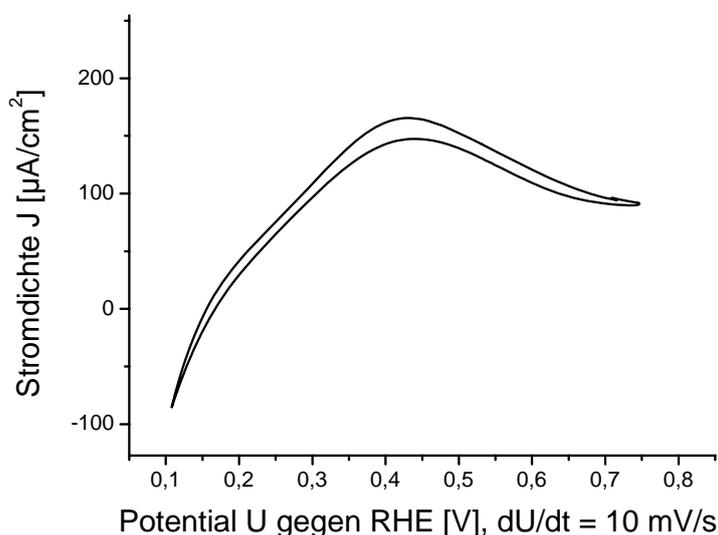


Abbildung 8-1: Zyklovoltammogramm der Pd(111)-Elektrode in 1 M HCOOH / 10^{-3} M H_2SO_4

Hemmend auf die Zersetzung der Ameisensäure wirken Bedeckungen der Oberfläche mit Kohlenmonoxid und Kupfer, was durch die 2 Messungen, die in Abbildung 8-2 zusammengefasst sind, anschaulich dargestellt wird.

Eine CO-bedeckte Pd(111)-Elektrode besitzt in 1 M HCOOH / 10^{-3} M H_2SO_4 unterhalb von 750 mV, wie auch in 10^{-3} M H_2SO_4 (vgl. Abschnitt 5.2.3), keinerlei elektrochemische Aktivität (gestrichelte Kurve). Außer diesem CV zeigt Abbildung 8-2 ein weiteres Experiment analog zu dem in Abschnitt 7.2.2 beschriebenen, bei dem zur Messung eines Zyklovoltammogramms mit einer CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode in einem kupferhaltigen Elektrolyt der untere Umkehrpunkt stufenweise zu niedrigeren Potentialen verschoben wurde. Zunächst findet keine Zersetzung der Ameisensäure statt, was auf die

inhibierende CO-Bedeckung zurückzuführen ist. Erweitert man jedoch den kathodischen Scanbereich, wird Kohlenmonoxid sukzessiv durch die Abscheidung von Kupfer verdrängt und diffundiert in den Elektrolyt. Mit jedem vollständigen Scan wird folglich die CO-Bedeckung geringer (vgl. 7.2). Gleichzeitig wächst im anodischen Scan der Peak der Ameisensäure-Oxidation ab ca. 500 mV an, da diese Reaktion erst mit Auflösung der deaktivierenden Kupfer-UPD-Bedeckung einsetzen kann. Die maximale Peakstromdichte (bei 650 mV) ist in etwa gleichbedeutend mit der vollendeten Auflösung des UPD-Kupfers. Im kathodischen Rücklauf setzt demnach bei $U < 600$ mV mit Abnahme der Stromdichte die Unterpotentialabscheidung von Kupfer wieder ein. Bei ca. 450 mV kommt die Oxidation der Ameisensäure komplett zum Erliegen, weil der UPD-Film dann vervollständigt ist.

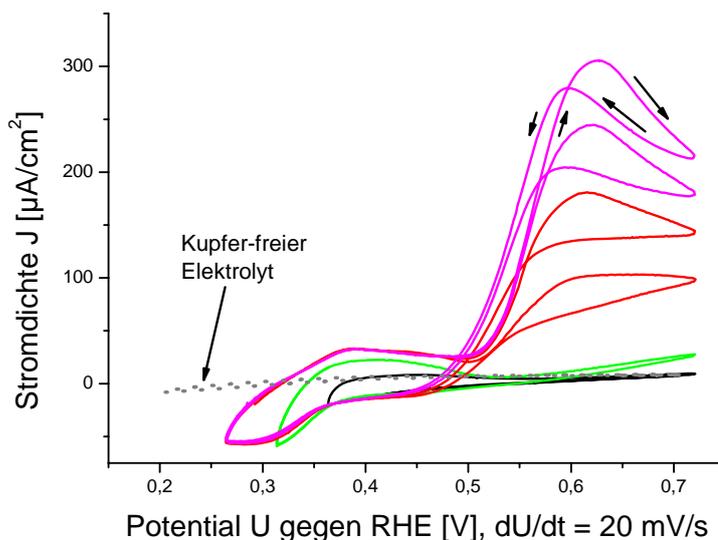


Abbildung 8-2: Zyklovoltammogramm der CO-bedeckten Pd(111)-Elektrode in CO-freier 1 M HCOOH / 10^{-3} M H₂SO₄ und in 1 M HCOOH / $5 \cdot 10^{-4}$ M CuSO₄ / 10^{-3} M H₂SO₄ (letzteres mit stufenweiser Erweiterung des unteren Umkehrpotentials von 0,37 auf 0,27 V)

Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Messreihe M1 und M2 (Abschnitt 6.2) zeigt, dass der UPD-Prozess hier bei Potentialen abläuft, die eher M2 entsprechen. Dies spiegelt den in Abschnitt 6.2.2 diskutierten Einfluss der Ionenstärke bzw. des pH-Wertes auf das System wieder. Die pH-Werte betragen etwa 2,7 für die 10^{-3} M H₂SO₄, 1,0 für die 0,05 M H₂SO₄ sowie ca. 1,5 für die 1 M HCOOH / 10^{-3} M H₂SO₄.

Adzic et al. [Adzic 1978] berichten von einer Steigerung der elektrokatalytischen Aktivität von polykristallinen Pd-Oberflächen bezüglich der Ameisensäure-Oxidation durch eine geringe Konzentration an koadsorbiertem Kupfer. Mit den vorliegenden Messungen ist dem eher zu widersprechen. Dies ist zu folgern aus Abbildung 8-3, die nochmals das CV aus Abbildung 8-2 zeigt, das nach der Desorption von CO durch mehrmaligen Durchlauf durch den Bereich der Kupferabscheidung entstanden ist. Außerdem beinhaltet sie ein Voltammogramm der freien Pd(111)-Oberfläche in 1 M HCOOH / 10^{-3} M H₂SO₄, wobei Werte für Stromdichten $> 450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ nicht mehr abgebildet werden. Beim Vorliegen eines beschleunigenden Effekts von geringen Kupferbedeckungen sollte die Kurve während des kathodischen Scans bei Einsetzen des Cu-UPD-Prozesses eine größere Steigung aufweisen als das Vergleichsspektrum in kupferfreier Lösung. Ebenso wäre mit einem steileren Abfall der Stromdichte nach vollständiger Auflösung der Cu-Adatomschicht im anodischen Umlauf zu rechnen. Dies ist eindeutig nicht gegeben.

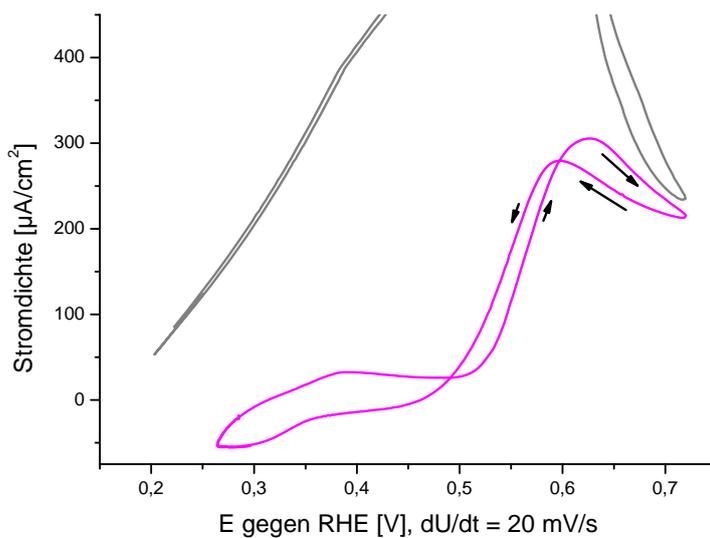


Abbildung 8-3:
Zyklovoltammogramme
der Pd(111)-Elektrode in
1 M HCOOH /
 10^{-3} M H₂SO₄ und in
1 M HCOOH /
 $5 \cdot 10^{-4}$ M CuSO₄ /
 10^{-3} M H₂SO₄

8.4. Katalytische Zersetzung von Ameisensäure

8.4.1. Zur Reaktivität der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche

Die in Abschnitt 6.3 beschriebenen Experimente haben gezeigt, dass durch die Abscheidung von Kupfer auf Pd(111) aus verdünnten Cu^{2+} -Lösungen bei 200 mV gezielt Bedeckungen bis zu einer ca. 1/3 Monolage hergestellt werden können. Submonolagen im Bereich von ca. $1/3 < \theta < 1$ sind mit den gewählten Parametern nicht zugänglich.

Im Folgenden werden Messungen zur katalytischen Zersetzung von Ameisensäure zu CO_2 und Wasserstoff auf kupfermodifizierten Pd(111)-Oberflächen vorgestellt. Nach der Präparation der Kupferadatomschicht (vgl. Abschnitt 6.3) und Absetzen der Probe in 1 M $\text{HCOOH} / 10^{-3}$ M H_2SO_4 ohne Potentialkontrolle wurde mittels IRRAS die Intensität der CO_2 -Bande (2343 cm^{-1}) als Reaktionsprodukt in der Lösung in Abhängigkeit von der Zeit detektiert und somit der Fortgang der Reaktion verfolgt. Durch eine Auftragung der Intensitäten der CO_2 -Bande gegen die Zeit kann die Steigung der Ausgleichsgeraden als relatives Maß für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ermittelt werden (Abbildung 8-4).

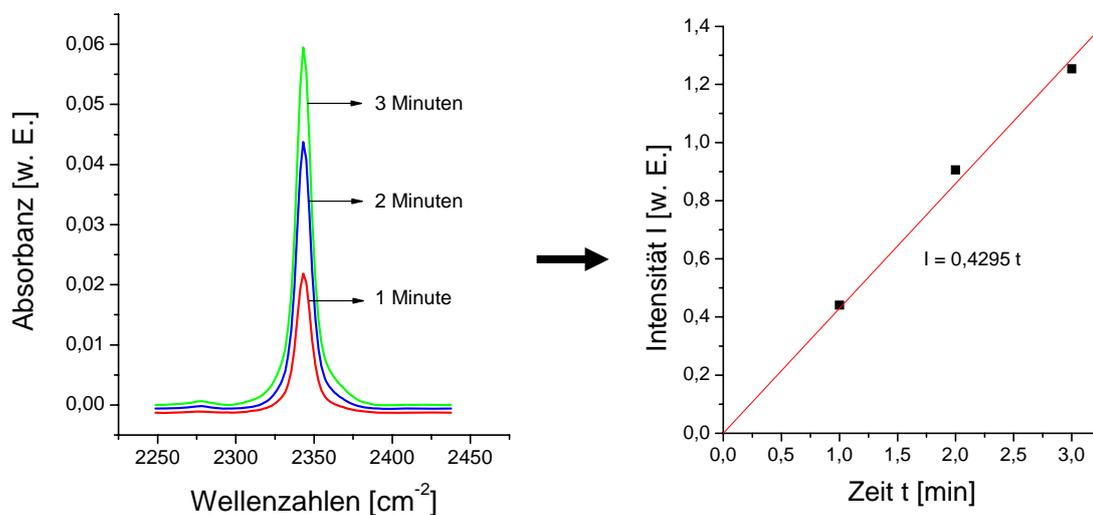


Abbildung 8-4: Auswertung der Messreihe durch Integration der CO_2 -Banden (links) und anschließende Auftragung der so ermittelten Intensitäten gegen die Reaktionszeit, nach der das IR-Spektrum aufgenommen wurde (rechts); die Steigung der Ausgleichsgeraden ist ein Maß für die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei der jeweiligen Kupferbedeckung

Den Einfluss der Kupferbedeckung auf die Zersetzungsrates zeigt schließlich Abbildung 8-5. Eine Auftragung der relativen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten gegen die Cu^{2+} -Konzentrationen der Lösungen, aus denen die Kupferadatomschichten präpariert wurden, lässt erkennen, dass die Reaktivität der Pd(111)-Oberfläche linear mit zunehmender Kupferbedeckung abnimmt. Legt man eine Ausgleichsgerade zu Grunde, beginnt die Deaktivierung der Zersetzung, wenn die Adatomschicht aus einer $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M CuSO}_4$ -Lösung (bei 1-minütiger Abscheidung bei 200 mV) hergestellt wurde. Dies entspricht in guter Näherung der Konzentration, die eine UPD-Schicht mit einem Bedeckungsgrad von $\theta = 1/3$ aufwachsen lässt (vgl. Abschnitt 6.3.2, Abbildung 6-12, A₁). Wählt man zur Kupferabscheidung höhere Elektrolytkonzentrationen, werden pseudomorphe Schichten mit $\theta_{\text{Cu}} > 1$ erzeugt (vgl. Abschnitt 6.3.2, Abbildung 6-12, A₃), die keine katalytische Aktivität mehr besitzen.

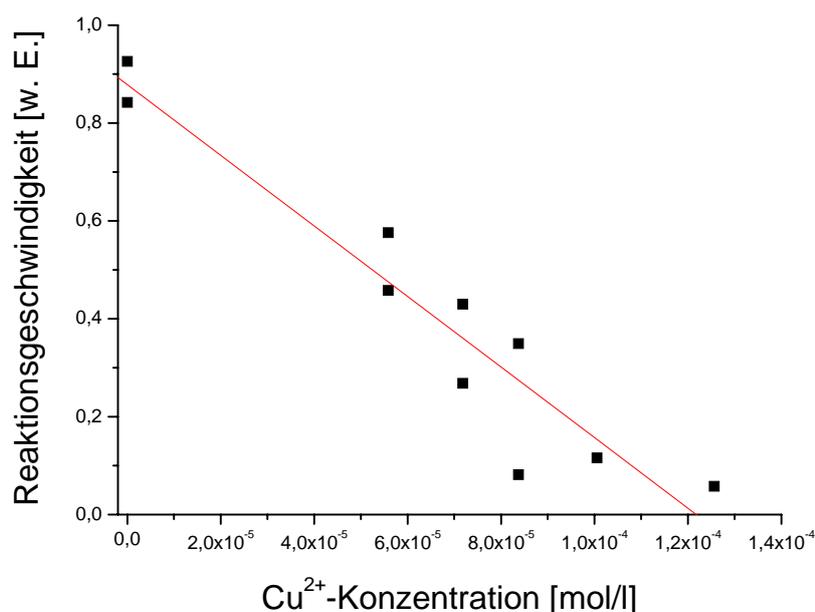


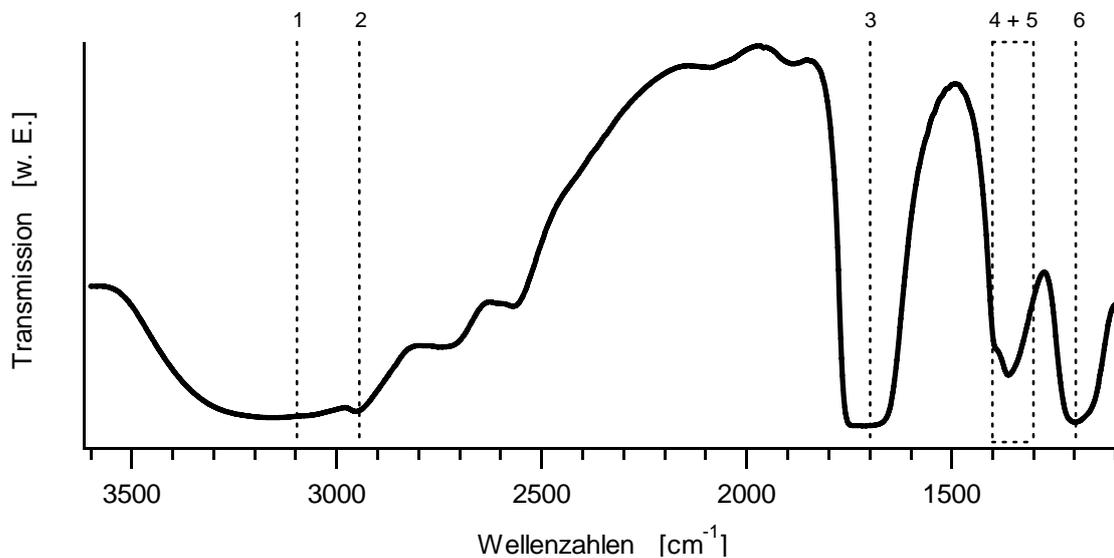
Abbildung 8-5: Auftragung der relativen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Ameisensäurezersetzung gegen den Kupfergehalt der Elektrolytlösung, aus der die Kupfer-modifizierte Pd(111)-Oberfläche hergestellt wurde

Die Streuung der Einzelwerte in Abbildung 8-5 ist bedingt durch die begrenzte Reproduzierbarkeit der experimentellen Durchführung (vgl. Abschnitt 6.3.2, Abbildung 6-12).

8.4.2. Die Schwingungsmoden von Ameisensäure

Um die Schwingungen von potentiellen Intermediaten der Zersetzung von Ameisensäure zu identifizieren, ist die Kenntnis der Schwingungsmoden des reinen, flüssigen Edukts erforderlich.

Abbildung 8-6 zeigt ein in Transmission gemessenes Flüssigphasenspektrum von reiner Ameisensäure. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, erscheinen die Banden in der Gasphase aufgrund der fehlenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen im Vergleich zur flüssigen Phase bei leicht veränderten Wellenzahlen.



	Charakter	flüssig ^{a)}	gasförmig ^{b)}		Charakter	flüssig ^{a)}	gasförmig ^{b)}
1	$\nu(\text{O-H})$	3100	3569	4	$\delta(\text{H-C-O})$	1300 bis 1400	1381
2	$\nu(\text{C-H})$	2900	2942	5	$\delta(\text{H-O-C})$		1220
3	$\nu(\text{C=O})$	1700	1777 (Monomer);	6	$\nu(\text{C-O})$	1200	1104
			1669 (Dimer)		$\delta(\text{OH}),$ $\delta(\text{OCO}),$ $\delta(\text{OH}\cdots\text{O})$	< 1000	< 1000
^{a)} [Socrates 1980]							
^{b)} [Schwell 2001]							

Abbildung 8-6: IR-Spektrum von flüssiger Ameisensäure mit Zuordnung der Schwingungsmoden; Angabe der Schwingungsfrequenzen in cm^{-1}

Im nächsten Abschnitt werden IR-spektroskopische Messungen zur katalytischen Zersetzung der Ameisensäure vorgestellt. Grundsätzlich ist es möglich zu unterscheiden, ob eine beobachtete Absorption von einer Spezies herrührt, die auf der Oberfläche absorbiert ist, oder ob sie in Lösung vorliegt. Dazu wird eine Messserie jeweils einmal mit s- und p-polarisierter IR-Strahlung durchgeführt (vgl. Abschnitt 3.4.2).

8.4.3. *Zum Mechanismus der Zersetzung von Ameisensäure auf Pd(111)*

Abbildung 8-7 und Abbildung 8-8 zeigen exemplarisch zwei IR-Spektrenserien in p-Polarisation (vgl. Abschnitt 3.4.2), die schon in Abschnitt 8.4.1 zur Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure herangezogen wurden. Im ersten Fall war die Pd(111)-Oberfläche mit einer zu ca. 80% vollständigen UPD-Schicht bedeckt ($\theta_{\text{Cu}} = 0,26$), die zweite Messreihe stammt von der Reaktion an der unmodifizierten Probe.

Die Kupfer-Modifikation der Oberfläche führt zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Abschnitt 8.4.1), weshalb es eher möglich sein sollte, Intermediate der Ameisensäure-Zersetzung zu detektieren.

So beobachtet man in der Spektrenserie in Abbildung 8-7 mit voranschreitender Reaktionszeit eine Zunahme der Intensität der CO₂-Bande (positive Bande bei 2343 cm⁻¹, vgl. Abschnitt 8.4.1) sowie von drei Banden (1220 cm⁻¹, 1398 cm⁻¹, 1747 cm⁻¹), die der Ameisensäure zuzuordnen sind. Diese Banden sind auch mit s-polarisierter Anregungsstrahlung als Lösungsspezies messbar (vgl. Abschnitt 3.4.2, In situ IRRAS). Auffallend ist die hohe Frequenz der C–O-Streckschwingung, die auf einen weitgehend unkoordinierten Zustand des Carbonyl-Sauerstoffs hinweist. Im Vergleich zur freien Ameisensäure in der Gasphase zeigt sie nur eine Rotverschiebung um ca. 30 cm⁻¹. Aber auch die beiden anderen Banden passen gut zu den Frequenzen des Monomers in der Gasphase (vgl. Abbildung 8-6). Daraus lässt sich folgern, dass im Zuge der Reaktion Dimer-Moleküle monomerisiert werden, wovon jeweils nur ein Molekül Ameisensäure abreagiert.

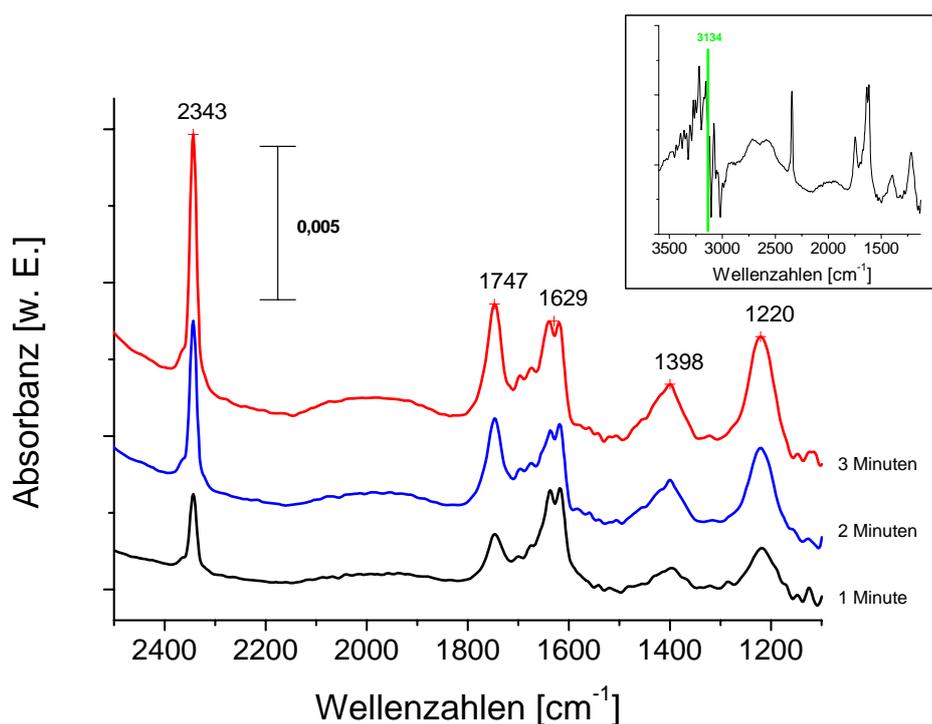


Abbildung 8-7: IR-Spektren der Zersetzung von Ameisensäure auf einer Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche ($\theta_{\text{Cu}} = 0,26$) in 1 M HCOOH / 10^{-3} H₂SO₄; Übersichtsspektrum (rechts oben) nach 1 Minute; p-Polarisation ohne Potentialkontrolle

Die Absorptionsbande, die bei Wellenzahlen von etwa 1629 cm^{-1} detektiert wird, kann zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus herangezogen werden. Sie ist über die Messdauer relativ konstant und tritt in Spektren mit s-Polarisation als positive Bande nicht auf. Als Ursprung dieser Bande könnte eine C–O-Streckschwingung eines Intermediats der Ameisensäure-Zersetzung diskutiert werden, das über ein Sauerstoffatom an ein Pd-Oberflächen-Atom koordiniert vorliegt. Ähnlich wie bei der Bildung der Ameisensäure-Dimeren würde dies zu einer zusätzlichen Bindungsschwächung des konjugierten Carbonyl-Systems (vgl. Abbildung 4-13) und folglich zu einer Rotverschiebung der zugehörigen Absorption führen. Da in diesem Bereich jedoch auch Wasser Absorptionen zeigt (siehe unten), ist diese Interpretation nicht eindeutig vorzunehmen.

IR-Spektren von Messserien, die während der katalytischen Spaltung von Ameisensäure an überwiegend unmodifizierten oder komplett kupferfreien Pd(111)-Oberflächen aufgenommen werden, zeigen sowohl in p- als auch in s-Polarisation Verlustbanden

(negative Banden) bei den gleichen Wellenzahlen, die jedoch abgesehen von der Produktbande des CO_2 von einem Verbrauch der zugehörigen Moleküle im Reaktionsraum zeugen. Abbildung 8-8 zeigt dies für den Fall der freien Oberfläche. Dominierend in diesen Spektren ist immer die negative Bande bei 1627 cm^{-1} , die in den Bereich der H–O–H-Deformationsschwingung von Wasser fällt, sowie die dazugehörige, ca. doppelt so starke Verlustbande der H–O-Valenzschwingung (3134 cm^{-1} , kleines Übersichtsspektrum in Abbildung 8-8 nach 3 Minuten). Letztere ist in einer solchen Intensität in Abbildung 8-7 nicht vorhanden (kleines Übersichtsspektrum in Abbildung 8-7).

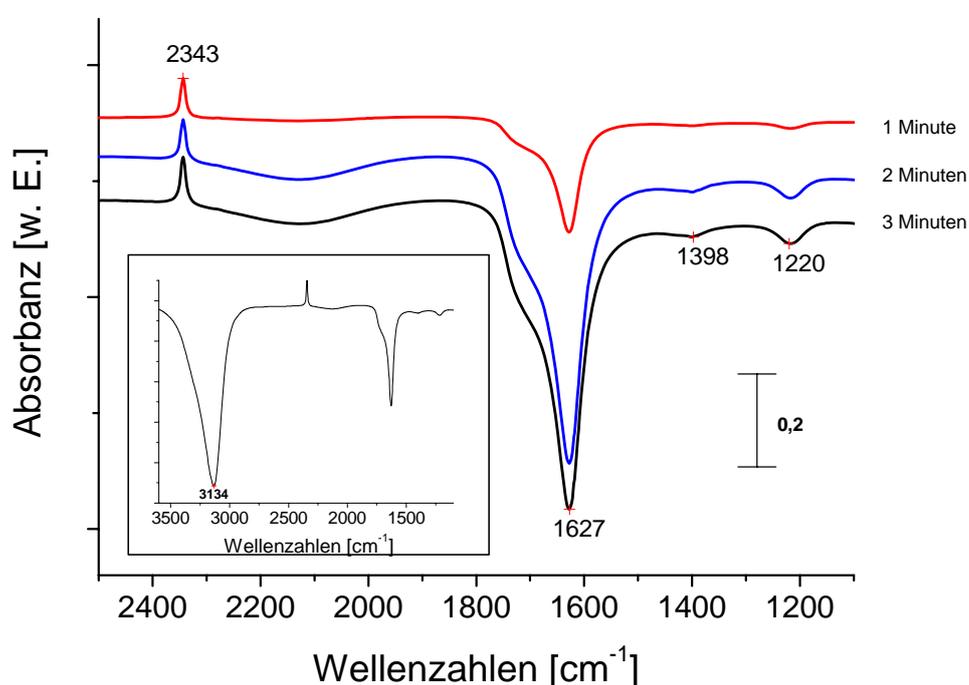


Abbildung 8-8: IR-Spektren der Zersetzung von Ameisensäure auf einer freien Pd(111)-Oberfläche in $1\text{ M HCOOH} / 10^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$; Übersichtsspektrum (links unten) nach 1 Minute; p-Polarisation ohne Potentialkontrolle

Den Abschluss der Experimente zeigt Abbildung 8-9 mit einem CV, das anschließend an sechs direkt aufeinander folgende Versuche zur katalytischen Zersetzung der Ameisensäure mit der freien Pd(111)-Oberfläche gemessen wurde. Nach jedem Versuch erfolgte die Erneuerung der Ameisensäure-Lösung. Diese Versuche dienten dazu, die

Stabilität des Katalysators zu überprüfen. Bei der Auswertung konnte kein Nachlassen der katalytischen Aktivität festgestellt werden.

Die enorme Stromdichte zusammen mit einem ohmschen Verhalten bei der Messung dieses CVs zeigt, dass der gebildete Wasserstoff im Pd-Einkristall gespeichert wird.

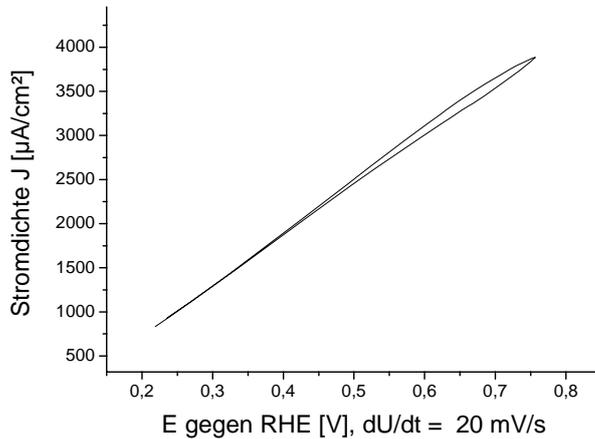


Abbildung 8-9: CV nach mehreren Messreihen der katalytischen Zersetzung von Ameisensäure

8.4.4. Modell für den Zersetzungsmechanismus

Als Mechanismus für die Zersetzung von Ameisensäure wird ein Weg vorgeschlagen, der nach der Monomerisierung die Anbindung über ein Sauerstoffatom an das Substrat mit nachfolgender Deprotonierung des hydroxylischen Wasserstoffs vorsieht. Schließlich desorbiert CO_2 im Zuge der Hydrid-Abstraktion durch den Katalysator [Capon 1973 (1), Capon 1973 (2)]. Das Lösungsmittel spielt dabei eine wichtige Rolle, denn in purer Ameisensäure findet nur eine sehr langsame Zersetzung statt [Brandt 2005].

Die vorliegenden Resultate stützen diesen Mechanismus. Einen entscheidenden Hinweis darauf liefert die komplette Deaktivierung der Zersetzungsreaktion durch eine Kupferatomschicht von $1/3$ Monolage, die im Rahmen dieser Arbeit als eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur identifiziert wurde, sowie das lineare Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Verringerung der Kupferdichte von diesem Bedeckungsgrad aus.

Bei einer Kupfer- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Überstruktur sind keine freien Pd-on-top-Adsorptionsplätze vorhanden, die das Ameisensäure-Molekül für die Anbindung über ein

Sauerstoffatom im Übergangszustand benötigt. Die Anionenüberstruktur des Sulfats sollte die Blockierung der Oberfläche nicht allein verursachen, da die Adsorption des – wenn auch etwas kleineren – Kohlenmonoxid-Moleküls auf der reinen Pd(111)-Oberfläche in H_2SO_4 nicht behindert zu sein scheint. Die vollständige Deaktivierung des Katalysators durch CO-Adsorption stärkt diese Annahme, denn auch die $c(4 \times 2)$ -Struktur des Kohlenmonoxids auf Pd(111) führt zu einer sterischen Blockierung der Pd-on-top-Absorptionsplätze (vgl. Abschnitt 7.2 und Abbildung 7-6).

Nach der Anbindung an das Substrat bei gleichzeitiger Monomerisierung erfolgt die Deprotonierung wahrscheinlich konzertiert mit der Absorption von Wasserstoff durch das Palladium-Substrat. Zum Ladungsausgleich kann der hydroxylische Wasserstoff H1 der Säure abstrahiert werden. Denkbar wäre auch, dass zunächst H2 (oder H1) an ein Wassermolekül gebunden wird. Ist dies der Fall, kann an einer anderen Stelle der Oberfläche ein Proton durch das Metall aufgenommen werden.

Durch die große Stabilität der Ameisensäure-Dimere (vgl. Abschnitt 4.5.1) stellt die Enthalpie der Monomerisierung mit Sicherheit einen großen Beitrag in der Energiebilanz der Ameisensäurezerersetzung dar, der durch einen Beitrag einer Hydratationsenthalpie der Monomeren abgemildert werden kann. Dies sollte mit ursächlich für die schleppende Reaktion mit reiner Ameisensäure sein.

Eine Anreicherung der Ameisensäure-Monomeren (durch die Entstehung einer scharfen Bande bei 1745 cm^{-1}) in der Dünnschicht zeigt den ersten Reaktionsschritt an. Das CV in Abbildung 8-9 sowie die Reaktivität der Probe über viele Messreihen hinweg sind Belege für die Speicherung des Wasserstoffs in dem Pd-Einkristall. Ein konzertierter Mechanismus ist anzunehmen, da in den IR-Spektren, die bei Messung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten in Abschnitt 8.4 aufgenommen wurden, keine eindeutigen Absorptionen von Intermediaten zu erkennen sind. Möglicherweise ist die Koordination eines Sauerstoffatoms des Moleküls an die Oberfläche mittels IRRAS detektierbar (Bande bei 1627 cm^{-1} in Abbildung 8-7), wenn die Reaktion durch Kupferadsorption verlangsamt wird und somit nicht von Schwingungen des H_2O überlagert wird.

Abbildung 8-10 zeigt den Vorschlag eines Mechanismus der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure auf der Pd(111)-Oberfläche, wie er ähnlich schon von Capon et al. und Brandt et al. vorgeschlagen wurde (siehe oben).

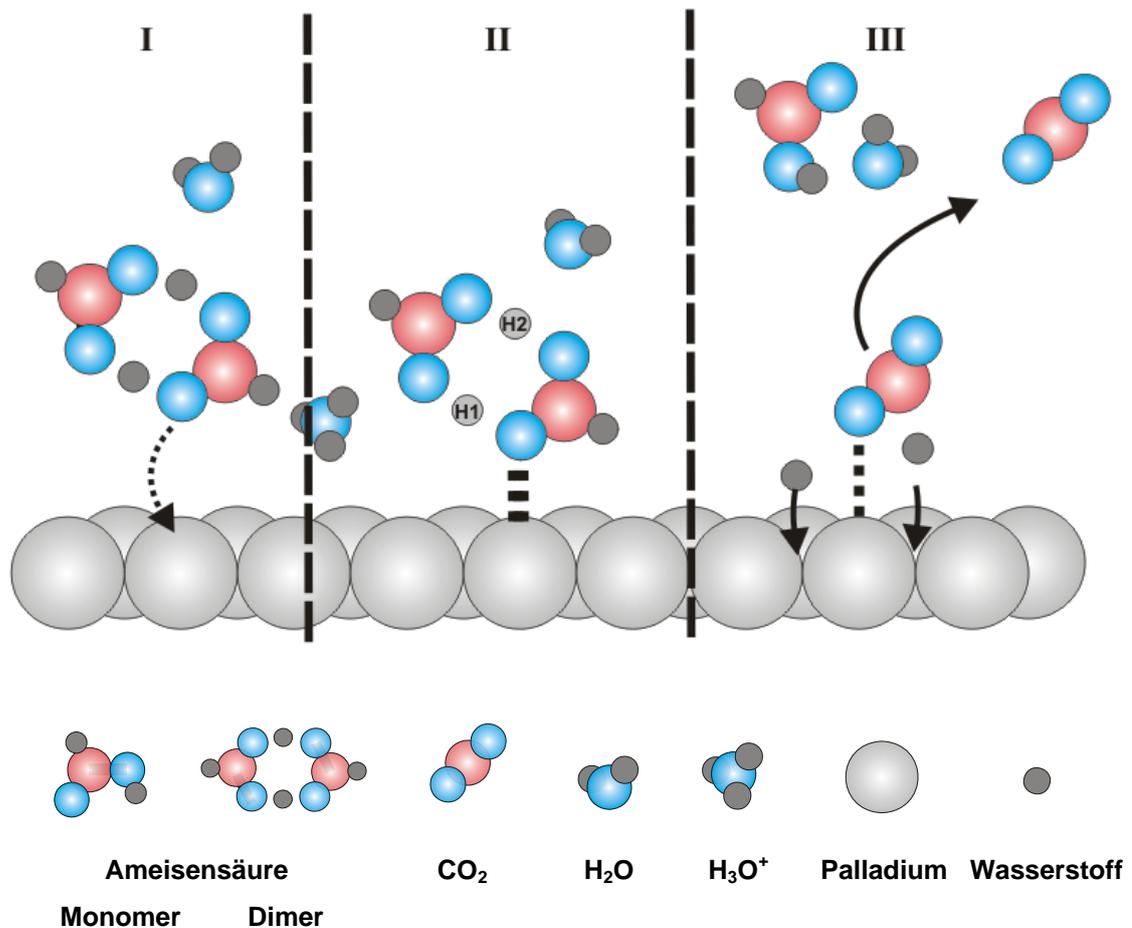


Abbildung 8-10: Vorschlag eines Mechanismus zur katalytischen Zersetzung von Ameisensäure auf der Pd(111)-Oberfläche; Monomerisierung des Ameisensäure-Dimers und Koordination der Ameisensäure über ein Sauerstoffatom on-top an ein Pd-Atom (I + II), konzertierte Zersetzung unter Deprotonierung und Hydridabspaltung, Freisetzung von CO₂, Abstraktion von Hydrid und Proton (III)

8.5. Zusammenfassung: Ameisensäure – Zersetzung auf der Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberfläche

Die elektrochemische Zersetzung von Ameisensäure erfährt durch die Abscheidung einer Kupfer-UPD-Schicht auf der Pd(111)-Elektrode eine komplette Inhibierung (vgl. Abbildung 8-3). Das gleiche gilt für die katalytische Zersetzung, bei der ebenfalls eine

Kupferbedeckung mit $\theta_{\text{Cu}} = 1/3$ für die Deaktivierung des Pd(111)-Einkristalls ausreichend ist. Eine aktivierende Wirkung von geringen Konzentrationen an Kupferadatomten kann nicht festgestellt werden.

Für den Mechanismus der katalytischen Zersetzung der Ameisensäure kann eine Koordination eines Sauerstoffatoms on-top an ein Palladiumatom als initiierender Schritt bei gleichzeitiger Monomerisierung der Dimere angenommen werden. Denn eine Blockierung dieser Adsorptionsplätze, wie sie durch eine Kupfer- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur oder die $c(4 \times 2)$ -Struktur des Kohlenmonoxids erreicht wird, stoppt die Reaktion.

Nachfolgend zersetzt sich das Molekül, wobei wahrscheinlich konzertiert Hydrid und ein Proton zum Ladungsausgleich abstrahiert wird.

Die elektrochemische Zersetzung unterscheidet sich möglicherweise nur dadurch von der katalytischen Reaktion, dass die Pd-Elektrode den gelösten Wasserstoff an der Grenzfläche zu einem Proton oxidiert.

9

Zusammenfassung und Ausblick

Bisher wurde in der Literatur ein widersprüchliches Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid auf der Pd(111)-Oberfläche zwischen UHV und wässrigen Lösungen bei Raumtemperatur beschrieben: Während im UHV gemessene IRRAS-Spektren bei einem maximalen Bedeckungsgrad durch eine einzelne Bande charakterisiert werden, beobachtete man bisher in Lösung immer zwei Banden mit unterschiedlichen Intensitäten. Es konnte hier gezeigt werden, dass die Doppelbandenstruktur auf einer Rauigkeit der Oberfläche beruht, die die CO-Moleküle teils von einer muldengebundenen in eine brückengebundene Koordination mit dem Substrat zwingen, ähnlich wie sie auf einer (100)-orientierten Oberfläche vorherrscht. Diese Rauigkeit tritt bei der Präparation des Einkristalls im UHV im Gegensatz zu Methoden wie Flammentempern und Elektropolieren nicht auf. Demnach korreliert das in situ Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid durchaus mit den Erwartungen, die man mit den Resultaten der UHV-Studien verbindet.

Mit Hilfe von EC-STM-Messungen sollten sich die strukturellen Unterschiede der Oberfläche aufgrund der verschiedenen Präparationsmethoden aufklären lassen.

Messungen zur CO-Adsorption an einer Pd(111)-Oberfläche, die mit einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cu-Überstruktur bedeckt war, unterstützen ebenfalls die in der Literatur diskutierte neuere Annahme, dass CO auf Muldenplätzen adsorbiert vorliegt. Bei dieser Kupferbedeckung sind Brückenplätze (und auch on-top-Plätze) für die CO-Adsorption blockiert. Dennoch findet Adsorption statt als Beweis für die Besetzung von Muldenplätzen.

Die Modifikation der Probe mit Sauerstoff führt zu einer Deaktivierung bezüglich der CO-Adsorption im UHV. Dies steht in Zusammenhang mit der Einlagerung von subsurface-Sauerstoff und/oder der Bildung eines Oberflächenoxids. Die Untersuchung der im UHV

mit Sauerstoff modifizierten Pd(111)-Oberfläche zeigt in situ bezüglich der CO-Adsorption keine Unterschiede zur perfekt präparierten Probe. Da dies zwangsläufig unter reduktiven Bedingungen erfolgt, können hier keine Aussagen bezüglich subsurface-Sauerstoff und/oder eines Oberflächenoxids getroffen werden. Für den Fall einer möglichen Reduktion dieser Spezies ist diese dann ohne Auswirkung auf das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid. Hier könnten weitere Messungen mit gezielt im UHV präpariertem „subsurface“-Sauerstoff Aufklärung bringen.

Für die elektrochemische Abscheidung von Kupfer auf Pd(111) wurde ein UPD-Prozess nachgewiesen, der zu einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur mit einem Bedeckungsgrad an Kupfer von $\theta_{\text{Cu}} = 1/3$ führt. Der Nachweis gelang durch EC-Experimente kombiniert mit dem Einsatz von CO als Sondenmolekül. Die bei der Abscheidung bzw. der Auflösung dieser Schicht in zykl voltammetrischen Messungen ausgetauschten Ladungsmengen entsprechen in guter Genauigkeit dieser Bedeckung. Für die Anzahl der bei diesem Prozess ausgetauschten Elektronen wird entsprechend der Wertigkeit der Cu^{2+} -Ionen $z = 2$ bestimmt. In Analogie dazu kann auch bei der Abscheidung von Kupfer bei 200 mV aus verdünnten Cu^{2+} -Lösungen eine besondere Stabilität dieser Überstruktur nachgewiesen werden. Bei der Adsorption von CO auf einer so mit Kupfer bedeckten Pd(111)-Oberfläche beobachtet man in IR-Spektren eine einzelne, leicht zu geringeren Wellenzahlen verschobene Bande ($\Delta\bar{\nu} \approx -7 \text{ cm}^{-1}$). Sie zeigt eine um 1/3 geringere Intensität als bei einem entsprechenden Experiment mit der kupferfreien Oberfläche. Eine Struktur aus Kupferinseln oder -clustern sollte bei verringerter Intensität keine Verschiebung der CO-Bande verursachen. Da sich sowohl bei dem UPD-Prozess als auch bei der Kupferabscheidung bei 200 mV eine besondere Stabilität einer 1/3 Submonolage herausgestellt hat, kann man in beiden Fällen auf die gleiche $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur schließen.

In der Literatur wurden für den UPD-Prozess von Kupfer auf Pd(111) in unterschiedlichen Elektrolyten und Elektrolytkonzentrationen Ladungsmengen bestimmt, die eher auf die Abscheidung bzw. Auflösung einer pseudomorphen (1 x 1)-Monolage deuteten. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit, in einem Fall auch bei im Vergleich zu Literaturdaten identischen Elektrolytkonzentrationen, nicht reproduziert werden. Es erscheint möglich, dass nur eine ideal glatte Oberfläche zu einer Anionenstabilisierung der 1/3 Monolage führt.

Strukturen mit einem Bedeckungsgrad an Kupfer, der über $\theta_{\text{Cu}} = 1/3$ hinausgeht, wurden durch CO-Adsorption und anschließende Abscheidung von Kupfer bei 200 mV und in umgekehrter Reihenfolge hergestellt. Aus den IR-Daten lässt sich ableiten, dass unter diesen Bedingungen ein Insel- oder Clusterwachstum einsetzt. Auch auf diesen Kupferinseln oder -Clustern adsorbiert CO, die zugehörigen CO-Banden sind leicht zu höheren Wellenzahlen verschoben ($\Delta\bar{\nu} \approx +4 \text{ cm}^{-1}$). Weiterhin ist bei geschlossenen Kupferschichten bis zu einer Dicke von 5 – 10 Lagen auch on-top-Adsorption zu beobachten.

Es erscheint sinnvoll, die elektrolytisch abgeschiedenen Kupferfilme mit solchen zu vergleichen, die im UHV aufgedampft werden. Mit Hilfe der Transferkammer ist es einfach möglich, die Kupferschichtdicke durch Stripping-Experimente exakt zu bestimmen. Die Adsorption von CO auf elektrolytisch abgeschiedenen Kupferfilmen im UHV konnte nicht nachgewiesen werden. Ein Grund könnte das Mitschleppen koadsorbiertes Lösungsmittelmoleküle aus der Glovebox ins Vakuum sein, die nur durch einen Temperschritt zu entfernen sind. Die gleichzeitig dabei einsetzende Legierungsbildung des Kupfers mit dem Palladiumsubstrat verhindert jedoch aussagekräftige Ergebnisse.

Den Abschluss dieser Arbeit bildeten in situ Untersuchungen zur elektrochemischen und katalytischen Aktivität von Kupfer-modifizierten Pd(111)-Oberflächen bei der Zersetzung von Ameisensäure. Eine in der Literatur diskutierte Aktivierung durch geringe Kupferbedeckungen konnte nicht beobachtet werden. Dagegen bewirkt die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Cu-Überstruktur die vollständige Inhibierung der katalytischen Reaktion. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass eine on-top-Bindung der Ameisensäure über das Sauerstoffatom im Übergangszustand blockiert wird. Letzteres gilt auch für die CO-bedeckte Oberfläche.

Die Modifikation der Pd(111)-Oberfläche mit anderen Fremdmetallen ist als Ergänzung der hier durchgeführten Untersuchungen bezüglich der katalytischen Aktivität anzustreben.

10

Literatur

- Adzic 1977 R. R. Adzic, D. N. Simic, A. R. Despic, D. M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, 80, 81
- Adzic 1978 R. R. Adzic, M. D. Spasojevic, A. R. Despic, *J. Electroanal. Chem.* **1978**, 92, 31
- Arenz 2003 M. Arenz, V. Stamencovic, T. J. Schmidt, K. Wandelt, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4242
- Arenz 2004 M. Arenz, V. Stamencovic, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Surf. Sci.* **2004**, 573, 57
- Atkins 1996 P. W. Atkins, „Physikalische Chemie“, VCH Weinheim, **1996**
- Auger 1925 P. Auger, *J. Phys. Radium* **1925**, 6, 205
- Bagus/Pacchioni 1992 P. S. Bagus und G. Pacchioni, *Surf. Sci.* **1992**, 278, 427
- Baldauf 1996 M. Baldauf, D. M. Kolb, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 11375
- Beden 1988 B. Beden, C. Lamy in „Spectroelectrochemistry – Theory and Practice“, Plenum Press, New York, **1988**
- Bishop 1969 H. E. Bishop, J. C. Riviere, *Surf. Sci.* **1969**, 17, 462
- Blake 1960 P.G. Blake, C. Hinshelwood, *Proc. R. Soc. London A* **1960**, 255, 444
- Blake 1971 P.G. Blake, H.H. Davies, G.E. Jackson, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 10, 1923
- Blyholder 1964 G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 2772
- Bourguignon 1998 B. Bourguignon, S. C., B. Dragnea, H. Dubost, *Surf. Sci.* **1998**, 418, 171
- Bradshaw 1978 A.M. Bradshaw, F. M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **1978**, 72, 513
- Brandt 2005 M. Brandt, Dissertation, Universität Bonn **2005**

- Capon 1973 (1) A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 44, 239
- Capon 1973 (2) A. Capon, R. Parsons, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, 45, 205
- Chatt 1953 J. Chatt, L.A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939
- Chierchie 1988 T. Chierchie, C. Mayer, *Electrochim. Acta* **1988**, 33, 341
- Clavilier 1980 J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 107, 211
- Columbia 1992 M. R. Columbia, A. M. Crabtree, P. A. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1231
- Columbia 1994 M. R. Columbia, P. A. Thiel, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 369, 1
- Conrad 1977 H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, E.E. Latta, *Surf. Sci.* **1977**, 65, 245
- CRC Handbook 2007 „CRC handbook of chemistry and physics“, 88. Edition, CRC Press, London **2007**
- Cuesta 1999 A. Cuesta, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 466, 165
- De Griffith 1986 Griffith, de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry in Chemical Analysis", Vol. 83, Wiley Interscience, New York, **1986**
- De Siervo 2005 A. De Siervo, R. Paniago, E. A. Soares, H.-D. Pfannes, R. Landers, G. G. Kleiman, *Surf. Sci.* **2005**, 575, 217
- Elschenbroich 2005 C. Elschenbroich, „*Organometallchemie*“. Teubner, Stuttgart, **2005**
- Ertl 1985 G. Ertl, J. Küppers, „Low Energy Electrons and Surface Chemistry“. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1985**
- Eve 2002 J.K. Eve, E.M. McCash, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 202
- Feibelman 2001 P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, J. Dumesic, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4018
- Gabasch 2006 H. Gabasch, W. Unterberger, K. Hayek, B. Klötzer, G. Kresse, C. Klein, M. Schmid, P. Varga, *Surf. Sci.* **2006**, 600, 205
- Gestis <http://www.dguv.de/bgia/de/gestis/stoffdb/index.html>
- Gießel 1998 T. Gießel, O. Schaff, C.J. Hirschmugl, V. Fernandez, K.-M. Schindler, A. Theobald, S. Bao, R. Lindsay, W. Berndt, A.M. Bradshaw, C. Baddeley, A.F. Lee, R.M. Lambert, D.P. Woodruff, *Surf. Sci.* **1998**, 406, 90
- Greenwood 1988 N. N. Greenwood, A. Earnshaw, „*Chemie der Elemente*“, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**

- Guidelli/Schmickler 2000 R. Guidelli, W. Schmickler, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2317
- Hamann 2003 C. H. Hamann, W. Vielstich, „*Elektrochemie*“, Wiley VCH, Weinheim, 3. Auflage, **2003**
- Hammer/Nørskov 1996 B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 2141
- Hammer/Nørskov 2000 B. Hammer, J.K. Nørskov, *Adv. Catal.* **2000**, *47*, 71
- Handbook of AES „Handbook of Auger Electron Spectroscopy“, 3. Edition, Physical Electronics Inc., Eden Prairie, **1995**
- Hayden 1985 B. E. Hayden, K. Kretzschmar, A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **1985**, *155*, 553
- Heinze 1984 J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *823*, 96
- Henzler/Göppel 1991 M. Henzler, W. Göpel, „Oberflächenphysik des Festkörpers“, Teubner Studienbücher Physik, Stuttgart **1991**
- Hesse 1987 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 3. überarb. Aufl., Stuttgart, New York, Thieme **1987**
- Hoffmann 1983 F.M. Hoffmann, *Surf. Sci. Rep.* **1983**, *3*, 107
- Holleman 1995 F. A. Holleman, N. Wiberg (Ed.), „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“, 34. Edition, 101. Auflage, de Gruyter, **1995**
- Hopster/Ibach 1978 H. Hopster, H. Ibach, *Surf. Sci.* **1978**, *77*, 109
- Hori 1995 Y. Hori, O. Koga, H. Yamazaki, T. Matsuo, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 2617
- Hoshi 2002 N. Hoshi, M. Kuroda, O. Koga, Y. Hori, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9107
- Hultgren 1973 R. Hultgren, P.A. Desai, D.T. Hawkins, M. Gleiser, K.K. Kelly, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, American Society for Metals, Metals Park, OH, **1973**
- Kim 2001 Y.-G. Kim, J. H. Baricuatro, M. P. Soriaga, D. W. Suggs, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, *509*, 170
- Kiskinova 1982 M. P Kiskinova, G. M Bliznakov, *Surf. Sci.* **1982**, *123*, 61
- Klikovits 2007 J. Klikovits, E. Napetschnig, M. Schmid, N. Seriani, O. Dubay, G. Kresse, P. Varga, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 045405
- Koljadko 1982 J. Koljadko, B. I. Podlovchenko, R. Wetzels, L. Müller, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, *137*, 117

- Kuhn 1992 W. K. Kuhn, J. Szanyi, D. W. Goodman, *Surf. Sci. Lett.* **1992**, 274, L611
- Kuliev 1985 S. A. Kuliev, Z. B. Zulfugarov, V. S. Bagotzky, Y. U. Vassiliev, *Elektrokhimiya* **1985**, 21, 964
- Kunimatsu 1989 K. Kunimatsu, M. G. Samant, H. Seki, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 258, 163
- Lachenwitzer 2002 A. Lachenwitzer, N. Li, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 532, 85
- Lambert 1996 D.K. Lambert, *Electrochim. Acta*, **1996**, 41, 623
- Lavrion 1979 E. Lavrion, *J. Electroanal. Chem.* **1979**, 101, 19
- Leisenberger 2000 F. Leisenberger, G. Koller, M. Sock, S. Surnev, M. Ramsey, F.P. Netzer, B. Klötzer, K. Hayek, *Surf. Sci.* **2002**, 445, 380
- Lennartz 1999 M. Lennartz, P. Broekmann, M. Arenz, C. Stuhlmann, K. Wandelt. *Surf. Sci.* **1999**, 442, 215
- Lennartz 2000 M. Lennartz, Dissertation, Universität Bonn **2000**
- Loffreda 1999 D. Loffreda, D. Simon, P. Sautet, *Surf. Sci.* 1999, 425, 68
- Lopez 2001 N. Lopez, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **2001**, 477, 59
- Lu 1999 G.-Q. Lu, A. Crown, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9700
- Lundgren 2002 E. Lundgren, G. Kresse, C. Klein, M. Borg, J. Andersen, M.D. Santis, Y. Gauthier, Ch. Konvicka, M. Schmid, P. Varga, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 246103
- Méndez 2005 J. Méndez, S. H. Kim, J. Cerdá, J. Wintterlin, G. Ertl, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 085409
- Miki 2002 A. Miki, S. Ye, M. Osawa, *Chem. Commun.* **2002**, 1500
- Nakamura 2004 M. Nakamura, Y. Sakurai, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 63
- Nakamura 2004 M. Nakamura, Y. Sakurai, M. Ito, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 63
- Neef 2006 M. Neef, K. Doll, *Surf. Sci.* **2006**, 600, 1085
- Ohtani 1987 H. Ohtani, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1987**, 187, 372
- Okada 2001 J. Okada, J. Inukai, K. Itaya, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 3297
- Ortega 1982 A. Ortega, F.M. Hoffman, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.*, **1982**, 119, 79

- Pritchard 1978 J. Pritchard in „Chemical Physics of Solids and Their Surfaces”, Specialist Periodical Reports Vol. 7, The Chemical Society, London, **1978**
- Rath 1981 D. L. Rath, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1981**, 109, 641
- Raval 1988 R. Raval, S.F. Parker, M.E. Pemble, P. Hollins, J. Pritchard, M.A. Chester, *Surf. Sci.* **1988**, 203, 353
- Rose 2002 M.K. Rose, T. Mitsui, J. Dunphy, A. Borg, D.F. Ogletree, M. Salmeron, P. Sautet, *Surf. Sci.* **2002**, 512, 48
- Rupprechter 2002 G. Rupprechter, H. Unterhalt, M. Morkel, P. Galletto, L. Hu, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **2002**, 502, 109
- Rupprechter 2004 G. Rupprechter, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **2004**, 100, 237
- Salimon 2002 J. Salimon, R.M. Hernández-Romero, M. Kalaji, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 538-539, 99
- Sashikata 1991 K. Sashikata, N. Furuya, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 316, 361
- Schütze 1958 M. Schütze, *Angew. Chem.* **1958**, 70, 697
- Schweitzer 2003 C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1685
- Schwell 2001 M. Schwell, S. Leach, K. Hottmann, H.-W. Jochims, H. Baumgärtel, *Chem. Phys.* **2001**, 272, 77
- Severson 1998 M.W. Severson, M.J. Weaver, *Langmuir* **1998**, 14, 5603
- Smolin 1997 A. V. Smolin, B. I. Podlovchenko, Y. M. Maksimov, *Russian Journal of Electrochemistry* **1997**, 33, 477
- Socrates 1980 G. Socrates, „Infrared Characteristic Group Frequencies”, John Wiley & sons, New York, **1980**
- Stern 1924 O. Stern, *Zeitschrift für Elektrochemie* **1924**, 30, 508
- Stewart 2001 J. J. P. Stewart, Fujitsu Ltd. **2001**
- Surnev 2000 S. Surnev, M. Sock, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, M. Wiklund, M. Borg, J.N. Andersen, *Surf. Sci.* **2000**, 470, 171
- Todorova 2005 M. Todorova, K. Reuter, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 195403
- Tüshaus 1990 M. Tüshaus, W. Berndt, H. Conrad, A.M. Bradshaw, B. Persson, *Appl. Phys. A* **1990**, 51, 91
- Unterhalt 2002 H. Unterhalt, G. Rupprechter, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 356
- Vogel 1995 H. Vogel, „Gerthsen Physik“, Springer-Verlag, 18. Auflage,

- Berlin, **1995**
- Wan 2000 L.-J. Wan, T. Suzuki, K. Sashikata, J. Okada, J. Inukai, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 484, 189
- Weaver 1993 M.J. Weaver, *Appl. Surf. Sci.*, **1993**, 67, 147
- Weissman 1980 D.L. Weissman, M.L. Shek, W.E. Spicer, *Surf. Sci.* **1980**, 92, L59
- Wu 2000 Z.-L. Wu, Z.-H. Zang, S.-L. Yau, *Langmuir* **2000**, 16, 3522
- Yoshioka 1990 K. Yoshioka, F. Kitamura, M. Takeda, M. Takahashi, M. Ito, *Surf. Sci.* **1990**, 227, 90
- Zheng 2000 G. Zheng, E. I. Altman, *Surf. Sci.* **2000**, 462, 151
- Zou 1999 (1) S. Zou, R. Gomez, M. J. Weaver, *Langmuir* **1999**, 15, 2931
- Zou 1999 (2) S. Zou, R. Gomez, M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 474, 155

