

Grundlagenuntersuchungen an modifizierten Ru und Pt Oberflächen für die Direktmethanolbrennstoffzelle

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Nicky Leonard Wilhelm Bogolowski

aus Porz am Rhein, jetzt Köln

Bonn, Januar 2020

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

Erstgutachter (Betreuer): Prof. Dr. Helmut Baltruschat

Zweitgutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

Fachnahes Mitglied: Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel

Fachfremdes Mitglied: Priv.-Doz. Dr. Elisabeth Soergel

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2020

Erscheinungsjahr: 2021

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen
als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die Zitate
kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 09. Januar 2020

(Nicky Bogolowski)

“Books may look like nothing more than words on a page, but they are actually an infinitely complex imaginotransference technology that translates odd, inky squiggles into pictures inside your head.”

— Jasper Fforde, *The Well of Lost Plots*

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Polykristalline und einkristalline Elektroden	3
2.1.1	Kugelpackungen	6
2.1.2	Niedrig indizierte fcc Oberflächen	6
2.1.3	Niedrig indizierte hcp Oberflächen	8
2.1.4	Beschreibung von Überstrukturen	10
2.1.5	Relaxation und Rekonstruktion	11
2.1.6	Vizinal gestufte Pt Einkristalloberflächen	13
2.1.7	Modell der „harten Kugeln“ für gestufte Pt Oberflächen	16
2.2	Zyklische Voltammetrie	18
2.3	Elektrochemische Metallabscheidung an Elektroden	18
2.4	Rotierende Ring-Scheibe Elektrode	21
2.5	Differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie	25
2.6	Untersuchungsmethoden im Ultrahochvakuum	26
2.6.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	26
2.6.2	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	30
2.7	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	31
2.7.1	Adsorptionswiderstand und -Kapazität	34
2.8	Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	36
3	Literaturübersicht	39
3.1	Zyklische Voltammetrie der Pt Einkristalle	39
3.2	Zyklische Voltammetrie der Ru Oberflächen	43
3.3	Ru Abscheidung auf Pt Oberflächen	44
3.4	Pt Abscheidung an Ru Oberflächen	47
3.5	Cu Unterpotenzialabscheidung an Pt und Ru Oberflächen	49

3.6	Sauerstoffreduktion an Pt und Ru Oberflächen	51
3.7	Sauerstoffreduktion an mit Chalkogeniden modifizierten Pt und Ru Oberflächen ...	54
3.8	Struktur von Chalkogenidadsorbaten an Ru und Pt.....	59
3.9	Wolfram und Platin	61
4	Experimentelles	67
4.1	Allgemeines	67
4.1.1	Verwendete Chemikalien	67
4.1.2	Reinigung der Glasgeräte	68
4.1.3	Herstellung der Elektrolyte	68
4.1.4	Verwendete Zellen	69
4.1.5	Verwendete Referenz- und Gegenelektroden.....	72
4.1.6	Pt Einkristalle und polykristalline Au bzw. Pt Elektroden.....	73
4.1.7	Reinigung der Pt und Au Elektroden	74
4.1.8	Präparation der scheibenförmigen Einkristalle und Bead-Einkristalle	74
4.1.9	Erfassung und Auswertung der Messdaten.....	75
4.2	RRDE Messungen zur Sauerstoffreduktion an RuSe Elektroden	75
4.2.1	Zusammenbau und Reinigung der Arbeitselektrode	76
4.3	Ru und Se Abscheidung an Pt(111).....	77
4.4	Messungen an quasi-einkristallinen Ru Filmen in Cardiff/UK.....	77
4.4.1	Präparation der quasi-einkristallinen Ru Filme.....	78
4.4.2	Pt Abscheidung an den quasi-einkristallinen Ru Filmen	78
4.5	H-Zellen Untersuchungen zur Adsorption von Orthowolframaten Pt Einkristallen .	78
4.6	DEMS Untersuchungen zur CO-Oxidation an W/Pt(111) und PW ₁₂ /Pt(111).....	79
4.6.1	Bestimmung von K*(CO ₂)	81
4.6.2	Indirekte Bestimmung der Wolfram-Bedeckung mit Hilfe der CO-Oxidation..	81
4.7	UHV Untersuchungen zur Abscheidung von Wolfram an Pt(111).....	82

4.7.1	Auswertung der XPS-Spektren und Bestimmung des absoluten W-Bedeckungsgrad	87
4.8	Impedanzuntersuchungen zur Abscheidung von Wolfram an Pt(111).....	88
4.9	EC-STM Untersuchungen an W/Pt(111) und PW_{12} /Pt(111).....	88
5	Sauerstoffreduktion an mit Se modifiziertem polykristallinem Ru.....	91
5.1	Präparation und Charakterisierung der Ru und RuSe Oberflächen.....	91
5.2	Sauerstoffreduktion an den mit Se modifizierten polykristallinen Ru Oberflächen..	93
5.3	Koutecky-Levich Analyse	95
5.4	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der ORR nach Damjanovic	97
5.5	Sauerstoffreduktion an der (fast) vollständig mit Se bedeckten Rupc Oberfläche..	102
5.6	Diskussion der Ergebnisse.....	103
6	Selenabscheidung an mit Ru-Submonolagen modifizierten P(111) Elektroden.....	107
6.1	Diskussion der Ergebnisse.....	109
7	Charakterisierung quasi-einkristalliner Ru Filme auf Pt Einkristallen	111
7.1	Zyklische Voltammogramme der verwendeten Bead-Einkristalle.....	111
7.2	Cu UPD an den Bead-Einkristallen	112
7.3	Zyklische Voltammogramme der quasi-einkristallinen Ru Filme	115
7.4	Cu UPD an quasi-einkristallinen Ru Filmen	117
7.5	Diffusionskontrollierte Abscheidung von Cu auf quasi-einkristallinen Ru Filmen	123
7.6	Pt Abscheidung auf den quasi-einkristallinen Ru Filmen	129
7.7	Diskussion der Ergebnisse.....	133
8	Abscheidung von Wolfram an Pt Einkristallen.....	137
8.1	Ergebnisse der Diplomarbeit	137
8.2	Adsorption von Wolfram an vizinalen Pt(111) Oberflächen und Pt(755).....	140
8.2.1	Voltammetrische Profile der verwendeten Einkristalle im Grundelektrolyten	140
8.2.2	W-Adsorption an vizinalen Pt(111) Oberflächen.....	141
8.2.3	W-Adsorption an Pt(755)	146
8.2.4	Vergleich der experimentell ermittelten Ladungen.....	148

8.3	Adsorption von Wolfram an Pt(111) aus Heteropolyoxometalat-Lösung.....	150
8.4	Impedanzuntersuchungen zur Wolfram Adsorption an Pt(111).....	152
8.5	<i>Ex situ</i> XPS Untersuchungen zur Wolfram Adsorption an Pt(111) in 0,1 M HCl..	161
8.6	CO Adsorptionsexperimente an W/Pt(111) und PW ₁₂ /Pt(111) mittels DEMS	173
8.6.1	CO-Oxidation an Pt(111) nach Adsorption von Wolfram	174
8.6.2	CO-Oxidation an Pt(111) und Ptpc nach Adsorption aus Heteropolyoxometalat-Lösung	179
8.6.3	Vergleich der Experimentell ermittelten Ladungen für die CO-Oxidation.....	181
8.7	<i>In situ</i> STM Untersuchung der Struktur des Wolfram Adsorbats	184
8.8	Diskussion der Ergebnisse zur Wolframabscheidung an Platin	192
9	Zusammenfassung	196
10	Anhang	202
10.1	Abkürzungsverzeichnis	202
10.2	Liste der verwendeten Symbole	203
10.3	Literaturverzeichnis	204
10.4	Eigene Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation	219
10.5	Lebenslauf	221
10.6	Danksagung.....	222

1 Einleitung

Die Direktmethanolbrennstoffzelle (*engl.* direct methanol fuel cell, DMFC) ist eine Niedrigtemperatur-Brennstoffzelle die bei Zelltemperaturen zwischen 60 und 120 °C betrieben wird. Sie wandelt die chemische Energie des Methanols an der Anode elektrokatalytisch in elektrische Energie und Kohlendioxid um. An der Kathode wird in der Regel Sauerstoff aus der Luft an einer Gasdiffusionselektrode zu Wasser reduziert. Beide Elektroden werden durch eine ionendurchlässige Polymermembrane, meist eine Protonen-Austausch-Membran (*engl.* proton-exchange membrane, PEM), elektrisch voneinander getrennt. Die theoretische Spannung einer Einzelzelle liegt bei 1,19 V. Die tatsächliche Spannung im Betrieb ist aber deutlich geringer, da ein Teil des Methanols an der Anodeseite durch die Membran an die Kathode gelangt und dort reduziert wird, was die Effizienz der Brennstoffzelle deutlich herabsetzt. Problematisch ist auch, daß in der DMFC durch unvollständige Umsetzung des Methanols Kohlenmonoxid gebildet werden kann. Dieses adsorbiert auf dem typischerweise aus Platin bestehenden Anodenkatalysator in der Brennstoffzelle, vergiftet diesen und verringert damit die Zelleistung. In verschiedenen Ansätzen wurde in der Literatur daher versucht, die Aktivität der Anode und Kathode durch die Verwendung von binären oder ternären Katalysatoren in Form von Legierungen mit z.B. Ruthenium und Wolfram zu erhöhen und dabei die Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid bzw. Methanol zu steigern. Durch die im Vergleich zur Wasserstoff-Brennstoffzelle geringere Leistungsdichte der DMFC und dem höheren Platinbedarf konnte sich diese kommerziell bis lang nicht durchsetzen. Aufgrund der höheren volumetrischen Energiedichte, des einfachen Transports und der Lagerungsmöglichkeit des flüssigen Methanols liegen die wichtigsten Anwendungen von Direktmethanolbrennstoffzellen zur Zeit bei der mobilen Stromversorgung kleinerer Elektrogeräte fernab vom Stromnetz, vor allem in Wohnmobile und Yachten.

Die vorliegende Dissertationsschrift beschreibt Grundlagenuntersuchungen an verschiedenen modifizierten Ru und Pt Oberflächen als Modellsysteme für die bimetallischen Katalysatorsysteme Se/Ru, Ru/Pt und W/Pt, die in der Direktmethanolbrennstoffzelle Anwendung finden. Im System Se/Ru wurden Experimente zur Untersuchung des Einflusses der Se Modifikation auf die Sauerstoffreduktion an polykristallinen Ru Oberflächen an der rotierenden Ring-Scheibe Elektrode durchgeführt und die Kinetik der Sauerstoffreduktion an den mittels Kupfer Unterpotenzialabscheidung charakterisierten Se/Ru-Oberflächen

2 - Einleitung

untersucht. Im System Ru/Pt wurden neuartige, erstmals von Attard *et al.* beschriebene quasi-einkristalline Ru Filme auf Pt(111), Pt(100) und vizinalen Einkristalloberflächen charakterisiert, die als Modellsysteme für katalytische Studien interessante Eigenschaften besitzen, insbesondere wenn sie mit Pt modifiziert werden. Hier wurden Experimente zur Analyse der Ru Filmoberflächen mittels Kupfer Unterpotenzialabscheidung auf den niedrig indizierten Pt(100), Pt(110) und Pt(111) Oberflächen, gestuften Pt(S) [n(100)x(111)] Oberflächen mit $n = 2..6$ und der Pt(533) Oberfläche durchgeführt. In der Literatur findet Wolfram in binären, aber auch in ternären Pt Katalysatoren für die Methanol- bzw. CO-Oxidation in der Brennstoffzellenanode bzw. Sauerstoffreduktion in der Brennstoffzellenkathode Anwendung. In der Diplomarbeit wurde bereits begonnen, die Adsorption von Wolfram an der (aufgerauten) Pt(111) Einkristalloberfläche zu untersuchen. Dabei konnten Fragen zu den Adsorptionsplätzen, den ablaufenden Prozessen und den Oxidationszuständen des Wolframs nur teilweise beantwortet werden. Durch die neuen Untersuchungen im System W/Pt zur Adsorption von Wolfram an Pt Einkristallen mit unterschiedlicher Stufendichte und unter Anwendung verschiedener Untersuchungsmethoden wie der elektrochemischen Impedanzspektroskopie, der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, der differentiellen elektrochemischen Massenspektroskopie und der Rastertunnelmikroskopie wurde versucht, diese offenen Fragen zu beantworten.

2 Grundlagen

In den folgenden Unterkapiteln wird ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Materialien, Modelle und Untersuchungsmethoden gegeben. Entsprechend finden sich in den einzelnen Unterkapiteln Verweise auf weiterführende Monografien und Artikel zu den entsprechenden Themengebieten.

2.1 Polykristalline und einkristalline Elektroden

In der Elektrokatalyse findet eine Vielzahl an Edelmetallen, wie z. B. Pt, Pd, Ir, Ru, Rh und Au, in unterschiedlicher Form Anwendung als Elektrodenmaterial. Dabei kommt nur ein geringer Anteil des verwendeten Materials, nämlich die Oberfläche des Metalls, in Kontakt mit den Reaktanden. Die Reaktion findet meist an energetisch heterogenen Stellen auf dem Substrat, wie z. B. Stufen oder Kanten, den „Defekten“ der Oberfläche statt, da hier die Reaktanden stärker an die Oberfläche koordiniert werden und mit ihr Wechselwirken können. Für die gezielte, katalytische Umsetzung in der Elektrochemie spielt daher neben dem Stofftransport aus dem Elektrolytinneren durch die elektrochemische Doppelschicht an die Elektrodenoberfläche vor allem die Struktur der Oberfläche, an der die Reaktanden umgesetzt werden, eine zentrale Rolle.

Metalle kristallisieren in einer dreidimensionalen Kristallstruktur. Polykristalline Metalle, die aus einer Vielzahl von Mikrokristalliten mit Korngrenzen aufgebaut sind, bilden an ihrer Oberfläche Domänen unterschiedliche Orientierung aus, die unregelmäßig über die Oberfläche des Kristalls verteilt sind. Sie werden im Folgenden mit der Endung „pc“ (z. B. Ptpc, polykristallines Platin), bezeichnet. Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Domänengrenzen und Defekte auf der polykristallinen Oberfläche ist eine gezielte Untersuchung der Effekte, welche die Struktur der Oberfläche ausübt, an polykristallinen Materialien unmöglich. Daher finden in der elektrochemischen Grundlagenforschung meist einkristalline Metalloberflächen als Elektrodenmaterial Verwendung, die nach ihrer Reinigung und Präparation durch Heizen in einer (reduktiven) Inertgasatmosphäre eine saubere, idealerweise wohldefinierte Oberfläche besitzen. Zur Kontrolle der Struktur dieser Oberflächen können an diesen Röntgenstrahlen oder Elektronen in charakteristischer Weise gebeugt werden. Unter elektrochemischen Bedingungen, z. B. an Pt Oberflächen in schwefelsaurer Lösung, kann die Kontrolle der Oberflächenstruktur auch durch Vergleich des voltammetrischen Profils der

4 - Grundlagen

Einkristallelektrode mit in der Literatur bekannten zyklischen Voltammogrammen erfolgen (siehe hierzu auch Kapitel 2.2). Der Vorteil einkristalliner gegenüber polykristallinen Oberflächen ist, dass durch die geeignete Auswahl der Oberflächen, der Anordnung der Atome und ihrer Symmetrie sowie die gezielte Variation der Oberflächenstruktur, z. B. durch Auswahl einer definierten Terrassenbreite oder der Terrassen- und Stufenorientierung, der katalytische Effekt der Oberfläche am vereinfachten Modell untersucht werden kann.

Einkristalline Metalloberflächen können durch das Schneiden bzw. Polieren eines Einkristalls des entsprechenden Metalls unter einem bestimmten Winkel erhalten werden. Im Idealfall stellen daher die Oberflächenatome der so erhaltenen einkristallinen Metalloberfläche auch eine Fortsetzung der Periodizität des Gitters innerhalb des Einkristalls dar. Scheibenförmige Einkristalle mit einer geometrischen Oberfläche von bis zu mehreren Quadratzentimetern werden meist nach dem Czochalskiverfahren (bei dem der Kristall an einem rotierenden, stabförmigen Keimkristall aus einer Schmelze „gezogen“ wird) oder Zonenschmelzverfahren hergestellt [1]. Kleinere metallische Einkristalle, z. B. aus Au oder Pt, so genannte Clavilier-„Beads“ (aus dem englischen für Kügelchen bzw. Tropfen) lassen sich durch aufschmelzen der Spitze eines entsprechenden hochreinen Metalldrahtes herstellen. Ihre Verwendung wurde in den frühen 80er Jahren von Clavilier *et al.* in die Elektrochemie eingeführt [2, 3].

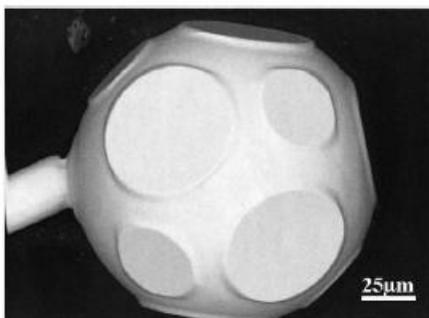


Abbildung 2-1: SEM Aufnahme eines sphärischen Mikro Pt Bead-Einkristalls mit seinen acht (111) und sechs (100) Facetten. Aus Referenz [4].

Durch wiederholtes Erhitzen und Abkühlen bilden sich auf der Oberfläche des erstarrenden Metalltropfens an der Spitze des Drahts wohlorientierte Facetten. Im Falle der Metalle Pt und Au mit kubisch dichter Kugelpackung sind dies oktaedrische Facetten mit lokaler (111) und (100) Orientierung (siehe hierzu Abbildung 2-1). Mittels dieser Facetten lässt sich der Kristall orientieren und kann anschließend, nachdem er z. B. in Epoxidharz eingebettet wurde, unter einem bestimmten Winkel geschnitten bzw. poliert werden. Im einfachsten Fall geschieht die Orientierung der Oberfläche unter Zuhilfenahme eines Laserstrahls, da die bei der Herstellung entstandenen Oberflächenfacetten mit ihren unterschiedlichen Größen bzw. Orientierungen

diesen auf unterschiedliche Weise reflektieren. Reaktivere Metalle, wie z. B. Ruthenium, können im Ultrahochvakuum (UHV) durch einen Elektronenstrahl aufgeschmolzen werden [5, 6]. Eine schöne Darstellung der sich ausbildenden Facetten findet sich in Referenz [7] und bei Komanicky *et al.* [4] (siehe Abbildung 2-1). Zur Unterscheidung von scheibenförmigen Einkristallen wird diese Art von Einkristallen (im Rahmen dieser Arbeit) im folgenden Bead-Einkristalle genannt.

Vor jeder Verwendung müssen Einkristalle neu präpariert werden. Dies garantiert eine hohe Reproduzierbarkeit der Oberflächenstruktur, da diese z. B. im Falle des Pt beim elektrochemischen Reinigen durch Adsorption von Sauerstoff und damit verbundene Platzwechselmechanismen [8] aufgeraut wird. Einkristalle vieler Edelmetalle wie z. B. Pt [2], Au [3, 9] oder Rh [10, 11, 12, 13, 14] werden zur Präparation kurzzeitig bis zur leichten Rotglut erhitzt und anschließend in einer Schutzgasatmosphäre abgekühlt oder schnell in Wasser abgelöscht. Eine gute Übersicht über die Präparationsbedingungen vieler Einkristalle findet sich in Referenz [15]. Durch die bei hohen Temperaturen stark erhöhte Mobilität der Oberflächenatome diffundieren diese auf Plätze, die der thermodynamisch günstigsten Anordnung entsprechen. Die atomare Rauheit wird so verringert und die Oberflächenstruktur wieder hergestellt. Das Abkühlen in der Schutzgasatmosphäre verhindert eine erneute Aufrauung durch (Luft-)Sauerstoff.

Aufgrund ihrer hohen Affinität zu Sauerstoff lassen sich Ru Einkristalle nicht unter denselben Bedingungen präparieren wie Pt Einkristalle, da sie selbst bei hohen Temperaturen leicht oxidieren. Unter UHV Bedingungen, unter hohem technischem Aufwand, ist es nach Reinigung der Oberfläche durch Ar-Ionen Bombardement und Heizen der Probe auf 1500 K reproduzierbar möglich saubere, wohldefinierte und sauerstofffreie Ru Oberflächen herzustellen. Nach Transfer in einer elektrochemischen Zelle könne diese untersucht werden [16, 17, 18, 19]. Viele alternative Methoden zur Präparation der Ru Einkristalle wurden daher in der Vergangenheit untersucht, darunter das Heizen der Elektrode in einer Wasserstoffatmosphäre bei ca. 850 K [20, 21] oder das Polieren der Oberfläche mit immer feinerem Aluminiumoxidpulver in Kombination mit einer elektrochemischen Reduktion bei sehr negativem Potenzial [22]. Allerdings sind diese Methoden sehr zeitaufwendig und im Falle des Polierens wurden sehr raue Oberflächen mit vielen Kratzern erhalten. Ein vielversprechender Ansatz zur Ru Präparation stammt von Kibler *et al.* [23]. Hier wurde der Ru(0001) Einkristall durch kurzzeitiges induktives Heizen in reduzierender Gasatmosphäre

6 - Grundlagen

präpariert, was zu reproduzierbaren Ergebnissen führte und nur einen geringen technischen Aufwand erforderte.

2.1.1 Kugelpackungen

Jeder Punkt der dreidimensionalen Kristallstruktur eines idealen Einkristalls kann aufgrund seiner Periodizität durch das Kristallgitter der Elementarzelle und einen Translationsvektor, die Basis, ausreichend beschrieben werden. Die beiden in dieser Arbeit untersuchten, als Substrate verwendeten Metalle Pt und Ru kristallisieren jeweils in einer der möglichen Formen einer dichten Kugelpackung: einer kubisch flächenzentrierten (*engl.* face center cubic, fcc) und einer hexagonal dicht gepackten (*engl.* hexagonal close packed, hcp) Kristallstruktur, deren Kristallgitter in Abbildung 2-2 wiedergegeben sind.

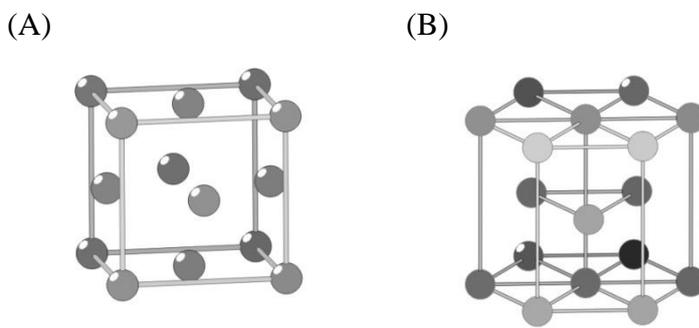


Abbildung 2-2: Kugelmodelle der Elementarzelle (A) des fcc und (B) des hcp Kristallgitters (dreifache Elementarzelle).

2.1.2 Niedrig indizierte fcc Oberflächen

Aufgrund der Regelmäßigkeit, mit der die Atome im Kristallgitter angeordnet sind, lassen sich wiederholende Netzebenen gleicher Atomanordnung finden, die im kubisch flächenzentrierten Kristallgitter durch die kleinstmöglichen, ganzzahligen Millerindizes h , k und l beschrieben und aus den drei reziproken Achsenabschnitten gebildet werden. Bei der Schreibweise der Ebenen wird üblicherweise auf die Verwendung von Kommata zwischen den einzelnen Indizes verzichtet. Da dies aber insbesondere bei höher indizierten Netzebenen schnell zu Verwechslungen führen kann, z. B. bei der Unterscheidung einer fcc(1111) Netzebene von einer fcc(111) Netzebene, und die Zuordnung der einzelnen Indizes h , k und l bei einer „(91111) Fläche“ [24] absolut unmöglich ist, werden in dieser Arbeit Kommata als Trennzeichen zwischen den einzelnen Indizes verwendet, wenn einer der Indizes zweistellig ist.

Die drei niedrig indizierten Netzebenen im kubisch flächenzentrierten Kristallgitter sind die (100), (110) und (111) Ebene, wobei die (111) Ebene die thermodynamisch stabilste dieser drei Ebenen ist [25]. Schneidet man einen kubisch flächenzentrierten Einkristall entlang einer dieser Ebenen, erhält man idealerweise Oberflächenatome, die entweder quadratisch, rechteckig oder hexagonal angeordnet sind (siehe Abbildung 2-3).

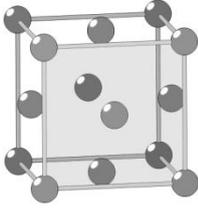
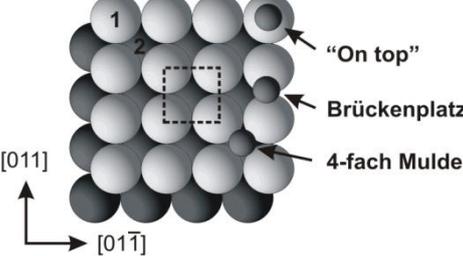
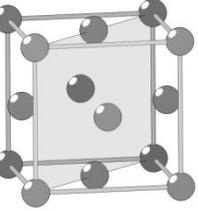
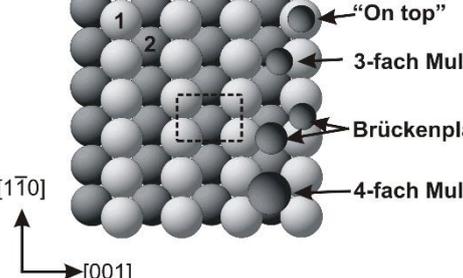
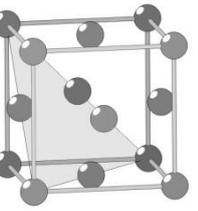
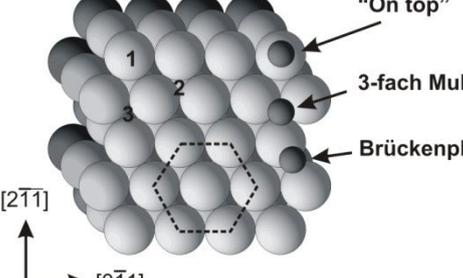
(hkl)	Schnittfläche	Oberflächenmodell
(100)		
(110)		
(111)		

Abbildung 2-3: Darstellung der Netzebenen und Kugelmodell der Oberfläche (nach Ref. [26]) der niedrig indizierten (100), (110) und (111) Einkristalloberflächen im kubisch flächenzentrierten Kristallsystem und der möglichen Adsorptionsplätze. Die Zahlen symbolisieren die Atomlage. Zahlen in eckigen Klammern die Richtungen innerhalb der Elementarzelle.

Die Anordnung der Oberflächenatome beeinflusst maßgeblich die Adsorptionsgeometrie und Reaktion der Atome und Moleküle an diesen Oberflächen. Auf der (111) Einkristalloberflächen ist für Adsorbate maximal die Koordination zu drei Oberflächenatomen möglich (3-fach Muldenplatz, trigonale Symmetrie), wohingegen man auf der (100) Einkristalloberfläche auch Oberflächenplätze findet, bei denen das Adsorbat mit 4 Oberflächenatomen eine Bindung eingehen kann (4-fach Muldenplatz, quadratische Symmetrie). Für die (110) Einkristalloberfläche finden sich zwei unterschiedliche Brückenplätze: Zwischen Atomen benachbarter Reihen und zwischen Atomen derselben Reihe. Aufgrund der relativ offenen

8 - Grundlagen

Struktur der (110)-Oberfläche sind, unter Einbeziehung der 2. Atomlage und je nach Größenverhältnis Adsorbat:Metall, auch höhere Koordinationszahlen denkbar.

2.1.3 Niedrig indizierte hcp Oberflächen

Im hexagonalen Kristallgitter gibt es bei der Indizierung die Besonderheit, dass zusätzlich zu den 3 Indizes h, k und l oftmals ein vierter, redundanter Index i angegeben wird, der mit den 3 anderen Indizes den sogenannten Miller-Bravais-Index (hkil) einer Netzebene bildet. Der zusätzliche Index berücksichtigt dabei, dass das Kristallgitter durch verschiedene, gleichwertige Basisvektoren aufgespannt werden kann, und beschreibt zusätzlich deren Symmetrie. Unter der Voraussetzung, dass die Achsen der Basalflächen einen 120° Winkel bilden, ergibt sich der Index i aus h und k zu [1]:

$$i = -(h+k) \quad (2.1)$$

Für die Umrechnung der Millerschen auf die Miller-Bravais-Indizes gilt [1]:

$$\begin{aligned} (h', k', l') \text{ Miller vs. } (hkil) \text{ Miller-Bravais} \\ h' = h - i + l, \quad k' = k - h + l, \quad l' = i - k + l \\ h = h' - k', \quad k = k' - l', \quad i = h' + k', \quad l = h' + k' + l' \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die drei niedrig indizierten Netzebenen im hexagonalen Kristallgitter sind die (0001) Basalebene, (10 $\bar{1}$ 0) Prismenebene und die (10 $\bar{1}$ 1) Netzebene, deren Kugelmodelle in Abbildung 2-4 dargestellt sind. Die hexagonale Anordnung der Atome der (0001) Oberfläche entspricht im Prinzip der hexagonalen (111) Einkristalloberfläche im kubisch flächenzentrierten Kristall - lediglich die tiefer liegende 3. Atomlage ist unterschiedlich. Die hcp(10 $\bar{1}$ 0) und auch die hcp(10 $\bar{1}$ 1) Einkristalloberflächen, die eine rechteckige bzw. trigonale Anordnung der Oberflächenatome besitzen, weisen aufgrund der Symmetrie der einfachen Einheitszelle die Besonderheit auf, dass sie jeweils zwei strukturell unterschiedliche Terminierungen der Oberfläche besitzen (siehe Abbildung 2-4). Beide unterscheiden sich in der Anordnung der Atome in der zweiten Lage [26], wie in Abbildung 2-5 für die hcp(10 $\bar{1}$ 0) Fläche durch die Wahl der Lage der a₁- bzw. a₂-Achse angedeutet. Durch eine 60° Drehung des Prismas um die c-Achse, oder durch das Entfernen der äußersten Atomlage, lassen sich beide Modifikationen ineinander überführen. Von beiden Terminierungen ist allerdings eine meist energetisch günstiger, d. h. thermodynamisch stabiler [27].

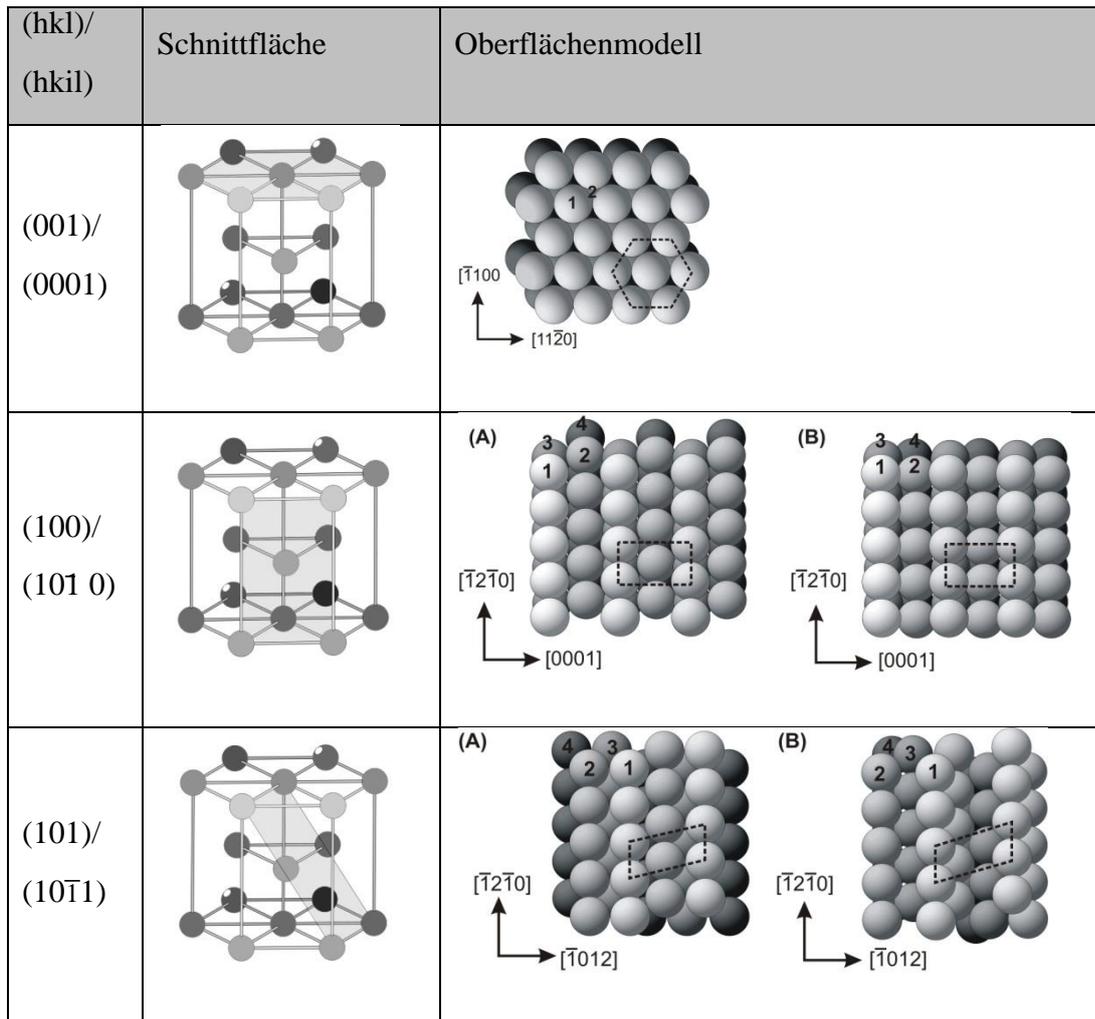


Abbildung 2-4: Darstellung der Netzebenen und Kugelmodell der Oberfläche (nach Ref. [26]) der niedrig indizierten (001), (100) und (101) Einkristallobereflächen im hexagonalen Kristallgitter und der möglichen Adsorptionsplätze. Die Zahlen symbolisieren die Atomlage. Zahlen in eckigen Klammern die Richtungen innerhalb der Elementarzelle.

Bei der hcp(10 $\bar{1}$ 0) Struktur (A), die im Prinzip der fcc(110) Struktur entspricht, liegen die Atome der zweiten Lage unter dem Mittelpunkt des von vier Oberflächenatomen aufgespannten Rechtecks. Bei der anderen Struktur (B), die der fcc(210) Einkristalloberefläche entspricht, sind sie um einen halben Gittervektor verschoben[28]. Für die Ru(10 $\bar{1}$ 0) Oberfläche beispielsweise wurde unter Ultrahochvakuum (*engl.* ultra high vacuum, UHV) Bedingungen durch Beugung niederenergetischer Elektronen (*engl.* low energy electron diffraction, LEED) die Oberflächenstruktur (A) gefunden [29].

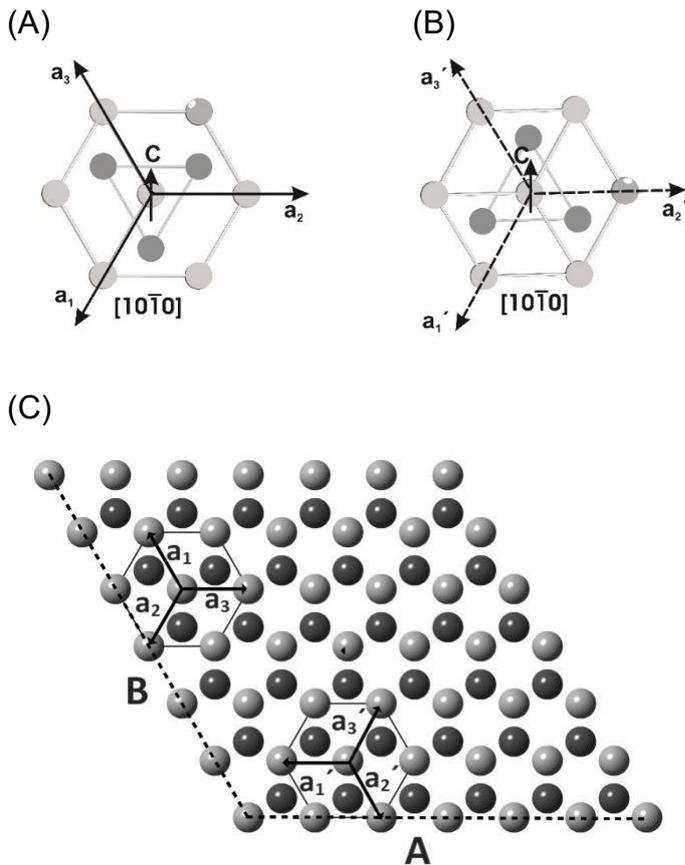


Abbildung 2-5:
 (A) und (B) Ableitung der unterschiedlichen Oberflächenterminierungen für die hcp(1010) Fläche durch Wahl der Lage des Koordinatensystems, (C) Aufsicht auf eine (0001) Basalfläche. Die gestrichelten Linien A und B in (C) deuten die unterschiedlichen Schnittmöglichkeiten entlang der beiden [1010] Prismenflächen an. Die dunkleren Kugeln liegen jeweils einen halben Gittervektor tiefer.

2.1.4 Beschreibung von Überstrukturen

Adsorbate weisen häufig eine geordnete Struktur auf. Diese Struktur kann die gleiche sein wie die des Substrats, aber auch von ihr abweichen. Faktoren hierfür sind zum einen das Verhältnis der Atomradien von Adsorbat und Substrat, zum anderen die Bevorzugung energetisch günstigerer Adsorptionsplätze. Eine kommensurable Oberfläche, in der sich die Basiswinkel von Substrat und Adsorbat nicht unterscheiden, kann durch die Notation nach Wood beschrieben werden [25]:

$$\text{Substrat}(hkl)(p,c) \left(\frac{|\vec{b}_1|}{|\vec{a}_1|} \times \frac{|\vec{b}_2|}{|\vec{a}_2|} \right) R \phi \quad (2.3)$$

Die Beschreibung der Oberflächenstrukturen des Adsorbats ergibt sich in einfachen Fällen aus dem Verhältnis der Beträge der Basisvektoren \vec{a}_1, \vec{a}_2 des Adsorbats und \vec{b}_1, \vec{b}_2 des Substrats sowie dem sich zwischen den Gittern aufspannenden Winkel ϕ . Außerdem wird zwischen primitiven (p) und zentrierten (c) Einheitszellen unterschieden. Der Winkel ϕ gibt hierbei den Winkel zwischen den beiden Einheitszellen an.

Beispiele für kommensurable Überstrukturen und ihre Bezeichnung finden sich in Abbildung 2-6. Eine allgemeingültige Methode zur Bezeichnung von Oberflächenstrukturen stellt die Matrixdarstellung von Park und Madden dar [25]. Sie erfasst auch solche Fälle, bei denen die Gitterstrukturen von Substrat und Oberfläche nicht kommensurabel sind, also keine gemeinsame Periodizität aufweisen.

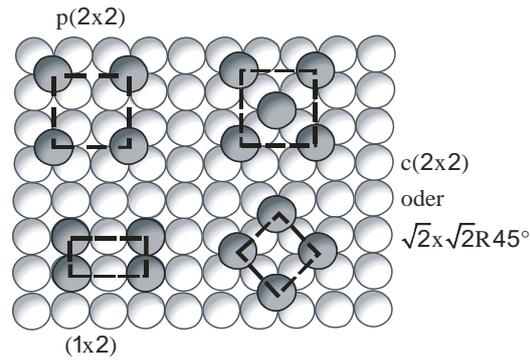


Abbildung 2-6: Verschiedene Adsorbatüberstrukturen auf der quadratischen (100) Oberfläche und ihre Wood Notation.

2.1.5 Relaxation und Rekonstruktion

Die Struktur der Oberfläche eines Einkristalls entspricht nur selten der darunterliegenden, idealen Festkörperstruktur. Aufgrund des Fehlens der Nachbaratome auf einer Seite des Kristalls sind die Kräfte, die auf die Oberfläche wirken, andere, als diejenigen, die innerhalb des Kristalls wirken. Die Oberflächenatome der (111), (100) und (110) Oberflächen eines fcc Kristalls sind nur mit 9, 8 bzw. 7 Atomen im Volumen des Festkörpers koordiniert, anstatt mit 12 wie im Festkörper. Der Energieüberschuss der Oberfläche wird Oberflächenenergie genannt. Für fcc Metalle nimmt diese in der Reihenfolge $(110) > (100) > (111)$ ab. Als Folge der erhöhten Energie der Grenzfläche kann es zu einer Umordnung der Atome an der Oberfläche kommen - der Relaxation bzw. Rekonstruktion. Hierdurch wird die Oberflächenenergie minimiert. Bei der Relaxation entlang der Oberflächennormalen ist der Abstand der obersten Atomlagen unterschiedlich von dem innerhalb des Festkörpers. Der Effekt klingt aber schnell innerhalb der ersten Lagen des Festkörpers ab [25]. Bei der Rekonstruktion unterscheidet sich die Symmetrie und Periodizität der obersten Atomlagen von der innerhalb des Festkörpers. Beispiel hierfür sind die (5×1) Rekonstruktion der fcc(100) Oberfläche und die (1×2) „missing row“ Rekonstruktion der fcc(110) Oberfläche, die in Abbildung 2-7 gezeigt sind.

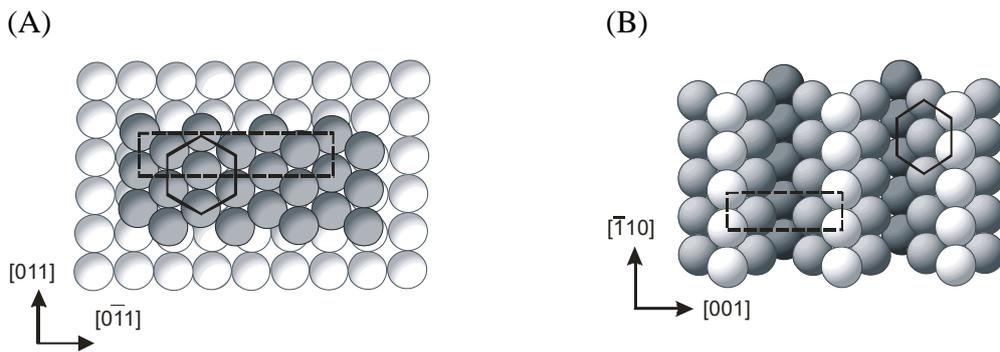


Abbildung 2-7: Kugelmodelle (A) einer hexagonal (5x1) rekonstruierten quadratischen fcc(100) und (B) der (1x2) rekonstruierten fcc(110) Oberfläche. Nach Ref. [26].

In beiden Fällen wird die Oberflächenenergie dadurch minimiert, dass die Oberflächenatome eine quasi-hexagonal dichte Kugelpackung bzw. (111) Mikrofacetten bilden. Dabei wird gleichzeitig die Dichte der Oberflächenatome um ungefähr 20 % bzw. 50 % erhöht. [26]. Die hier gezeigte hexagonale (5x1) Rekonstruktion ist aber nur eine idealisierte Darstellung. Tatsächlich ist die Flächeneinheit zelle eher komplexer. Für die Pt(100) Oberfläche findet sich unter UHV Bedingungen eine (5x20) bzw. (5x25) Rekonstruktion mit der Matrixschreibweise $\begin{pmatrix} 14 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$, die je nach Präparationsbedingung der Oberfläche auch zusätzlich um $0,7^\circ$ zum Oberflächenraster des Substrats verdreht sein kann und in der Matrixschreibweise dann als $\begin{pmatrix} 14 & 1 \\ -1 & 5 \end{pmatrix}$ dargestellt wird [30]. Die beiden Rekonstruktionen werden in der Literatur vereinfacht auch mit Pt(100) hex bzw. Pt(100) hexR $0,7^\circ$ bezeichnet. Unter Nicht-Vakuum Bedingungen konnten Al-Akl bzw. Wakiska *et al.* durch LEED in EC-UHV Transferexperimenten und im Rastertunnelmikroskop (*engl.* scanning tunneling microscope, STM) zeigen, dass die Oberflächenstruktur die beim Abkühlen des Pt(100) Einkristalls entsteht, durch die Atmosphäre kontrolliert werden kann, in der der Kristall abgekühlt wird. Beim Abkühlen in Wasserstoff wird die (1x1) Oberfläche gefunden. Beim Abkühlen in einem Inertgas wie Argon dagegen kann auch die hex-R $0,7^\circ$ Oberfläche gebildet werden [30, 31]. Für den in einem Gemisch aus Argon und Wasserstoff abgekühlten Pt(110) beobachteten Markovic *et al.* mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie, dass beim langsamen Abkühlen die (1x2) rekonstruierte Oberfläche und bei schnellem Abkühlen die unrekonstruierte (1x1) Oberfläche entsteht. Untersuchungen unter Anwendung von *in situ* Oberflächenröntgenstreuung zeigten, dass beide Oberflächen im Potenzialbereich von 0 bis 1,0 V in schwefelsaurer Lösung stabil waren. Die Adsorption von CO führte nicht zu einer

Aufhebung der Rekonstruktion [32]. Die Aufhebung der Rekonstruktion der Oberfläche wurde aber teilweise durch die gesteigerte Oberflächendiffusion der Pt Atome in Gegenwart von Wasserstoff ermöglicht [15, 33], wobei beide Oberflächen, wenn sie einmal gebildet sind, unter elektrochemischen Bedingungen (meta) stabil sind [34]. Kibler *et al.* konnten durch Cu Unterpotenzialabscheidung aber zeigen, das es durch Abkühlen der Kristalle in einem Gemisch aus Kohlenmonoxid und Argon möglich ist, nur die unrekonstruierte Oberfläche zu erhalten [35].

2.1.6 Vizinal gestufte Pt Einkristalloberflächen

Höher indizierte Oberflächen (mit mindestens einem Index h, k oder $l > 1$) sind nicht wie die in Abbildung 2-3 dargestellten niedrig indizierten fcc Oberflächen hochsymmetrisch, sondern bestehen aus niedrig indizierten Terrassen, die durch Stufen oder Stufen mit Kinken, d. h. Atomen in der Halbkristalllage, voneinander getrennt sind. Diese Oberflächen können durch schneiden des Kristalls schräg zu den niedrig indizierten Flächen hergestellt werden. Ist der Schnittwinkel α nicht zu steil, erhält man regelmäßig angeordnete Oberflächen vizinal zu den niedrig indizierten Flächen, bei denen die Terrassen durch eine monoatomare Stufe voneinander getrennt sind. Aufgrund geometrischer Überlegungen aus der planaren stereografischen Projektion der kugelförmig um den (001) Ursprung angeordneten Atome des kubisch flächenzentrierten Gitters (siehe Abbildung 2-8 (A)) zeigt sich, dass nur die Einkristalloberflächen monoatomare Stufen besitzen, die sich auf den Verbindungslinien zwischen den Eckpunkten der niedrig indizierten Oberflächen, den Zonenachsen, befinden. [36]. Alle anderen Oberflächen, deren Indizes sich innerhalb des kristallografischen Einheitsdreiecks (siehe Abbildung 2-8 (B)) befinden, besitzen Stufen mit Atomen in der Halbkristalllage.

Kugelmodelle einiger monoatomar gestufter Pt Oberflächen, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Abbildung 2-9 abgebildet. Die Beschreibung der gestuften Oberflächen erfolgt entweder über die Millerindizes oder in der Mikrofacetten/Stufen-Notation, bei der die Terrassenlänge n in Atomen und deren Orientierung und die Orientierung der Stufe als $[n(h_t k_t l_t) \times (h_s k_s l_s)]$ angegeben wird [25, 37].

Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher monoatomar gestufter Pt Einkristalle, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind diese mit ihrer unterschiedlichen Notation in Tabelle 2-A zusammengefasst.

In Abhängigkeit von den Heiz- und Abkühlungsbedingungen kann es bei der Präparation der gestuften Pt Einkristallobereflächen wiederum, z. B. in Gegenwart von Spuren von Sauerstoff/Kohlenstoff unter Ultrahochvakuum-Bedingungen [25] oder durch Sauerstoffspuren beim Abkühlen der Kristalle in einer nicht reduzierenden Ar-Atmosphäre unter Nicht-Vakuum Bedingungen (siehe hierzu auch [15]) ähnlich wie bei den niedrig indizierten Oberflächen zu einer Art von Rekonstruktion der Oberflächen kommen. Hierdurch wird die Terrassenbreite stark geändert. Samjeské *et al.* konnten durch STM Aufnahmen die Bildung von Doppelstufen für die Pt(332) Oberfläche zeigen [40].

Tabelle 2-A: Mikrofacetten/Stufen-Notation und Millerindizes der in dieser Arbeit verwendeten Pt Einkristallobereflächen mit n Atomen breiten Terrassen.

Mikrofacetten/Stufen-Notation	Allgemeine Miller Notation	n	Pt(hkl)
Pt(S)-[$n(111)x(111)$] \equiv Pt(S)-[$(n-1)(111)x(110)$]	Pt($n,n,n-2$)	12	Pt(665) \equiv „Pt(12,12,10)“
		6	Pt(332) \equiv „Pt(664)“
		3	Pt(331)
Pt(S)-[$n(111)x(100)$]	Pt($n+1,n-1,n-1$)	6	Pt(755)
		4	Pt(533)
Pt(S)-[$n(100)x(111)$]	Pt($2n-1,1,1$)	6	Pt(11,1,1),
		5	Pt(911)
		4	Pt(711)
		3	Pt(511)
		2	Pt(311)

Neben dieser (1 \times 2) Rekonstruktion der gestuften Pt Oberflächen, die auch als Facettierung bezeichnet wird (Präfix „fac“) wird, kann vor allem bei Ag und Au Einkristallen auch eine lang reichweitige Störung der Stufenperiodizität (*engl.* step bunching) beobachtet werden. Hierbei wechseln sich auf der Oberfläche Bereiche mit kleiner Terrassenbreite mit Bereichen größerer Terrassenbreite ab [41, 42, 43, 44], wobei die Terrassen jeweils eine bevorzugte, „magische“ Terrassenbreite (*engl.* magic vicinals) besitzen [45]. Für die gestuften Pt Einkristalle Pt(S)-[$n(100)x(111)$] mit $n = 4..7$ konnten Al-Akl *et al.* mit Hilfe von EC-UHV Transferexperimenten und LEED zeigen, dass diese Oberflächen nicht rekonstruieren, wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre abgekühlt werden. Beim Abkühlen in einer Argonatmosphäre

wurde aber eine hexagonale Rekonstruktion der Oberflächenatome beobachtet [46]. Ähnliches beobachteten Feliu *et al.* durch die Rastertunnelmikroskopie an der Pt(10,10,9) und der Pt(11,10,10) Oberfläche. Beim Abkühlen in einem Argon/Wasserstoff Gemisch wurden auf der Einkristalloberfläche regelmäßige Terrassenbreiten und monoatomare Stufen beobachtet. Für die Pt(311) Oberfläche konnten Nakahara *et al.* [47] mit Hilfe der *in situ* Synchrotron Oberflächen-Röntgenstreuung (*engl.* surface X-ray scattering, SXS) allerdings zeigen, dass diese Oberfläche in Perchlorsäure als Elektrolyt potenzialunabhängig eine (1x2) „missing row“ Rekonstruktion besitzt.

2.1.7 Modell der „harten Kugeln“ für gestufte Pt Oberflächen

Erste theoretische Überlegungen dazu, wie groß die Ladungsbeiträge bei der Wasserstoffadsorption/-desorption von Terrassen- bzw. Stufenplätzen an gestuften Pt Einkristallen vizinal zur (111) Oberfläche sind, wurden von Clavilier *et al.* veröffentlicht. Die Berechnungen der beiden Ladungsbeiträge, die von Feliu *et al.* um den Betrag des Cosinus des Winkels zwischen der Oberflächen- und der Terrassennormalen der vizinalen Flächen (die Projektion auf die (100) Fläche) korrigiert wurden, erlauben anhand von geometrischen Modellen der Oberfläche die Korrelation der Terrassen- bzw. Stufenladung mit der Terrassenbreite n . Hiermit wurde unter anderem die Bestimmung von Bedeckungsgraden der Adsorption von Bromid und die Identifikation von Adsorptionsplätzen bei der Kupfer Unterpotenzialabscheidung an gestuften Pt Einkristallen vizinal zur (100) Oberfläche untersucht. Auch zur Charakterisierung der Orientierung von Domänen durch die Adsorption von Ge, Bi oder Te, z. B. auf Pt₁₃C oder Nanopartikeln, wurde dieses Modell verwendet [48, 49, 50, 51, 52, 53]. Abbildung 2-10 zeigt das Kugelmodell eines Schnittes senkrecht zur Pt(11,1,1) Ebene bzw. die Einheitszelle der entsprechenden (100) Terrassenebene mit einer Terrassenbreite $n = 6$.

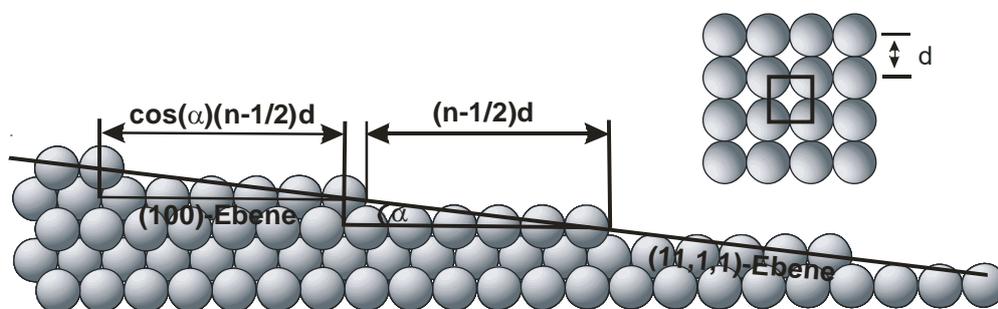


Abbildung 2-10: Kugelmodelle eines Schnittes senkrecht zur Pt(11,1,1) Ebene und der Aufsicht auf einen Ausschnitt der (100) Terrassenebene (oben rechts) der Pt(11,1,1) Oberfläche.

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, sind für die Adsorption an Pt(S)-[n(100)x(111)] Oberflächen nur $(n-1/2)$ Atomreihen zugänglich. Die letzte Reihe vor der Stufe wird halb von ihr verdeckt.

Für die geometrische Fläche S der Oberflächeneinheit zelle der gestuften Oberfläche (siehe hierzu die Aufsicht auf die entsprechenden Kugelmodelle in Abbildung 2-9) gilt nach Referenz [49]:

$$S = d^2 \left(n - \frac{1}{2} \right) \quad (2.4)$$

Dabei entspricht d dem Durchmesser der Pt Atome (0,277 nm [54]) und d^2 der Fläche der Einheit zelle einer idealen Pt(100)x(1x1) Oberfläche. Die Stufendichte N beträgt dementsprechend:

$$N = \frac{1}{d(n-1/2)} \quad (2.5)$$

Da pro Einheit zelle nur eine Stufe existiert, gilt für die Ladung q_s an den Stufen:

$$q_{\text{stufe}} = \frac{ze\theta_s}{S} = \frac{ze\theta_s}{d^2(n-1/2)} = \left(\frac{e}{d^2} \right) \cdot \frac{z\theta_s}{(n-1/2)} = q_{100} \frac{z\theta_s}{(n-1/2)} \quad (2.6)$$

Mit z als der Anzahl der formal übertragenen Elektronen für die Adsorption/Desorption, θ_{stufe} dem Bedeckungsgrad des Adsorbats an der Stufe und e der Elementarladung ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Dabei entspricht $q_{100} = (e/d^2)$ der Ladung eines Elektrons pro Oberflächeneinheit zelle einer idealen Pt(100) Oberfläche.

Die Terrassenladung q_{terrasse} hängt nun davon ab, ob auch die letzte Atomreihe vor der Stufenkante, d. h. $(n-1)$ Atomreihen, oder ob aufgrund einer „Abschirmung“ durch das Adsorbat an der Stufe nur $(n-2)$ Atomreihen, besetzt werden können. Im ersten Fall erhält man für die Terrassenladung q_t an der Pt(S)-[n(100)x(111)] Oberfläche:

$$q_t = \frac{(n-1)ze\theta_t}{d^2(n-1/2)} = \left(1 - \frac{(1/2)}{(n-1/2)} \right) \left(\frac{e}{d^2} \right) z\theta_t = q_{100} z\theta_t - \frac{(1/2)q_{100} z\theta_t}{(n-1/2)} \quad (2.7)$$

Sind zwei Reihen unbesetzt, z. B. die beiden Reihen direkt an der Stufe, die sich am ehesten in ihren Adsorptionsenergien von den Terrassenplätzen unterscheiden, gilt für die Terrassenladung q_t :

$$q_t = \frac{(n-2)ze\theta_t}{d^2(n-1/2)} = \left(1 - \frac{(3/2)}{(n-1/2)}\right) \left(\frac{e}{d^2}\right) z\theta_t = q_{100}z\theta_t - \frac{(3/2)q_{100}z\theta_t}{(n-1/2)} \quad (2.8)$$

Der Betrag, sowohl der Terrassenladung als auch der Stufenladung, muss durch Division des Cosinus des Winkels zwischen der normalen der Einkristallebene und der (100) Terrassenebene korrigiert werden. Für $\cos(\alpha)$ gilt [49]:

$$\cos(\alpha) = \frac{(n-1/2)}{\sqrt{(n-1/2)^2 + 1/2}} \quad (2.9)$$

Aus einer Auftragung von $q/\cos(\alpha)$ bei verschiedenen Terrassenbreite n gegen $[1/(n-1/2)]$ lässt sich bei bekannter Anzahl der übertragenen Elektronen z aus der Steigung der Bedeckungsgrad des Adsorbats an den Stufen oder Terrassen bestimmen.

2.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie, der am häufigsten verwendeten Methode in dieser Arbeit, werden potenzialabhängige Prozesse an der Arbeitselektrode durch eine zeitliche Änderung des Elektrodenpotenzials E untersucht. Die Arbeitselektrode taucht zu diesem Zweck, zusammen mit der Gegen- und Referenzelektrode in den Elektrolyten ein (Dreielektrodenanordnung). Ein Potentiostat vergleicht das von einem Funktionsgenerator vorgegebene Sollpotenzial $E(t)$ mit dem zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode stromlos gemessenen Istpotenzial und regelt den Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode nach, bis Soll- und Istpotenzial an der Arbeitselektrode gleich sind. Der dabei fließende Strom $I(t)$ wird potenzialabhängig aufgezeichnet. Das Potenzial wird dabei zeitlich linear durch Anlegen einer Dreiecksspannung innerhalb zweier Potenzialgrenzen mit einer Potenzialvorschubgeschwindigkeit dE/dt verändert.

2.3 Elektrochemische Metallabscheidung an Elektroden

In einem Redoxsystem bestimmt das angelegte Potenzial bzw. die elektrische Arbeit darüber, ob eine Reaktion thermodynamisch möglich ist. Zwischen der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 und der elektrischen Spannung E_0 einer elektrochemischen Zelle besteht folgender Zusammenhang, wenn sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet [55]:

$$\Delta G^0 = -nFE_0 \quad (2.10)$$

Dabei ist z die Zahl der Elektronen und F die Faradaykonstante (96485 C mol^{-1}) bezeichnet. Hier ist E_0 das formale Standardpotenzial, in dem z. B. Informationen über die chemische Aktivität der Reaktanden enthalten sind. Damit lassen sich thermodynamische Daten aus einfachen Potenzialmessungen ableiten. Befindet sich eine Metallelektrode in einer Lösung, die Metallionen desselben Metalls enthält, so stellt sich zwischen der Metallelektrode Me und der Lösung ein Gleichgewicht ein:



Das Gleichgewichtspotenzial E_{Ggw} wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$E_{\text{Ggw}} = E_{\text{Ggw}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a(\text{Me}^{z+})}{a(\text{Me})} \right) \quad (2.12)$$

R stellt hier die molare Gaskonstante ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) und T die absolute Temperatur in Kelvin dar. Die Aktivität $a(\text{Me})$ der Metallelektrode wird dabei gleich 1 gesetzt. Befinden sich nicht nur Metallionen Me^{z+} vom gleichen Metall wie das der Arbeitselektrode in der Lösung, können diese Fremdmetalle auf der Elektrodenoberfläche adsorbieren bzw. umgesetzt werden.

Bei der Abscheidung eröffnen sich für das Metallion zwei verschiedene Möglichkeiten der Abscheidung auf dem Substrat: Die Wechselwirkung des abgeschiedenen Metalls mit dem Substrat kann schwächer oder stärker als jene zwischen den Atomen des abgeschiedenen Metalls und seinen Ionen in der Lösung sein. Im ersten Fall findet eine Abscheidung in einem Potenzialbereich statt, der negativer als das Gleichgewichtspotenzial E_{Ggw} für die Abscheidung und Auflösung liegt. Es entstehen dreidimensionale Cluster (Volmer-Weber oder 3D-Inselwachstum). In der Galvanotechnik werden so bei entsprechendem Potenzial durch einen von außen aufgeprägten Strom z. B. dicke Niederschläge von Cu, Ag oder Au erzeugt. Im zweiten Fall kann das Metall auf dem Fremdmetall in Potenzialbereichen positiver als E_{Ggw} abgeschieden werden. Man bezeichnet dies als Unterpotenzialabscheidung (*engl.* under potential deposition, UPD) [56, 57]. Da die Metall-Substrat-Wechselwirkung energetisch günstiger ist als die Metall/Metall-Wechselwirkung, wird der Abscheideprozess selbst begrenzt: Die Abscheidung wird beendet, sobald eine Monolage (ML) ausgebildet wurde. Nur für einige wenige UPD-Vorgänge, wie z. B. die Silber UPD an Platin, wird zusätzlich die Ausbildung einer zweiten Monolage beobachtet [58]. Je nach Verhältnis der Gitterkonstanten

der beiden Metalle besitzt die Monolage eine kommensurable (1x1) Struktur, wenn sich die Gitterkonstanten sehr ähnlich sind, oder es wird eine Monolage des Adsorbats mit im Vergleich zum Substrat gestauchter oder gestreckter Geometrie ausgebildet. Durch Variation der Konzentration der Metallionen in der Lösung oder der Verweildauer im Bereich der Abscheidung lassen sich so (Sub-)Monolagen von Metall Adatomen mit verschiedenen Bedeckungsgraden auf der Oberfläche bilden.

Kolb *et al.* [59, 60] zeigten anhand einer Vielzahl experimenteller Daten, dass der folgende Zusammenhang zwischen der Potenzialdifferenz $E_0 - E_{UPD}$ und der Differenz $\Delta\phi$ in den Austrittsarbeiten $\phi_{UPD-Metall} - \phi_{Substrat}$ gilt:

$$E_0 - E_{upd} = \Delta E = \frac{1}{2} \Delta\phi \quad (2.13)$$

Dieser Zusammenhang ist allerdings nur für polykristalline Substrate zu beobachten [57]. Je nach Unterschied der Gitterkonstanten zwischen Substrat und dem abgeschiedenen UPD-Metall erfolgt die weitere Metallabscheidung negativ vom Nernstpotenzial epitaktisch (Frank-van-der-Merwe Wachstum) oder in 3D-Inseln (Stranski-Krastanov Wachstum).

Neben der durch ein äußeres Potenzial erzwungenen UPD sind in der Elektrochemie weitere oberflächenlimitierte Verfahren gebräuchlich, um Metall (Sub-)Monolagen zu erzeugen. Im einfachsten Fall kann das Admetall spontan auf der Elektrodenoberfläche abgeschieden werden, wie z. B. bei der Ru Abscheidung auf Pt(111), Pt(110) und Pt(100) von Wieckowski *et al.* [61] oder der Pd Abscheidung auf Ru(0001) von Adzic *et al.* [62] gezeigt wurde. Ein weiteres Verfahren ist der galvanische Austausch (*engl.* galvanic displacement, auch „redox transmetalation“ oder „surface limited redox replacement, SLRR, genannt), bei dem zuerst, z. B. durch eine Unterpotenzialabscheidung, eine Monolage eines unedleren Metalls auf dem Substrat abgeschieden wird, die anschließend durch ein anderes, edleres Metall (Oxidationsmittel) ausgetauscht wird. Das unedlere Metall (Reduktionsmittel) selbst geht dabei in Lösung. Adzic *et al.* konnten auf diese Weise z. B. Pt, Pd und Ag (Sub-)Monolagen auf Au(111) [63] und Kern-Schale-Partikel (*engl.* core shell particle) durch Pt Abscheidung auf Au und Pd(Co) Nanopartikeln erzeugen [64, 65, 66]. Stickney *et al.* nutzen dieses Verfahren bei der EC-ALE (*engl.* electrochemical atomic layer epitaxy) zur Erzeugung alternierender Cd-Se-Schichten [67] und zur Ruthenium Abscheidung auf Gold [68]. Zu diesen Verfahren gehört auch die in dieser Arbeit angewendete erzwungene Metallabscheidung (*engl.* forced deposition) von Ru auf Pt, bei der als Reduktionsmittel auf der Pt Oberfläche Wasserstoff adsorbiert und

gegen Ru aus der Lösung ausgetauscht wurde. Durch anschließendes Heizen der Oberfläche und Wiederholung der Abscheideprozedur konnte die Arbeitsgruppe um Attard *et al.* anhand dieser Methode dünne Filme von Ru, Rh oder Pd auf Pt Einkristallen abscheiden [69, 70, 71, 72].

2.4 Rotierende Ring-Scheibe Elektrode

Bei der zyklischen Voltammetrie wird im Normalfall in ruhender Lösung gearbeitet. Mit der rotierenden Scheibenelektrode (*engl.* rotating disc electrode, RDE), einer der klassischen hydrodynamischen Methode in der Elektrochemie, wird unter Bedingungen kontrollierter Konvektion gearbeitet, bei der sich schnell ein stationäres Gleichgewicht für die Diffusionsschicht vor der Elektrode einstellt. Für dieses Gleichgewicht wurden die Gleichungen der Hydrodynamik und der konvektiven Diffusion von Kármán und Levich gelöst [73]. Daher ist es an der RDE möglich aus dem Gesamtstrom I_{ges} den diffusionslimitierten Anteil des Stroms I_{diff} herauszurechnen und somit nur den (potenzialabhängigen) Strom I_{kin} , z. B. für die Reduktion von O_2 an einem Katalysator, zu erhalten. Aus diesem Strom wiederum können kinetische Daten für die Reaktion bestimmt werden.

Erreicht wird der konvektive Stofftransport, indem man eine scheibenförmige Elektrode, die in einem isolierenden Material wie z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon) oder Epoxidharz coplanar eingebettet ist, im Elektrolyten mit einer kontrollierten Winkelgeschwindigkeit ω dreht. Die sich drehende Elektrode wirkt dabei aufgrund der Viskosität des Elektrolyten wie eine Pumpe. Sie zieht den Elektrolyten entlang der z-Achse entgegen die Elektrodenoberfläche und schleudert ihn anschließend radial über die Elektrodenoberfläche, wie in Abbildung 2-11 angedeutet ist. Unmittelbar an der Scheibenoberfläche ist die Geschwindigkeit der Lösung gleich null. Der Transport des Reaktanden erfolgt allein durch Diffusion, wie sie durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben wird [55]:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2.14)$$

J entspricht dabei dem Teilchenfluss, D dem Diffusionskoeffizienten der betrachteten Spezies in Lösung und der Quotient $(\delta c / \delta x)_{x=0}$ dem Konzentrationsprofil direkt vor der Elektrode.

(A)

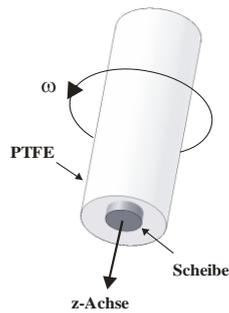
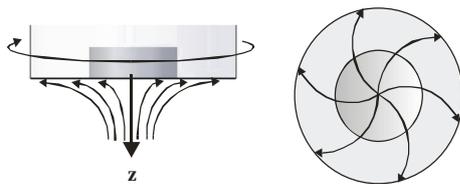


Abbildung 2-11: (A) Aufbau der rotierenden Scheibenelektrode und (B) Strömung an der Elektrode.

(B)



Das Konzentrationsprofil kann Näherungsweise als lineares Profil durch die Schichtdicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ_N beschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_\infty - c_0}{\delta_N}, \quad (2.15)$$

Hier sind c_∞ und c_0 die Konzentrationen der Spezies im Elektrolytinneren bzw. an der Elektrodenoberfläche, und für δ_N gilt [73, 74]:

$$\delta_N = 1,61 \cdot D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad (2.16)$$

Hierbei bezeichnet ν die kinematische Viskosität der Flüssigkeit und ω die Winkelgeschwindigkeit (rad/s). Der diffusionskontrollierte Stofftransport J in die Nähe der Elektrodenoberfläche und der hieraus resultierende diffusionslimitierte Strom I_{diff} hängen dabei nur von der geometrischen Oberfläche A und der Winkelgeschwindigkeit der Elektrode ab, und wird durch die Levich-Gleichung beschrieben [73, 74]:

$$I_{\text{diff}} = zFAD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = 0,62 * zFAc_\infty D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} = B\omega^{1/2} \quad (2.17)$$

Dabei entspricht z der Anzahl der übertragenen Elektronen, A der geometrische Oberfläche der Elektrode und F der Faradaykonstante (96485 C mol^{-1}). Hierbei wird angenommen, dass der

Reaktant an der Oberfläche vollständig umgesetzt wird, d. h. es gilt $c_0 = 0$. Der Gesamtstrom I_{ges} , d. h. die Summe aus diffusionslimitierten und (rührunabhängigen) kinetischem Strom, wird über die Koutecky-Levich-Gleichung beschrieben [75]:

$$\frac{1}{I_{\text{ges}}} = \frac{1}{I_{\text{kin}}} + \frac{1}{I_{\text{diff}}} \quad \text{bzw.} \quad (2.18)$$

$$\frac{1}{I_{\text{ges}}} = \frac{1}{I_{\text{kin}}} + \frac{1}{A_{\text{disc}} B \omega^{1/2}} \quad (2.19)$$

Abbildung 2-12 zeigt die anodischen Halbzyklen der Strom-/Spannungskurven für die Sauerstoffreduktion bei verschiedenen Winkelgeschwindigkeiten ω , wie sie an einer Pt_{tpc} Oberfläche gemessen wurden. Das Normalpotenzial für die Sauerstoffreduktion liegt bei 1,23 V vs. NHE [54].

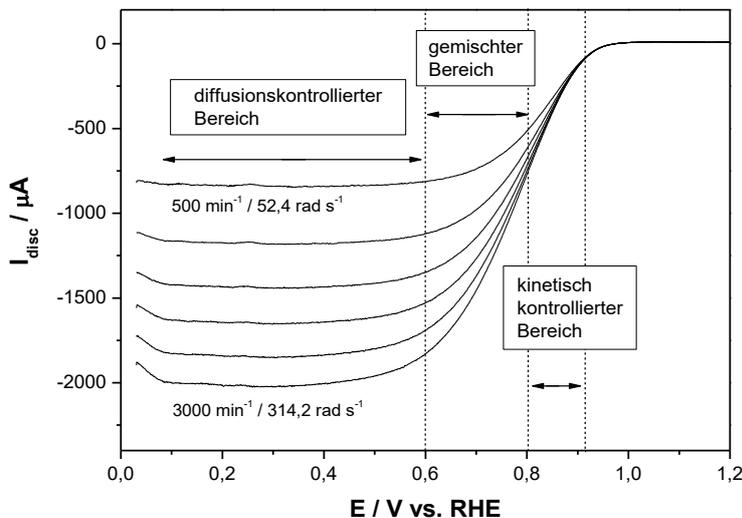


Abbildung 2-12: Anodische Strom-/Spannungskurven der Sauerstoffreduktion an einer rotierenden Pt_{tpc} Scheibenelektrode in O₂ gesättigter 0,5 M H₂SO₄ bei verschiedenen Umdrehungsgeschwindigkeiten (rpm, U min⁻¹). Eigene Messung.

Bei niedrigen Überspannungen (hohen Potentialen) beobachtet man Ströme, die nur von der Kinetik der Reaktion beeinflusst werden. Diffusion spielt hier noch keine Rolle, da aufgrund der Potenziallage und damit langsamen Kinetik der Reaktion, genug Reaktanden vor der Elektrodenoberfläche vorhanden sind. Auf den Übergangsbereich, in dem sowohl kinetische als auch diffusionskontrollierte Kontrolle der Ströme vorliegt, folgt bei hohen Überspannungen der Bereich, bei dem der Strom nur durch die (konstante) Diffusion der Reaktanden an die Oberfläche kontrolliert wird. Bei unbekanntem Diffusionsstrom lässt sich der kinetische Strom

aus dem Koutecky-Levich-Diagramm, der Auftragung des reziproken Wertes des Gesamtstroms gegen $\omega^{-1/2}$, als y-Achsenabschnitt (Interpolation auf unendliche Rührung) bestimmen. Aus der Tafelaufragung, der Auftragung des Logarithmus des kinetischen Stroms (der von der wahren Elektrodenoberfläche abhängt) gegen das Potenzial lassen sich die Tafelsteigung und die Austauschstromdichte der Reaktion bestimmen. Für den Fall, dass der Diffusionsgrenzstrom bei einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit bekannt ist, sich z. B. direkt aus dem Voltammogramm ablesen lässt, kann der um den Stofftransport korrigierte kinetische Strom auch aus der Auftragung des dekadischen Logarithmus von $((I_{\text{diff}} I_{\text{ges}})/(I_{\text{diff}} - I_{\text{ges}}))$ gegen E bestimmt werden.

Eine Erweiterung des Aufbaus der rotierenden Scheibenelektrode durch Frumkin, Nekrasov, Levich und Ivanov stellt die rotierende Ring-Scheibe Elektrode (*engl.* rotating ring-disc electrode, RRDE) dar, bei der in den Isolator im geringen Abstand um die Scheibe herum zusätzlich ein dünner konzentrischer Metallring als unabhängige Elektrode komplanar eingebettet und kontaktiert wird [76]. An der Ringelektrode können Zwischenprodukte, die aufgrund der sich bei Rotation ausbildenden radialen Strömung von der Scheibe wegtransportiert werden, durch geeignete Wahl des Potenzials umgesetzt werden, z. B. das bei der Sauerstoffreduktion (*engl.* oxygen reduction reaction, ORR) an Pt an der Scheibe gebildete Nebenprodukt H_2O_2 (Wasserstoffperoxid), das an der Ringelektrode durch den resultierenden Strom für die Oxidation zu Sauerstoff nachgewiesen wird. Der aufgezeichnete Ringstrom hängt dabei von dem Übertragungsverhältnis N zwischen Ring- und Scheibenelektrode ab:

$$z_{\text{ring}} \cdot I_{\text{ring}} = N \cdot z_{\text{scheibe}} \cdot I_{\text{scheibe}} \quad (2.20)$$

z_{ring} entspricht der Anzahl der bei der Reaktion am Ring und z_{scheibe} der Anzahl der bei der Reaktion an der Scheibe übertragenen Elektronen. Das Übertragungsverhältnis kann mit Hilfe einer bekannten Reaktion experimentell für die jeweilige RRDE bestimmt werden und hängt von der Elektrodenanordnung bzw. dem Geometriefaktor b ab [75]:

$$b = \left(\frac{r_{\text{ring,aussen}}}{r_{\text{scheibe}}} - \frac{r_{\text{ring,innen}}}{r_{\text{scheibe}}} \right)^{2/3} \quad (2.21)$$

Hier bezeichnen $r_{\text{ring,aussen}}$ bzw. $r_{\text{ring,innen}}$ den Außen- bzw. Innenradius des Rings und r_{scheibe} den Radius der Scheibe. Um die Potenziale der beiden Elektroden gleichzeitig unabhängig voneinander kontrollieren zu können, wird für die Kontrolle von Scheibe- und Ringelektrode ein Bipotenziostat verwendet.

2.5 Differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie

Die differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie (*engl.* differential electrochemical mass spectrometry, DEMS), eine Methode, die in den frühen 70er Jahren von Bruckenstein und Gadde als „electrochemical mass spectroscopy“ (EMS) [77] entwickelt und später von Heitbaum und Wolter [78] entscheidend weiterentwickelt wurde, erlaubt es, potenzialabhängig an der Elektrode gebildete gasförmige Produkte mit hinreichend großem Dampfdruck unter Verwendung eines Massenspektrometers nachzuweisen und nach geeigneter Kalibrierung auch zu quantifizieren. Die Besonderheit dieser Methode liegt dabei im Aufbau der DEMS-Zelle. Diese ist über eine auf einer Stahlfritte gelagerte gasdurchlässige, aber gleichzeitig hydrophobe Membrane aus Teflon mit dem Einlass eines kontinuierlich gepumpten Hochvakuumsystems verbunden. Hierin können die Produkte ionisiert, beschleunigt und nach Selektion nachgewiesen werden. Die Teflonmembrane dient dabei vor allem dazu, den Wasserpartialdruck im Vakuumsystem nicht allzu groß werden zu lassen. Wird der massenspektrometrische Ionenstrom einer spezifischen Masse m/z parallel zum Faradayschen Strom des zyklischen Voltammogramm aufgezeichnet, so erhält man das sogenannte massenspektrometrische zyklische Voltammogramme, im Folgenden kurz MSCV genannt.

Wichtig für die Quantifizierung der an der Elektrodenoberfläche gebildeten Produkte und ihrer Oberflächenkonzentration ist die Kalibrierung des Übertragungsverhältnis zwischen dem elektrochemischen Kompartiment und dem Massenspektrometer, welches unter anderem vom Emissionsstrom, dem Alter und den Einstellungen des Detektors des Massenspektrometers, den Druckverhältnissen im Vakuumsystem, den Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Teilchen, und unter Umständen auch von der Durchflussgeschwindigkeit des Elektrolyten durch die Zelle abhängig ist. Grundsätzlich stehen hierfür für meist zwei Möglichkeiten der Kalibrierung zur Verfügung: die Kalibrierung über ein Eichleck (externe Kalibrierung, für eine detaillierte Beschreibung hierzu siehe [79, 80]) und die Kalibrierung über eine elektrochemische Reaktion (interne Kalibrierung) an der Arbeitselektrode. Die gebildete Substanz diffundiert ins Massenspektrometer und kann dort als Ionenstrom detektiert werden. Geeignete elektrochemische Reaktionen sind diejenigen, von denen alle Oxidationsprodukte bekannt sind und die außerdem quantitativ ablaufen. Von Wolter und Heitbaum wurde hierzu die anodische Oxidation von adsorbiertem Kohlenstoffmonoxid zu Kohlenstoffdioxid zur internen Kalibrierung beschrieben [81]. Dabei wird die Faradaysche Ladung Q_f^{total} im zyklischen Voltammogramm der CO-Oxidation an einer polykristallinen Pt Elektrode mit der Ionenladung Q_i^{44} der Masse $m/z = 44$ korreliert. Für die Kalibrierungskonstante $K^*(\text{CO}_2)$ gilt dann:

$$K^*(\text{CO}_2) = \frac{Q_i^{44}}{Q_f} \cdot z = \frac{Q_i^{44}}{0,8 \cdot Q_f^{\text{total}}} \cdot z \quad (2.22)$$

Der Faktor 0,8 berücksichtigt die verschiedenen Doppelschichtkapazitäten durch Readsorption von Anionen des Grundelektrolyten an den nach der Oxidation von CO und der Desorption des gebildeten CO₂ entstandenen freien Oberflächenplätzen der Elektrode („pseudokapazitive Ladungen“) und die Verschiebung des Nullladungspotenzials mit und ohne Adsorbat [79, 82].

2.6 Untersuchungsmethoden im Ultrahochvakuum

Untersuchungsmethoden wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*engl.* X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), Auger-Elektronenspektroskopie (*engl.* auger electron spectroscopy, AES) und die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) sind Methoden, bei denen Röntgenstrahlung und freie Elektronen dazu eingesetzt werden, die Struktur und Zusammensetzung einer dünnen Adsorbatschicht auf einer Oberfläche zu untersuchen. Eine detaillierte Beschreibung der Grundlagen der hier nur kurz vorgestellten Methoden findet sich in [7, 83, 84, 85]. Untersuchungen mit freien Elektronen lassen sich allerdings nicht bei Atmosphärendruck durchführen. Einerseits wäre die mittlere freie Weglänge der Elektronen viel zu gering, da sie vor Erreichen der Probenoberfläche mit Teilchen der Gasphase kollidieren. Andererseits müssen wegen der Oberflächenempfindlichkeit dieser Methoden die Oberflächen frei von Verunreinigungen gehalten werden. Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie lässt sich abschätzen, dass es bei einem Restgasdruck von 10⁻⁶ mbar nur etwa eine Sekunde dauert (1 Langmuir), bis jedes Oberflächenatom durchschnittlich einmal von einem Restgasteilchen getroffen wird und auf der Oberfläche eine Moleküllage der betreffenden Restgasteilchen entsteht (Monolage) [86]. Um eine Oberfläche möglichst lange sauber zu halten, muss also der Partialdruck der meist gut haftenden Teilchen sehr klein sein, was nur unter Ultrahochvakuum-Bedingungen in einem Druckbereich <10⁻⁸ Torr möglich ist.

2.6.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Grundlage der Röntgenphotoelektronenspektroskopie bildet der photoelektrische Effekt [55]. Um ein Spektrum aufzunehmen, wird die Probe z. B. mit Röntgenphotonen der Energie $h\nu$ der K $\alpha_{1,2}$ -Linie einer Mg (1253,6 eV) oder Al Anode (1486,6 eV) mit Halbwertbreiten von 0,7 bzw. 0,85 eV als Röntgenquelle bestrahlt. Dabei werden von der Oberfläche Elektronen mit einer für den Bindungszustand des Elektrons charakteristischen (kinetischen) Energie emittiert. Aufgrund der hohen Anregungsenergien sind dies nicht nur Valenzelektronen, sondern besonders Rumpfelektronen. Die Anzahl $N(E_B)$ der emittierten Elektronen wird über einen

Energieanalysator detektiert. Diese Zählrate wird als Funktion der Bindungsenergie (E_B) in einem Röntgenspektrum aufgetragen. Da Rumpfelektronen im Gegensatz zu Valenzelektronen lokalisierte Orbitale besetzen, sind die gemessenen Bindungsenergien elementspezifisch und liefern zusätzlich Informationen über die chemische Umgebung des emittierten Bindungselektrons. Die Variationen in der Bindungsenergie (*engl.* chemical shift) liegen im Bereich von 10 meV bis einiger Elektronenvolt, sodass durch den Vergleich mit tabellierten Werten, z. B. in Referenz [87, 88], Aussagen darüber, um welches Element es sich handelt, und über seinen Oxidations- bzw. Bindungszustand getroffen werden können.

Betrachtet man die Photoemission aus einem metallischen Leiter, so ist das Fermi-niveau ein geeigneter Bezugspunkt für die Energieskala. Eine schematische Übersicht dieses Zusammenhangs zeigt Abbildung 2-13. Zusätzlich zur Bindungsenergie müssen die Elektronen die Austrittsarbeit Φ_P der Probe überwinden.

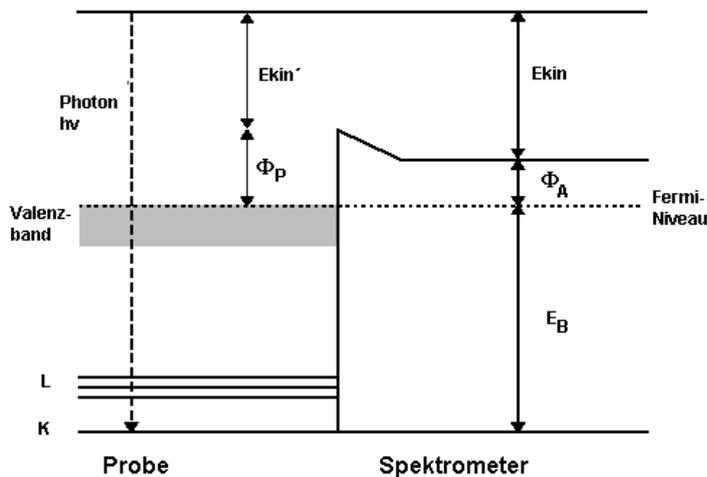


Abbildung 2-13: Energieniveauschema zum Zusammenhang zwischen dem Photoionisationsprozess und der Austrittsarbeit des Spektrometers.

Die Bindungsenergie E_B , bezogen auf das Fermi-niveau, eines aus einer inneren Schale der Oberflächenatome emittierten Photoelektrons mit der kinetischen Energie E_{kin} , kann daher anhand der Einstein-Beziehung hergeleitet werden:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_P \quad (2.23)$$

Um eine Aufladung der Probe zu verhindern, ist diese mit dem Analysator über eine elektrisch leitende Verbindung mit dem Erdpotenzial verbunden. Dadurch werden die Fermi-niveaus von Probe und Analysator gekoppelt. Die Bindungsenergie hängt jetzt von der kinetischen Energie der Photoelektronen und der Austrittsarbeit Φ_A des Analysators ab:

$$E_B = h\nu - E_{kin} - \Phi_A \quad (2.24)$$

Auf diese Weise muss die Austrittsarbeit der Probe nicht bestimmt werden und für den Nullpunkt der E_B -Skala gilt:

$$E_{\text{kin,max}} = h\nu - e\Phi_A \quad (2.25)$$

Neben der qualitativen Analyse der Probenoberfläche erlaubt die Röntgenphotoelektronenspektroskopie aber auch eine quantitative Bestimmung der Probenzusammensetzung, da die Photoionisationsquerschnitte $\sigma(h\nu)$ bei einfallenden Photonen der Energie $h\nu$, und damit die Ionisierungswahrscheinlichkeit des Stoffes A, für Rumpfelektronen weitgehend unabhängig von der chemischen Umgebung sind. Unter der vereinfachenden Annahme, dass die Atome gleichmäßig angeregt werden und der Analysator eine kleine Eingangsöffnung besitzt, gilt für die Intensität I_A , also der Fläche des Photoelektronenpeaks [84]:

$$I_A = \sigma_A(h\nu)D(E_A)L_A(\gamma)N_A\lambda_A(E_A)\cos\theta \quad (2.26)$$

$D(E_A)$ bezeichnet hier die Transmission des Analysators bei der Energie E_A und $L_A(\gamma)$ die Emissionswahrscheinlichkeit des Photoelektrons aus dem Stoff A im Winkel γ zum einfallenden Photon. N_A bezeichnet die Anzahl der Atome des Elements A (Teilchendichte), $\lambda_A(E_A)\cos\theta$ die winkelabhängig gemessene Ausdringtiefe der Photoelektronen. Diese Gleichung berücksichtigt, dass die Photoelektronen unterschiedlich lange Wege im Kristall zurücklegen müssen sowie die Winkelabhängigkeiten, die sich aus der Probenposition und der Anordnung von Röntgenquelle und Analysatoröffnung ergeben. Die meisten der obigen Parameter lassen sich experimentell nur schwer bestimmen. Bei konstanter Versuchsanordnung sind die inelastische mittlere freie Weglänge $\lambda_A(E_A)\cos\theta$ der Elektronen und die Emissionswahrscheinlichkeit $L_A(\gamma)$ konstant, so dass man die restlichen Parameter zu einem Sensitivitätsfaktor (*engl.* atomic sensitivity factor, ASF) zusammenfassen kann. Mit tabellierten Sensitivitätsfaktoren lässt sich eine vereinfachte Relation zwischen der Intensität I_A des Peaks im XPS-Spektrum und der Anzahl der Atome des Elements A, N_A , aufstellen:

$$N_A \propto \frac{I_A}{\text{ASF}_A} \quad (2.27)$$

Damit ergibt sich für das Verhältnis der Stoffmenge zweier Komponenten A und B, die homogen auf einer Oberfläche verteilt sind:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{I_A \cdot ASF_B}{I_B \cdot ASF_A} \quad (2.28)$$

Zur Ermittlung eines unbekanntes Bedeckungsgrades ϑ_A mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, das heißt der Anzahl Teilchen A pro Anzahl der Oberflächenatome des Substrats, muss zunächst eine Kalibrierung des Analysators erfolgen. Hierfür kann ein bekannter Bedeckungsgrad als eigener Standard $\vartheta_{A,St}$ verwendet werden. Ist $I_{A,St}$ bekannt, können vom Standard abweichende Bedeckungsgrade ϑ_A nach:

$$\vartheta_A = \vartheta_{A,St} \frac{I_A}{I_{A,St}}, \quad (2.29)$$

bestimmt werden. Mit obiger Gleichung lassen sich auch Bedeckungsgrade ϑ_B eines anderen Elementes bestimmen:

$$\vartheta_B = \vartheta_{A,St} \frac{I_B \cdot ASF_A}{I_{A,St} \cdot ASF_B} \quad (2.30)$$

Bedeckungsgrade lassen sich auf diese Weise allerdings nur mit einer Genauigkeit von 10 bis 20 % bestimmen. [84].

Da ein Teil der Photoelektronen aufgrund von Streuprozessen innerhalb der Probe diese mit einer geringeren Energie verlässt, ist ein Photoelektronenpeak nicht symmetrisch und durch einen erhöhten Untergrund bei niedrigeren Bindungsenergien gekennzeichnet [84]. Für die qualitative Auswertung muss daher der Untergrund des Spektrums vor der Integration der Peakflächen korrigiert werden. In der Literatur werden hierzu im Wesentlichen drei Verfahren angewendet. Das Einfachste ist der Abzug eines linearen Untergrunds, bei dem eine schiefe Basislinie von Beginn bis zum Ende des Peaks abgezogen wird. Nach dem von Shirley [89] beschriebenen Verfahren, bei dem das Integral unter dem Peak als Maß für die Anzahl der inelastisch gestreuten Elektronen dient, wird der Intensitätswert an der hochenergetischen Integrationsgrenze des Peaks durch das Integral der Peakfläche geteilt, wobei ein Faktor gewonnen wird, der, multipliziert mit der Integralfunktion, vom Spektrum als Untergrund abgezogen wird. Von Tougard *et al.* [90] stammt ein weitergehendes Verfahren, bei dem versucht wird, die tatsächlichen Streuvorgänge der Elektronen im Festkörper aufzuklären. Durch eine Funktion, die aus Elektronen-Rückstreuversuchen bzw. tabellierten Daten gewonnen wird, wird der Untergrund des Röntgenspektrums modelliert. Es liefert die

genauesten Werte für die Auswertung des Untergrundes, ist aber gleichzeitig komplizierter als das Verfahren nach Shirley.

Für die Auswertung bzw. Anpassung sich überlappender Peaks spielt die Form der Peaks im Photoelektronenspektrum eine große Rolle, die sich aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzen kann, hauptsächlich durch die Funktion für die anregende Strahlung der Röntgenquelle (Gaußfunktion) und der intrinsischen Lebenszeitverbreiterung des Photoionisationsprozesses (Lorentzfunktion) bestimmt ist. Aus praktischen Gründen wird für das Anpassen von Peaks daher meist eine gemischte Gauss/Lorentz-Summenfunktion oder Produktfunktion vom Voigt-Typ gewählt [84], wobei die Asymmetrie der Peakform umso größer wird, je höher der Lorentzanteil gewählt wird. Daneben besitzen aber auch der Untergrundabzug, die thermische Verbreiterung der Peaks und die Transmissionsfunktion des Analysators einen Einfluss auf die gemessene Peakform. Es gibt daher auch eine Reihe weiterer in der Literatur verwendeter Funktionen für die Peakanpassung.

2.6.2 *Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)*

Eine Methode zur Bestimmung der Strukturen der Oberfläche ist die Beugung niederenergetischer Elektronen. Bei dieser Untersuchungsmethode wird die Probenoberfläche mit einem Strahl monoenergetischer Elektronen beschossen und die an den Oberflächenatomen elastisch zurückgestreuten Elektronen auf einem hemisphärischen Fluoreszenzschirm detektiert. Aus ihrer Lage sowie der Elektronenenergie kann mittels einfacher geometrischer Zusammenhänge die Gitterstruktur der untersuchten Oberfläche bestimmt werden, und man erhält Informationen über die Struktur der obersten Atomlagen eines Kristalls oder Adsorbats [83]. Die Interferenz der Elektronen, die elastisch von einer Einkristalloberfläche gestreut werden, ist abhängig von der Richtung und der Energie der Elektronen. Konstruktive Interferenz tritt gerade dann auf, wenn der Gangunterschied benachbarter Wellenzüge gleich einem ganzzahligen Vielfachen der eingestrahlten Wellenlänge ist. Im LEED Experiment treffen die Elektronen senkrecht auf die Probenfläche. Je größer die Einheitszelle und damit der Netzebenenabstand d_{hkl} ist, und je höher die Elektronenenergie, desto dichter liegen also die Beugungsreflexe 1. Ordnung am Reflex 0. Ordnung, dem eingestrahlten Elektronenstrahl. Für die Bestimmung komplizierter Strukturen wird meist die Darstellung im reziproken Gitter bevorzugt, da das LEED-Bild der Elektronen das reziproke Gitter der Oberfläche darstellt.

Gibt es eine Überstruktur auf der Oberfläche, entstehen zusätzlich zu den Beugungsreflexen des Substratgitters noch extra Reflexe der Überstruktur und man erhält als Bild die

geometrische Anordnung der Gitternetze von Substrat und Adsorbat im reziproken Raum. Falls ein Winkel zwischen beiden Einheitszellen vorhanden ist, kann dieser direkt aus dem LEED-Bild erhalten werden.

2.7 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie ist eine effektive Technik um Komponenten in einem elektrischen Stromkreis zu identifizieren. Für die Grenzfläche der Elektrode können durch die elektrochemische Impedanzspektroskopie (*engl.* electrochemical impedance spectroscopy, EIS) über das Frequenzverhalten des Systems Informationen über die hieran ablaufenden elektrochemischen Prozesse gewonnen werden. Hierzu wird dem Potenzial der Arbeitselektrode ein sinusförmiges Wechsellspannungssignal $V(t) = V_0 \sin(\omega t)$ geringer Amplitude V_0 mit Frequenzen $f = 2\pi\omega$ ($\omega =$ Kreisfrequenz in rad s^{-1}) von 10 mHz bis 1 MHz überlagert, wodurch das System nur unwesentlich gestört wird. Durch die Variation der Frequenz der zeitlichen Störung können die Zeitkonstanten der Prozesse bestimmt werden die zur Relaxation des Systems führen, solange die Störung klein (linear) ist. Als Antwort auf das Wechsellspannungspotenzial $V(t)$ erhält man ein Wechselstromsignal $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$, wobei die Phasenverschiebung und die Änderung der Amplitude zwischen der Wechsellspannung und dem resultierenden Wechselstrom, die Impedanz (Wechselstromwiderstand) $Z = V(t)/I(t)$, ähnlich wie in einem klassischen Wechselstromkreis untersucht werden kann. [75].

Impedanzmessungen werden üblicherweise bei einem fest eingestellten, konstanten Potenzial durchgeführt, bei dem entweder die Frequenzen einzeln gemessen werden, z. B. über eine selbstkompensierende Messbrücken nach dem Prinzip der Wheatstone-Brückenschaltung, der phasensensitiven Lock-in-Technik oder es werden durch Fouriertechnik verschiedene Frequenzen gleichzeitig gemessen. Es können aber auch Impedanzmessungen bei einer fest eingestellten Frequenz während der Aufnahme eines zyklischen Voltammogramm durchgeführt werden. Dies wird im Folgenden als AC-Voltammetrie, einem Begriff, der ursprünglich für Wechsellspannungsmessungen in der Polarografie verwendet wurde, bezeichnet. [73, 91]

Zur Untersuchung der an der Elektrodengrenzfläche stattfindenden Prozesse werden diese anhand von Ersatz(schalt)bildern (*engl.* equivalent circuit) des theoretischen Modells, die das gleiche Zeitverhalten zeigen wie das elektrochemische System, analysiert. Die einzelnen Vorgänge werden dabei meist auf einfache elektrische Schaltelemente (*engl.* circuit elements)

wie Widerstände oder Kondensatoren übertragen, die entweder parallel und/oder seriell zu einem Schaltkreis, zusammengesetzt werden. [73, 75, 91].

Die Impedanz wird meist als rotierender Vektor, der sich mit der Winkelgeschwindigkeit ω um den Nullpunkt der Gaußschen-Zahlenebene dreht, oder als komplexe Zahl dargestellt, für die gilt [73]:

$$Z = Z_0 (\cos(\varphi) + i \sin(\varphi)) = Z_0 e^{i\varphi} = Z_{re} + iZ_{im}, \quad (2.31)$$

mit Z_{re} und Z_{im} als Real- und Imaginärteil der Impedanz und:

$$i = \sqrt{-1}; Z_0 = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2}; \varphi = \arctan(Z_{im}/Z_{re}) \quad (2.32)$$

Die Frequenzabhängigkeit wird üblicherweise als Ortskurve bzw. Nyquistgraph (Auftragung Z_{im} gegen Z_{re}) oder im Bodegraph (Auftragung $\lg(|Z_0|)$ und $-\varphi$ gegen $\log_{10}(f)$) dargestellt.

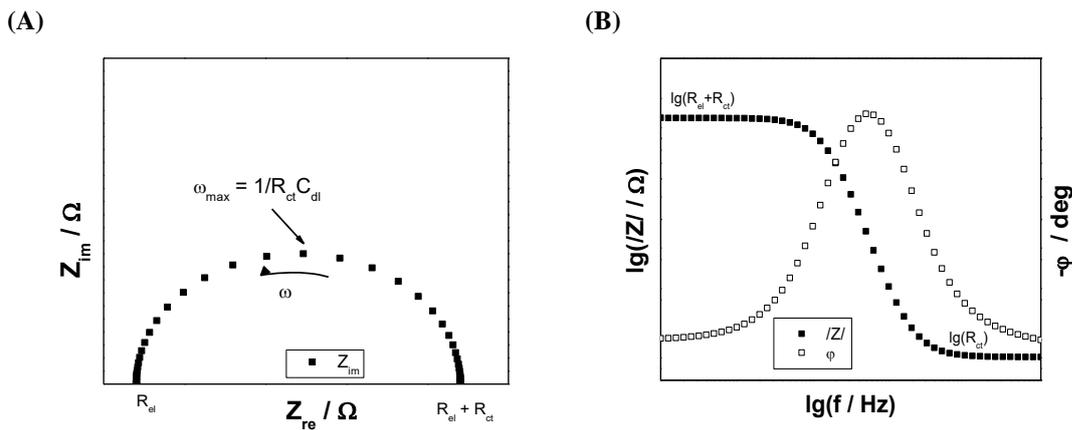


Abbildung 2-14: Schematische Darstellung des Impedanzspektrums eines elektrochemischen Ersatzschaltbildes $R_E(C_{dl}R_{ct})$ als (A) Nyquist- und (B) Bodegraph.

Abbildung 2-14 zeigt schematisch die Nyquist- bzw. Bodegraphen eines Impedanzspektrums. Die an der Elektrodengrenzfläche ablaufenden Prozesse und Gegebenheiten werden hier durch eine Reihenschaltung des Elektrolytwiderstand R_{el} zwischen Arbeits- und Gegenelektrode mit einer Parallelschaltung aus der Kapazität C_{dl} der elektrochemischen Doppelschicht einer metallischen Elektrode mit einem Ladungsdurchtrittswiderstand R_{ct} für die Geschwindigkeit der Faradayschen Reaktion im Ersatzschaltbild dargestellt. In der von Boukamp *et al.*

eingeführten vereinfachten Schreibweise zur Darstellung von Ersatzschaltbildern, bei der die Parallelschaltung von Elementen durch Klammern ausgedrückt wird, entspricht dies einem Ersatzschaltbild $R_{el}(C_{dl}R_{ct})$ [92].

Die frequenzunabhängige Impedanz des (ohmschen) Elektrolytwiderstandes beträgt dabei $Z_{el} = R_{el}$, die der frequenzabhängigen Doppelschichtkapazität $Z_{dl} = -i/(\omega C)$. Gleichzeitig wird durch die Kapazität eine Phasenverschiebung des Stromes gegenüber dem Potenzial von -90° verursacht. Die Impedanz des Ladungsdurchtrittswiderstands beträgt $Z_{ct} = R_{ct}$. Für die Gesamtimpedanz dieses Systems gilt dann:

$$Z_{ges}(\omega) = R_{el} + \frac{R_{ct}}{1 + i\omega R_{ct} C_{dl}} \quad (2.33)$$

$$Z_{ges}(\omega) = R_{el} + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} - i \left(\frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} \right)$$

Dieser Ausdruck lässt sich nach dem Real- bzw. Imaginärteil der Funktion umformen:

$$Z_{Re} = R_{el} + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} \quad (2.34)$$

$$Z_{Im} = \frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2}$$

Für den Phasenwinkel bzw. den Absolutbetrag der Impedanz gilt entsprechend:

$$\varphi = -\text{atan} \left(\frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{R_{el} + R_{ct} + R_{el}(\omega R_{ct} C_{dl})^2} \right) \quad (2.35)$$

$$|Z| = \sqrt{\left(R_{el} + \frac{R_{ct}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + (\omega R_{ct} C_{dl})^2} \right)^2}$$

Trotz des komplizierten Ausdrucks für die Impedanz in Gleichung (2.33) können die Werte für R_{el} und $R_{el} + R_{ct}$ bei diesem einfachen Beispiel direkt an den beiden Graphen abgelesen werden. Meist ist jedoch die grafische Auswertung der Impedanzspektren nicht möglich. Häufig werden zum anpassen der Impedanzspektren Funktionen bzw. Elemente verwendet, die ein nicht-ideales Verhalten berücksichtigen, wobei die Schwierigkeit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie immer darin liegt, ein physikalisch sinnvolles Modell der

Elektrodenrenzfläche mit Hilfe der Ersatzbilder bzw. einer geeigneten Transferfunktion an das gemessene Impedanzspektrum anzupassen. Da ein Ersatzschaltbild durch Einsatz der unterschiedlichen Elemente sehr komplex sein kann, werden zur Auswertung der Impedanzspektren meist spezielle Computerprogramme und Algorithmen zur nichtlinearen komplexen Optimierung verwendet, wie sie z. B. von Boukamp *et al.* [92] entwickelt wurden. Problematisch ist hier eine sinnvolle Wahl der Startparameter für die Anpassung [93].

2.7.1 Adsorptionswiderstand und -Kapazität

Adsorbiert eine Spezies A an einer Elektrodenoberfläche unter gleichzeitigem Elektronentransfer nach:



kann im Voltammogramm für diesen Adsorptionsprozess eine pseudo-kapazitive Ladung beobachtet werden. Unter den Annahmen einer Langmuir-Isotherme:

$$(\theta / 1 - \theta) = Kc^0, \quad (2.37)$$

für die Adsorption, bei der ein Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstanten K [55]:

$$K = \exp(-G_{ad}/RT), \quad (2.38)$$

zwischen der Spezies in Lösung mit der Konzentration c^0 und der Spezies auf der Oberfläche vorliegt, maximal eine Monolage der adsorbierten Spezies abgeschieden wird ($\theta = \Gamma/\Gamma_{max}$) und die freie Adsorptionenthalpie ΔG_{ad} unabhängig vom Bedeckungsgrad ist, gilt für die Abhängigkeit des Bedeckungsgrads θ vom Potenzial E mit Gleichung (2.3) nach [57]:

$$\left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] = c^0 \exp\left(\frac{nF}{RT} E\right) \Leftrightarrow \theta = \frac{c^0 \exp\left(\frac{nF}{RT} E\right)}{\left(1 + c^0 \exp\left(\frac{nF}{RT} E\right)\right)} \quad (2.39)$$

Sinnvoll ist diese Annahme jedoch nur für sehr kleine und sehr große Bedeckungsgrade θ , wenn die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten gering ist. Die Funktion besitzt für $\theta = 0,5$ einen Wendepunkt, der sinnvollerweise als Bezugspunkt ϕ_0 für eine Potenzielskala gewählt wird. Der beim Adsorptionsprozess fließende Faradaysche Strom I ist proportional der Änderung des Bedeckungsgrads mit der Zeit bzw. in der zyklischen Voltammetrie mit dem Potenzial:

$$I = Q_{F,\max} \cdot \frac{d\theta}{dt} = Q_{F,\max} \cdot \frac{d\theta}{dt} \cdot \frac{dE}{dE} = Q_{F,\max} \cdot \frac{d\theta}{dE} \cdot \frac{dE}{dt} \quad (2.40)$$

$Q_{F,\max}$ bezeichnet die für die Ausbildung der Monolage erforderlichen Faradaysche Ladung und dE/dt die Potenzialvorschubgeschwindigkeit. Die Funktion besitzt für $\theta = 0,5$ ein Maximum. Abbildung 2-15 zeigt den Verlauf des Bedeckungsgrads bzw. des Stroms als Funktion des Bezugspotenzials ϕ_0 .

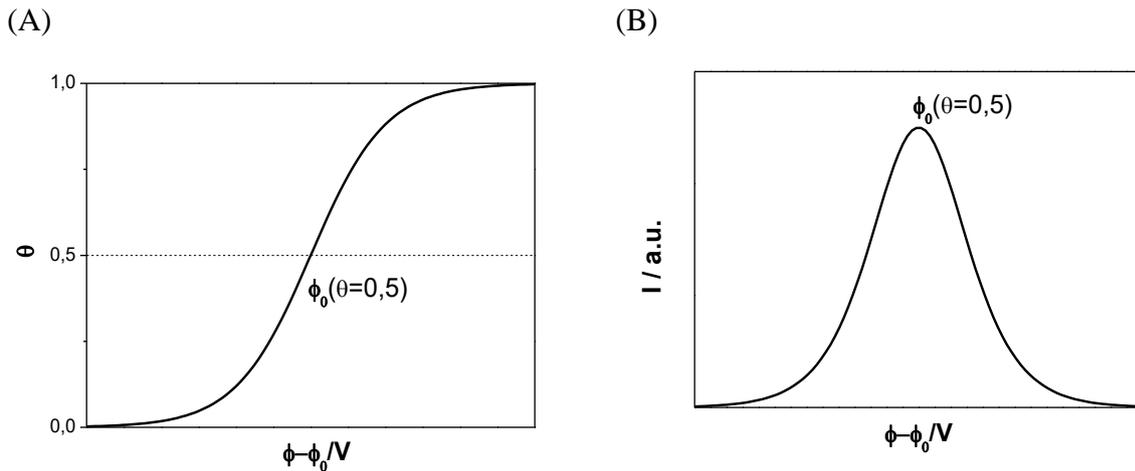


Abbildung 2-15: Skizze der Abhängigkeit (A) des Bedeckungsgrads und (B) des Stroms bzw. der Adsorptionskapazität vom Potenzial für den Fall einer Langmuiradsorption nach [57]. Die absoluten Strom- bzw. Kapazitätswerte hängen von der Durchlaufgeschwindigkeit dE/dt ab.

Nach Baltruschat *et al.* [94, 95] gelten für die Potenzialabhängigkeit der Adsorptionskapazität C_{ad} bzw. des Adsorptionswiderstands R_{ad} bei der Langmuir-Adsorption von Wasserstoff auf Pt(111) im alkalischen die folgenden Zusammenhänge (siehe Abbildung 2-16):

$$\begin{aligned} R_{ad} &= R_{ad}^{\min} \cosh(0,5\phi_0) \\ C_{ad} &= C_{ad}^{\max} \cosh^{-2}(0,5\phi_0) \end{aligned} \quad (2.41)$$

Für das Maximum des Stroms bzw. der Kapazität bei $\theta = 0,5$ existiert ein Minimum im Adsorptionswiderstand. Eine detaillierte Herleitung der Zusammenhänge der Gleichung (2.41) ist in der Referenz [96] beschrieben.

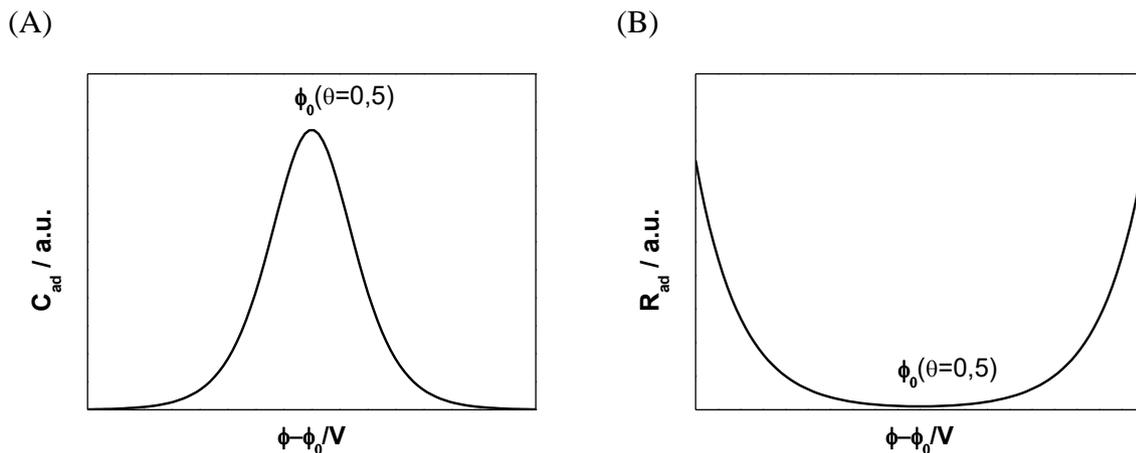


Abbildung 2-16: Skizze der Abhängigkeit (A) der Kapazität bzw. (B) des Widerstands als Funktion des Potentials bei der einer Langmuiradsorption (siehe Gleichung (2.41). Nach [94].

Für mittlere Bedeckungsgrade ist es sinnvoller, bei der Adsorption die Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen nicht zu vernachlässigen. Die Adsorptionenthalpie ist im einfachsten Fall proportional zu θ . Bei der Frumkin-Isotherme wird hierfür ein exponentieller Korrekturterm mit dem Wechselwirkungsparameter g eingeführt [57]:

$$\left[\frac{\theta}{1-\theta} \right] = c^0 \exp\left(\frac{nF}{RT} E \right) \cdot \exp(-g\theta) \quad (2.42)$$

Für den Fall gegenseitiger Abstoßung zwischen den Adsorbaten wird ein $g > 1$ angenommen, und der im Voltammogramm beobachtbare Strompeak wird breiter. Im Falle der Langmuiradsorption gilt $g = 1$. Für den Fall attraktiver Wechselwirkung zwischen den Adsorbateilchen, z. B. bei einem Phasenübergang, wird g negativ und die Halbwertsbreite des Strompeaks verringert sich, er wird spitzer bzw. schärfer.

2.8 Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie

Mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie, einer von Binnig und Rohrer [97, 98] in den 80er Jahren entwickelten Methode zur Untersuchung der Struktur und Beschaffenheit einer leitenden Oberfläche, ist es möglich, die Oberfläche mit all ihren Details wie z. B. Stufenkanten, Cluster, Inseln, Löchern oder Schraubenversetzungen mit bis zu atomarer Auflösung abzubilden. Hierzu wird eine im Idealfall atomar scharfe, metallische Spitze durch die Längenänderung von verschiedenen Piezoelementen, an die von außen eine definierte Spannung angelegt wird, in lateraler (X-, Y-Richtung) und vertikaler (Z-)Richtung rasterförmig in subatomaren Dimensionen sehr nahe über die zu untersuchende Probe bewegt, ohne dass die Probe in mechanischen Kontakt mit der Spitze kommt.

Nach den klassischen Gesetzen der Physik sollte bei Anlegen eines Potentials zwischen der Spitze und der Probe kein Strom fließen, da der Spalt zwischen Probe und Spitze einen Potenzialwall darstellt, den das Teilchen nicht überwinden kann, solange seine Energie zum Überwinden der Tunnelbarriere nicht ausreicht. Anders als klassische Teilchen besitzen Elektronen aber sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter. Eine besondere Eigenschaft von Wellenfunktionen ist ihrer Stetigkeit. Ist die Wellenfunktion am Rand der Potenzialbarriere ungleich null, fällt diese zwar innerhalb der Breite der Barriere ab, aber ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Barriere ist ungleich null. Die Wahrscheinlichkeit das Elektron hinter der Barriere zu finden sinkt dabei mit steigender Masse der Teilchen und sinkender Differenz zwischen der Energie des Teilchen und der Barrierenhöhe. Dieses Phänomen wird als quantenmechanischer Tunneleffekt bezeichnet. [99].

In der Rastertunnelmikroskopie wird die Abhängigkeit des Tunnelstroms von der lateralen Position der Spitze erfasst, wobei ein Regelkreis den Abstand der Spitze zur Probe kontrolliert, und die Oberflächenzustandsdichte der Probe abgebildet wird. Für den Fall kleiner Tunnelspannungen gilt für die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand der Spitze und der Probe nach [100]:

$$I_T \propto U_T \exp(-A\sqrt{\phi_T} \cdot d) \quad (2.43)$$

, wobei U_T die Tunnelspannung, ϕ_T die mittlere Barrierenhöhe und d den Abstand zwischen STM Spitze und Probe bezeichnen. $A = 1,025 \text{ eV}^{-1/2} \text{ \AA}^{-1}$ ist eine Konstante. Typische Barrierenhöhen ϕ_T sind 3-4 eV für das Tunneln im Vakuum [97] und 1-2 eV für Tunneln in einem wässrigen Elektrolyten [101]. Für den Betrieb des STM, bzw. die vertikale Höhenregelung, sind dabei grundsätzlich zwei verschiedene Modi möglich. Im Modus bei konstantem Tunnelstrom (*engl.* constant current mode), bei dem der Regelkreis des STM versucht, den Tunnelstrom auf einem möglichst konstanten Wert zu halten, werden kleinste Änderungen des Tunnelstroms, die beispielsweise durch eine Veränderung des Abstands zwischen Spitze und Probenoberfläche verursacht werden, durch Nachregeln der Spannung am Z-Piezo ausgeglichen. Die Spannungsänderungen am Z-Piezo, die erforderlich sind, um den Tunnelstrom konstant zu halten, bilden hierbei die Oberfläche ab. Beim zweiten Betriebsmodus wird der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche konstant gehalten (*engl.* constant height mode), wobei der Tunnelstrom in Abhängigkeit vom Abstand zwischen Probe und Spitze variiert. In beiden Fällen ist die Scangeschwindigkeit begrenzt durch die Zeit, die nötig ist, um

an jedem Bildpunkt den Strom zu messen und durch die mechanischen Eigenschaften des Scanners.

Unter elektrochemischen Bedingungen (EC-STM) in einer Dreielektrodenanordnung erfordert die Rastertunnelmikroskopie einige Besonderheiten gegenüber der dem normalen Aufbau, da die metallische Spitze des STM ebenfalls eine Elektrode darstellt, an denen ein Faradayscher Strom fließt. Daher werden die Spitzen bis auf das vordere Ende durch einen nicht leitenden Lack isoliert, um Störungen des Tunnelstroms zu vermeiden. Trotzdem kommt es auch an solchen Spitzen zur Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht. Bei sehr geringem Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche kann diese mit der Doppelschicht der Probe überlagern, wodurch das Spitzenpotenzial auch einen Einfluss auf die Potenzialverteilung an der Probe haben kann [102]. Außerdem beeinflusst die Geometrie der sich ausbildenden dünnen Schicht zwischen der Spitze und der Probenoberfläche die An- und Abdiffusion von Molekülen und Ionen. Die Potenziale der Vierelektrodenanordnung im EC-STM werden über einen Bipotenzioinstaten gesteuert, wodurch das Potenzial der Arbeitselektrode und das der STM-Spitze gegen die Referenzelektrode unabhängig voneinander kontrolliert werden können. Die Tunnelspannung ist als $E_{\text{Spitze}} - E_{\text{Probe}}$ (Bias-Spannung) festgelegt.

3 Literaturübersicht

3.1 Zyklische Voltammetrie der Pt Einkristalle

Die zyklischen Voltammogramme niedrig indizierter und vizinaler Pt Einkristalloberflächen in schwefelsaurem Elektrolyten zeichnen sich durch die Besonderheit aus, dass im Voltammogramm charakteristische Peaks im Wasserstoff und Sulfat-Adsorptionsbereich beobachtet werden können, deren Ladungen sich entsprechend der Terrassenbreite ändern. Dies wurde insbesondere von Clavilier *et al.* [2, 39, 103, 104] systematisch untersucht. Eine detaillierte Übersicht der Voltammogramme der verschiedensten Pt Einkristalloberflächen in schwefelsaurer Lösung findet sich in Referenz [105] (vgl. hierzu Abbildung 3-1).

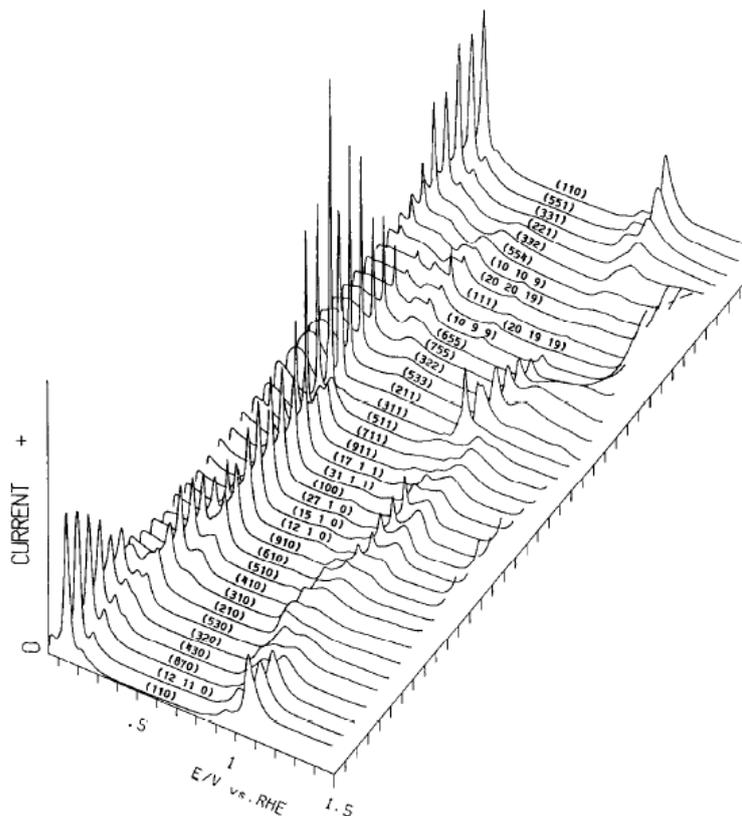


Fig. 2. Voltammograms for the surfaces of higher-Miller-indices consisting of steps and terraces.

Abbildung 3-1: Voltammogramme verschiedener Pt Einkristalle in schwefelsaurem Elektrolyten. Aus Referenz [105].

Im zyklischen Voltammogramm der Pt(111) Elektrode in schwefelsaurem Elektrolyten ist im Bereich von 50 bis 340 mV ein breiter Bereich der Adsorption/Desorption von Wasserstoff zu sehen. Bei einem Potenzial von 340 mV zeigt das zyklische Voltammogramm der Pt(111) Elektrode ein Minimum, gefolgt von im schwefelsauren Elektrolyten charakteristischen

„Schmetterlings Struktur“ (*engl.* butterfly structure). Das Nullladungspotenzial (*engl.* potential of zero charge, PZC) bezeichnet in der Elektrochemie dasjenige Elektrodepotenzial einer Metall-Lösungs-Grenzfläche, bei dem die Elektrodenoberfläche keine (Überschuss-) Ladung trägt. Liegt das Potenzial der Elektrode positiver oder negativer vom PZC, wird eine Schicht von Anionen bzw. Kationen an der Elektrodenoberfläche aufgebaut, welche die Oberflächenladung auf der Elektrodenseite gerade kompensiert. Für den Pt(111) in 0,05 M Schwefelsäure liegt der PZC im Potenzialbereich um 0,35 V [106, 107], also im Minimum des Stroms. Der Potenzialbereich von 340 bis 470 mV, mit einem deutlichen Peakpaar bei 460 mV, wird der Adsorption von Sulfat zugeordnet. Der scharfe Peak („sulfat Spike“) wird mit einer Umlagerung der geordneten Sulfatüberstruktur erklärt. Bei Potenzialen größer als 460 mV wurde von Funtikov *et al.* unter Verwendung der Rastertunnelmikroskopie die Bildung einer geordneten $\sqrt{3}\times\sqrt{7}R19.1^\circ$ -I Überstruktur der Sulfat Anionen auf der Pt(111) Oberfläche gefunden [108, Funtikov, 1997 #1948, 109]. Koper *et al.* [110] zeigten durch Monte-Carlo Simulation, dass der Potenzialbereich vor dem Peak einer langreichweitigen ungeordneten Adsorption zugeordnet werden kann und der Peak dem Übergang zu einer langreichweitigen geordneten Adsorption entspricht, da „bei hohen Bedeckungsgraden die freie Energie nur durch spontane Ordnung niedrig gehalten werden kann“. DFT-Rechnungen von Santana *et al.* [111] deuten darauf hin, dass im Potenzialbereich von 450 bis 600 mV eine schnelle Konformationsänderung stattfindet (unter Deprotonierung des adsorbierten Hydrogensulfats HSO_4^- zu einem stabilen $\text{H}_3\text{O}^+/\text{SO}_4^{2-}$ Ionenpaar), was zu einer starken Bindung der Sulfationen an einem dreifach Muldenplatz an der Pt(111)-Oberfläche führt. Oberhalb von 700 mV ist das Sulfatanion adsorbiert. DFT-Rechnungen von Comas-Vives [112] und Yeh [113] *et al.* zeigen, dass die co-Adsorption von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_3\text{O}^+$ die SO_4^{2-} Überstruktur stabilisieren. Die Schärfe bzw. Ausprägung des Peaks ist von der Größe der geordnet vorliegenden Sulfatdomänen abhängig [114]. Bei hoher Defektdichte auf der Oberfläche bzw. Kontamination mit Verunreinigungen wird dieser Peak nur wenig bis gar nicht ausgebildet. Im zyklischen Voltammogramm des Pt(110) in schwefelsaurer Lösung ist bei dem Potenzial von 70 mV ein scharfer Peak zu beobachten, der von Michaelis *et al.* [115] und Feliu *et al.* [116] der Adsorption/Desorption von Wasserstoff an (110) Domänen bzw. Terrassen zugeschrieben wird. Der Peak bei dem Potenzial von 350 mV im anodischen Durchlauf des zyklischen Voltammogramm des Pt(100) Einkristalls wurde von Clavilier *et al.* [117] der Adsorption/Desorption von Wasserstoff an (100) Terrassen zugeschrieben. Für die Adsorption/Desorption von Wasserstoff an Stufen mit lokaler (110) Geometrie zeigen die zyklischen Voltammogramme der Pt(S)-[n(111)x(111)] Elektroden einen Peak bei 130 mV, dessen Ladungsdichte mit steigender Stufendichte ansteigt.

In den voltammetrischen Profilen der gestuften Pt Einkristalle Pt(S)-[n(100)x(111)] sind im Potenzialbereich von 200 bis 400 mV je zwei Peaks zu erkennen, deren Ladungsdichte sich mit der Terrassenbreite n bzw. der Stufendichte ändert. Mit steigender Stufendichte d. h. sinkender Terrassenweite wird die Ladungsdichte des ersten Peaks bei einem Potenzial von 250 mV größer, gleichzeitig sinkt die Ladungsdichte des zweiten Peaks bei 340 mV und die Ladungsdichte im Potenzialbereich von 0 bis 150 mV steigt. Die Ladung im Potenzialbereich von 0 bis 150 mV wurde von Armand *et al.* der Adsorption/Desorption von Wasserstoff an Stufen mit lokaler (111) Geometrie, der Peak bei 340 mV der Adsorption/Desorption von Wasserstoff an Terrassen mit lokaler (100) Geometrie zugeschrieben [118]. Der Peak bei 250 mV wurde von Hoshi *et al.* der Adsorption/Desorption von Anionen bzw. Wasserstoff an den Stufenkanten zugeordnet [119].

Durch Vergleich gemessener Voltammogramme mit den aus der Literatur bekannten voltammetrischen Profilen der Pt Einkristalle kann in schwefelsaurer Lösung, ohne Zuhilfenahme von Beugungsmethoden, die Güte einer Einkristallpräparation beurteilt werden. Durch die Unterdrückung der Wasserstoff oder Sulfat Peaks im Grundbild der Elektrode durch ein Adsorbat und durch die Auswertung der Ladungen unter den Stromspitzen, die dem Adsorbat eindeutig zugeordnet werden können, kann eine Adsorptionsreaktion leicht untersucht werden.

Auch für die Adsorption Hydroxidionen und Halogenidionen wie Chlorid, Bromid oder Iodid können im Voltammogramm der Pt Elektroden typische Peaks für die Adsorption/Desorption der Anionen beobachtet werden. Die Stärke der Anionenadsorption steigt für die drei niedrig indizierten Pt Oberflächen Pt(111)/Pt(110)/Pt(100) in der Reihenfolge $\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, wobei Sulfat stärker an Pt(111) als an Pt(110)/Pt(100), die Halogenide aber stärker an Pt(100) als an Pt(111) adsorbieren [120]. Erste Untersuchungen zur Potenzialabhängigkeit und der Abhängigkeit vom pH-Wert bei der Adsorption von Chlorid an Pt(111) aus wässrigem CaCl_2/HCl Elektrolyten in EC-UHV Transferexperimente wurden von Hubbard *et al.* [121] mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie und *ex situ* AES/LEED durchgeführt. Nur bei pH-Werten unterhalb von $\text{pH} = 4$ und Potenzialen oberhalb von 0,5 V vs. Ag/AgCl konnte ein stabiles Chlorid Adsorbat beobachtet werden. Bei $\text{pH} = 2$ wurde für das Adsorbat eine vom Potenzial unabhängige Chloridbedeckung von etwa 0,2 ML gefunden und aus geometrischen Überlegungen hieraus für das Chlorid eine (3x3)-Cl Überstruktur am Pt(111) abgeleitet. Bei Emersionsexperimenten und durch anschließende *ex situ* AES-Analysen fanden Markovic und Ross für das Chlorid Adsorbat an Pt(111) bzw. Pt(100) in chloridhaltiger Lösung eine

potenzialabhängige Bedeckung und stellten eine Adsorptionsisotherme auf [122]. Für die Adsorption von Cl^- fanden sie ausgewiesene Bereiche: einen verbunden mit der Adsorption von Wasserstoff, den anderen mit dem Beginn der Adsorption von OH^- . Spätere Untersuchungen von Markovic *et al.* mittels der Oberflächenstreuung von Röntgenstrahlen (SXS) zeigten, dass über den gesamten untersuchten Potenzialbereich keine geordnete Chlorid-Überstruktur gebildet wird [123]. Bei 0,7 V vs. Ag/AgCl wurde eine Bedeckung von 0,6 ML, bei 0,25 V eine Bedeckung von 0,4 ML für das Cl gefunden. Thermodynamische Untersuchungen der Voltammogramme der Pt(111) Elektrode in chloridhaltigem Elektrolyten von Lucas, Li bzw. Garcia-Aarez *et al.* [52, 123, 124, 125] bei unterschiedlichen Chlorid-Konzentrationen bzw. pH-Werten zeigten, dass die Adsorption von Cl^- positiv vom Ladungsnullpunkt (PZC) der Elektrode mit der Adsorption von OH^- , negativ vom PZC mit der Adsorption von H^+ konkurriert. Durch die gleichzeitige Adsorption von Cl^- und OH^- wird die Ausbildung einer geordneten Chlorid-Überstruktur verhindert [124]. Garcia-Aarez *et al.* [126] konnten durch die thermodynamische Analyse die Ladungsbeiträge für die H-Desorption von denen der Adsorption von Cl^- im Voltammogramm der Pt(111) Elektrode in chloridhaltiger 0,1 M HClO_4 trennen. *In situ* Untersuchungen zur Chloridadsorption an auf Kohlenstoff gestützten Pt Nanopartikeln von Arruda *et al.* unter Zuhilfenahme der Röntgenadsorption (engl. X-ray Adsorption spectroscopy, XAS) zeigten eine Adsorption des Chlorids in den 3-fach Muldenplätzen der Pt(111) Facetten, wobei durch die Kompression der Chlorid Adsorptionsschicht ein Teil des Chlorids bei Potenzialen zwischen 0,4 und 0,55 V vs. RHE auf einen Adsorptionsplatz direkt auf dem Pt oder in die Brückenposition zwischen 2 Pt Atome gedrängt wird [127]. Von Hubbard *et al.* wurden auch erste Untersuchungen zur elektrochemischen Adsorption von Bromid bzw. Iodid in EC-UHV Transferexperimenten unter Verwendung von zyklischer Voltammetrie bzw. AES/LEED durchgeführt [128, 129, 130, 131, 132]. Für die Adsorption von Iod an Pt(111) wurde unabhängig von pH-Wert bei hohen Potenzialen eine $(3 \times 3)\text{-I}$ mit $\theta_{\text{I}} = 4/9$ ML, bei mittleren Potenzialen eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}19,1^\circ$ mit $\theta_{\text{I}} = 3/7$ ML und bei niedrigen Potenzialen eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-I}$ Überstruktur mit $\theta_{\text{I}} = 1/3$ ML Iod gefunden. Eine Übersicht der bei der Adsorption von Halogeniden an den verschiedenen Pt(hkl) Oberflächen gebildeten Überstrukturen findet sich in den Referenzen [120, 133].

3.2 Zyklische Voltammetrie der Ru Oberflächen

Aufgrund der großen technischen Bedeutung von Ru in industriellen Prozessen wie der Elektrolyse oder Ammoniaksynthese und zum Verständnis der CO-Oxidation an bimetallic PtRu Katalysatoren war die Elektrochemie der Ru Oberflächen in HClO_4 und H_2SO_4 in der Vergangenheit häufig Gegenstand von Untersuchungen, insbesondere in den Arbeitsgruppen um Markovic [19, 134, 135, 136, 137, 138, 139] und Ertl [16, 17, 18, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147]. Es wurde sowohl die Bildung der Oxide auf Ru(0001) und Ru(101 0) im UHV als auch die elektrochemische Oberflächenoxidation untersucht. Typische Voltammogramme, wie sie für unter UHV Bedingungen präparierte Ru(0001) und Ru(101 0) Elektroden in Schwefelsäure und Perchlorsäure erhalten werden, sind in Abbildung 3-2 und Abbildung 3-3 gezeigt.

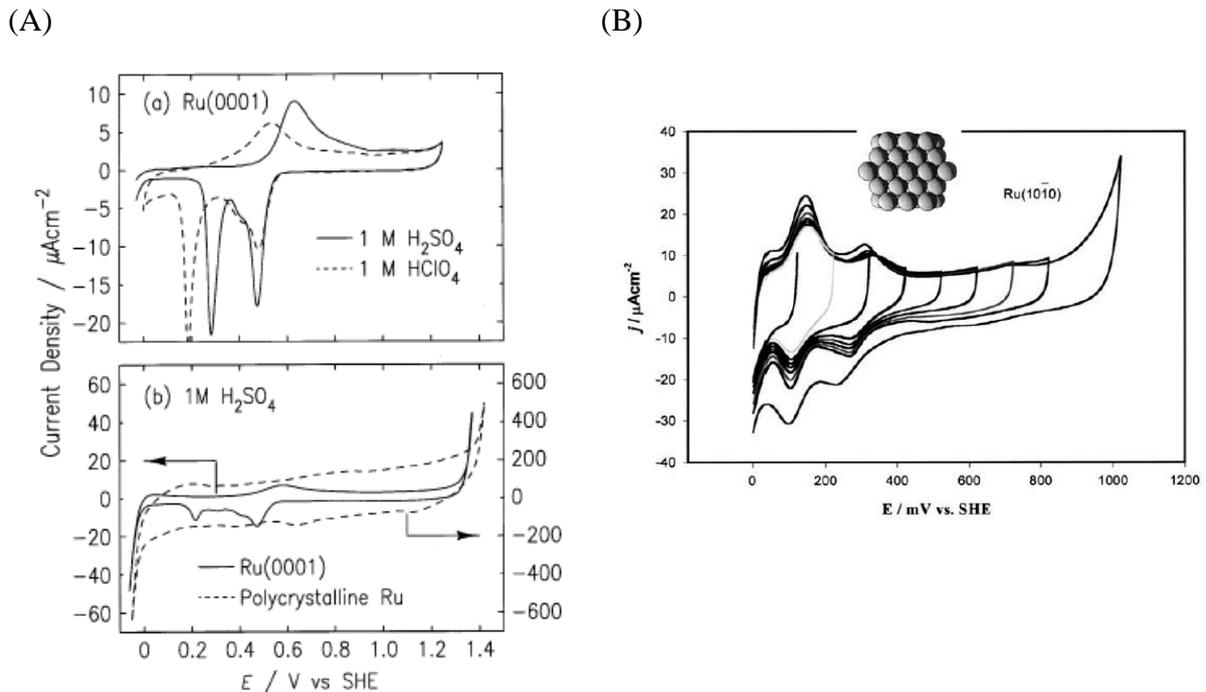


Abbildung 3-2: Voltammometrische Profile der (unter UHV Bedingungen präparierten) (A) Ru(0001) bzw. polykristallinen Ru und (B) Ru(1010) Oberfläche in H_2SO_4 . Aus den Referenzen [19, 137].

Durch CO-Verdrängungsexperimente konnten El-Azis *et al.* zeigen, dass der Peak nahe 0 V im Voltammogramm der Ru(0001) Elektrode der OH-Adsorption zuzuschreiben ist [23]. Zusammenfassungen der Elektrochemie der Ru Oberflächen finden sich im Buchbeitrag von Adzic *et al.* [28] sowie im Übersichtsartikel von Koper *et al.* [148].

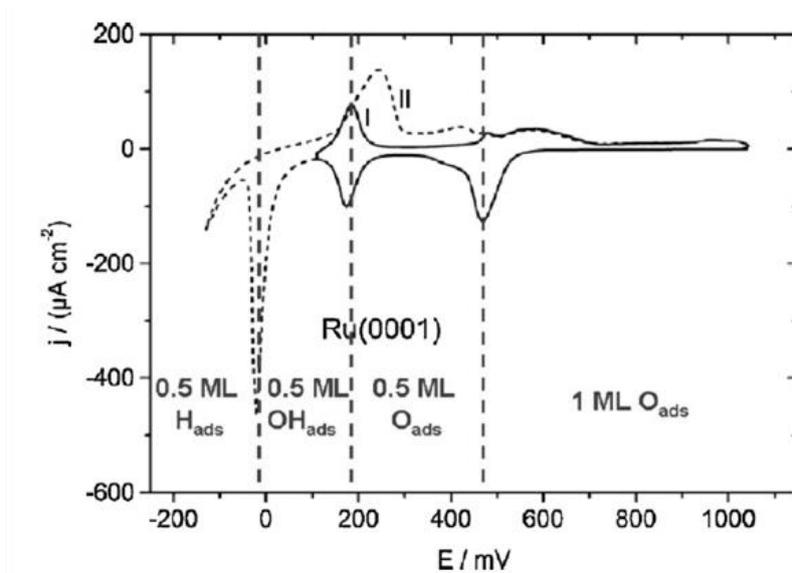


Abbildung 3-3:
 Voltammogramm der
 Ru(0001) Elektrode in 0,1 M
 HClO₄ und Zuordnungen der
 Bedeckungen der Oberfläche.
 dE/dt = 50 mV s⁻¹. Aus
 Referenz [148].

3.3 Ru Abscheidung auf Pt Oberflächen

Ruthenium ist für die Elektrokatalyse aufgrund seiner katalytischen Eigenschaften ein wichtiges Material, insbesondere in Verbindung mit Platin. Platin und Ruthenium besitzen in etwa die gleichen Gitterabstände im Metall. Der Ru-Ru Abstand beträgt 0,27 nm, der von Pt-Pt 0,277 nm [54]. Dies entspricht einem Unterschied in den Gitterkonstanten (*engl.* „lattice mismatch“) von ca. 2,6%. Elektrochemische Untersuchungen an bimetallicen Einkristalloberflächen bieten eine gute Möglichkeit die Wirkungsweise des zweiten Fremdmetalls an einfachen, genau definierten Modellelektroden durchzuführen. Ein Beispiel hierfür ist die katalytische Wirkung von Ru auf die CO-Oxidation an Pt. Da technischer Wasserstoff größtenteils durch die Reformation von Kohlenwasserstoffen hergestellt wird, enthält er in Spuren auch meist Kohlenmonoxid. Zur Unterdrückung der Blockade der Platinoberfläche durch adsorbiertes CO werden in der PEMFC und DMFC häufig PtRu Legierungen als Anodenkatalysator eingesetzt. Aufgrund der Adsorption von sauerstoffhaltigen Spezies an Ru bei niedrigeren Potenzialen, anders als dies an Pt der Fall ist, findet an PtRu Legierungen die Oxidation von CO bereits bei niedrigeren Potenzialen statt (bifunktionaler Mechanismus). Zur Aufklärung der Mechanismen der CO-Oxidation an diesen Legierungen wurden in der Vergangenheit daher in zahlreichen Veröffentlichungen Untersuchungen an mit Ru modifizierten Pt Einkristallen durchgeführt. Hierbei wurde u. a. auch die Struktur des Ru Adsorbats mit LEED, der Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion (*engl.* reflection high energy electron diffraction, RHEED), XPS, STM etc. untersucht, z. B. in den Referenzen [61, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163,

164, 165]. Eine gute Übersicht zur Ru Abscheidung an Pt Einkristallen bietet die Referenz [166].

Die potenzialkontrollierte Abscheidung von Ru an polykristallinem Pt und Pt(111) wurde von Stimming und Friedrich *et al.* [162, 167] untersucht. Nach Abscheidung von Ru aus RuCl_3 in 0,1 M H_2SO_4 wurden bei Potenzialen zwischen 300 und 800 mV vs. RHE mit *in situ* STM (0,1 M HClO_4) ausschließlich monoatomar hohe Inseln mit Durchmessern von 2-5 nm auf Pt(111) gefunden. Bei einem Abscheidepotenzial von 300 mV wird nahezu eine Monolage Ru erhalten, wobei die Bedeckung auf der polykristallinen Elektrode höher ist als auf dem Pt(111). Anhand von XPS Untersuchungen konnten die Autoren später zeigen, dass durch eine geeignete Wahl des Abscheidepotenzials gezielt bestimmte Ru Bedeckungen eingestellt werden können [161].

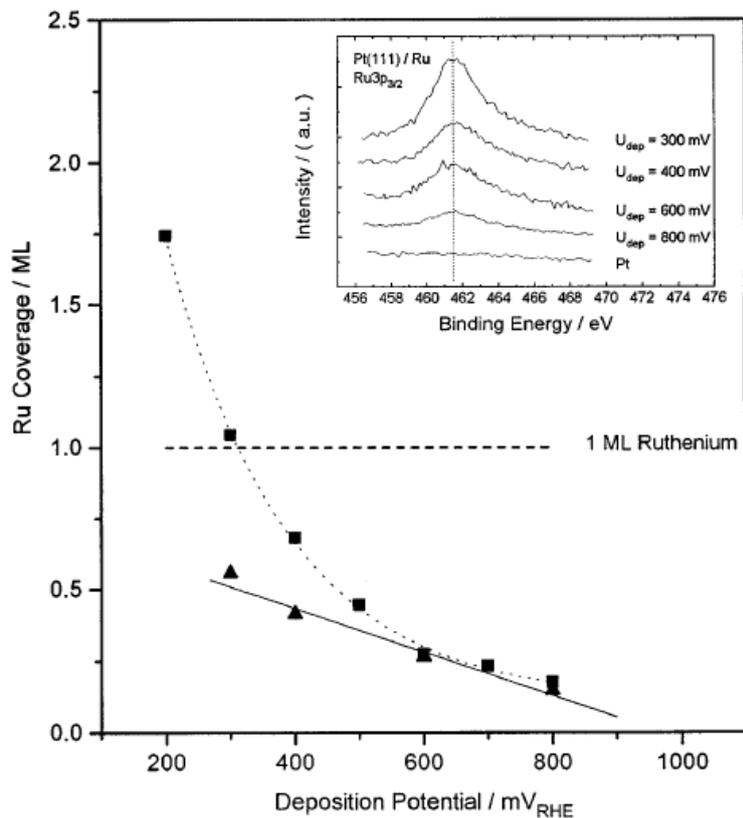


Abbildung 3-4: Mit XPS ermittelte Ru-Bedeckung von Ptpc bzw. Pt(111) (Quadrate bzw. Dreiecke) als Funktion des Abscheidepotenzials. Einschub: Ru-3p_{3/2} Spektren der Ru/Pt(111) Oberflächen nach Emersion bei verschiedenen Potenzialen. Die gestrichelte Linie zeigt den Wert bei 461,4 eV. Aus Referenz [167].

Auch durch die Arbeitsgruppe von Wieckowski *et al.* [61, 155, 156, 157, 158, 159, 160] wurde die Abscheidung von Ru auf Pt Einkristallelektroden sowie die katalytische Wirkung des Ru auf die elektrochemische Oxidation von CO_{ad} ausführlich untersucht. Bei Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe wurden u. a. Submonolagen von Ru auf Pt(100) und Pt(110) durch die spontane Abscheidung bei „open circuit“, d. h. ohne Potenzialkontrolle, erzeugt. Die Zeit der Abscheidung wurde dabei zwischen 10 und 150 Sekunden variiert. Mit *ex situ* STM fanden die Autoren für Ru auf Pt(100) und Pt(110) wiederum gleichmäßig verteilte Inseln mit 2-5 nm

Durchmesser, wobei ein Teil (ca. 10 %) eine zweite Lage aufwies. Eine bevorzugte Abscheidung des Ru an Defektstellen wurde nicht beobachtet. Für die spontane Ru Abscheidung auf Pt(111) konnte mit XPS gezeigt werden, dass das abgeschiedene Ru metallisch auf der Pt Oberfläche vorliegt [158]. Untersuchungen von Lin *et al.* zur spontanen und potenzialkontrollierten Abscheidung von Ru auf Pt(111) mit RHEED und AES aus verschiedenen konzentrierten RuCl₃ Lösungen zeigen, dass abhängig von der Bedeckung das Ru entweder in monoatomar hohen Inseln ($\theta < 0,4$) oder 2-D Inseln vor ($0,4 < \theta < 0,8$) vorliegt. Bei noch höheren Bedeckungen wurden 3D Cluster auf der Oberfläche gefunden [168].

In der Arbeitsgruppe um Baltruschat wurde die CO-Oxidation an mit Ru modifiziertem Pt(111), Pt(332), Pt(665) und Pt(755) untersucht [40, 169]. Zusätzlich zum bifunktionalen Mechanismus wurde das Auftreten eines zweiten Peaks bei der CO-Oxidation nach Dekoration der Stufen mit Ru durch einen elektronischer Effekt des Rutheniums auf die CO-Oxidation an Pt erklärt.

Attard *et al.* beschrieben die Präparation quasi-einkristalliner Ru Filme auf Pt(111), Pt(100) und vizinalen Einkristalloberflächen durch erzwungene Ru Abscheidung nach Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche [69]. Das voltammetrische Profil des mit Ru modifizierten Pt(111) in 0,1 M H₂SO₄ zeigte ähnliche Besonderheiten wie das Voltammogramm der Ru(0001) Elektrode (siehe Abbildung 3-2). Die im Bereich um 50 mV beobachteten Peaks der Voltammogramme der Ru Filme auf den vizinalen Pt(100) Oberflächen änderten sich mit der Stufendichte in charakteristischer Weise. Hieraus wurde gefolgert, dass das Ru epitaktisch auf der Pt Oberfläche abgeschieden wurde - obwohl für die quadratische Anordnung der Oberflächenatome der fcc(100) Oberfläche keine entsprechende Netzebene im hexagonalen Kristallsystem existiert. Entsprechende Untersuchungen zur Charakterisierung der Oberflächen durch LEED oder STM wurden allerdings nicht durchgeführt. Der Vorteil dieser Präparationsmethode für Ru Oberflächen ist, dass bereits etablierte Präparationsmethoden für Pt Einkristalle benutzt werden können, um elektrochemische Untersuchungen an definierten Ru Oberflächen durchzuführen.

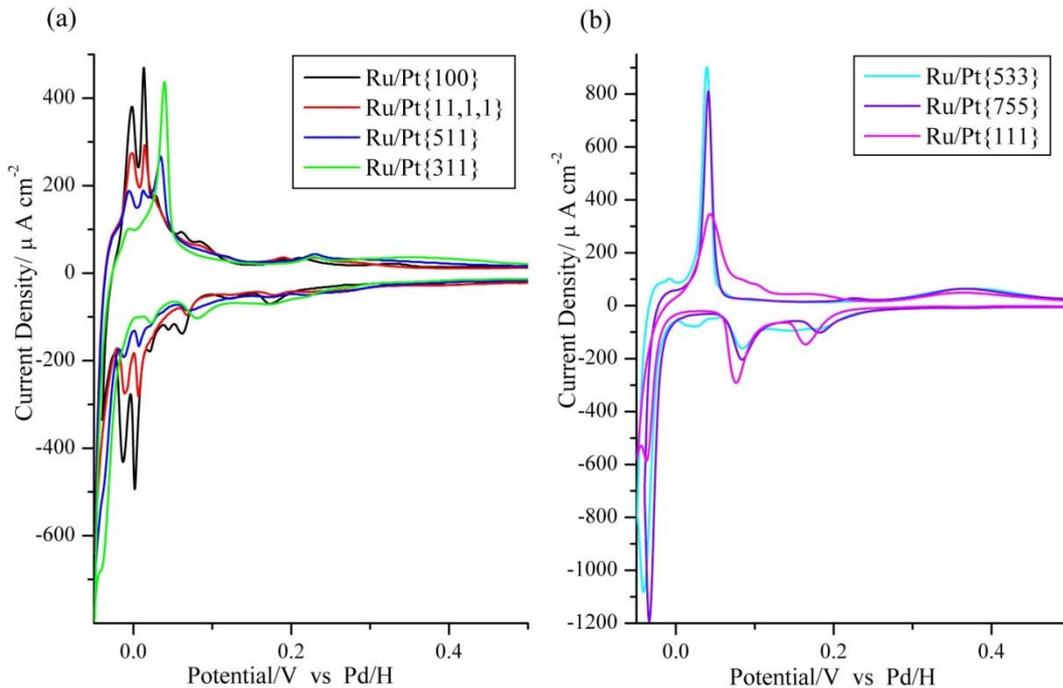


Abbildung 3-5: Zyklovoltammogramme der Ru Quasi-Einkristallelektroden. Aus Referenz [69].

3.4 Pt Abscheidung an Ru Oberflächen

Das Aufdampfen von Pt an Ru(0001) im UHV und anschließende Heizen der Oberfläche führt zu einer Erniedrigung der Adsorptionsenergie von CO auf Ru, wie durch thermisch Desorptionsspektroskopie (*engl.* thermal desorption spectroscopy, TDS) von Behm *et al.* [170], Infrarot-Absorptionsspektroskopie (*engl.* infrared adsorption spectroscopy, IRAS) und STM Untersuchungen von Kasberger *et al.* [171, 172] beobachtet wurde. Die Pt Abscheidung hat aber zusätzlich auch noch einen katalytischen Effekt auf die Adsorption von Wasserstoff- bzw. Hydroxidadsorption an der Ru Oberfläche. Hoster *et al.* [173] schlossen aus dem Auftauchen zweier neuer Peaks im Voltammogramm der im UHV präparierten Pt/Ru(0001) Oberfläche, dem Verschwinden der für die Adsorption/Desorption der Oxohydrate an Ru charakteristischen Peaks und anhand von STM Untersuchungen der Pt Submonolage auf einen katalytischen Effekt des Pt. Bereits bei geringen Pt Bedeckungen konnte eine verstärkte Adsorption bzw. Desorption von H/OH beobachtet werden (H_{ad} „spill-over“). Die elektrochemische Stabilität der Elektroden und die CO Oxidation an diesen wurden in [174] untersucht. Die Oberflächenmorphologie der aufgedampften Pt Submonolagen und die Veränderungen beim Heizen der Filme wurde mit STM von Kasberger *et al.* untersucht [175]. Sie fanden für Pt die Bildung von monoatomaren, trigonal dendritischen Inseln bei Raumtemperatur. Beim Heizen der Probe sind diese in einer Art Ostwaldreifung zu monoatomaren Inseln zusammengewachsen. Godowski *et al.* [176] untersuchten an bei unterschiedlichen

Temperaturen geheizten Pt/Ru(0001) Filmen mit XPS die Änderungen der Bindungsenergie des Pt-4f Peaks und Ru-3d Peaks bzw. bei niedrigen Bindungsenergien die Änderungen des Valenzbands. Die Änderungen beim heizen der Probe im Übergang von der relaxierten dendritischen zur pseudomorphen, gestauchten Struktur des Pt auf Ru (275-874K) induzierte eine Verschiebung des Pt-4f Peaks um ca. 100 meV. Bei höheren Temperaturen fand eine Legierungsbildung statt. Lischka *et al.* führten DFT Rechnungen zur Adsorption von Sauerstoff an Pt/Ru Oberflächen durch. Sie fanden eine im Vergleich zur elementaren Ru bzw. Pt Oberfläche verringerte Adsorptionsenergie für den Sauerstoff an Pt/Ru [177].

Eine elektrochemische Unterpotenzialabscheidung von Pt (Sub-)Monolagen auf Ru ist leider aufgrund der höheren Austrittsarbeit (Pt: 5,12-5,93 eV; Ru: 4,71 eV [54]) und der geringeren Gitterkonstante des Pt im Vergleich zum Ru nicht möglich. An Au(111) ist durch ein "galvanic displacement" die Abscheidung von Pt-Submonolagen möglich, was durch STM Untersuchungen von Adzic *et al.* [63, 135] gezeigt wurde. Diese Prozedur wurde von Adzic *et al.* auch für die Herstellung von Kern-Schale-Partikeln (*engl.* core shell particle) für die ORR [64] und von Stickney *et al.* bei der EC-ALE zur epitaktischen Abscheidung von Pt Nanofilme auf Gold angewandt [178] (siehe hierzu auch Kapitel 2.3). Die spontane Abscheidung von Pt an Ru(0001) und Ru(10 $\bar{1}$ 0) ohne Potenzialkontrolle, nur durch Immersion der Elektrode in eine H₂PtCl₆ Lösung, und der Effekt des abgeschiedenen Pt auf CO oder Methanol Elektrooxidation an Ru(0001), wurde mit STM und zyklischer Voltammetrie von Adzic *et al.* untersucht [137, 179, 180, 181, 182]. Abhängig von der Adsorptionszeit wurde die Bildung zwei- oder dreidimensionaler Pt-Inseln mit einer Höhe von 1-3 ML beobachtet. Es wurde dabei aber keine bevorzugte Abscheidung von Pt an Stufen oder Defekten beobachtet. Zei *et al.* [145] untersuchten die Morphologie des spontan adsorbierten Pt an Ru(0001) mit AES, RHEED und Rasterelektronenmikroskopie (*engl.* scanning electron microscopy, SEM). Für die erste Monolage Pt wurde ein pseudomorphes Wachstum der 2D Pt-Cluster mit 1-2 nm Durchmesser auf dem Ru Substrat gefunden, bei höheren Bedeckungen wurde die Ausbildung von 3D-Clustern mit ihren [111] Netzebenen parallel zur Ru(0001) Oberfläche gefunden. Spätere Untersuchungen von spontan abgeschiedenen Pt-Multilagen auf Ru(0001) mit RHEED zeigen für das Pt den Beginn eines Wachstums symmetrischen miteinander verbundener Strukturen (Zwillingswachstum) ab 2-3 Multilagen Pt [183]. Wieckowski *et al.* [184] untersuchten an spontan und unter Potenzialkontrolle abgeschiedenem Pt auf Ru(0001) mit XPS die chemische Verschiebung des Pt-Peaks. Bis zu einem Bedeckungsgrad von $\Theta_{Pt} = 0,2$ fanden sie Pt-Monolagen, ab Bedeckungsgraden von $\Theta_{Pt} = 0,3$ wurde die Ausbildung von Pt-Multilagen beobachtet. Nach XPS Untersuchungen von Kelber *et al.* [185] an spontan aus einem Pt-

Chloro-Komplex abgeschiedenem Pt auf Ru(0001) liegt Pt nicht in reduzierter Form als Pt(0) auf der Ru Oberfläche vor, sondern als Pt(II)-Chloride Spezies. Rau *et al.* untersuchten den Effekt von spontan abgeschiedenem Pt auf die CO-Oxidation an massivem, polykristallinem Ru [186]. Hsieh *et al.* schieden auf Ru Nanopartikeln aus Hexachloroplatin(IV)säure Pt durch eine „forced deposition“ ab und konnten so „core shell particle“ mit einem Ru Kern und Pt-Mantel herstellen [187, 188].

3.5 Cu Unterpotenzialabscheidung an Pt und Ru Oberflächen

In der Literatur sind zahlreiche Untersuchungen zur bei der Kupfer Unterpotenzialabscheidung an Pt Oberflächen entstehenden Cu-Monolage, insbesondere der Einfluss von Anionen auf die Kupfer Abscheidung/Auflösung, veröffentlicht, z. B. in [189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198], meist an Pt(111) und Pt(100). Dabei wurden Untersuchungsmethoden wie die zyklische Voltammetrie, *in situ* Röntgenbeugung (*engl.* X-Ray diffraction, XRD), IRRAS, STM und Methoden im Ultrahochvakuum wie LEED, AES, SXS, EXAFS (*engl.* extended X-ray adsorption fine structure) angewendet. Die Voltammogramme für die Adsorption/Desorption von Cu an Pt Einkristallen, insbesondere in Gegenwart von Chloridanionen, zeigen meist charakteristische (scharfe) Peaks bei bestimmten Potenzialen, die spezifisch für die untersuchte Oberfläche sind. Im Voltammogramm für die Cu UPD an der Pt(111) Oberfläche in schwefelsaurer Lösung ist im anodischen bzw. kathodischen Durchlauf ein einzelner, breiter Peak für die Adsorption bzw. Desorption von Kupfer sichtbar [190, 199, 200]. Je nach Durchlaufgeschwindigkeit und Präparation werden auch zwei sehr scharfe getrennte Peaks beobachtet [201]. Lucas *et al.* untersuchten die Cu UPD mittels *in situ* Röntgenbeugung und fanden für die kathodische Kupferabscheidung einen zweistufigen Prozess. Zuerst wird unter Verdrängung von (Bi-)Sulfat eine gemischte Kupfer/Sulfat ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Struktur mit 0,22 ML Sulfat und 0,66 ML Cu gebildet, bevor die vollständige (1x1) Cu-Monolage aufgefüllt wird [202], die wiederum nach Shingaya [203] von Sulfat in einer $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$ -Struktur bedeckt ist [203]. Entsprechend umgekehrt findet die Auflösung der Cu-

Monolage im Anodischen statt. In Gegenwart von Chloridionen werden deutlich schärfere Peaks beobachtet [191, 192, 196, 198]. Im Voltammogramm für Cu UPD an Pt(100) kann je nach Präparationsbedingungen im ersten anodischen Halbzyklus ein Peakpaar beobachtet, wohingegen im zweiten anodischen Halbzyklus nur noch ein einzelner Peak zu beobachten ist. Alakl *et al.* führen dies auf eine Pt(100)-hex-R0.7° Rekonstruktion der Oberfläche nach der Präparation zurück, die im 2. Zyklus im kupferhaltigen Elektrolyten aufgehoben ist [204]. Die

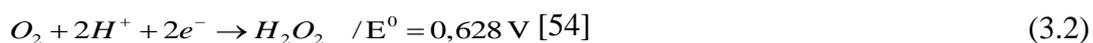
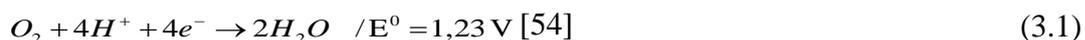
beiden Peaks im ersten anodischen Halbzyklus entsprechen der Desorption von jeweils einer $c(2 \times 2)$ Monolage des Kupferadsorbats [205]. Für die Adsorption/Desorption von Cu an der Pt(110) Elektrode sind im anodischen bzw. kathodischen Durchlauf jeweils zwei Peaks zu beobachten. Beide Peaks wurden von Michaelis *et al.* mittels LEED der Adsorption/Desorption jeweils einer halben Kupfermonolage zugeordnet, wobei als Zwischenstufe eine $Cu(1 \times 2)$ -Lage ausgebildet wird [115]. Für die Cu UPD an gestuften Pt(S)-[$n(111) \times (100)$] wurde von Nishihara *et al.* beobachtet, dass sich bei Adsorption von Cu bevorzugt die Peaks für die Adsorption von Wasserstoff an Stufen in charakteristischer Weise mit der Stufendichte ändern. Adsorption von Cu an den Terrassen wird erst nach vollständiger Belegung der Stufen beobachtet. Hieraus wurde geschlossen, dass Cu bevorzugt an den Stufen mit (100) Orientierung adsorbiert, da es dort stärker koordiniert wird. [206, 207]. Ein ähnliches Verhalten für die Cu UPD wurde von Buller [197, 208] für die (110) Stufen des Pt(S)-[$n(111) \times (110)$] gefunden. Die präferenzielle Stufendekoration des Cu konnte auch von Abd El Meguid *et al.* [209] beobachtet werden. Von Franke *et al.* wurde ein umgekehrtes Verhalten für gestufte Pt(S)-[$n(100) \times (111)$] gefunden. Hier findet die Cu-Adsorption bevorzugt an den (100) Terrassen statt. Dies wurde auf die höhere Koordination des Cu auf den Terrassen (quadratische Koordination der Cu-Atome mit Pt) als auf den Stufen zurückgeführt [49].

Das Wachstum und die Struktur von Cu Filmen auf Ru(0001) unter UHV Bedingungen und die durch Sauerstoff induzierte Relaxation des Ru in Gegenwart von Cu wurden z. B. von der Gruppe um Ertl *et al.* und durch Goodman, Yeager, Ammer und Meinel *et al.* [210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217] mit TDS, LEED und XPS untersucht. Die elektrochemische Cu UPD an Ru_{pc} in Schwefelsäure wurde erstmals von Barbier *et al.* [218] untersucht. Vanhuong *et al.* [219] untersuchten mittels zyklischer Voltammetrie den Einfluss der Potenzialobergrenze und den Effekt von Chlorid auf die Cu UPD. Beim Durchlaufen hoher Potentiale stellten sie eine Verringerung der Peaks für die Cu Desorption fest, ausgelöst durch die Bildung von Oxiden an der Oberfläche. Das Chlorid hatte eine inhibierende Wirkung auf die Cu UPD. Den Umstand, dass die Cu UPD Peaks in charakteristischer Weise in ihrer Potenziallage vom Substrat abhängen, nutzen Kucernak *et al.* [220, 221] und Nagel *et al.* [222] zur Pt bzw. Ru Oberflächenbestimmung an mit Ru modifizierten Pt_{pc}, Pt(111) und an Pt Nanopartikeln aus. Dadurch, dass Ru beim Damascen-Prozess eine wichtige Rolle bei der Unterdrückung der Cu Segregation in der Halbleiterindustrie spielt, ist die elektrochemische Cu Abscheidung an Ru erneut in den Fokus der Untersuchungen gerückt [223, 224, 225, 226, 227].

Es existieren meines Wissens nur wenige Veröffentlichungen zur Cu UPD an Ru Einkristallen. Rogers *et al.* [228, 229] untersuchten in EC-UHV Transferexperimenten die Cu UPD an Ru(0001). Hierbei wurde die Oberfläche sowohl im UHV mit TDS und AES als auch unter Verwendung von zyklischer Voltammetrie untersucht. Aus dem Vergleich der unter UHV Bedingungen präparierten Cu Oberfläche mit dem unter elektrochemischen Bedingungen abgeschiedenen Cu folgerten sie für die Kupferabscheidung auf Ru(0001) die Bildung einer pseudomorphen Überstruktur. Kelber *et al.* [230, 231, 232] untersuchten mit zyklischer Voltammetrie und XPS die Wachstumskinetik und Keimbildung von Cu auf Ru(0001) und polykristallinem Ru und den Einfluss von Chlorid und Iodid auf die Kupferabscheidung. Chlorid induziert die Bildung einer Cu(I) Spezies auf Ru, Iodid schützt die Oberfläche vor Oxidation.

3.6 Sauerstoffreduktion an Pt und Ru Oberflächen

Die Sauerstoffreduktion in der Brennstoffzelle und der Metall-Luft-Batterie stand in den vergangenen Jahrzehnten im Fokus vieler Veröffentlichungen und stellt immer noch eine der wichtigsten Herausforderungen der Elektrokatalyse dar. Die effektive kathodische Umsetzung von Sauerstoff zu Wasser in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, meist an auf Kohlenstoff abgeschiedenen Pt Nanopartikeln, ist ein maßgeblicher Faktor für die kommerzielle Einführung der Brennstoffzellen. Dies gilt sowohl für die mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff (Luft) betriebene PEM-Brennstoffzelle (*engl.* polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC), z. B. für Fahrzeuge, als auch in der mit wässriger methanolischer Lösung und Luft betriebenen Direktmethanol Brennstoffzelle (*engl.* direct methanol fuel cell, DMFC) [233]. Trotz seines hohen Preises stellt das Edelmetall Platin in sauren Systemen eines der am häufigsten verwendeten Katalysatormaterialien für die Sauerstoffreduktion dar. In sauren Lösungen findet die ORR an Pt entweder unter direkter Reduktion in einem 4-Elektronen-Schritt zu Wasser oder über eine indirekte Reduktion in einem ersten 2-Elektronen-Schritt zu Wasserstoffperoxid statt:



Bei der indirekten Reduktion kann in einem zweiten 2-Elektronen-Schritt entweder die Reduktion des Wasserstoffperoxids zu Wasser stattfinden oder es wird unter Abtransport des H_2O_2 ins Elektrolyttinnere durch chemische Zersetzung Sauerstoff gebildet:



Im Falle der unvollständigen 2-Elektronen-Reduktion zu Wasserstoffperoxid anstelle der 4-Elektronen-Reduktion zum Wasser verringert sich die Anzahl der übertragenen Elektronen und damit die Effektivität der Umsetzung von Sauerstoff. Das hierbei gebildete Wasserstoffperoxid kann in RRDE Messungen am Ring nachgewiesen werden. In der Brennstoffzelle führt dieses „freie“ H_2O_2 zu einer stärkeren Degradation der Polymermembrane. Für die Sauerstoffreduktion an Platin wurden in der Vergangenheit verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, welche die beiden konkurrierenden Reaktionen beschreiben. Eine gute Übersicht der Modelle (vgl. Abbildung 3-6) und ihrer experimentellen Analyse findet sich im Artikel von Hsueh *et al.* [234].

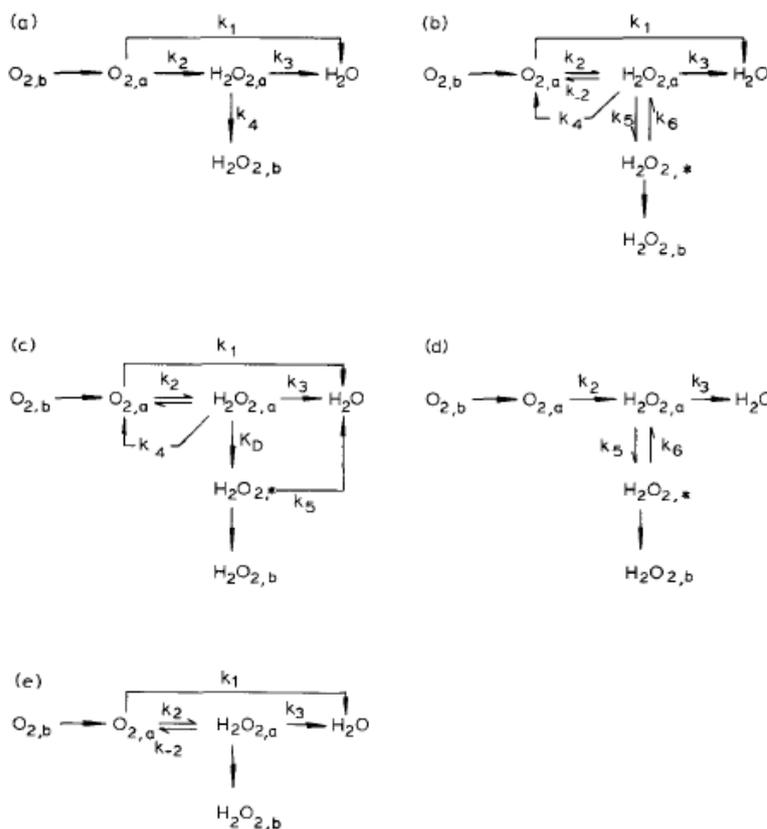


Abbildung 3-6: Übersicht der von verschiedenen Autoren in der Literatur beschriebene Modelle für die Sauerstoffreduktion. (A) Damjanovic [235], (B) Wroblowa [236], (C) Appleby [237], (D) Zurilla [238] und (E) Bagotskii [239]. Aus Referenz [234].

Das von Bockris und Wroblowa *et al.* [240] aufgestellte Reaktionsschema (siehe Abbildung 3-6 (B)) ist sicherlich das in der Literatur am meisten zitierte Modell für die ORR [120]. Es unterscheidet zwischen der direkten Reduktion von adsorbiertem Sauerstoff zu Wasser (k_1) und der indirekten Reduktion mit H_2O_2 als Intermediat (k_2), das weiter zu Wasser reduziert wird

(k_3), chemisch zersetzt (k_4) oder ins Lösungsinere diffundieren kann (k_5). Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_4 bzw. k_5 setzen allerdings neben den Messungen in sauerstoffhaltigem Elektrolyten zusätzlich separate Messungen in wasserstoffperoxidhaltiger Lösung voraus [234]. Die Auswertung nach dem einfachsten Schema von Damjanovic *et al.* wird gesondert in Kapitel 3.7 behandelt. Neuere Untersuchungen von Kucernak *et al.* [241] bzw. Behm *et al.* [242] zeigten allerdings, dass die Detektion nur geringer Mengen von H_2O_2 nicht zwingend auf einen „einfachen“ 4-Elektronen-Schritt bei der Sauerstoffreduktion hinweist. In Studien an separierten Pt Clustern bzw. nanostrukturierten Modellelektroden konnten die Autoren bei hohem Massentransport, wie er in RRDE Experimenten nicht erreicht werden kann ($> 10.000 \text{ U min}^{-1}$), zeigen, dass die anschließende weitere Umsetzung von H_2O_2 in einem zweiten $2e^-$ -Schritt zu Wasser an der Elektrode (indirekte Reduktion) möglich und stark von der Verweilzeit am Pt abhängig ist. Unter solchen Bedingungen ist es aber nicht möglich, wirklich sauber zu arbeiten [243].

Die Effizienz der Brennstoffzelle wird an der Kathodenseite durch die langsame Kinetik der ORR an Pt begrenzt, dies führt im Falle der PEMFC zu Überspannungen von bis zu 300 mV [241]. Da als Katholyt meist Luft eingesetzt wird, kann im Falle der der Tieftemperatur PEMFC zusätzlich eine Blockade der Oberfläche durch Kohlenmonoxid oder Schwefelverbindungen stattfinden. In der DMFC wird die Effektivität der Brennstoffzelle vor allem durch Methanol, das mit Wasser über die Membrane von der Anoden- auf die Kathodenseite transportiert wird (*engl.* methanol crossover), begrenzt. Die hierbei stattfindende Mischpotenzialbildung an Kathodenseite, durch die gleichzeitige Oxidation von Methanol und die Reduktion von Sauerstoff, führt zu noch höheren Überspannungen als an der PEMFC beobachtet [244, 245]. In verschieden Ansätzen wurde daher versucht, die Aktivität für die ORR durch die Verwendung von binären oder ternären Katalysatoren in Form von Legierungen und Kern-Schale Nanopartikeln zu erhöhen, dabei die Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid bzw. Methanol zu steigern und die Kosten für das Katalysatormaterial durch eine Verringerung des Edelmetallanteils zu verringern. Systeme wie PtNi [246, 247], PtCo [248], PtAu [249], PtPd [250, 251, 252], PtCu [253] etc. haben zum Teil bereits deutlich höhere Aktivitäten für die ORR gezeigt, sind aber meist nicht stabil genug für die Verwendung unter Brennstoffzellen Bedingungen. Auch kostengünstige Übergangsmetalate mit N_4 -Makrozyklen wie z. B. Porphyrinkomplexen [254, 255] oder Eisen-Amioantipyrene [256] als alternative, Nicht-Platingruppen metallhaltige Katalysatoren, sind für die ORR in der Brennstoffzelle attraktiv. Die Sauerstoffreduktion an Rutheniumchalkogeniden wird gesondert im nächsten Kapitel behandelt.

Die Aktivität des Pt ist außer vom pH-Wert des Elektrolyten auch von der Struktur der Pt Oberfläche, der Anwesenheit von Adsorbaten auf der Oberfläche und der Wahl der Anionen abhängig. Damjanovic *et al.* fanden für die Sauerstoffreduktion an polykristallinem Pt eine Tafelsteigung von -120 mV dec^{-1} [257]. Strbac *et al.* untersuchten den Einfluss des pH-Werts auf die Reduktion von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid in schwefelsaurer Lösung und fanden ebenfalls eine Tafelsteigung von -120 mV dec^{-1} für pH-Werte < 3 , was sie auf eine direkte Oxidation des Sauerstoffs zurückführten [258]. Dieser Wert wurde auch von Markovic *et al.* [259] für die ORR an Pt(111) ermittelt. Die Aktivität der niedrig indizierten Pt Einkristalle nimmt in der Reihenfolge Pt(111) $<$ Pt(100) $<$ Pt(110) zu. Die Aktivität der niedrig indizierten Pt Einkristalle ist aufgrund der stärkeren Adsorption des Sulfats in schwefelsaurer Lösung geringer als in Perchlorsäure. [120].

Die Aktivität von polykristallinem Ru für die ORR in saurer und alkalischer Lösung, und der katalytische Einfluss von Tl bzw. Pb hierauf, wurde von Adzic *et al.* [260, 261, 262, 263] untersucht. In der alkalischen Lösung fanden die Autoren für die Sauerstoffreduktion einen parallelen Mechanismus, bei dem 4 Elektronen ausgetauscht werden, mit einer Kinetik 1. Ordnung für O_2 und H_2O_2 . Den Einfluss der Oxidschichtbildung auf die ORR an polykristallinem Ru wurde von Breiter *et al.* im sauren [264] und im alkalischen Elektrolyten von Prakash *et al.* [265] untersucht. In beiden Fällen wurde durch die Oxidbildung an Ru eine Unterdrückung der ORR festgestellt. Metikos-Hukovic *et al.* untersuchten die Impedanz und ORR Aktivität anodischer Ru Filme auf Goldelektroden in Perchlorsäure. Für die Sauerstoffreduktion wurde eine Tafelsteigung von -124 mV dec^{-1} ermittelt und ein 4-Elektronenschritt für die ORR [266]. Von Adzic *et al.* wurde ebenfalls die ORR an Ru(0001) und Ru(101 0), auch modifiziert mit einer Pt (Sub-)Monolage, an einem RRDE-Aufbau untersucht. Die Kinetik der Sauerstoffreduktion zeigte nur eine geringe Abhängigkeit von der untersuchten Oberfläche, war aber - insbesondere im Fall der Ru(101 0) Oberfläche - stark vom Oxidationszustand des Ru abhängig. Für die Sauerstoffreduktion an Ru(101 0) bzw. Ru(0001) wurden Tafelsteigungen von -128 mV dec^{-1} bzw. -135 mV dec^{-1} ermittelt. Das abgeschiedene Pt erhöhte die Aktivität der Ru Oberfläche für die ORR. Sie war aber geringer als die Aktivität von metallischem Pt. [180, 267].

3.7 Sauerstoffreduktion an mit Chalkogeniden modifizierten Pt und Ru Oberflächen

Der Einfluss von S und Se auf die Sauerstoffreduktion an polykristallinem Pt und Pt Nanopartikeln wurde von verschiedenen Gruppen untersucht [268, 269, 270, 271]. Anstelle der

4-Elektronen-Reduktion von Sauerstoff an reinem Pt kann nach Modifikation der Oberfläche mit S oder Se nur noch eine 2-Elektronen-Reduktion zu H_2O_2 beobachtet werden.

Die Ru Chalkogenide besitzen zwar ein geringere Aktivität für die ORR als Pt, sind aufgrund ihrer Methanoltoleranz und den geringeren Kosten aber interessante Materialien für die kathodische Sauerstoffreduktion in Brennstoffzellen, insbesondere in der DMFC [272]. In den Anfängen der Untersuchungen an Ru Chalkogeniden standen hauptsächlich ihre Halbleitereigenschaften im Vordergrund, z. B. bei der photoelektrochemischen Sauerstoffentwicklung [273]. In diesem Zusammenhang wurde von Jägermann *et al.* die Stabilität von RuS_2 , RuSe_2 und RuTe_2 unter Belichtung studiert [274, 275]. Durch verschiedene elektrochemischer Techniken wurden sowohl mikrokristalline Pulver [273] als auch RuS_2 und RuSe_2 Einkristalle untersucht [276]. Spätere Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Ru Chalkogenide befassten sich aber fast ausschließlich mit Nanopartikeln. Alonso-Vante *et al.* beschrieben als Erste den katalytischen Effect der Ru Chalkogenide in einer Mo oder W Chevrelphase (Mo/W-Ru-Se/Te) auf die Sauerstoffreduktion [277, 278, 279, 280]. Eine gute Zusammenfassung zum Thema RuSe findet sich im Übersichtsartikel von Alonso-Vante *et al.* [272]. Eine Zusammenfassung zur Elektrochemie des Selens findet sich im Übersichtsartikel von Saji *et al.* [281]

Die direkte Synthese von RuSe oder RuS Nanopartikeln mit und ohne Kohlenstoffträgermaterial wurde von verschiedenen Forschergruppen durchgeführt, z. B. durch die thermische Zersetzung von $\text{Ru}_3\text{CO}_{12}$ in chalkogenidhaltigem Xylol oder 1,2-Dichlorbenzen als organischem Lösungsmittel, aus einem RuSe Carbonylkomplex $\text{Ru}_4\text{Se}_2(\text{CO})_{11}$ in 1,2-Dichlorbenzen [282, 283, 284, 285, 286] oder durch eine thermische Behandlung von Rutheniumchlorid mit einem 1:1 Gasgemisch von H_2S und N_2 in einer Festkörperreaktion [287]. Die ORR-Aktivität der synthetisierten RuSe Katalysatoren hing dabei stark vom Se-Gehalt des erhaltenen Materials ab. [288, 289, 290, 291]. RuSe und RuS Nanopartikel wurden aber auch durch eine nachträgliche Se-Modifikation von Ru Nanopartikeln hergestellt. Bönnemann *et al.* präparierten stabile Ru Kolloide mit Durchmessern von 1-3 nm aus wasserfreiem Rutheniumchlorid mit den Reduktionsmitteln Tetraoctylammonium $\text{N}(\text{Oct})_4\text{B}(\text{Et})_3\text{H}$ (Bönnemann-Methode) oder Lithiumtriethylhydroborat $\text{LiB}(\text{Et})_3\text{H}$ [292, 293] auf einem Kohlenstoffträger, die anschließend durch Adsorption von Se oder S in organischen Lösungsmitteln modifiziert wurden [291, 294, 295, 296, 297]. Im Falle des Selens konnte hierdurch die Aktivität für die Sauerstoffreduktion um bis zu eine Größenordnung gesteigert. Die Adsorption von Se auf Ru Nanopartikeln aus wässriger seleniger Säure und der Einfluss

der Modifikation auf die ORR wurden von Schulenburg *et al.* untersucht [298]. Zhang *et al.* [299] stellten über eine einstufige solvothermale Synthese kohlenstoffgeträgerte, 1-3 nm große RuSe Nanopartikel in Ethylenglykol und Isoprpanol her. Über eine Polyol-Synthese [300] konnten Jeng *et al.* RuSe Nanopartikel auf Kohlenstoff Nanoröhrchen herstellen. Johnston *et al.* [301] schieden für die Herstellung ihrer Katalysatormaterialien durch H₂ reduktion Selen aus wäßriger SeO₂ Lösung auf Ruthenium Nanopartikeln ab. Einen interessanten Ansatz verfolgten Wang *et al.* [302]: Sie schieden zuerst Se/Triphenylphosphin auf Vulcan XC72 als Kohlenstoffträger ab, und modifizierten diesen anschliessend mit PtRu Nanopartikeln. Die PtRu Nanopartikel auf der mit Selen angereicherten Kohlenstoffoberfläche (PtRu/Se-C) zeigten eine verbesserte Dispergierung der PtRu Nanopartikel, besaßen eine höhere elektrochemische Oberfläche und eine größere elektrochemische Aktivität für die Methanol Oxidation als die auf dem reinen Kohlenstoff abgeschiedenen PtRu Nanopartikel.

Bei Messungen zur Sauerstoffreduktion an RuSe Oberflächen unter Verwendung der RRDE wurden typischerweise Tafelsteigungen von 100 bis 120 mV dec⁻¹ ermittelt, ähnlich wie an Pt. Für die Sauerstoffreduktion wurde ein 4-Elektronenprozess gefunden, mit Werten für die H₂O₂ Bildung zwischen 1 und 5 % [288, 291, 303]. Das Selenid ändert die elektronischen Eigenschaften des Rutheniums und verhindert die Oxidation des Rutheniums zu einer RuO_x-Spezies, was die ORR am Ru begünstigt. Dies wurde unter anderem durch *in situ* Weitwinkel-Röntgenstreuung (engl. X-ray diffraction at wide angles, WAXS) bei kontrollierter Oxidation der Katalysatoren in einer sauerstoffhaltigen Gasphase und durch *ex situ* XPS Untersuchungen von Alons-Vante *et al.* [278, 304] festgestellt, aber auch durch chronoamperometrische Messungen von Behm *et al.* [305]. Savinova *et al.* untersuchten die Struktur der nach der Bönemann-Methode hergestellten Ru₁Se_x/C Kolloide mit x zwischen 0 und 1. Durch Vergleich der XRD-Beugungsbilder der Kolloide, vor und nach Reduktion in Wasserstoffatmosphäre und unterstützt durch XPS Messungen, schlossen sie ebenfalls, dass Selen das Ru vor Oxidation schützt. Dies wurde in einer späteren Veröffentlichung der Autoren [306] durch *in situ* EXAFS Untersuchungen an der Ru-K bzw. Se-K Kante und durch Vergleich der unter ähnlichen Bedingungen an der RDE ermittelten Daten zur Kinetik der Sauerstoffreduktion an den Katalysatoren bestätigt. Die Abhängigkeit der ORR-Aktivität vom Ru:Se Verhältnis zeigte bei den elektrochemischen Untersuchungen einen vulkanartigen Kurvenverlauf, mit einem 10-fachen Anstieg der Massenaktivität im Bereich von 0,1 < x < 0,3. Wieckowski *et al.* zeigten anhand von XPS Messungen, dass Sauerstoff nur schwer durch eine elektrochemische Reduktion von einer Ru Oberfläche entfernt kann, aber leicht von mit Se und S modifiziertem Ru. Bei höheren Potenzialen wurde die Ablösung des Selens beobachtet,

einhergehend mit der Oxidation des Rutheniums. *In situ* Synchrotron EXAFS Messungen der Autoren zeigten, dass das Ru bei niedrigen Potenzialen metallisch vorliegt und aktives Zentrum für die ORR ist, Selen wird hierbei zu einer Se-OH₂ Spezies oxidiert. Bei höheren Potenzialen geht die Oxidbildung einher mit der Ablösung des Selens. Der Einfluss der Katalysatorbeladung auf die Bildung von H₂O₂ wurde ebenfalls von dieser Arbeitsgruppe untersucht. Mit sinkender RuSe Beladung der Elektrode fanden die Autoren einen Anstieg für die H₂O₂ Bildung, einhergehend mit einer Verschlechterung der Aktivität für die ORR. Dies wurde auf die Bildung eines H₂O₂ Intermediats zurückgeführt. Bei höherer Beladung kann das H₂O₂ an der Elektrodenoberfläche abreagieren bevor es in den Elektrolyten oder an die Membrane gelangt. [307, 308, 309, 310].

Die RuSe Katalysatoren zeigten vor allem eine gute elektrokatalytische Aktivität für die ORR in Gegenwart von Methanol [285, 303, 311]. Diese Methanoltoleranz wurde durch die differentiellen elektrochemischen Massenspektroskopie nachgewiesen [291, 312]. Nur bei geringem Se Gehalt in der RuSe Probe konnte im Massenspektrum bei $m/z = 44$ ein geringes Signal für Kohlendioxid als Produkt der Methanoloxidation (*engl.* methanol oxidation reaction, MOR) detektiert werden [291]. Nørskov *et al.* führten DFT (*engl.* density functional theory) Rechnungen zur elektrokatalytischen Aktivität von Se und S haltigen Ru, Rh, Pd, Ir, Co und W Oberflächen für die ORR und MOR durch. Als geringste Überspannung für die ORR wurde ein Wert von $\sim 0,4$ V für alle elementaren und chalkogenidhaltigen Oberflächen ermittelt. Oberflächen mit einem mittleren Chalkogenidgehalt (50 % Oberflächenbedeckungsgrad) wurden als die stabilsten Oberflächen in Bezug auf die Segregation und Mischungsenergie identifiziert. Für das System Ruthenium/Selen konnte durch die Rechnungen gezeigt werden, dass es aktiv für die ORR, aber inaktiv für die MOR ist. Dies führen die Autoren auf eine relativ hohe Energiebarriere für die anfängliche Dehydrogenierung von Methanol im Vergleich zur reinen Ru Oberfläche zurück. [313]. Mittels DFT Rechnungen zu den Adsorptionsenergien der Intermediate der Sauerstoffreduktion an der unbedeckten und mit einer 1/3 bzw. 2/3 Se Monolage bedeckten Ru(0001) Oberfläche zeigte S. Stolbov [314, 315] das in Gegenwart von Se insbesondere die Bindungsenergien der O und OH Spezies auf Ru(0001) signifikant erniedrigt werden. Dies wurde auf eine repulsive Wechselwirkung mit dem partiell negativ geladenen Se zurückgeführt - dass durch Bildung einer ionischen Se-Ru Bindung Elektrondichte vom Ru abzieht - wodurch die ORR energetisch favorisiert wird. Dieser Effekt stieg mit steigender Se Bedeckung.

Untersuchungen zur Sauerstoffreduktion an massiven, mit Se modifizierten Ru Oberflächen wurden, so weit mir bekannt ist, nur von Cao *et al.* [297] durchgeführt. Für die Adsorption von Se aus organischer Lösung wurde eine Verringerung der Aktivität für die ORR an der glatten Ru Oberfläche gefunden. Bei der sukzessiven anodischen Ablösung des Selens stieg die Aktivität der Elektrode wieder, erreichte aber nicht den Wert der ursprünglichen Se-freien Elektrode.

In unserer Arbeitsgruppe wurde von Iqbal *et al.* die Sauerstoffreduktion und die H₂Se Entwicklung bei negativem Potenzial an mit Se modifizierten Rh(111) Einkristallen sowie die Struktur des Se Adsorbats auf der Rh(111)-Elektrodenoberfläche untersucht [316, 317, 318]. Die Experimente zur Sauerstoffreduktion an Rh(111) und Se/Rh(111) wurden, ähnlich Experimenten an der RRDE, in einer Durchflusszelle mit zusätzlicher Detektorelektrode bei verschiedenen Flussraten durchgeführt. Zur Modifikation der Elektrode wurde Se aus H₂SeO₃-haltiger Lösung adsorbiert. Die Autoren konnten zeigen, dass bei der Sauerstoffreduktion an der Rh(111) und der mit Se modifizierten Elektrode hauptsächlich ein 4 Elektronen Prozess stattfindet. Es wurden nur geringen Menge H₂O₂ detektiert. Die mit Se modifizierte Elektrode zeigte dabei, zumindest bei einem Bedeckungsgrad $\vartheta_{\text{Se}} = 0,1$, eine höhere ORR-Aktivität als die Se freie Rh(111) Elektrode. Die Tafel-Steigung änderte sich durch die Se Adsorption nicht. Dies wurde auf einen elektronischen Effekt des Se auf das Rh oder auf eine Unterdrückung der OH-Adsorption zurückgeführt. Bei einem Bedeckungsgrad von $\vartheta_{\text{Se}} = 0,5$ stellten die Autoren eine Blockade der Elektrode für die Sauerstoffreduktion an der Oberfläche fest, wahrscheinlich durch die Unterdrückung der Wasserstoffadsorption an der Elektrode. Diese Bedeckung entspricht, wie aus STM- und AFM-Untersuchungen erhalten, der vollen Monolage der $(2 \times \sqrt{3})$ Se-Überstruktur, die auf Rh(111) gebildet wird. Bei einem Potenzial von 0,7 V vs. RHE wurde bei dieser Bedeckung die Aufrauung der Elektrode beobachtet, ausgelöst durch einen Platzwechsel von Rh und Se. In DEMS-Untersuchungen konnte, in Abwesenheit von H₂SeO₃ im Elektrolyten, nach der Multilagenabscheidung von Se eine 2 Elektronen Reduktion des Se zu H₂Se detektiert werden. Die Reduktion des Se gelang jedoch nur bis zu einem Se-Bedeckungsgrad = 0,5, bis zur Monolage Se. In der Gegenwart von H₂SeO₃ in der Lösung konnte die Bildung von H₂Se über einen 6 Elektronen Prozess aus dem gelösten H₂SeO₃ detektiert werden.

3.8 Struktur von Chalkogenidadsorbaten an Ru und Pt

Unter UHV Bedingungen ist es auf einfache Weise möglich, durch Adsorption von H₂S bzw. Schwefel bei Raumtemperatur und anschließendes Heizen der Probe gezielt Sulfid Überstrukturen auf einer Ru Oberfläche herzustellen. Für Ru(0001) konnten, je nach aufgedampfter Stoffmenge, unterschiedliche Adsorbatüberstrukturen mit LEED bzw. STM beobachtet werden. Bei Raumtemperatur wird bei Bedeckungsgraden im Bereich von 0-1/4 ML eine p(2x2) (Inselbildung), bei 1/3 ML eine ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°, bei 1/2 ML eine c(2x4) bzw. $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 3 & 6 \end{pmatrix}$ und im Bereich von 0,55-0,6 ML eine ($\sqrt{7}\times\sqrt{7}$)R19,1° Überstruktur gefunden [319, 320, 321, 322], wobei der Schwefel in den 3-fach Muldenplätzen adsorbiert war. Bei Bedeckungen >0,61 ML begann die Schwefelabscheidung in einer zweiten Lage. In dünnen Filmen von Schwefel auf Ru(0001) konnte mit XPS bzw. UPS auch Schwefel als S₈-Ring nachgewiesen werden [323]. An Pt(111) wird von Schwefel bei 0,25 ML eine p(2x2), bei einer 1/3 ML eine ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° und bei einer 3/7 ML eine c(7x $\sqrt{3}$)R Überstruktur ausgebildet [324, 325, 326]. Selen bildet an Pt(111) bei niedrigen Bedeckungsgraden eine p(2x2) und ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30° Überstruktur aus (0,1 und 0,4 ML; 220K), bei Bedeckungsgraden um 0,5 ML entsteht eine (4x4) Struktur [327]. An der gestuften Pt(S)-[9(111)x(100)] Oberflächen fanden Gdowski *et al.* eine p(2x2)-S und ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-S Überstruktur nach H₂S-Adsorption [328].

Die elektrochemische Adsorption von Se und Te auf Pt(111), Pt(100) und vizinalen Einkristallelektroden wurde von der Arbeitsgruppe um Feliu *et al.* untersucht [329, 330, 331, 332, 333, 334, 335]. Sowohl Se als auch Te adsorbierten irreversibel auf den Oberflächen. Der reversible Peak, der im Voltammogramm beobachtet wird, wurde der Oberflächenreduktion des Adsorbats zugeordnet. Durch Immersion einer Pt(111) Elektrode in eine Se(IV)-haltige Lösung konnten bei offenem Stromkreis verschiedene Se Bedeckungsgrade eingestellt werden. Unter der Annahme, dass das adsorbierte Se unter Austausch von 4 Elektronen oxidiert wird, konnte aus der Ladung unter dem Se-Oxidationspeak der Se-Bedeckungsgrad bestimmt werden. Bei 0,33 ML Se wurde die Adsorption von Wasserstoff vollständig unterdrückt. Für Pt(332) und Pt(755) wurde keine bevorzugte Abscheidung an den Stufenkanten festgestellt. Die Struktur der Te-Schicht wurde mittels STM, XPS und LEED untersucht. Die reduzierte Te-Lage zeigte zwei verschiedene Strukturen von elementarem Te: eine (2x2) und eine (11x8)-Te Überstruktur. Aus der Verschiebung des Te-3d_{5/2} Peaks wurde auf eine Änderung der Oxidationsstufe des Te von Te(0) bei niedrigen zu Te(IV) bei hohen Potenzialen geschlossen. [335, 336]. Feliu *et al.* konnten auch zeigen, dass Te bevorzugt an Pt(111) Terrassenplätzen

adsorbiert [50]. Für das Te wurden an Pt(111) und Pt(10, 10, 9) Elektroden eine rechteckige $(2 \times \sqrt{3})$ - und eine kompakte hexagonale (11×8) Struktur gefunden. An (100) Terrassen fanden sie eine $c(2 \times 2)$ Struktur. An Pt Einkristallen und Pt₉₀C₁₀ wurde auch unter elektrochemischen Bedingungen die Adsorption von Schwefel untersucht. [271, 337, 338, 339, 340, 341, 342]. Allerdings existieren nur wenige Veröffentlichungen zur Struktur der Chalkogenide auf Ru Einkristallen in elektrochemischer Umgebung. Itaya *et al.* fanden für S auf Ru(0001) bei langsamer Änderung des Potentials von 0,3 zu 0,6 V vs. RHE eine $(2 \times \sqrt{3})$ rect Adsorbatstruktur, die sich zuerst in eine $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ -S und anschließend zu einer ungeordneten Struktur umwandelte [22].

Die Struktur der Mo_xRu_ySe und RuSe_x Katalysatoren wurde mittels Röntgenbeugung, im Transmissionselektronenmikroskop (engl. transmission electron microscope, TEM), mit (*ex situ*) XPS, thermogravimetrischen Methoden, Infrarotspektroskopie und (*in situ*) EXAFS umfassend untersucht [286, 295, 304, 307, 343, 344, 345, 346, 347]. Obwohl ein Vergleich aufgrund der unterschiedlichen Präparationsmethoden der Katalysatoren schwierig ist, wird allgemein angenommen, dass die Oberflächenzusammensetzung der katalytisch aktiven Oberfläche keine RuSe₂ Phase mit kubischer Pyrit (FeS₂) Struktur ist, sondern stattdessen eine gemischt Valente Ru_xSe_y Phase mit starker Ru-Se Wechselwirkung und noch unbekannter Struktur gebildet wird.

Zaikovskii *et al.* untersuchten auch die Struktur der nach der Bönemann Methode hergestellten RuSe_x Kolloide. Unter Anwendung von EXAFS fanden die Autoren eine Abnahme der Ru-Ru und Ru-O Koordinationszahl mit steigendem Selengehalt, wohingegen die Se-O Koordinationszahl anstieg. Hieraus schlossen sie, dass das Se mit zwei Ru Atomen und einem weiteren Se Atom verbunden sein muss, in einem tetraedrischen Ru₂Se₂ Kern. Die Bildung einer Pyritstruktur konnte durch die TEM-Untersuchungen nicht bestätigt werden, stattdessen wurde eine lamellare Morphologie gefunden. [295]. Ähnliches wurde von Vogel *et al.* unter Verwendung von *in situ* XRD an RuSe Nanopartikeln beobachtet. Bei DFT Rechnungen an RuSe₂ Clustern wurde eine Anreicherung des Se an der Oberfläche gefunden. Hieraus schlossen die Autoren auf die Bildung von Ru_xSe_y bzw. einer Se-Schale an den RuSe Nanopartikeln. [286]. Fiechter *et al.* [347] nehmen anhand von XPS Untersuchungen das Vorhandensein einer Se²⁻ und SeO₃⁻ Spezies für ihren Katalysator an.

3.9 Wolfram und Platin

Wolfram und seine Verbindungen wurden in verschiedenen Bereichen der elektrochemischen Forschung bei einer Vielzahl von Anwendungen als Elektroden, Substrate bzw. Cokatalysatoren eingesetzt. So werden Wolframbronzen bzw. -oxide aufgrund ihrer besonderen elektrochromen Eigenschaften für selbst verdunkelnde Gläser und Scheiben (Smart-Windows) [348, 349, 350] verwendet und dienen in der pH-Sensorik als Elektroden [351, 352, 353]. In der Literatur findet Wolfram in binären, aber auch in ternären Pt-Katalysatoren für die Methanol- bzw. CO-Oxidation in der Brennstoffzellen-Anode bzw. Sauerstoffreduktion in der Brennstoffzellen-Kathode Anwendung [354, 355, 356, 357, 358, 359]. Da die Wolframoxide WO_x und Wolframcarbide W_xC gute elektrische Leitfähigkeit besitzen, wurden diese in der Vergangenheit auch als alternative Trägermaterialien für die ORR an Pt-Katalysatoren in der Kathode der Brennstoffzelle [360, 361, 362, 363, 364, 365, 366], als auch für die Methanoxidation in der Anode [361, 367, 368, 369, 370] erprobt. Aufgrund der im Vergleich zum Platin geringeren Kosten wurden die Wolframcarbide selbst in jüngster Vergangenheit auch als mögliche Elektrokatalysatoren für die Wasserstoffentwicklung, sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung [371, 372, 373, 374, 375, 376], sowie in Verbindung mit Stickstoff-dotierten Kohlenstoffen und Eisen- bzw. Kobaltcarbiden als mögliche Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion diskutiert [360, 377, 378, 379]. Wolfram bildet nicht nur Mono- bzw. Isopolymetalate, sondern es existieren mit einem zweiten Nicht- oder Halbmetall (As, I, P, Se, Si, Te) in Form partiell gemischter Anhydride bzw. mehrbasiger Sauerstoffsäuren auch eine Vielzahl strukturell unterschiedlicher anorganischer Heteropolyoxometalate, kurz Polyoxometalate (POM) genannt. Die bekanntesten Beispiele hierfür sind die Anionen der Keggin-Säuren 12-Dodecawolframophosphorsäure (PW_{12}), der 12-Dodecawolframkieselsäure (SiW_{12}) und der 12-Molybdato-phosphorsäure (PMo_{12}) vom Typ $[(XO_4)W_{12}O_{36}]^{n-8}$ bzw. $[(XO_4)Mo_{12}O_{36}]^{n-8}$ mit n als der Ladung des tetraedrisch mit Sauerstoff koordinierten Nicht- bzw. Halbmetalls, das dodekaedrisch mit Wolfram bzw. Molybdän koordiniert ist, mit annähernd sphärischer T_d -Symmetrie. Jedes Sauerstoffatom des zentralen XO_4^{n-} Tetraeders ist, mit einer W_3O_{13-} bzw. Mo_3O_{13-} Gruppe koordiniert, die wiederum aus drei WO_6 bzw. MoO_6 Oktaedern besteht, angeordnet als Dreiecke mit gemeinsamen Sauerstoffkanten, wobei die vier W_3O_{13-} bzw. Mo_3O_{13-} Gruppen über gemeinsame Ecken verknüpft sind (siehe hierzu Abbildung 3-7:). Die Polyoxometalate sind wesentlich stabiler und bei niedrigem pH-Wert auch besser löslich als die entsprechenden Orthowolframate [380]. Auch deren elektrokatalytische Eigenschaften waren Gegenstand verschiedener

Untersuchungen, insbesondere in den Arbeitsgruppen um Kulesza oder Tsirlina bzw. Petrii *et al.* [381, 382, 383, 384, 385, 386, 387].

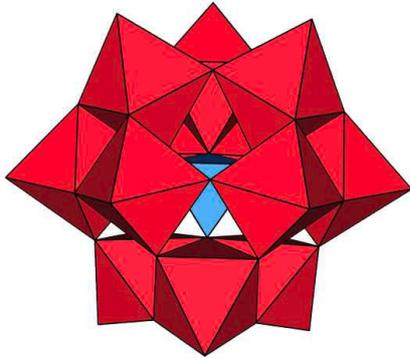


Abbildung 3-7:

Zeichnung der zentralen $PW_{12}O_{40}$ -Einheit der 12-Dodecawolframophosphorsäure.

Bereits 1969 untersuchten Niedrach *et al.* die gesteigerte CO-Toleranz bzw. Unterdrückung der CO-Vergiftung in Brennstoffzellen durch Wolframoxide [388]. Kulesza und Faulkner berichteten 1989 von einer erhöhten katalytischen Aktivität von auf Wolframoxid dispergierten Pt Mikropartikeln bezüglich der Methanol Oxidation [389, 390]. Tseung *et al.* postulierten für den katalytischen Effekt des Wolframs die Bildung einer Wolframbronze H_xWO_y durch den an Pt adsorbierten Wasserstoff [391]:



Sie nahmen an, dass durch die verstärkte Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff (H_{ad} „spill-over“) an Pt freie Adsorptionsplätze für die Dehydrogenierung von Methanol zur Verfügung standen. CO kann dann durch die OH-Gruppen der Wolframbronze H_xWO_3 leichter oxidiert werden. Shukla *et al.* untersuchten die Methanoloxidation an WO_x/Pt -Nanopartikeln, die auf Kohlenstoffrußen abgeschieden wurden, und nahmen für den katalytischen Effekt von Wolfram eine einfachere Adsorption von Sauerstoff-Spezies an. Es existiert eine offene Oxy-/Hydroxy-Struktur mit einer erheblichen Zahl von freien W-OH Bindungen, die, so wurde spekuliert, über einen Protonentransfer Oberflächenoxide an Pt anregen kann, die dann mit dem adsorbierten CO reagieren können. Aufgrund von XRD- und XPS-Untersuchungen wurde als

aktive W-Spezies ein W^{IV}/W^{VI} -Oxid angenommen [392]. Andere Autoren, wie Yang [393], Jayaraman [394] und Stolze *et al.* [395] nehmen als aktive Spezies ein W^V/W^{VI} -Oxid an.

In der Abteilung Elektrochemie an der Universität Bonn wurde von T. Nagel in ihrer Doktorarbeit der Einfluss von Wolfram auf die CO-Oxidation an polykristallinen Platin, Pt(111) und Pt(332) Elektroden untersucht. [396]. Ähnlich wie beim Molybdän, das von Samjeské *et al.* [169, 397] untersucht wurde, wird durch das Wolframadsorbat vor allem die Oxidation des „schwach“ gebundenen CO beeinflusst. Beim „stark“ gebundenen CO wurde kaum ein Einfluss auf das Oxidationsverhalten gefunden.

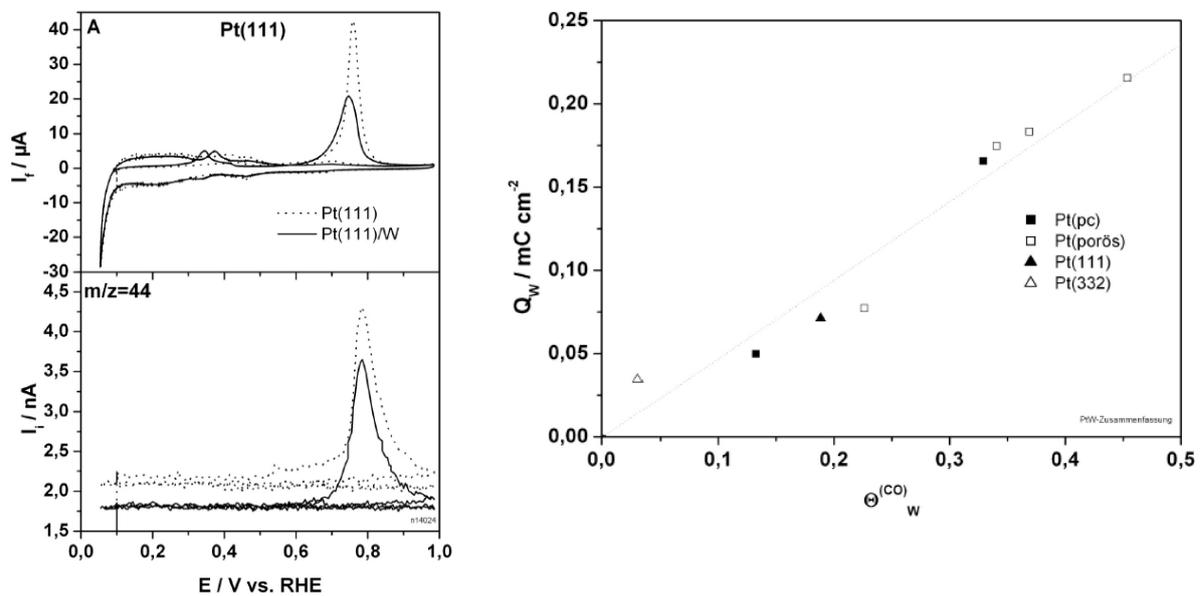


Abbildung 3-8: CO oxidation an mit W modifiziertem Pt(111) (links) MSCV und (rechts) Ergebnisse aus Ref. [396].

Colmenares *et al.* [398] untersuchten mit Hilfe der DEMS und der RRDE die Oxidation von CO bzw. H_2 in mit CO- bzw. H_2/CO -gesättigter schwefelsaurer Lösung an mit Wolfram (1 bzw. 10 Gew.%) modifizierten Pt/C Nanopartikeln. Sie fanden für die Wasserstoffoxidation (*engl.* hydrogen oxidation reaction, HOR) an der modifizierten Pt- WO_x/C Elektrode eine gesteigerte Aktivität im Vergleich zu den unmodifizierten Pt/C-Nanopartikeln. Dies wurde auf eine gesteigerte Aktivität des WO_x -Adsorbats in der Nähe von Pt für die Bildung von Sauerstoffspezies zurückgeführt, wodurch das an Pt adsorbierte CO leichter oxidiert wird und am Pt mehr freie Oberflächenplätze für die HOR zur Verfügung stehen. Ein ähnlicher Mechanismus wurde auch von Olu *et al.* bei Untersuchungen der CO-Oxidation an mit WO_x modifiziertem polykristallinem Pt berichtet. Auch hier finden die Autoren nur einen Einfluss

des Wolframs auf die Oxidation des „schwach“ gebundenen CO [399]. Auch Lebedeva *et al.* [400] fanden bei ihren Untersuchungen zur Langzeitstabilität für die CO-Oxidation von auf Kohlenstoff abgeschiedenen Pt-WO_x Nanopartikeln mittels zyklischer Voltammetrie und differenzieller elektrochemischer Massenspektroskopie nur einen Einfluss des Wolframs auf das „schwach“ gebundene CO. Als Mechanismus für die CO-Oxidation nehmen auch sie die Bildung einer Wolframbronze an, die durch einen H_{ad} „spill-over“ von Pt zu WO₃ gebildet wird. Wurden die Experimente zur CO-Oxidation über einen längeren Zeitraum durchgeführt, konnte eine reversible Deaktivierung des Pt-WO_x/C beobachtet werden. Dies wurde auf die Unterdrückung der Bildung der Wolframbronze aufgrund des abnehmenden Wasserstoff „spill-over“ zurück geführt, da die Pt-Adsorptionsplätze mit der Zeit durch CO blockiert wurden.

Die Abscheidung von Pt Monolagen auf Wolfram(111) unter UHV-Bedingungen wurde intensiv von Madey *et al.* [401, 402, 403] mittels AES, LEED und STM untersucht. Nach Heizen der aufgedampften Filme konnte eine Facettierung der Oberfläche beobachtet werden, wobei Nanopyramiden von Wolfram entstehen, die mit Pt bedeckt sind. Maillard *et al.* untersuchten die Lage des Pt-4f Peaks in den XPS-Spektren von Pt/WO_x-Nanopartikeln und verglichen diese mit der Lage von Pt/C-Nanopartikeln [355, 404, 405, 406]. Im Vergleich zum Kohlenstoffsubstrat wurde beim WO_x-Substrat eine geringe Verschiebung der Lage des Pt-4f Peaks um 0,2 bis 0,3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien hin beobachtet. XPS-Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Alonso-Vante *et al.* an mit Pt modifizierten WO_x/C Substraten führen dies auf eine Erhöhung der Elektronendichte am Pt zurück, ausgelöst durch eine Legierungsbildung zwischen Pt und dem Wolframoxid-Substrat und einem partiellen Ladungstransfer vom Wolfram an das Platin [407, 408].

Dohnálek *et al.* untersuchten im UHV die Struktur von geordneten (WO₃)₃ Trimeren auf der Pt(111) Oberfläche [409, 410]. Hierzu wurde im Vakuum bei 900°C WO₃ Pulver sublimiert und auf der Pt(111) Oberfläche adsorbiert. Die Wolframoxid-Filme wurden anschließend bei 700 K geheizt. LEED und STM Untersuchungen zeigten bei niedrigen Wolframoxid Bedeckungen (0,27 ML bezogen auf das Pt Substrat) die Bildung von Zick-Zack-Ketten mit einer c(4x2) 2D Wolframoxid Periodizität und einer Höhe von 0,28 ± 0,02 nm. Bei höheren Bedeckungen (0,53 ML) wurde zusätzlich die Bildung einer (3x3) Überstruktur beobachtet, was auf die Abscheidung in einer 2. Lage zurückgeführt wurde. Die Bestimmung des Oxidationszustandes des Wolframs in der c(4x2) Überstruktur mittels XPS ergab, dass Wolfram als Mischoxid in den Oxidationsstufen +5 und +6 auf der Oberfläche vorliegt. Bei höheren Bedeckungen, in der (3x3) Überstruktur, liegt das Wolfram dagegen nur in der

Oxidationsstufe +6 vor. Gemäß DFT-Rechnungen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der Autoren binden sowohl ein Teil der Sauerstoffatome als auch die Hälfte der W-Atome in der ersten Lage an das Pt, wobei letztere zu Wolfram in der Oxidationsstufe +5 reduziert werden. Die andere Hälfte der W-Atome verbleibt in der Oxidationsstufe +6 und bildet W=O-Gruppen senkrecht zur Oberflächennormalen. Die theoretischen Berechnungen zeigen, dass durch die Ringöffnung die Bildung der zickzackförmigen Wolframoxid-Ketten begünstigt wird.

Erste STM-Untersuchungen an Luft zur Struktur der 12-Dodecawolframophosphorsäure auf einer hochorientierten Oberfläche von pyrolytischem Graphit (*engl.* highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) wurden bereits 1991 von Keita *et al.* durchgeführt [411, 412]. Hier wurde eine Lösung von 10^{-3} M des POM in Ethanol auf eine frisch präparierte HOPG-Oberfläche aufgebracht und das Lösemittel anschließend verdampft, daher war die Schichtdicke nicht genau definiert. In den STM-Aufnahmen konnten regelmäßige Cluster des Polyoxometalats beobachtet werden, allerdings konnte nicht ausgeschlossen werden, dass mehr als eine Monolage abgeschieden wurde. Barteau *et al.* führten STM-Messungen an verschiedenen, auf HOPG aus wässriger Lösung abgeschiedenen Heteropolysäure-Monolagen vom Keggin-Typ durch. Sie fanden für alle untersuchten Systeme eine geordnete Periodizität, die mit der Größe der entsprechenden Anionen korrelierte. Auch in STM-Aufnahmen von unterschiedlichen, auf HOPG adsorbierten, Poloxometalatlagen, wie POMs vom Finke-Droege-, Wells-Dawson- und Pope-Jeannin-Preyssler-Typ, wurden geordnete 2-D Überstruktur beobachtet, welche die jeweilige POM-Anisotropie widerspiegelte [413, 414, 415]. STM-Untersuchungen von Gewirth *et al.* zur Abscheidung der 12-Dodecawolframosiliziumsäure auf Ag(111) und Ag(100) aus 10^{-4} M $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ in 0,1 M Perchlorsäure zeigen große Domänen regelmäßiger, in einem quadratischen $2 \times \sqrt{3}$ -Gitter angeordneter Cluster mit einem Abstand von 10.2 ± 0.5 Å, der der Größe der 12-Dodecawolframosilikat-Anions entspricht [416, 417, 418].

4 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Bedingungen beschrieben, unter denen die Untersuchungen an den verschiedenen Oberflächen mit den unterschiedlichen Messapparaturen und die Messungen in Cardiff/UK durchgeführt wurden.

4.1 Allgemeines

4.1.1 Verwendete Chemikalien

Die zur Herstellung der Elektrolyte sowie der Reinigungsbäder verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4-A aufgeführt. Für die Entlüftung der Elektrolyte, die Präparation der Einkristalle sowie die Herstellung gesättigter Lösungen von Gasen in Elektrolyten wurden die Gase in Tabelle 4-B verwendet. Zum Ausglühen der Einkristalle wurde ein handelsübliches Propan/Butan Gasgemisch (Feuerzeuggas, in Cardiff/UK aus der Gasleitung) benutzt.

Tabelle 4-A: Liste der verwendeten Chemikalien

<i>Chemikalie</i>	<i>Summenformel</i>	<i>Konzentration, Reinheit</i>	<i>Hersteller</i>
Schwefelsäure	H ₂ SO ₄	97 %, Suprapur/Aristar*	Merck/BDH*
Chrom(VI)oxid	CrO ₃	-	-
Flußsäure	HF	30 %, p.a.	Merck
Kaliumhydroxid	KOH	p.a.	Riedel-de-Haen
Kaliumiodid	KI	p.a.	Merck
Natriumwolframat	Na ₂ WO ₄ · 2 H ₂ O	p.a.	Fluka
12-Dodecawolframophosphorsäure	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ · 2 H ₂ O	p.a.	Fluka
12-Dodecawolframokieselsäure	H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀ · 2 H ₂ O	p.a.	Fluka
12-Molybdato-phosphorsäure	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ · 2H ₂ O	p.a.	Fluka
Salpetersäure	HNO ₃	65%, Puriss/GPR*	Fluka/Fisher*
Ruthenium(III)chlorid	RuCl ₃ · xH ₂ O	p.a.	Aldrich
Kupfer(II)sulfat	CuSO ₄ · 5H ₂ O	p.a./Aristar*	Fluka/BDA*
Salzsäure	HCl	37%, p.a.	Merck
Ruthenium(III)nitrosylnitrat	Ru(NO)(NO ₃) ₃	Aristar*	BDH
Natriumthiocyanat	NaSCN	Puriss	Fluka
Natriumcyanat	NaCN	Puriss	Fluka
Kaliumpermanganat	KMnO ₄	GPR*	BDH*
Hexachloroplatinsäure	H ₂ PtCl ₆	Aristar*	BDH*

*in Cardiff/UK

Tabelle 4-B: Liste der verwendeten Gase

Chemikalie	Summenformel	Konzentration, Reinheit	Hersteller
Argon	Ar	99,999%	Air Products, PraxAir
Wasserstoff	H ₂	99,995% bzw. Research Grade*	Praxair bzw. BOC gases*
Kohlenmonoxid	CO	99,995%	Praxair
Sauerstoff	O ₂	99,999%	Praxair
Stickstoff	N ₂	Oxygen free*	BOC gases*

*in Cardiff/UK

4.1.2 Reinigung der Glasgeräte

Elektrochemische Untersuchungen an Platin Elektroden sind sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen, da speziell organische Stoffe, wie z. B. Fette, aber auch stark adsorbierende Anionen leicht auf Platin adsorbieren. Die Glasgeräte und Verbindungsschläuche aus PTFE (Polytetrafluorethylen, Teflon) wurden deshalb vor den eigentlichen Experimenten einer gründlichen Reinigung unterzogen. Auf dem Glas haftende Fette, z. B. Fingerabdrücke, wurden entweder durch mehrstündiges Einlegen in eine 5 M Kaliumhydroxidlösung, hergestellt aus KOH (280,11 g/L) und Millipore®-Wasser sowie anschließendes mehrfaches Spülen mit Millipore®-Wasser oder in einer Wasserdampfapparatur der Firma Maassen GmbH für 2h durch Wasserdampf entfernt. Zur Entfernung anhaftender, metallischer Verunreinigungen wurden die Geräte, meist über Nacht, in ein Chromschwefelsäurebad gelegt. Das Chromschwefelsäurebad wurde aus H₂SO₄ (97 %, 640 ml L⁻¹), Millipore®-Wasser (360 ml L⁻¹) und CrO₃ (21,4 g L⁻¹) angesetzt. Auch die so behandelten Glasgeräte wurden anschließend gründlich mit Millipore®-Wasser gespült. Die Reinigung der Glasgeräte in Cardiff/UK erfolgte über Nacht in einer Lösung von Kaliumpermanganat in konzentrierter Schwefelsäure und anschließendem Spülen mit Millipore®-Wasser.

4.1.3 Herstellung der Elektrolyte

Für die Herstellung aller Elektrolyte, das Herstellen der Reinigungsbäder und das Spülen aller Glasgeräte und Schläuche nach ihrer Reinigung wurde deionisiertes, gereinigtes Wasser benutzt. Das Wasser wurde in Bonn über eine Aufbereitungsanlage (Millipore®-Gradient A10 mit Elix 5) der Firma Millipore, Neuisenburg gewonnen. Durch ein mehrstufiges Ionentauschersystem und einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter kann Wasser mit einem Leitwert von 18,2 MΩ cm und einem sehr geringen Restanteil organischer Verunreinigungen

(geringer 3 ppb) erhalten werden. In Cardiff stand für die Reinstwassergewinnung ein Milli-Q Plus (Millipore®) System zur Verfügung. Geringer konzentrierte metallsalzhaltige Elektrolyte (i. A. Konzentrationen $< 10^{-4}$ M) wurden durch verdünnen einer entsprechend höher konzentrierten Stammlösung (Konzentration meist 10^{-3} M) des Metallsalzes in Millipore®-Wasser unter Zugabe der entsprechenden Menge des Leitelektrolyten (z. B. konzentrierte Schwefelsäure) und Millipore®-Wasser hergestellt. Die Lösung für die Ru Abscheidung musste für jede Messung frisch angesetzt werden. Das gelöste RuCl_3 reagiert sehr empfindlich auf Sauerstoff, wobei Kationen vom Typ $\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ entstehen [61], die nicht mehr abgeschieden werden können und die Lösung daher unbrauchbar machen. Die Haltbarkeit in Perchlorsäure war für RuCl_3 etwas besser als in H_2SO_4 . Für die Ru Abscheidung wurde deshalb eine Stammlösung aus 0,1 M RuCl_3 in 0,1 M HClO_4 hergestellt, die kühl und lichtgeschützt aufbewahrt wurde. Auch diese Lösung wurde nach spätestens drei Wochen verworfen. Vor jeder Messung wurde aus dieser Stammlösung durch Verdünnen mit H_2SO_4 die eigentliche Abscheidelösung ($5 \cdot 10^{-3}$ M Ru^{3+} in 0,5 M H_2SO_4) hergestellt. Ähnlich problematisch waren die Lösungen der Orthowolframate in 0,5 M H_2SO_4 , die ebenfalls immer frisch angesetzt werden mussten. Aus ihnen schieden sich nach dem Ansäuern der Stammlösung mit Schwefelsäure durch eine Polykondensation der Orthowolframate (je nach Konzentration und pH-Wert mehr oder minder schnell) Isopolywolframate wie z. B. $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$ (Diwolframate), $\text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$ (Hexawolframate) und $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{-10}$ (Dodeka- oder Metawolframat) ab [380, 419], die einen gelben, feinkristallinen Niederschlag bildeten. Sie wurden daher aus einer 10^{-3} M Stammlösung von Na_2WO_4 in Wasser hergestellt, die nach spätestens einer Woche verworfen wurde.

4.1.4 Verwendete Zellen

Für die elektrochemischen Experimente in Bonn wurden H-Zellen verwendet, die in der Glasbläserei des Instituts hergestellt wurden (siehe Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2). Die Arbeitselektrodenräume der unterschiedlichen Zellen, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, verfügten jeweils über einen Hahn zum Ablassen des Elektrolyten und konnten über Anschlüsse für die Gaszufuhr sowohl oberhalb des Elektrolyten als auch im Elektrolyten mit Gasen gespült werden.

Die Arbeitselektrodenräume waren jeweils über kurze Teflonschläuche mit einem oder mehreren Elektrolytvorratsgefäßen verbunden, die ebenfalls mit Gas gespült werden konnten. Für die Messungen mit Einkristallen wurde die Arbeitselektrode über einem Halter an einen Platindraht eingehängt, durch den gleichzeitig die elektrische Kontaktierung erfolgte. Die Messungen wurden in einer Geometrie, die an der Elektrode einen hängenden Meniskus erzeugte, durchgeführt. Dadurch wurde gewährleistet, dass nur die zu untersuchende Oberfläche Kontakt zum Elektrolyten besaß und damit zum Strom im zyklischen Voltammogramm beitrug. Durch Ablassen des

Elektrolyten im Arbeitselektrodenraum konnte die Anordnung mit hängendem Meniskus leicht eingestellt werden. Die Referenzelektrodenräume der Zellen, die über einen aufgerauten Glashahn vom Arbeitselektrodenraum abgetrennt werden konnten, waren über eine Haber-Luggin-Kapillare mit dem Arbeitselektrodenraum verbunden und mit dem entsprechenden Grundelektrolyten gefüllt. Die seitlichen Gegenelektrodenräume waren durch eine Glasfritte vom Arbeitselektrodenraum abgetrennt.

Die Impedanzuntersuchungen wurden in speziellen „Impedanzzellen“ durchgeführt, die zusätzlich ein angeschmolzenes Glasrohr im Arbeitselektrodenraum besaßen. Bei diesem Zelltyp konnte eine scheibenförmige Pt-Gegenelektrode direkt unterhalb der Arbeitselektrode platziert werden. Dies gewährleistete eine bessere Potenzialverteilung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode. Für die Untersuchungen mit der Ring-Scheibe Elektrode wurden mehrere großvolumige Zellen mit flachem Boden verwendet, die von unten mit Hilfe eines Laborstativs („Laborboy“) unter die Elektrode gehoben werden konnten. Um ein Eindringen von Luftsauerstoff zu verhindern, wurde der Schaft der Elektrode durch einen durchbohrten Teflonstopfen geführt, der in den Hals der Zelle gesteckt wurde und die Zelle abdichtete.



Abbildung 4-1: Photographie der für die Experimente an Pt-Einkristallen verwendeten H-Zelle.

(A)



(B)



Abbildung 4-2: Fotografien der (A) „Impedanzzelle“ mit angeschmolzenem Glasrohr und Gegenelektrode (unten Mitte) und (B) der für die RRDE-Messungen verwendeten Zelle.

In Cardiff/UK wurden Zellen mit eingeschmolzener Pt Netzelektrode als Gegenelektrode im Arbeitselektrodenraum verwendet. Der Referenzelektrodenraum war über ein Glasrohr mit dem Arbeits-/Gegenelektrodenraum verbunden. Zur Kontaktierung wurde der Bead-Einkristall über zwei Metallstangen mit Platindrähten an einem speziellen Halter befestigt.

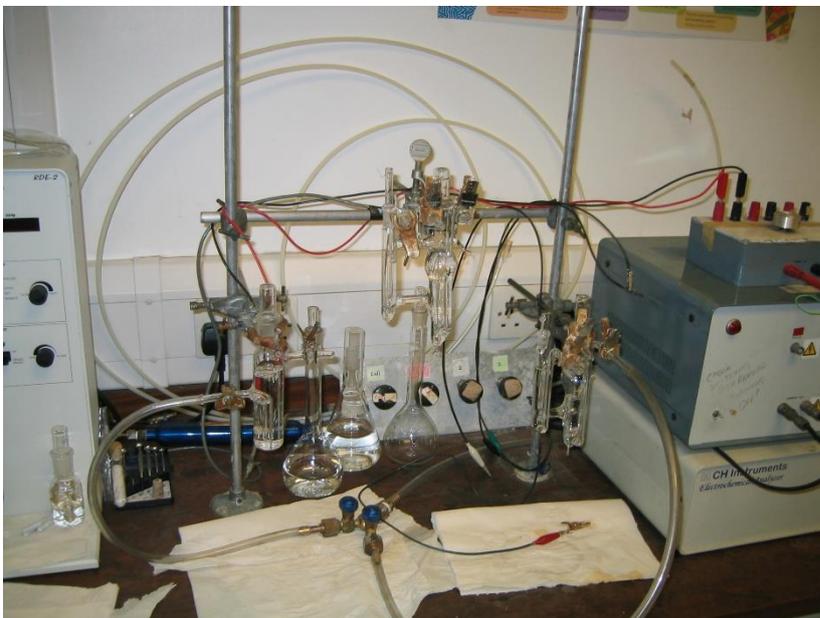


Abbildung 4-3: Fotografie des Arbeitsplatzes in Cardiff.

Einer der Platindrähte wurde um den Kopf des Beads gewickelt. Die Stangen selbst waren in ein Teflonrohr eingepresst, dass wiederum durch einen Teflonring geführt wurde. Über eine Feststellschraube konnte das innere Teflonrohr festgestellt werden. Zur Einstellung der

Anordnung mit hängendem Meniskus wurde durch Absenken des Teflonrohrs die Unterseite des Beads mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht, der Bead danach vorsichtig wieder aus dem Elektrolyten gezogen und anschließend der Elektrodenhalter arretiert.

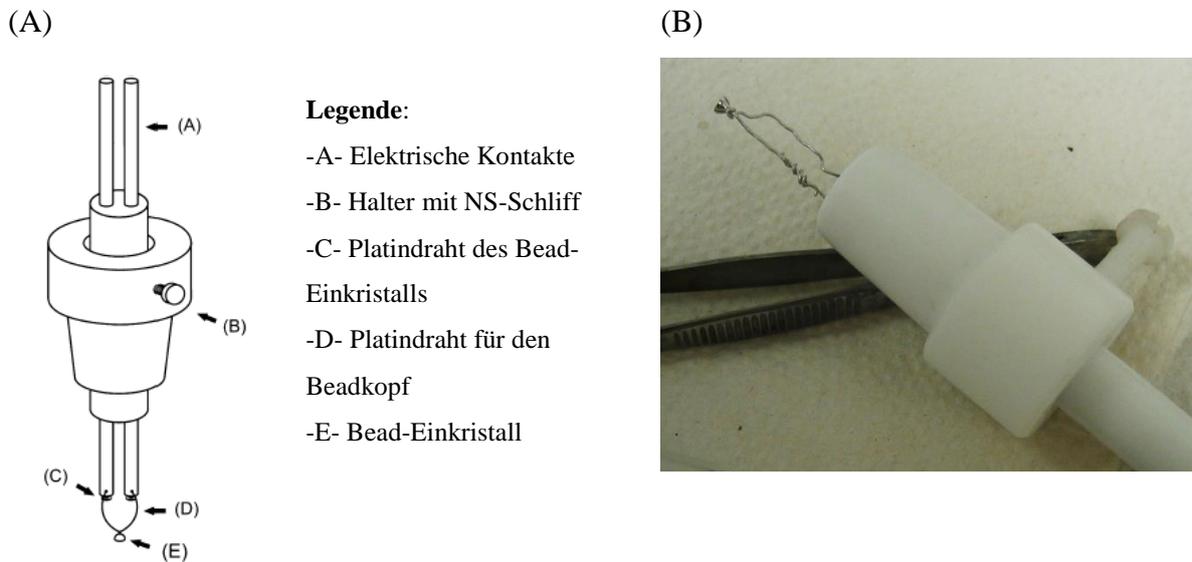


Abbildung 4-4: (A) Zeichnung des Einkristallhalters mit Bead [69] und (B) Fotografie eines Bead-Einkristalls im Halter mit zweitem Platindraht um den Kopf.

4.1.5 Verwendete Referenz- und Gegenelektroden

Je nach verwendetem Elektrolyten und den experimentellen Anforderungen wurden in den Experimenten unterschiedliche Referenzelektrodentypen verwendet: die reversible Wasserstoffelektrode (*engl.* reversible hydrogen electrode, Potenziale vs. RHE), ein mit Wasserstoff gesättigtes, aufgewickeltes Pd-Netz (vs. Pd/H), die Silber/Silberchlorid-Referenzelektrode (vs. Ag/AgCl), ein geglühter Pt-Draht in der STM-Zelle (vs. Pt/PtO_x) bzw. ein in Salpetersäure gereinigter Kupferdraht (Reinheit 99,99 %) in kupferhaltigem Elektrolyten (vs. Cu/Cu²⁺). Als Referenzelektrode in den H-Zellen-Experimenten (z. B. für die Einkristallpräparation in Bonn, die Adsorption von Wolfram in der H-Zelle etc.) wurde eine RHE verwendet, die vor jedem Experiment frisch präpariert wurde. Die RHE bestand aus einem Platindraht, der in einen Glaszylinder eingeschmolzen war und der in die Lösung des jeweiligen reinen Grundelektrolyten tauchte. Zur Präparation dieser Referenz wurde durch Anlegen einer Gleichspannung an den Draht eine kleine Wasserstoffblase gebildet (Elektrolyse). Eine derart präparierte Elektrode weist eine Dreiphasengrenze H₂|H⁺||Pt auf ($E[\text{RHE}] = E[\text{NHE}] - 0,059\text{pH}$) auf. Die Pd Referenz wurde im Grundelektrolyten mit Wasserstoff gesättigt ($E[\text{Pd}/\text{H}] \approx E[\text{RHE}] + 0,030 \text{ V}$). Die Differenz zu den gegen RHE

gemessenen Potenzialen entsteht aufgrund der Zweiphasengrenze $H^+||Pd-H_2$. In der Glaszelle der UHV-Anlage wurde zur Iodkalibration eine dynamische Wasserstoffelektrode verwendet. Sie bestand aus einem 0,5 mm dicken Pt - Draht, der an einem Ende mit einem Stück Teflonschlauch so isoliert wurde, dass nur der Querschnitt mit dem Elektrolyten in Kontakt kommen konnte. Referenz- und Gegenelektrode wurden über eine 9 V-Batterie mit zwei 10 M Ω - Widerständen in Serie verbunden. Dadurch wurde bei Kontakt mit dem Elektrolyten immer eine kleine Menge Wasserstoff an der Referenzelektrode erzeugt. Diese Dynamische RHE besaß den Vorteil, dass mit ihrer Hilfe das Arbeitselektrodenpotenzial direkt innerhalb der Glaszelle der UHV-Anlage bestimmt werden konnte. Bei den Untersuchungen zur Metallabscheidung in der Glaszelle der UHV-Anlage wurde an ihrer Stelle eine Silber/Silberchloridelektrode (Konzentration 1 M) als Referenzelektrode verwendet, die über einen Glashahn mit dem Elektrolyten in der Glaszelle verbunden war. Diese sekundäre Bezugselektrode, im Folgenden als Ag/AgCl/KCl(1M) Elektrode bezeichnet, besitzt bei Raumtemperatur ein Potenzial von +0,237 V gegenüber der NHE. Der Cu-Draht für die Cu UPD Messungen in kupferhaltigem Elektrolyten in Cardiff ($E[Cu/Cu^{2+}] = E[NHE] + 0,342 V - 0,030 \lg([Cu^{2+}])$) und der geglühte Pt-Draht in der STM-Zelle ($E[Pt/PtOx] \approx E[NHE] + 0,9 V$) waren dagegen direkt mit dem Elektrolyten in Kontakt. Als Gegenelektroden wurden Platinbleche bzw. Drähte (STM Zelle) verwendet. Bei den Messungen zur Sauerstoffreduktion an der rotierenden Ring-Scheibe Elektrode der mit Se modifizierten Ru Oberflächen wurde als Gegenelektrode ein Goldblech verwendet.

4.1.6 Pt Einkristalle und polykristalline Au bzw. Pt Elektroden

Für die H-Zellen, DEMS und STM Messungen zur Adsorption von Wolframaten wurden Pt Einkristallscheiben mit einem Durchmesser von 10 mm (geometrische Oberfläche 0,781 cm²) mit einer Genauigkeit der Orientierung von 0,5° verwendet (Metal Crystals & Oxides, LTD, Cambridge UK). An die Rückseite der Kristalle war ein Platindraht zur Befestigung und Kontaktierung angepunktet. Der Pt(111) Einkristall in der UHV Anlage mit einem Durchmesser von 10 mm besaß ebenfalls eine Genauigkeit der Orientierung von 0,5°, und wurde vom Forschungszentrum Jülich zur Verfügung gestellt. Zur Befestigung war dieser Einkristall mit einer umlaufenden Nut versehen. Durch einen Pt-Draht wurde der Einkristall am Probenhalter des Manipulators befestigt. Die in Cardiff/UK verwendeten Pt Bead-Einkristalle mit Durchmessern zwischen 2 und 3 mm wurden in der Arbeitsgruppe von G.A. Attard orientiert, geschnitten und poliert. Sie wurden in einem speziellen Halter (siehe Kapitel 4.1.4) befestigt bzw. kontaktiert. Polykristalline Pt und Au Elektroden für die DEMS bzw. RRDE

Untersuchungen mit einem Durchmesser von 10 bzw. 6 mm wurden durch Ausstanzen einer 3 mm dicken Metallfolie des entsprechenden Metalls (Degussa) in der hauseigenen Werkstatt hergestellt. Die Elektroden wurden zuerst mit Schleifpapier, anschließend mit immer feinerem Aluminiumpulver poliert, bis ihre Oberfläche spiegelgleich glänzte. Die Befestigung bzw. Kontaktierung erfolgte im Falle der 10 mm Pt_{tpc} Elektrode für die DEMS Experimente wiederum durch anpunkten eines Drahtes. In der RRDE wurden die 6 mm Elektroden in einem speziellen Wechselhalter der Fa. Pine vom Typ MTI34 verwendet (siehe Kapitel 0).

4.1.7 Reinigung der Pt und Au Elektroden

Die verwendeten Platinelektroden und Goldelektroden wurden elektrochemisch durch Aufnahme eines zyklischen Voltammogramm im Potenzialbereich zwischen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung auf Verunreinigungen hin untersucht. Wenn nötig, wurden sie durch Anhalten des Potenzialprogramms bei der Potenzialobergrenze und mehrmaligen Elektrolytwechsel gereinigt, bis das zyklische Voltammogramm stabil, d. h. zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zyklen kein sichtbarer Unterschied mehr erkennbar war. Im Falle der Pt Elektroden erfolgte die Reinigung in den Potenzialgrenzen zwischen 50 mV und 1550 mV vs. RHE, im Falle der Au Elektrode im Bereich zwischen 50 und 1700 mV. Bei Verunreinigungen mit Fremdmetallen, die im Voltammogramm durch das auftreten zusätzlicher Peaks erkannt werden können, wurde die Elektrode zusätzlich in Salpetersäure, in einem 1:1 Gemisch aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid oder in Flusssäure (30 Gew.%) gereinigt.

4.1.8 Präparation der scheibenförmigen Einkristalle und Bead-Einkristalle

Die hier beschriebenen Präparationsbedingungen gelten für alle Kristalle, wie sie für die für H-Zellen, Impedanz, DEMS und STM Experimente verwendet wurden. Die Präparation des Pt(111) Einkristalls in der UHV-Anlage wird gesondert in Kapitel 4.7 beschrieben. Alle Pt Einkristalle wurden nach ihrer Reinigung und dem abspülen mit Milliporewasser zur Präparation in der Flamme eines Bunsenbrenners kurzzeitig bis zur leichten Rotglut erhitzt und anschließend noch glühend über Milliporewasser in einer Schutzgasatmosphäre abgekühlt. Das Abkühlen in der Schutzgasatmosphäre verhindert eine erneute Aufrauung durch (Luft) Sauerstoff. Im Falle des Pt(111) und zur Präparation der Pt(332)_{fac} Oberfläche erfolgte das Abkühlen in einer reinen Argonatmosphäre, gestufte Einkristalle (wie z. B. der Pt(665)) dagegen wurden in einem Gasgemisch aus Wasserstoff und Argon (im Volumenverhältnis 1:3) abgekühlt, um eine Facetierung der Oberflächen zu verhindern [114, 420]. Die Bead-Einkristalle in Cardiff/UK wurden in reinem Wasserstoff abgekühlt. Nach der Präparation

wurden die Einkristalle, geschützt durch einen an der Elektrodenoberfläche haftenden Tropfen Milliporewassers, in eine mit verdünnter H_2SO_4 gefüllte H-Zelle transferiert. Zur Kontrolle der Präparation wurde ein voltammetrisches Profil der Elektrode im Grundelektrolyten in der hängenden Meniskuskonfiguration aufgezeichnet und mit den in der Literatur beschriebenen Voltammogrammen des Einkristalls verglichen.

4.1.9 Erfassung und Auswertung der Messdaten

Die Datenerfassung der Messwerte der elektrochemischen Experimente in Bonn erfolgte - außer an der DEMS-Anlage, am Rastertunnelmikroskop und bei den Messungen in Cardiff - über einen Computer mit integrierter 12-Bit-Datenerfassungskarte PCI-Mio-16E4 (National Instruments) durch eine in der Abteilung Elektrochemie entwickelten Datenerfassungssoftware unter der Programmieroberfläche Labview 6i (National Instruments). Die anschließende Auswertung der Daten erfolgte, nach entsprechender Portierung, mit Hilfe des Programms Origin 7G (Originlabs). Eine kurze Beschreibung der verwendeten Mess-, Steuer- und Auswertungssoftware für die Impedanzmessungen, das Rastertunnelmikroskop, den DEMS-Aufbau und den Analysators der UHV-Anlage erfolgt in den entsprechenden Kapiteln.

4.2 RRDE Messungen zur Sauerstoffreduktion an RuSe Elektroden

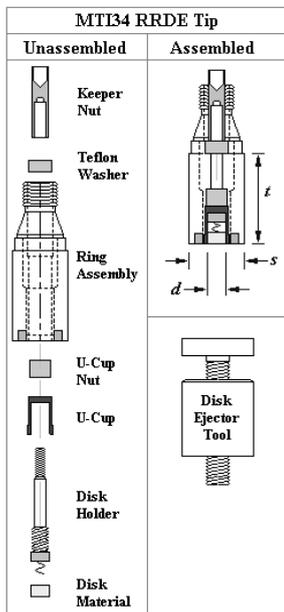
Die RRDE-Messungen zur Sauerstoffreduktion an den RuSe Elektroden wurden mit einem Teflon Wechselelektrodenhalter Modell MTI34 der Fa. Pine als Arbeitselektrode durchgeführt. Zum Aufbau der Elektrode siehe Abbildung 4-5. Als Scheibe diente eine Goldelektrode mit 6 mm Durchmesser und einer geometrischen Elektrodenfläche von $A_{\text{disc}} = 0,283 \text{ cm}^2$ (siehe Kapitel 4.1.6). Der Ring der Wechselelektrode aus Platin besaß einen inneren Durchmesser von 7,55 mm bei einem Außendurchmesser von 8,55 mm. In Experimenten zur Cu(II)-Ionen Reduktion in chloridhaltigem Elektrolyten wurde für die Elektrodenanordnung ein Übertragungsverhältnis von $N = 22 \%$ ermittelt (theoretischer Wert $N = 24 \%$). Angetrieben wurde die Elektrode durch einen AFMSRX Rotators der Fa. Pine. Für die Experimente wurden mehrere Zellen (siehe Kapitel 4.1.4) mit unterschiedlichen Elektrolyten verwendet. Dies ermöglichte einen schnellen und sauberen Wechsel des Elektrolyten durch Austausch der Zelle. Vor jedem Wechsel wurde die Elektrode kurz mit Millipore®-Wasser abgespült. Bei denjenigen Zellen, die gerade nicht in Gebrauch waren, konnte der Elektrolyt währenddessen abgelassen, über ein Vorratsgefäß erneuert und mit dem entsprechenden Gas gesättigt werden. Als Bipotenzioostat wurde ein Modell 636 der Fa. Pine verwendet.

An den Ru bzw. mit Se modifizierten Ru Oberflächen wurde während Potenzialzyklen im Bereich von 50 bis 800 mV mit $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$ in sauerstoffgesättigter 0,5 M H_2SO_4 bei 1 atm O_2 und verschiedenen Umdrehungszahlen von 500 bis 3000 U min^{-1} ($\omega = 52,4 \dots 314,2 \text{ rad s}^{-1}$) die Sauerstoffreduktion untersucht und der Scheibenstrom I_{disc} aufgezeichnet. Für die Bestimmung der H_2O_2 Bildung an der Scheibe, wurde die Ring Elektrode bei einem Potenzial von 1200 mV polarisiert und der während der ORR fließende Strom I_{ring} aufgezeichnet.

4.2.1 Zusammenbau und Reinigung der Arbeitselektrode

Die innere Au-Scheibenelektrode wurde zum Einbau in den Elektrodenhalter auf eine gereinigte Glasplatte gelegt, die mit einem befeuchteten, sauberen Papiertuch (Kimwhipe) abgedeckt war. Dies verhinderte ein Verrutschen der Elektrode beim Zusammenbau. Um eine Beschädigung des weichen Elektrodenmaterials zu verhindern, wurde auf die Rückseite der Goldelektrode zusätzlich eine 0,5 mm dicke, kreisförmige Goldplatte gelegt. Anschließend wurde der Elektrodenhalter mit dem gefederten Scheibenbolzen vorsichtig auf die Elektrode gedrückt, bis Halter und Scheibenelektrode eine Ebene bildeten. Zur Kontrolle der Kontaktierung der Elektrode wurde mit einem Multimeter der Widerstand zwischen der Elektrodenoberfläche und der Schraubenmutter gemessen. Er durfte nicht höher als 3 Ohm sein. Anschließend wurde der Halter in den Elektrodenschaft eingeschraubt und dieser im Rotator befestigt. Vor Beginn jeder Messreihe wurde die Elektrode 30 Minuten in 5M Kalilauge getaucht und anschließend mit Wasser gespült. Scheibe und Ring wurden anschließend durch Potenzialzyklen im Bereich von 50 bis 1550 mV vs. RHE in 0,5 M H_2SO_4 elektrochemisch gereinigt.

(A)



(B)



Abbildung 4-5: (A) Explosionszeichnung des Pine MTI34 Wechselelektrodenhalters (links), Zeichnung des zusammengebauten Halters (rechts oben) und (B) Fotografie des Halters mit Elektrodenschaft [<http://www.pineinst.com>].

4.3 Ru und Se Abscheidung an Pt(111)

Nach Kontrolle der Sauberkeit und Orientierung, wie sie im allgemeinen Teil beschrieben ist, wurde die zu untersuchende Pt Elektrode in eine Zelle transferiert, die mit $1 \cdot 10^{-3}$ M RuCl_3 in 0,1 M HClO_4 gefüllt war. Durch geeignete Wahl des Immersions- bzw. Adsorptionspotenzials konnten für die Ru Abscheidung nach der Methode von Geyzers [161, 421] bei Potenzialen von 500, 600 und 700 mV vs. RHE bzw. durch kurzzeitiges Eintauchen der Elektrode bei „open circuit“, d. h. ohne Potenzialkontrolle, verschiedene Ru Bedeckungen der Pt(111) Oberfläche eingestellt werden. Die Elektrode wurde anschließend durch Aufnahme eines voltammetrischen Profils in 0,5 M H_2SO_4 charakterisiert. Die Unterdrückung der Adsorption von Wasserstoff bzw. Sulfat an Pt(111) bzw. den mit Ru/Pt(111) Oberflächen durch die diffusionskontrollierte Abscheidung von Se konnte während Potenzialzyklen im Bereich von 50-800 mV vs. RHE mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ in stark verdünnter $1 \cdot 10^{-6}$ M H_2SeO_3 in 0,5 M H_2SO_4 verfolgt werden.

4.4 Messungen an quasi-einkristallinen Ru Filmen in Cardiff/UK

Die Untersuchungen in Cardiff/UK wurden in Zellen durchgeführt, wie sie in Kapitel 4.1.4 beschrieben sind. Für die elektrochemischen Experimente stand ein Potentiostat der Fa. CH Instruments Modell 600 bzw. 800 in Kombination mit der Software Version 600a/800b von CH Instruments für die Aufnahme der Voltammogramme zur Verfügung. Der Aufbau und die

Versuchsdurchführung sind im Detail in Referenz [69] beschrieben. Zur resistiven Heizung der Kristalle wurde ein an der Universität Cardiff selbst gebautes Netzgerät eingesetzt, das bei niedriger Spannung einen hohen Strom ausgab.

4.4.1 Präparation der quasi-einkristallinen Ru Filme

Nach Kontrolle der Sauberkeit und Orientierung in 0,1 M H₂SO₄ wurde die zu untersuchende Pt Bead-Elektrode abgespült und die Unterseite in einem Becherglas mit einer Lösung von 10⁻² M Ru(NO)(NO₃)₃ in Wasser in Kontakt gebracht. Die mit einem Tropfen dieser Lösung versehene Elektrode wurde anschließend für 5 Sek. über ein mit Wasser gefülltes Vorratsgefäß gehängt, dessen Gasraum mit Wasserstoff gespült wurde. Dabei wurde ein Teil des Ru im Tropfen durch den Wasserstoff reduziert (forced deposition). Die Ru Abscheidung wurde anschließend noch 8x wiederholt. Nach Abspülen der Elektrode wurde die Elektrode in ein zweites Vorratsgefäß mit Wasser transferiert, dass diesmal allerdings mit Stickstoff gespült wurde. Dort wurde der mit Ru modifizierte Einkristall für ca. 30s durch einen Strom von ca. 8 A resistiv bis zur leichten Rotglut erhitzt. Zur Kontrolle der Präparation der im folgenden Ru/Pt(hkl) genannten Elektrode wurde ein voltammetrisches Profil in 0,1 M H₂SO₄ mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ aufgezeichnet und mit den Referenzprofilen in [69] verglichen.

4.4.2 Pt Abscheidung an den quasi-einkristallinen Ru Filmen

Die erzwungene Pt Abscheidung wurde analog zu der oben beschriebenen Ru Abscheidung durchgeführt, allerdings aus 10⁻³ M H₂PtCl₆ in Wasser und ohne anschließendes Heizen der Elektrode. In manchen Fällen wurde diese Prozedur x-mal wiederholt. Die im folgenden Pt_x/Ru/Pt(hkl) Elektrode genannte, mit Pt modifizierte Ru Film Elektrode, wurde durch Aufnahme eines voltammetrisches Profil in 0,1 M H₂SO₄ mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ und mit Hilfe der Cu UPD charakterisiert.

4.5 H-Zellen Untersuchungen zur Adsorption von Orthowolframaten Pt Einkristallen

Die zu untersuchende Pt Elektrode wurde nach ihrer Präparation in eine H-Zelle transferiert, die mit dem entsprechenden wolframhaltigen Elektrolyten gefüllt war. Dort wurde (sofern nicht anders angegeben) bei einem Potenzial von 800 mV vs. RHE durch einstellen des Elektrolytpegels in der H-Zelle der Kontakt der Arbeitselektrode zum Elektrolyten in einer hängenden Meniskuskonfiguration hergestellt. Während Potenzialzyklen in den Grenzen von 50 bis 800 mV vs. RHE in Lösungen von Na₂WO₄, H₂PW₁₂O₄₀, H₂SiW₁₂O₄₀ oder H₂PMo₁₂O₄₀

in 0,5 M H₂SO₄ wurde so lange das entsprechende Wolframat auf der Oberfläche absorbiert, bis zwei aufeinanderfolgende Zyklen keine Änderung mehr zeigten.

4.6 DEMS Untersuchungen zur CO-Oxidation an W/Pt(111) und PW₁₂/Pt(111)

Mit den in der Abteilung Elektrochemie verwendeten Zellen ist es möglich, DEMS Untersuchungen an Einkristalloberflächen durchzuführen. In der für die DEMS Experimente verwendeten dualen Dünnschichtzelle konnte der Elektrolyt dabei kontinuierlich durch die Zelle geleitet werden.

Der Aufbau DEMS Anlage ist schematisch in Abbildung 4-6 dargestellt. Gasförmige Reaktionsprodukte gelangen durch den Stahlfuß als Zellanschluss im rechten Teil des Rezipienten in das Vakuumsystem des Massenspektrometers, dass von zwei Turbomolekularpumpen TPU 261 und TPU 072 (Balzers) sowie einer Vorvakuumpumpe Duo 016B (Balzers) gepumpt wird. Mit angeschlossener Zelle im Rezipienten wird hierdurch ein Druck von $10^{-4} - 10^{-5}$ mbar erreicht, allerdings wird auch ein großer Teil der Reaktionsprodukte direkt durch die beiden Turbomolekularpumpen abgepumpt. Zur Ionisation der Produkte wurde eine Re Glühkathoden verwendet, mit einer standardmäßig eingestellten Emission von 0,7 mA bei einer Ionisierungsenergie von 70 eV. Ein Quadrupol-Massenspektrometer vom Typ QMG 422 der Firma Pfeiffer-Balzers, standardmäßig mit einem Faraday-Becher und einem orthogonal dazu angeordneten Sekundärelektronenvervielfacher (SEV, Typ 217 mit Cu-Be Dynoden) ausgestattet, dient zum Nachweis der Produkte.

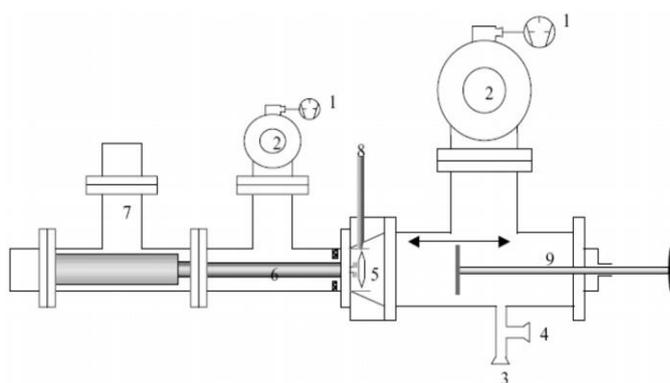


Abbildung 4-6: Schematische Zeichnung des Aufbaus des Massenspektrometers der DEMS Anlage [422].

Legende:

1. Vorpumpe
2. TPU
3. Eingang des Eichvolumens
4. Zellanschluss
5. Ionenquelle
6. Quadrupolstäbe
7. SEV
8. Direkteinlass
9. Lineardurchführung

Die Beschleunigungsspannung des Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) betrug bei den Experimenten 3 kV. Die computergestützte Ansteuerung des Massenspektrometers und die Aufzeichnung der Ionenströme erfolgt mit Hilfe der Software Quadstar (Pfeiffer Vacuum). Für

die Datenaufzeichnung der elektrochemischen Experimente an der DEMS Anlage wurde eine 16-Bit-Datenerfassungskarte DASH 1602 (Keithley) in Verbindung mit einer in der Abteilung unter Turbo-Pascal entwickelten Software (PotMaDash) verwendet.

Abbildung 4-7 zeigt den Aufbau der ursprünglich von Jusys *et al.* [423] entwickelten dualen Dünnschichtzelle aus Kel-F. Die zu untersuchende Elektrode im elektrochemischen Kompartiment liegt in der mittleren, großen Bohrung mit seiner Unterseite auf einem Teflonring auf.

(A)

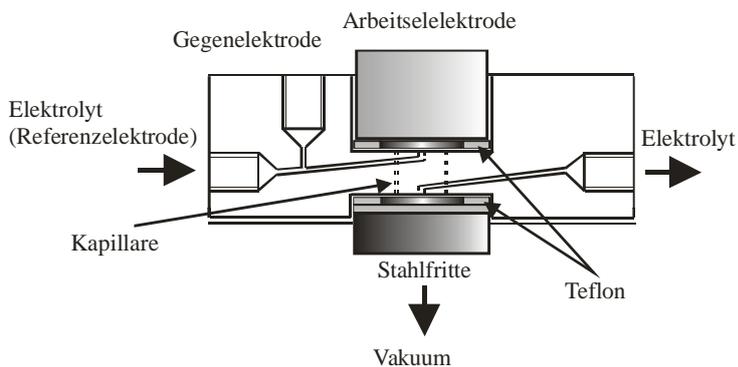
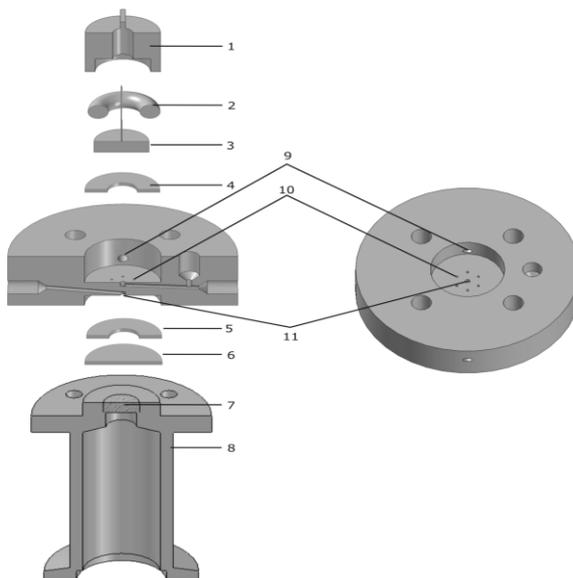


Abbildung 4-7: (A) Schematische Darstellung und (B) Explosionszeichnung des Aufbaus der dualen Dünnschichtzelle und des Stahlfußes zur Verbindung mit dem Vakuumsystem der DEMS-Anlage [424].

(B)



Legende:

1. Halter für die Arbeitselektrode
2. O-Ring aus Viton
3. Arbeitselektrode mit Kontakt draht
4. Abstandshalter aus Teflon
5. Teflonmembran
6. Stahlfritte
7. Edelstahlfuß mit KF16 zum Anschluss der Zelle an das Vakuumsystem
8. Einlass für Argon
9. Verbindungskapillaren zwischen dem elektrochemischen und massenspektrometrischen Kompartiment
10. Einlass des Elektrolyten
11. Auslass des Elektrolyten.

Das Volumen und die geometrische Oberfläche der Arbeitselektrode ($0,28-0,30 \text{ cm}^2$) des elektrochemischen Kompartiments wird durch den Innendurchmesser (ungefähr 6 mm) einer ringförmigen Teflonmembrane mit einer Dicke von ca. $100 \mu\text{m}$ definiert. Die hier gelösten Produkte gelangen durch 6 dünne Kapillare in das massenspektrometrische Kompartiment.

Produkte mit hinreichendem Dampfdruck werden hier durch die Teflonmembran, die auf der Stahlfritte vom Stahlfuß gelagert ist, in das Vakuumsystem abgesaugt, bevor der Elektrolyt über eine peristaltische Pumpe bei einer konstanten Flussrate am Elektrolytauslass herausgedrückt wird. Aufgrund des großen Elektrolytwiderstandes innerhalb der DEMS Zelle („IR-Drop“) wurde zusätzlich zur Pt Gegenelektrode am Elektrolyteinlass eine zweite Pt Gegenelektrode am Elektrolytauslass verwendet, die mit der Ersten über einen Spannungsteiler verbunden war. Durch die Verwendung eines doppelten Vorratsgefäßes mit Dreiwege-Hahn konnte zwischen verschiedenen Elektrolyten gewechselt werden. Zusätzlich konnte über den Elektrolyteinlass mit Hilfe einer Spritze ein CO-gesättigter Elektrolyt eingespritzt werden. Ein Nachteil dieses Zellaufbaus ist allerdings, dass abhängig von der Flussrate ein geringer Teil der an der Elektrodenoberfläche entstandenen gasförmigen Produkte nicht in das Vakuumsystem des Massenspektrometers überführt wird [79, 425]. Daher wurde bei der Kalibrierung der Messungen stets die gleiche Flussrate von $5 \mu\text{L s}^{-1}$ verwendet. Der bei den elektrochemischen Messungen verwendete Funktionsgenerator und der Potentiostat waren Eigenbauten aus der hauseigenen Elektronikwerkstatt.

4.6.1 Bestimmung von $K^*(\text{CO}_2)$

Vor Beginn und nach Beendigung der Experimente wurde je eine Messung zur Bestimmung von $K^*(\text{CO}_2)$ an einer Ptpc Elektrode durchgeführt. Dazu wurde im Verlauf von 2 Minuten bei einem Arbeitselektrodenpotenzial von 50 mV vs. RHE eine CO-gesättigte (ca. $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) 0,5 M H_2SO_4 in das elektrochemische Kompartiment eingespritzt. Nach der Adsorption der CO-Monolage und Wechsel zu CO-freiem Elektrolyten wurde durch die Aufnahme eines MSCV während der Oxidation des CO zu CO_2 die Kalibrierungskonstante K^* unter Zuhilfenahme von Gleichung (2.22) bestimmt.

4.6.2 Indirekte Bestimmung der Wolfram-Bedeckung mit Hilfe der CO-Oxidation

Für die CO-Adsorptionsexperimente wurde die präparierte Pt Einkristallelektrode in die DEMS Zelle überführt und ein CO-Adsorptionsexperiment an der wolframfreien Elektrode, wie zur Bestimmung von $K^*(\text{CO}_2)$, durchgeführt. Anschließend wurde auf dieser Elektrode unter den gleichen Flussbedingungen ($5 \mu\text{L s}^{-1}$) während verschiedener Adsorptionszeiten aus Lösungen der Wolframate in 0,5 M H_2SO_4 bei einem anodischen Potenzial von 50 mV vs. RHE das Wolframat absorbiert. Nach Wechsel zu 0,5 M H_2SO_4 wurde das Potenzialprogramm in anodischer Richtung gestartet und ein MSCV der CO-Oxidation an der mit Wolfram modifizierten Elektrode aufgezeichnet. Der (indirekte) Bedeckungsgrad wird dabei durch die

beiden Ladungen für die CO-Oxidation definiert, die durch Integration des Ionenstrom für CO₂ (m/z = 44) an der wolframfreien ($Q_{i,\text{CO}}^{\text{Pt}}$) und der mit Wolframaten modifizierte ($Q_{i,\text{CO}}^{\text{W/Pt}}$) Oberfläche ermittelt wurden:

$$\Theta_{\text{W}} = 1 - \Theta_{\text{CO}} = 1 - \frac{Q_{i,\text{CO}}^{\text{W/Pt}}}{Q_{i,\text{CO}}^{\text{Pt}}} \quad (4.1)$$

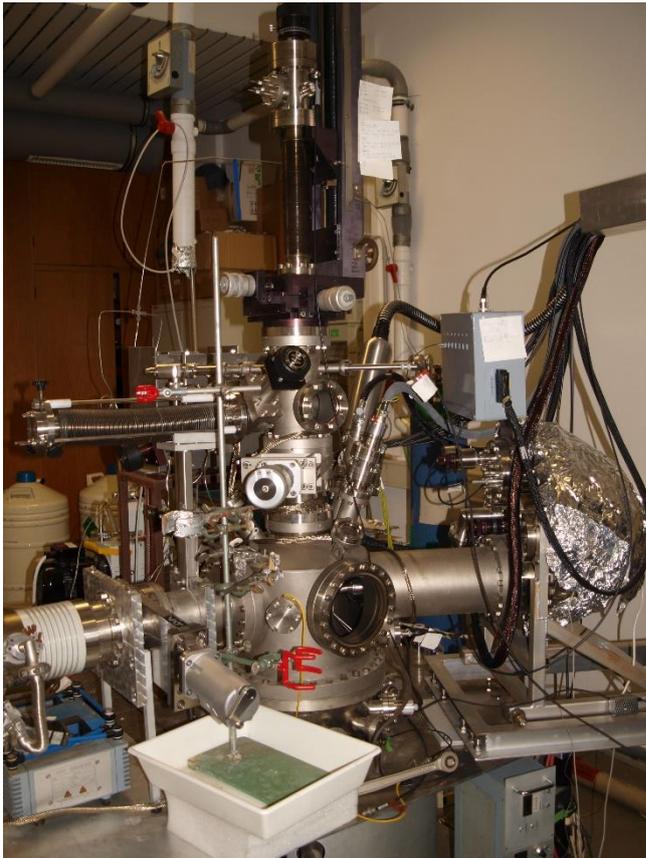
Hierbei gilt es allerdings zu berücksichtigen, dass der maximale CO Bedeckungsgrad in gesättigter CO-Lösung für eine Pt(111) Elektrode nur etwa $\Theta_{\text{max}} = 0,7$ (Moleküle CO pro Pt-Atome der Oberfläche) beträgt, was in etwa einer ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4-13CO Überstruktur entspricht [426].

4.7 UHV Untersuchungen zur Abscheidung von Wolfram an Pt(111)

Die für die Untersuchungen verwendete UHV Anlage besteht aus drei Hauptkomponenten: der Pump-, Haupt- und Vorkammer. Das Photo in Abbildung 4-8 zeigt die UHV-Anlage mit angeschlossener elektrochemischer Zelle, deren Aufbau im Detail in der Diplomarbeit [427] beschrieben wurde.

Die Pumpkammer bildet als unterste Ebene das Fundament der gesamten UHV-Anlage. Sie enthält eine Titansublimationspumpe (Ultek Combination Boostivac) mit Kühlblech, eine Ionengetterpumpe (Perkin Elmer) sowie ein Plattenventil zur vakuumdichten Abtrennung der Kammer von der Hauptkammer.

(A)



(B)

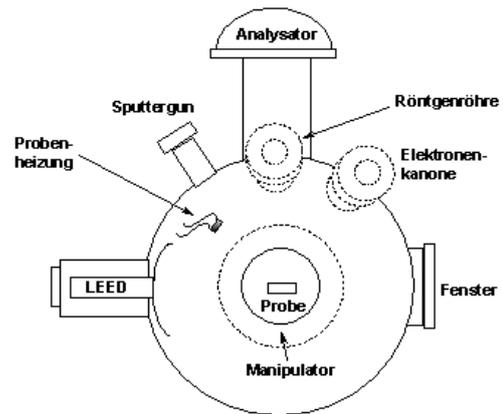


Abbildung 4-8: (A) Photo des Aufbaus der UHV-Kammer von schräg vorne ohne elektrochemisches Kompartiment (B) Skizze der Anordnung der wichtigsten Apparaturen in der Hauptkammer. Die Röntgenröhre und Elektronenkanone befinden sich oberhalb der Schnittebene (gestrichelt dargestellt).

Die nächste Ebene bildet die Hauptkammer, in der die UHV-Untersuchungen an der Probenoberfläche stattfinden und der Einkristall präpariert wird. Sie enthält eine 4-Gitter LEED Optik (Perkin Elmer Modell 15-120 und 11020), die integrierte Elektronenquelle für AES (Omicron, EKF 300), eine wassergekühlte, axial verschiebbare Röntgenröhre mit Mg-Anode (1253,6 eV; Fisons XR3HP), eine Sputtergun (Perkin-Elmer) zum Reinigen der Probenoberfläche, eine Druckmessröhre vom Bayard-Alpert Typ (VG-Instruments, VIG24) sowie eine selbst gebaute Elektronenstoßheizung und ist über ein vakuumdichtes Schieberventil mit einer magnetgelagerten Turbomolekularpumpe (Pfeiffer-Vakuum, TMU260 mit Wälzkolbenpumpe) verbunden. Zur Restgasanalyse und Lecksuche ist die Hauptkammer mit einem Massenspektrometer (QMG112A, Balzers) ausgestattet. Über zwei Leckventilen kann Reinstargon (Messer-Griesheim 5.0) zum Sputtern bzw. Sauerstoff zum Heizen in Sauerstoffatmosphäre (Messer-Griesheim 4.8) in die Kammer eingelassen werden. Zur Analyse der bei den XPS-Experimenten von der Probe emittierten Elektronen befindet sich in der Hauptkammer auch der Einlass eines Halbkugelanalysators EA125 HR der Firma Omicron.

Auf der Hauptkammer ist ein vakuumdichtes Schieberventil montiert, das die Vorkammer und den Manipulator (VAB, PM12 mit Drehdurchführung PD 65-260) trägt. Die Vorkammer ist über ein vakuumdichtes Schieberventil mit einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer-Vakuum,

TPU050 mit Drehschieberpumpe Balzers DUO0.08B) verbunden und kann zusätzlich über ein Eckventil mit zwei durch Stickstoff gekühlte Sorptionspumpen (Perkin Elmer, Mod.236-1510) evakuiert werden. Der Vorkammerdruck wird über einen Pirani-Meßkopf (VG-Instruments, PIRANI Control Unit) sowie eine Bayard-Alpert Ionisationsdruckmessröhre (VG-Instruments VIG24) gemessen. Die Vorkammer kann über ein weiteres Eckventil mit Argon (Messer-Griesheim 5.0) bis auf Atmosphärendruck belüftet werden. In die Vorkammer wird über ein zweites, seitlich angebrachtes vakuumdichtes Schieberventil die elektrochemische Glaszelle aus dem Zell-Kompartiment in die Vorkammer geschoben. Auf diese Weise war es bei gefluteter Vorkammer möglich, die Probenoberfläche mit dem Elektrolyten in Kontakt zu bringen, ohne die Probe aus der Anlage zu entfernen und der Laborluft auszusetzen, da das Zellkompartiment ebenfalls mit Argon gespült werden konnte. Abbildung 4-9 gibt einen Überblick über den Aufbau des verwendeten Pump- bzw. Druckmesssystems.

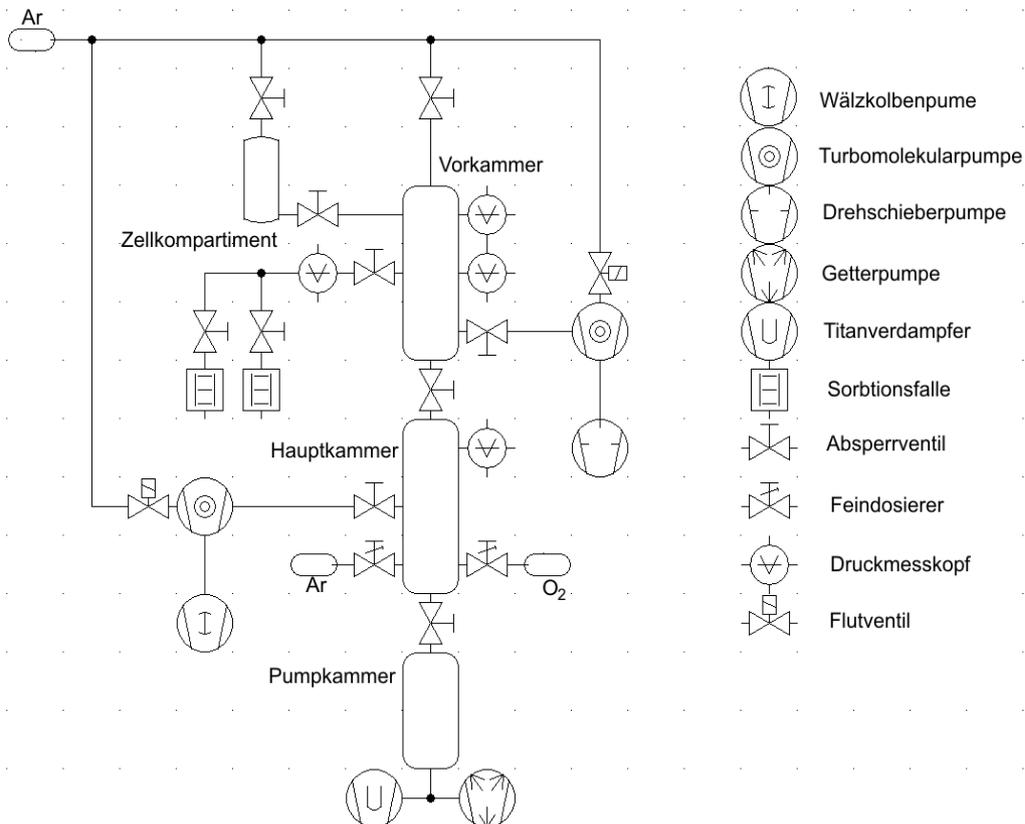


Abbildung 4-9: Schematische Darstellung des Pump- und Druckmesssystems der UHV-Anlage

Das gesamte Pumpsystem ist so ausgelegt, dass einerseits Vor- und Hauptkammer permanent mit der Ionengetterpumpe gepumpt werden können, andererseits nach einem elektrochemischen Experiment in der auf Atmosphärendruck gefluteten und von der Hauptkammer abgetrennten Vorkammer schnell wieder ein Druck im Hochvakuumbereich

($\gg 10^{-7}$ Torr) erreicht wurde. Dadurch, dass die Vorkammer permanent über die Hauptkammer von der Ionengetterpumpe mit gepumpt wird, ließ sich ein höheres Vakuum in der Vorkammer erzielen als bei geschlossenem Schieberventil. Ein weiterer Vorteil ist, dass die sauber präparierte Oberfläche der Probe auch nach Transfer in die Vorkammer und Schließen des Schieberventils länger bedeckungsfrei blieb. Dies brachte allerdings den Nachteil mit sich, dass an den Wänden der Vorkammer während des elektrochemischen Experimentes adsorbiertes Wasser im Laufe der Zeit in die Hauptkammer gelangte und den Basisdruck der Anlage verschlechterte. Um den Basisdruck in der Kammer zu erhöhen bzw. die Kammerwände von Adsorbaten zu befreien wurde die gesamte UHV-Anlage nach Abbau der temperaturempfindlichen Teile von Zeit zu Zeit in einer in der hauseigenen Werkstatt gebauten Einhausung für 24-36 h und mit Hilfe mehrerer Heizbänder bei einer Temperatur von 433 K ausgeheizt. Nach einem solchen Ausheizvorgang wurde in der Kammer ein Druck von ca. 10^{-11} Torr erreicht.

Der Manipulator erlaubt den Transfer der Probe zwischen Haupt- und Vorkammer ohne Probenübergabe und die genaue Positionierung der Probe zur Oberflächenanalyse in X, Y und Z-Richtung. Zusätzlich kann der Manipulator gedreht und verkippt werden. Eine detaillierte Beschreibung der Probenhalterung findet sich in [428]. Über eine im Manipulator installierte Zuführung konnte die Probe, die gegenüber der UHV-Kammer elektrisch isoliert befestigt war, für elektrochemische Messungen kontaktiert werden.

Während der Experimente war seitlich an die Vorkammer das mit einem Schieberventil abtrennbare Zellkompartiment angeflanscht. Dieses besteht aus einem Membranfaltenbalg, einer Führung, die eine horizontale Verschiebung der einen Balgseite erlaubt, und einem Teflonstück, das die gasdichte Durchführung der elektrischen Anschlüsse zu der Gegen- und Referenzelektrode erlaubt. Zwei weitere Bohrungen dienen der Argonzufuhr und zur Befestigung der aus Glas gefertigten elektrochemischen UHV Zelle. Die gesamte Zelle wird durch ein Glasrohr geschützt.

Die elektrochemischen Experimente wurden unter Verwendung eines Jaisle 1001T-NC Potentiostaten in der Dreielektrodenanordnung durchgeführt. Elektrolytzufuhr und Ablass wurden über Teflonschläuche und Vorratsgefäße mit Dreiwegehahn realisiert. Bei den Experimenten zur Wolframabscheidung wurde hierzwischen ein gläserner Referenzelektrodenhalter mit einer Ag/AgCl-Referenzelektrode gesteckt, abgetrennt vom Elektrolytschlauch durch einen aufgerauten Glashahn.

Vor Beginn jeder Messung wurde die Einkristalloberfläche durch den Beschuss mit hochbeschleunigten Ar-Gasionen bei einem Probenstrom von ca. $3,5 \mu\text{A}$ für 30 min. gereinigt und anschließend durch Heizen der Probe für 5 Minuten bis zur Rotglut über die Elektronenstrahlheizung (Emmissionsstrom 2 mA, 3,5 kV Beschleunigungsspannung) erhitzt. Die Oberfläche des noch glühenden Einkristalls wurde erneut bei einem Sauerstoff Partialdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ Torr in der Kammer gereinigt und die Probe erneut erhitzt. Der Erfolg der Präparation der Oberfläche wurde mit XPS und von Zeit zu Zeit auch mit LEED kontrolliert.

Für den Transfer in die Vorkammer wurde die Probe gekippt, sodass die Oberfläche nach unten zeigte und dann mittels der Z-Verstellung des Manipulators in die Vorkammer gefahren. Nach Schließen des Schieberventils wurde die Vorkammer mit Argon bis auf Atmosphärendruck geflutet und das Ventil zum Zellkompartiment mit der elektrochemischen Zelle geöffnet. Die Zelle wurde in die Vorkammer geschoben und nach Einlassen des Elektrolyten das elektrochemische Experiment durchgeführt. Die Probe wurde dabei so positioniert, dass nur die polierte Stirnfläche mit dem Elektrolyten in Kontakt kommt („hängender Meniskus“). Für den Rücktransfer wurde der Einkristall nach Anhalten des Potenzialprogramms aus dem Elektrolyten gezogen, wobei der auf der Oberfläche verbliebene Elektrolytfilm an der Wand der Glaszelle „abgestreift“ wurde, um eine Salzbildung zu verhindern. Der Elektrolyt wurde anschließend aus der Zelle abgelassen, die Zelle aus der Vorkammer gezogen und das Ventil zur Vorkammer geschlossen. Danach wurde die Vorkammer unter Verwendung der Sorptions- bzw. Turbomolekularpumpe bis auf einen Restdruck von 10^{-7} Torr evakuiert. Nach Öffnen des Schieberventils zwischen Haupt- und Vorkammer erfolgte der Rücktransfer der Probe in die Hauptkammer. Auf diese Weise war es möglich, den Einkristall ca. 15 min. nach Beendigung der elektrochemischen Experimente mittels XPS und LEED zu untersuchen.

Alle LEED, XPS und AES Experimente wurden jeweils mit der gleichen Probenposition und Einstellung der Geräte aufgezeichnet. XPS Experimente wurden bei einer Leistung der Röntgenröhre von 280 W durchgeführt. Zusätzlich zu den Übersichtsspektren bei konstanter Passenergie (*engl.* constant analyser energy, CAE) von 50 eV mit geringerer Energieauflösung wurden Detailspektren der entsprechenden charakteristischen Peaks der zu untersuchenden Elemente mit höherer Energieauflösung und größerer Zeitkonstante mit einer Passenergie von 22 eV aufgezeichnet. Zur Steigerung des Signal/Rausch Verhältnis wurde bei letzteren Spektren der Energiebereich mehrmals abgefahren und die 10 Spektren anschließend addiert. Alle Messungen wurden bei mittlerer Vergrößerung (halber Akzeptanzwinkel $\alpha = 4^\circ$, analysierte Probenoberfläche 3 mm^2) des Analysators, einer Eingangsblende mit einem

Durchmesser von 6 mm und einer Ausgangsblende von 3x10 mm, durchgeführt. Diese Einstellungen entsprechen nach den Angaben des Herstellers [429] einem theoretischen Auflösungsvermögen des Spektrometers von 1,1 bzw. 0,8 eV. Für den Pt-4f_{7/2} Peak der gereinigten Pt-Probe wurden dabei Peak Halbwertsbreiten (*engl.* full-width at half maximum, FWHM) von 1,49 und 1,32 eV bestimmt. Die Intensitäten der XPS-Experimente sind in der Elektronenzählrate pro Sekunde angegeben (*engl.* electron counts per second, cts s⁻¹). Zur Bestimmung der absoluten Lage der Bindungsenergien wurde das Spektrum auf die Lage des Pt4f_{7/2}-Peaks bei 71,1 eV der gereinigten Probe kalibriert.

4.7.1 Auswertung der XPS-Spektren und Bestimmung des absoluten W-Bedeckungsgrad

Die Daten der in dieser Arbeit verwendeten Bindungsenergien und Sensitivitätskoeffizienten (hier bezogen auf C1s) der charakteristischen Peaks der einzelnen Elemente wurden der Datenbank der von der Firma Omicron mit dem Spektrometer ausgelieferte Software EIS 2.2 entnommen. Zur Bestimmung der Peakflächen wurde ein schräger Untergrundabzug verwendet und die XPS-Spektren nach entsprechender Portierung mit Hilfe des Programms Origin 7G (Originlabs) ausgewertet. Zur Anpassung mehrerer Peaks an das Spektrum nach Abzug eines Shirley-Untergrundes wurde das Freeware-Programms XPSPeak Version 4.0 von Raymond W.M. Kwok (rmkwok@cuhk.edu.hk) benutzt. Dabei wurde über eine nichtlineare Optimierung unter Minimierung des mittleren Fehlerquadrats eine gemischte Gauss-Lorentz-Summe (80% Gaussanteil) an den Peak angepasst.

Der absolute Bedeckungsgrad ϑ_w der Pt Oberfläche mit Wolfram wurde über eine Iodkalibrierung des Spektrometers bestimmt. Das Kalibrierungsexperiment ist im Detail in der Diplomarbeit beschrieben [427]. Hierfür wird aus einer aus $2 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von Kaliumiodid in $5 \cdot 10^{-4}$ M H₂SO₄ bei 340 mV vs. RHE auf dem Pt(111) elektrochemisch Iod abgeschieden. Die hierbei auf Pt(111) gebildete ($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19,1°-I Überstruktur mit einem Bedeckungsgrad von $\vartheta_{I,Ref} = 0,42$ [132] wurde anschließend mit Hilfe von XPS untersucht, wobei die Peakfläche $I_{I,ref}$ des I-3d_{5/2} Peaks bestimmt wurde. Aus der Peakfläche $I_{I,ref}$ und dem Bedeckungsgrad $\vartheta_{I,Ref}$, lässt sich der unbekannte Bedeckungsgrad $\vartheta_{Adsorbat}$ nach folgender Gleichung bestimmen [84]:

$$\vartheta_{Adsorbat} = \vartheta_{I,ref} \cdot \frac{I_{Adsorbat}}{I_{I,ref}} \cdot \frac{ASF_I}{ASF_{Adsorbat}} \quad (4.2)$$

ASF_I und $ASF_{Adsorbat}$ bezeichnen hierbei die Sensitivitätsfaktoren des I-3d_{5/2} und den des charakteristischen Peaks des Adsorbats (siehe Tabelle 8-B). Als Wert für $I_{I,ref}$ wurde bei den

Kalibrierungsmessungen vor Beginn der Wolframmessungen ein Wert von 43701 cts s⁻¹ erhalten.

4.8 Impedanzuntersuchungen zur Abscheidung von Wolfram an Pt(111)

Für die Untersuchungen zur Wolframadsorption mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wurde ein EG&G Lock-in Verstärker Model 5210 bzw. Solartron 1260 Frequency-Response-Analyser (FRA) in Verbindung mit einem EG&G Potentiostat Model 273A mit GPIB-Schnittstelle verwendet. Die Ansteuerung des Potentiostaten, des Lock-in Verstärkers bzw. des Solartron 1260 und die Aufnahme der Spektren erfolgte über die Software Powersine Vers. 2.0 der Fa. EG&G bzw. ZPlot Version 2.3f der Fa. Scribner Associates incorporated. Für die Auswertung der Spektren wurde die Software ZView Version 2.3f verwendet. Die Messsignale des zyklischen Voltammogramm vom Potentiostaten (DC-Spannung bzw. DC-Strom) und die Messsignale für die Amplituden- bzw. Phasenverschiebung des Lock-in Verstärkers wurden über eine AD/DA-Wandlerkarte elektronisch erfasst.

Für die Aufnahme der AC-Voltammogramme während der Wolframadsorption wurde dem Potenzialprogramm zusätzlich eine Wechselspannung von 3 mV rms mit einer Frequenz von 15,72 Hz überlagert und das Wechselstromsignal durch den Lock-in Verstärkers analysiert. Da der verwendete Potentiostat den Strom invertiert, wurde vor dem Beginn der Messungen die Referenzphase des Lock-in über den Potentiostaten auf -178,9° maximiert. Aus dem gemessenen Phasenwinkel φ und dem Betrag der Impedanz des Stroms lässt sich mit der Kreisfrequenz $\omega=2\pi f$ der Realteil (ohmscher Anteil) und Imaginärteil (kapazitiver Anteil) der Impedanz ermitteln [430]:

$$Z_{re} = |Z| * \cos(\varphi) \tag{4.3}$$

$$Z_{im} = |Z| * \sin(\varphi)$$

4.9 EC-STM Untersuchungen an W/Pt(111) und PW₁₂/Pt(111)

Für die Untersuchungen zur Adsorption von Wolframaten an Pt(111) wurde ein Rastertunnelmikroskop vom Typ Pico SPM mit Potentiostat, (1 μ m x 1 μ m)-Scannermodul der Firma Molecular Imaging in einer schallisolierenden Einhausung (mit Argon spülbar) verwendet. Der Scanner wird durch eine Kontrolleinheit der Firma Digital Instruments vom Typ Nanoscope III E angesteuert. Die elektrochemischen Untersuchungen in der STM-Zelle

wurden über die mitgelieferte Software (Nanoscope 4.23r2) von DI ausgeführt. Um eine bessere Auflösung für die Aufzeichnung der elektrochemischen Experimente zu erreichen, wurde das Strom-/Spannungssignal des Potentiostaten zusätzlich über eine 16-Bit-Datenerfassungskarte DASH 1602 (Keithley) in Verbindung mit einer in der Abteilung unter Turbo-Pascal entwickelten Software (PotMaDash) erfasst.

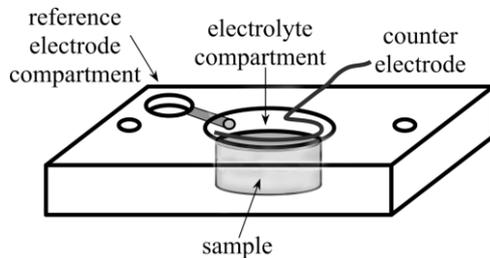


Abbildung 4-10: Zeichnung der STM-Zelle mit Probe [431].

Die in der hauseigenen feinmechanischen Werkstatt aus Kel-F hergestellte STM Zelle (siehe Abbildung 4-10) besitzt neben der Hauptkammer eine zusätzliche kleine Referenzelektrodenkammer, die über eine Glasfritte mit der Hauptkammer verbunden ist. Hiedurch ist es möglich, einen geätzten Platindraht als Quasi-Referenzelektrode im Grundelektrolyten zu halten, wenn in der Hauptkammer metallsalzhaltige Elektrolyte verwendet werden. Als Gegenelektrode dient ein dünner Platindraht, der von oben in die Hauptkammer eingeführt wird. Die nach unten offene Hauptkammer wurde auf die zu untersuchenden Pt(111) Einkristalloberfläche gelegt, wobei ein O-Ring aus Viton das Auslaufen des Elektrolyten verhindert. Die elektrochemisch aktive Elektrodenoberfläche wird zu $0,385 \text{ cm}^2$ angenommen. Der Kristall liegt mit seiner Rückseite auf einer kreisförmigen Metallplatte, über die die Arbeitselektrode kontaktiert wird und die gleichzeitig über Magnete von unten am Rastertunnelmikroskop befestigt wird. Die Grobeinstellung des Abstands der Elektrode zur Spitze erfolgt dabei durch zwei Stellschrauben. Die Steuerung und Regelung der Piezoelemente und des Potentiostaten erfolgt PC-gesteuert über die NanoScope Software Version 4.23 (Digital Instruments). Die Auswertung, Bearbeitung (Abzug einer schiefen Ebene, engl. „flatten“) und der Export der STM-Bilder erfolgten mit der NanoScope Software Version 5.12r4 (Digital Instruments). Als STM Spitze wurde ein geätzter Platin/Iridium(80:20)-Draht mit einem Durchmesser von 0,25 mm verwendet, der mit einem elektrochemischen Lack (Polymeremulsion GLASSOPHOR GY850030, BASF) isoliert wurde.

5 Sauerstoffreduktion an mit Se modifiziertem polykristallinem Ru

Um zu untersuchen, ob eine einfache Adsorption von Se aus seleniger Säure zu einer Erhöhung der Aktivität einer massiven Ru Oberfläche für die Sauerstoffreduktion führt, wurden Messungen an rauen, mit Se modifizierten Ru Oberflächen an der rotierenden Ring-Scheibe Elektrode in sauerstoffhaltigem Elektrolyten durchgeführt. Zur Oberflächencharakterisierung der Ru Elektroden und der Bestimmung der Se-Bedeckung wurden die von T. Nagel [432] gewonnenen Erkenntnisse über die Cu UPD an RuSe Oberflächen ausgenutzt.

5.1 Präparation und Charakterisierung der Ru und RuSe Oberflächen

Zur Abscheidung von Ru Multilagen auf der Goldscheibe der Ring-Scheibe Elektrode wurde diese ohne Rotation für 15-20 Minuten in eine Rutheniumlösung von $5 \cdot 10^{-3}$ M RuCl_3 in 0,5 M H_2SO_4 getaucht. Das Scheibenpotenzial wurde hierfür bei einem Potenzial von 50 mV vs. RHE gehalten, das des Pt Rings bei 1200 mV (keine Ru Abscheidung). Nach der Ru Abscheidung hatte sich die Farbe der Scheibenelektrode von Goldgelb zu Silbergrau geändert. Die Ring-Scheibe Elektrode wurde gründlich mit Wasser abgespült und die Scheibenelektrode durch Aufnahme eines voltametrischen Profils im Bereich von 50-800 mV vs. RHE mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ charakterisiert. Zur Bestimmung der wahren Oberfläche mit Hilfe der Cu UPD wurde die Ring-Scheibe Elektrode anschließend bei einem Haltepotenzial von 50 mV vs. RHE in eine Zelle mit $1 \cdot 10^{-3}$ M CuSO_4 in 0,5 M H_2SO_4 transferiert. Nach einer Haltezeit von 1 Minute im kupferhaltigen Elektrolyten, während der eventuell entstandene Oxide/Hydroxide auf der Ru Oberfläche reduziert werden sollten, wurde das Potenzialprogramm in anodischer Richtung mit $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$ gestartet und erneut bei 290 mV für 5-10 Minuten angehalten. Während dieser Zeit sollte das massiv abgeschiedene Kupfer von der Ru Oberfläche abgelöst werden. Aus der nach dem Start des Potenzialprogramms ab 290 mV fließenden Ladungsmenge für die Ablösung der UPD Kupfer Monolage wurde die Oberfläche der Ru Elektrode bestimmt.

Abbildung 5-1 (A) und (B) zeigen beispielhaft die Voltammogramme, wie sie bei einer Präparation der Ru-Oberfläche bzw. bei der Cu UPD für die Se-freie Oberfläche ($\Theta_{\text{Se}}=0$) im schwefelsauren bzw. kupferhaltigen Elektrolyten erhalten wurden. Bei dieser Präparation kann durch Integration des Voltammogramm im Bereich von 300-600 mV, nach Abzug der Ladung des Grundbilds, eine Ladungsmenge von $Q_{\text{Cu,Ru}} = 1195 \text{ } \mu\text{C}$ für die Desorption der Cu-

Monolage ermittelt werden. Mit der nach T. Nagel *et al.* [222, 433] für die Auflösung einer kompletten Kupfermonolage auf Ru angenommenen Ladungsdichte von $520 \mu\text{C cm}^{-2}$ (ca. 55% kapazitiver Ladungsanteil aufgrund der Adsorption/Desorption von Wasserstoff bzw. Anionen) kann aus dieser Ladung nach

$$A_{\text{Cu,Ru}} = \frac{Q_{\text{Cu,Ru}}}{520 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}} \quad \text{und} \quad (5.1)$$

$$R_f = \frac{A_{\text{Cu,Ru}}}{A_{\text{disc}}} \quad (5.2)$$

die Ru Oberfläche zu $A_{\text{Cu,Ru}} = 2,298 \text{ cm}^2$ bzw. der Rauigkeitsfaktor zu $R_f = 8,1$ ($A_{\text{disc}} = 0,283 \text{ cm}^2$) bestimmt werden. Zum Vergleich wurden die Ströme in Abbildung 5-1 (A) auf die wahre Größe der Oberfläche der Se-freien Ru Elektrode normiert. In den verschiedenen Präparationen der Ru Oberflächen wurden polykristalline Ru Oberflächen mit Rauigkeitsfaktoren zwischen 8 und 14 erhalten und untersucht.

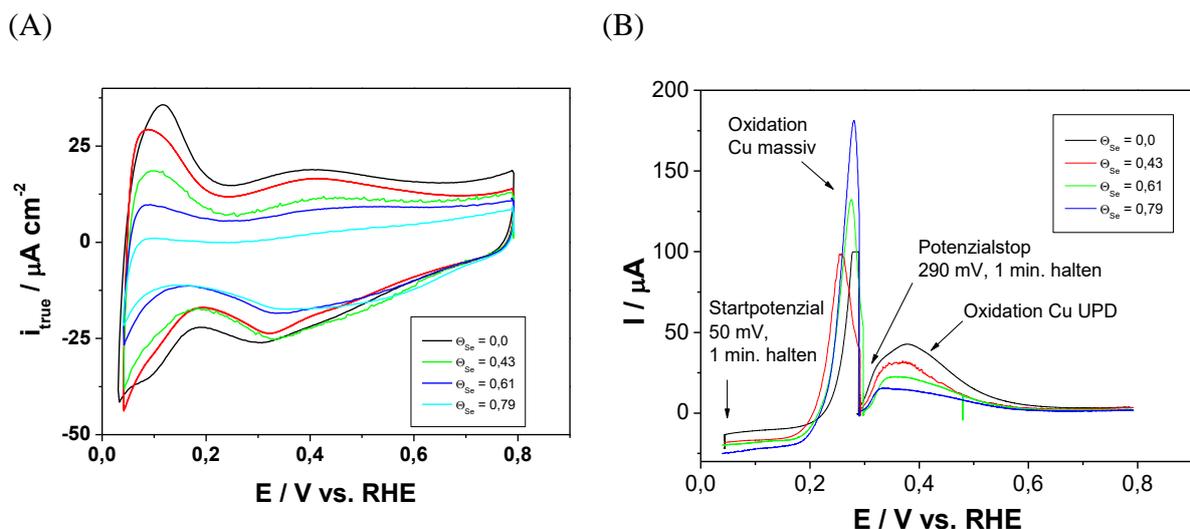


Abbildung 5-1: Beispiele für (A) die voltammetrischen Profile der mit Ru Multilagen modifizierten Au-Scheibenelektrode in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und jeweils letzter Zyklus der Se Modifikation in $1 \cdot 10^{-5} \text{ M H}_2\text{SeO}_3$ in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (Ladungen auf die wahre, über die Cu UPD bestimmte Oberfläche der Se-freien Ru Oberfläche normiert) und (B) Cu UPD Experimente in $1 \cdot 10^{-3} \text{ M CuSO}_4$ in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ zur Bestimmung der Oberfläche der Ru Elektroden bei verschiedenen Se-Bedeckungsgraden. $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$. ($R_f = 8,1$).

Auf der mittels Cu UPD charakterisierten rauen Ru Elektrode wurde während 3-4 Potenzialzyklen zwischen 50 und 800 mV bei $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ aus $1 \cdot 10^{-5} \text{ H}_2\text{SeO}_3$ in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ wiederholt Selen abgeschieden. Mit zunehmender Se-Bedeckung werden die pseudo-

kapazitiven Ströme der Adsorption/Desorption von Wasserstoff und Anionen im Voltammogramm immer mehr unterdrückt (siehe Abbildung 5-1 (A)). Diese pseudo-kapazitiven Prozesse finden auch während der ORR statt. Daher wurden die entsprechenden Ladungen auch immer von den experimentell ermittelten Ladungen für die Sauerstoffreduktion abgezogen. Nach jeder Modifikation mit Se wurde ein Cu UPD Experiment durchgeführt. Durch Vergleich der Ladungsdichte $Q_{\text{Cu,Ru}}$ für die Cu UPD an der Se-freien Ru Oberfläche mit der Ladungsdichte $Q_{\text{Cu,RuSe}}$ (siehe Abbildung 5-1 (B)) nach Se Abscheidung kann der Selen Bedeckungsgrad θ_{Se} bestimmt werden:

$$Q_{\text{Cu,RuSe}} = Q_{\text{Cu,Ru}} \left((1 - \theta_{\text{Se}}) + \frac{1}{4} \theta_{\text{Se}} \right) \quad (5.3)$$

$$\theta_{\text{Se}} = \frac{4}{3} \left(1 - \frac{Q_{\text{Cu,RuSe}}}{Q_{\text{Cu,Ru}}} \right) \quad (5.4)$$

Hierbei wird angenommen, dass die Cu-Ladungsdichte für die volle Monolage Se ($\theta_{\text{Se}} = 1$) ein Viertel der Ladungsdichte der Se-freien Ru Oberfläche (Cu Abscheidung auch auf der vollständig mit Se bedeckten Oberfläche möglich!) beträgt und das Se Bedeckungen unterhalb einer Monolage nicht die Ru Oberfläche verändern. Anhand obiger Gleichungen werden Se Bedeckungen von $\theta_{\text{Se}} = 0,43$; $0,61$ und $0,79$ für die hier vorgestellten RuSe Oberflächen ermittelt.

5.2 Sauerstoffreduktion an den mit Se modifizierten polykristallinen Ru Oberflächen

Die Ru Oberflächen mit und ohne Selen Modifikation wurden, nach ihrer Präparation und Charakterisierung mit Hilfe der Cu UPD und vor der (nächsten) Se Abscheidung, auf ihre Aktivität für die Sauerstoffreduktion hin untersucht. Charakteristische Beispiele für die anodischen Halbzyklen der bei der ORR in sauerstoffgesättigter $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bei unterschiedlichen Umdrehungszahlen an der Scheibe und am Ring aufgezeichneten Voltammogramme mit $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$ sind in Abbildung 5-2 gezeigt. Die Scheibenströme wurden hier auf die geometrische Oberfläche ($A_{\text{disc}} = 0,283 \text{ cm}^2$) normiert. Auf der Se-freien Ru Oberfläche kann selbst bei niedrigen Potenzialen (hohe Überspannung) kein Diffusionsgrenzstrom beobachtet werden. Nach dem Abscheiden von Se auf Ru ist die katalytische Aktivität im gesamten Potenzialbereich zwischen 800 und 100 mV erhöht. Der Anstieg der ORR-Aktivität durch die Modifikation mit abgeschiedenem Se, bereits mit geringen Mengen ($\theta_{\text{Se}} = 0,1$), wurde auch von Iqbal *et al.* [317] für die Sauerstoffreduktion an

der mit Se modifizierten Rh(111) Elektrode beobachtet. Allerdings war die Oberfläche bei einem Se-Bedeckungsgrad $\Theta_{\text{Se}} = 0,5$ nicht mehr aktiv für die ORR.

Aus den absoluten Scheiben- bzw. Ringströmen wurde bei verschiedenen Potenzialen zwischen 200 und 800 mV der bei der Reaktion an der Scheibenelektrode gebildete H_2O_2 -Anteil ermittelt:

$$X_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{2(I_{\text{ring}}/N)}{I_{\text{disc}} + (I_{\text{ring}}/N)} \quad (5.5)$$

Beispiele für die an der Ru Scheibenelektrode mit $R_f = 8,1$ berechneten H_2O_2 Anteile in Abhängigkeit vom Potenzial bzw. dem Se Bedeckungsgrad sind in Abbildung 5-3 gezeigt.

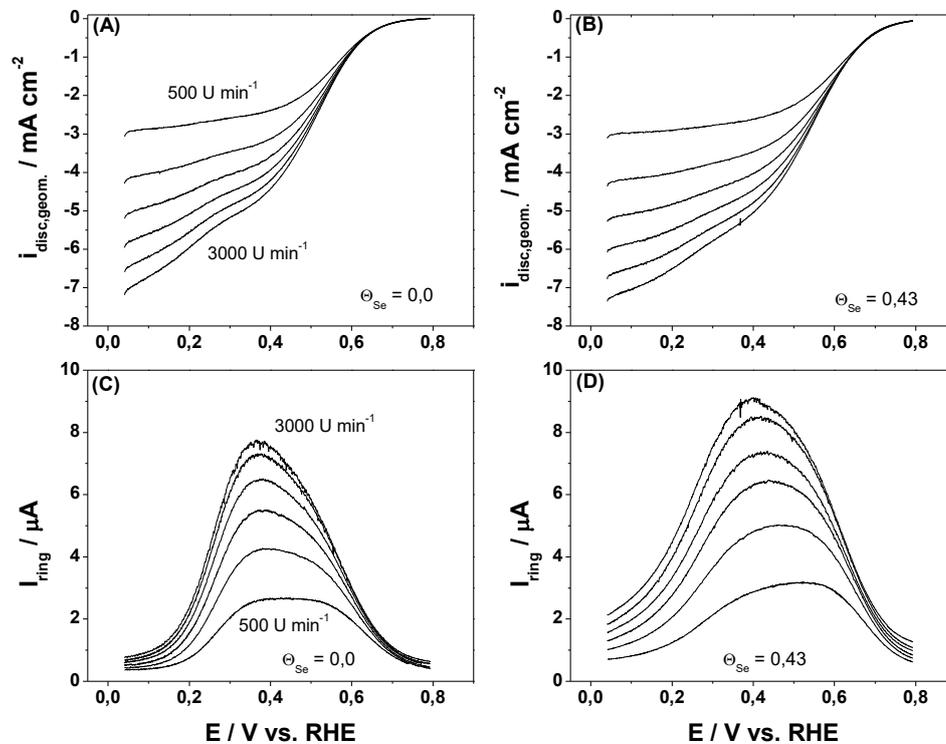


Abbildung 5-2: Charakteristische Strom-/Spannungskurven für (A) bzw. (B) die Scheiben- und (C) bzw. (D) die Ringströme für die ORR an der Ru und RuSe ($\Theta_{\text{Se}} = 0,43$) Elektrode in sauerstoffgesättigter 0,5 M H_2SO_4 bei Umdrehungszahlen von 500 .. 3000 U min^{-1} . $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Scheibenströme auf die geometrische Fläche der Elektrode ($0,283 \text{ cm}^2$) normiert. Ringpotenzial 1,2 V.

Mit abnehmendem Potenzial (höhere Überspannung) ändert sich der bei der Sauerstoffreduktion gebildete Wasserstoffperoxid-Anteil drastisch von etwa 80 % oder mehr auf weniger als 10 %. Bei Potenzialen oberhalb von 650 mV (geringe Überspannung) sinkt mit Steigender Se Bedeckung der ermittelte H_2O_2 Anteil. Bei niedrigeren Potenzialen (hohe Überspannung) wird mit steigender Se Bedeckung ein Anstieg der Wasserstoffperoxid Menge festgestellt.

Aufgrund der sehr kleinen Ströme in den Voltammogrammen der Scheibe- bzw. Ringelektrode im Potenzialbereich oberhalb von 700 mV können kleine Fehler in der Basislinienkorrektur zu erheblichen Veränderungen (bis zu einem Faktor 2) der Werte für die H_2O_2 -Produktion führen. Das Ausmaß der Unterdrückung der H_2O_2 -Bildung durch die Se-Modifikation ist allerdings relativ gesehen auch nicht viel größer. Zum Vergleich: Bei 0,75 V kann an der Se-freien Ru Oberfläche ein H_2O_2 -Anteil von ca. 50% bestimmt werden. Mit $\Theta_{\text{Se}} = 0,43$ wird an der Se-modifizierten Oberfläche ein H_2O_2 -Anteil von ca. 25% bestimmt. Im Potenzialbereich unterhalb von 700 mV sind die Fehler, die durch den Untergrundabzug entstehen, allerdings nur gering bzw. nicht signifikant.

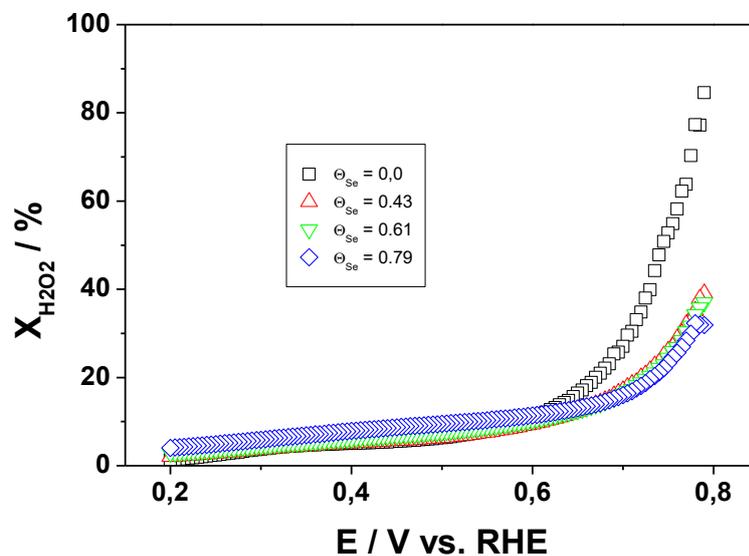


Abbildung 5-3: H_2O_2 Anteil als Funktion des Elektrodenpotenzials bzw. des Se Bedeckungsgrad, ermittelt aus den Scheiben- und Ringströmen bei 3000 U min^{-1} (vgl. Abbildung 5-2) für die Ru und verschiedene RuSe Elektroden.

5.3 Koutecky-Levich Analyse

Aus den aufgezeichneten anodischen Halbzyklen für die Sauerstoffreduktion an der Se-freien Ru bzw. den mit Se modifizierten Ru Oberflächen wurden aus der Auftragung I_{disc}^{-1} vs. $\omega^{1/2}$ (vgl. Einschub in Abbildung 5-4 für $\Theta_{\text{Se}} = 0,43$) und mit Hilfe der Koutecky-Levich Analyse (siehe Gleichung (2.19)) durch Interpolation auf unendlich schnelle Rührung aus dem Achsenabschnitt bei verschiedenen Potenzialen die kinetischen Ströme I_{kin} ermittelt.

Der für die Auswertung verwendete Parameter B (vgl. Gleichung (2.17)) wurde bei niedrigen Potenzialen (hohe Überspannung) in einem separaten Experiment zur ORR an Ptpc zu $B = 420,3 \mu\text{A cm}^{-2} \text{ rad}^{1/2} \text{ s}^{1/2}$ bestimmt.

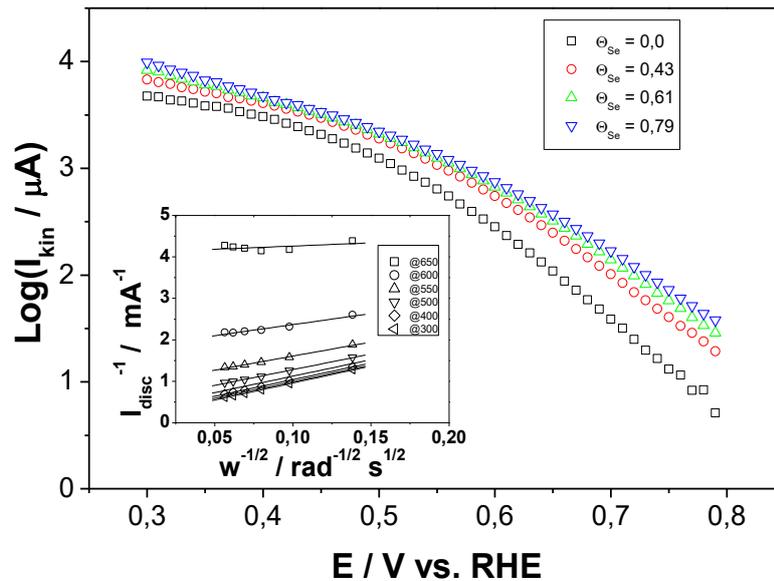


Abbildung 5-4: Tafel-Auftragung der aus der Koutecky-Levich Analyse ermittelten kinetischen Ströme für die Ru Elektroden mit unterschiedlicher Se Bedeckung. Einschub: Koutecky-Levich Graph der RuSe Elektrode mit $\Theta_{Se} = 0,43$ bei 300 .. 650 mV.

Abbildung 5-4 zeigt die Tafelauftragung ($\log_{10}(I_{kin})$ vs. E) der kinetischen Ströme als Funktion des Potentials bzw. Θ_{Se} für die Ru Elektrode mit $R_f = 8,1$. Im Potenzialbereich oberhalb von 600 mV (geringe Überspannung) variiert die Tafelsteigung zwischen -110 mV dec^{-1} für $\Theta_{Se} = 0$ und -138 mV dec^{-1} für $\Theta_{Se} = 0,79$. Diese Steigungen liegen im Bereich um -120 mV dec^{-1} , einem Wert, der von Damjanovic bzw. Markovic *et al.* für die ORR an polykristallinem Platin [257] bzw. an Pt(111) [259] ermittelt wurde, und dem Wert von -124 mV dec^{-1} , wie er von Metikos-Hukovic *et al.* für die ORR an elektrochemisch abgeschiedenem Ru auf polykristallinem Gold gefunden wurde [266].

Eine Auftragung der bei unterschiedlichen Experimenten (verschiedene Rauigkeitsfaktoren) für 300 bzw. 600 mV ermittelten kinetischen Ströme, normiert auf die wahre Oberfläche der jeweiligen Ru Elektrode, ist in Abbildung 5-5 dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, korrelieren die auf die Oberfläche normierten kinetischen Stromdichten fast linear mit der Se Bedeckung.

$$\frac{I_{disc}}{I_{ring}} = \frac{1 + 2k_1/k_2}{N} + \frac{2(1 + k_1/k_2)}{NZ_2} k_3 \omega^{-1/2} = I_1 + S_1 \omega^{-1/2} \quad (5.6)$$

$$\frac{I_{diff}}{I_{diff} - I_{disc}} = 1 + \frac{k_1 + k_2}{Z_1} \omega^{-1/2} = 1 + S_2 \omega^{-1/2} \quad (5.7)$$

I_{diff} bezeichnet den Diffusionsgrenzstrom für die Sauerstoffreduktion an der Scheibenelektrode, N das Übertragungsverhältnis von der Scheibe zum Ring und die Geschwindigkeitskonstanten k_1 die Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff zu Wasser, k_2 die Reaktion von adsorbiertem Sauerstoff zu adsorbiertem H_2O_2 und k_3 der Reaktion von adsorbiertem H_2O_2 zu Wasser. Die beiden ersten Werten wurden für die Auswertung zu $I_{diff} = A_{disc,geom} \cdot B \omega^{1/2} = 118,9 \mu A \text{ rad}^{1/2} \text{ s}^{1/2} \omega^{1/2}$ und $N = 0,22$ angenommen.

Für die beiden aus der Levich-Gleichung abgeleiteten Konstanten Z_1 bzw. Z_2 gilt:

$$Z_1 = 0,62 \cdot D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (5.8)$$

$$Z_2 = 0,62 \cdot D_{H_2O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (5.9)$$

mit den Diffusionskoeffizienten D_{O_2} bzw. $D_{H_2O_2}$ für Sauerstoff bzw. Wasserstoffperoxid und der kinematischen Viskosität ν der Lösung. Mit $D_{O_2} = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{H_2O_2} = 6,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und der kinematischen Viskosität $\nu = 0,01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ von 0,5 M H_2SO_4 [54] ergeben sich die Konstanten Z_1 bzw. Z_2 zu $Z_1 = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1/2}$ bzw. $Z_2 = 4,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm s}^{-1/2}$. Die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 - k_3$ wurden hiermit nach [234] mit der linear angepassten Steigung S_1 und dem Achsenabschnitt I_1 der Auftragung I_{disc}/I_{ring} vs. $\omega^{-1/2}$ bzw. der auf den Wert 1 bei unendlich schneller Rührung extrapolierten Steigung S_2 der Auftragung von $I_{diff}/(I_{diff} - I_{disc})$ vs. $\omega^{-1/2}$ bestimmt:

$$k_1 = S_2 Z_1 \frac{I_1 N - 1}{I_1 N + 1} \quad (5.10)$$

$$k_2 = \frac{2 Z_1 S_2}{I_1 N + 1} \quad (5.11)$$

$$k_3 = \frac{Z_2 N S_1}{I_1 N + 1} \quad (5.12)$$

Beispiele für die Auswertung der Ru Oberfläche mit $R_f = 8,1$ und $\Theta_{Se} = 0,43$ im Potenzialbereich zwischen 200 und 800 mV sind in Abbildung 5-7 gezeigt.

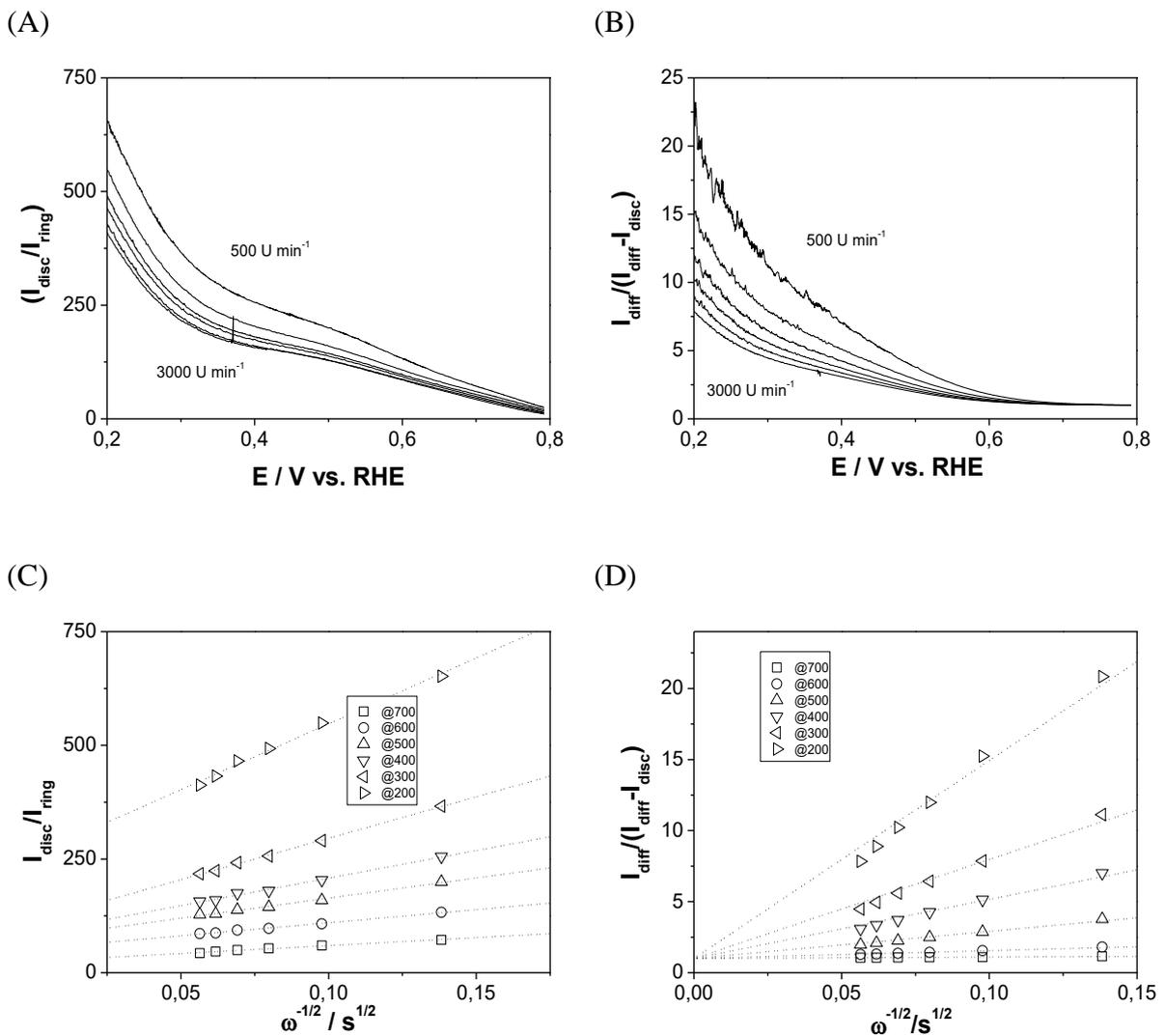


Abbildung 5-7: Beispiele für die Scheibe-Ring-Auswertung nach Hsueh [234]. (A) bzw. (B) Graph $I_{\text{disc}}/I_{\text{ring}}$ bzw. $I_{\text{diff}}/(I_{\text{diff}} - I_{\text{disc}})$ vs. E . (C) bzw. (D) Graph $I_{\text{disc}}/I_{\text{ring}}$ bzw. $I_{\text{diff}}/(I_{\text{diff}} - I_{\text{disc}})$ vs. $\omega^{-1/2}$. Die gepunkteten Linien zeigen den Verlauf der angepassten Geraden bzw. den Wert 1 bei unendlich schneller Rührung. ($R_f = 8,1$; $\Theta_{Se} = 0,43$).

Wie aus Abbildung 5-7 (A) ersichtlich, sinken die Werte für I_{disc}/I_{ring} mit steigender Umdrehungszahl bzw. steigendem Potenzial. Bei etwa 380 mV flachen die Kurven ab, bevor sie weiter gegen null streben. Ähnliches gilt für den Verlauf der Auftragung $I_{diff}/(I_{diff} - I_{disc})$ – mit steigendem Potenzial streben diese Werte gegen 1.

Die Anpassung der Messwerte im Graphen I_{disc}/I_{ring} vs. $\omega^{-1/2}$ bzw. $I_{diff}/(I_{diff} - I_{disc})$ vs. $\omega^{-1/2}$ durch einen linearen Fit, ist in Abbildung 5-7 (C) bzw. (D) gezeigt. Im Bereich ab 600 mV ist die an den Graphen $I_{diff}/(I_{diff} - I_{disc})$ vs. $\omega^{-1/2}$ angepasste Gerade fast waagrecht, mit der Steigung 1. Aufgrund der sehr kleinen Ströme in den Voltammogrammen der Scheibe- bzw. Ringelektrode im Potenzialbereich oberhalb von 700 mV können hier aber wieder kleine Fehler in der Basislinienkorrektur zu erheblichen Abweichungen der Werte führen.

Die Ergebnisse der Berechnungen für die Geschwindigkeitskonstanten $k_1 - k_3$ als Funktion des Potenzials bzw. des Se Bedeckungsgrad der verschiedenen Ru Oberflächen sind in Abbildung 5-8 zusammengefasst. Der für k_1 ermittelte Wert sinkt im Potenzialbereich zwischen 400 und 700 mV mit zunehmendem Potenzial und steigt mit zunehmender Se Bedeckung. Das gleiche wird für k_2 beobachtet. Der Wert für k_3 bleibt über den gesamten Potenzialbereich mehr oder weniger konstant im Bereich um $7 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, scheint aber ab einem Potenzial von 650 mV an zu steigen. Aufgrund der sehr kleinen Ströme in den Voltammogrammen der Scheibe- bzw. Ringelektrode im Potenzialbereich oberhalb von 700 mV führen hier allerdings bereits kleine Fehler in der Basislinienkorrektur zu erheblichen Abweichungen der Werte. Die Auswertung nach dem Modell von Damjanovic *et al.* deutet darauf hin, dass die Wasserstoffperoxid-Produktion an der Elektrodenoberfläche im unteren und mittleren Potenzialbereich ein langsamer Prozess ist. Da k_1 in diesem Potenzialbereich um eine Größenordnung höher als k_2 ist, wird der Sauerstoff hauptsächlich in einem $4e^-$ Schritt zu Wasser reduziert, was auch durch die Auswertung des Ringstroms für die H_2O_2 Bildung an der Scheibe in Abbildung 5-3 bestätigt wird.

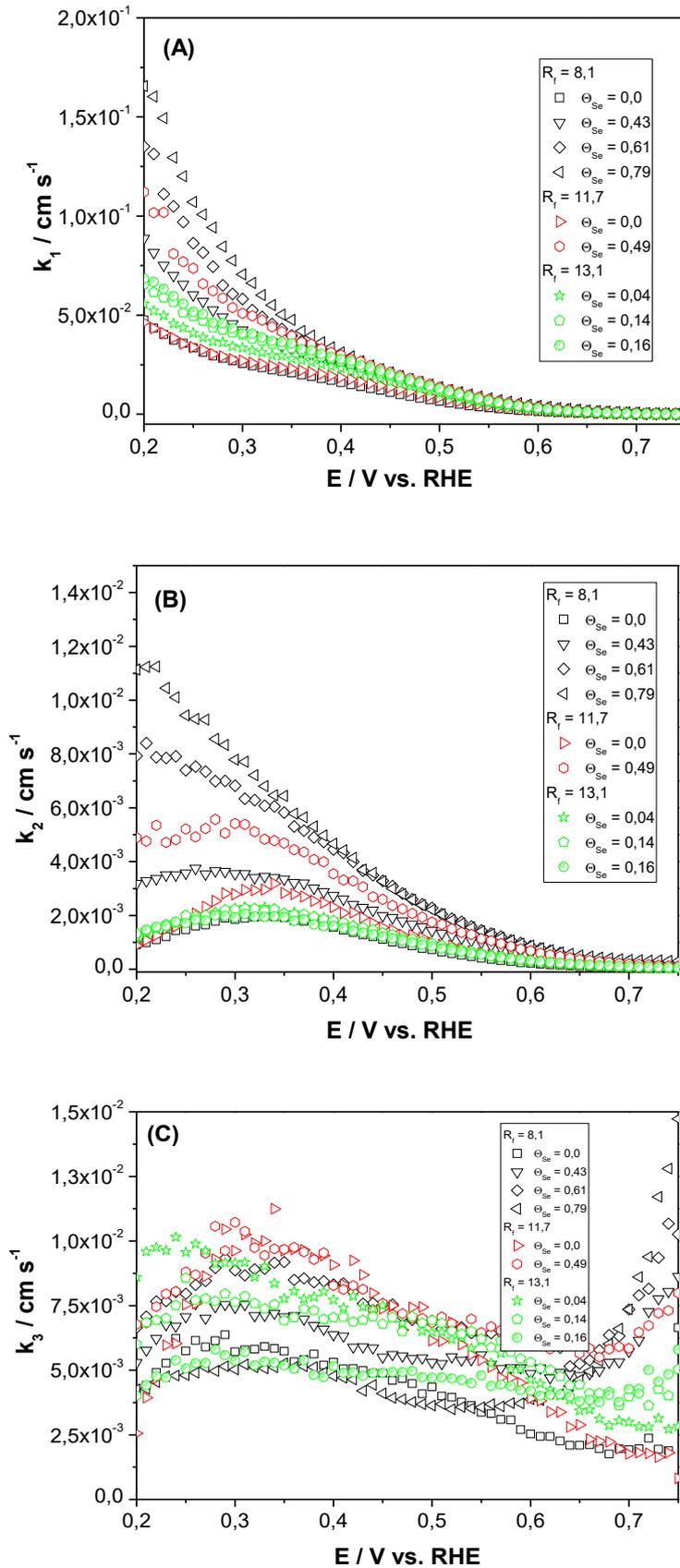
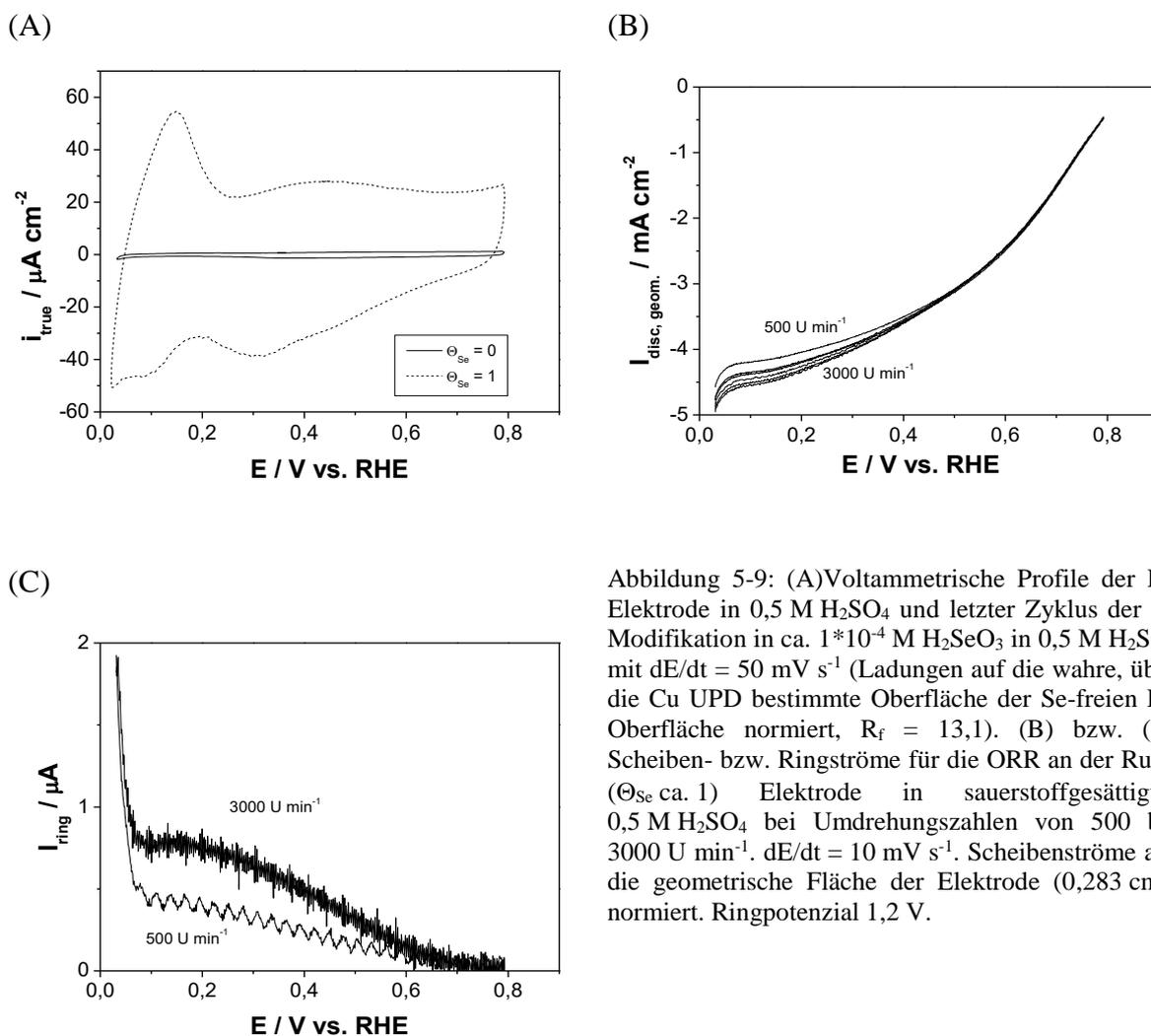


Abbildung 5-8: Potenzialabhängigkeit der kinetischen Parameter (A) k_1 (B) k_2 und (C) k_3 nach dem Damjanovic Modell für die ORR an unterschiedlichen Ru Oberflächen bei verschiedenen Se Bedeckungen. Die Werte wurden über die Scheibe-Ring-Analyse nach Hsueh *et al.* [234] bestimmt.

5.5 Sauerstoffreduktion an der (fast) vollständig mit Se bedeckten Rupp Oberfläche

Abbildung 5-9 zeigt ein Beispiel für die Sauerstoffreduktion an der (fast) vollständig mit Se bedeckten rauen Ru Oberfläche, wie sie nach Adsorption von Se aus ca. $1 \cdot 10^{-4}$ M H_2SeO_3 in 0,5 M H_2SO_4 aufgezeichnet wurde. Die gesamte Ladung im betrachteten Potenzialbereich wird fast vollständig durch die Se-Modifikation unterdrückt, insbesondere die für die Ru Oberfläche charakteristischen Peaks der Hydroxid-Adsorption/Desorption im Potenzialbereich um 100 mV vs. RHE. Nach der fast vollständigen Belegung der Elektrode mit Se sind die aufgezeichneten Scheibenströme für die ORR nahezu unabhängig von der Rührung im Elektrolyten.



Auch die Ringströme sind deutlich kleiner als dies bei geringer Se-Modifikation, z. B. in Abbildung 5-2, beobachtet wird. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist bei diesem Experiment allerdings so schlecht, dass eine sinnvolle Auswertung des H_2O_2 -Anteils nicht möglich ist. Daher wurden in Abbildung 5-9 nur die beiden bei 500 bzw. 3000 U min^{-1} aufgezeichneten

Ringströme dargestellt sind. Die Kurven für die einzelnen Umdrehungszahlen wären sonst nicht mehr zu unterscheiden.

5.6 Diskussion der Ergebnisse

Der Einfluss des Selens auf die ORR an Ruthenium ist bereits aus der Literatur bekannt, allerdings sind bei vielen der untersuchten RuSe Katalysatoren die wahre Ru Oberfläche und die Oberflächenbeschaffenheit nicht untersucht worden. Bei den Experimenten zum Einfluss der Se-Modifikation auf die Sauerstoffreduktion an den elektrochemisch auf Gold abgeschiedenen polykristallinen Ru Oberflächen mit Rauigkeitsfaktoren $\approx 8-14$ wurde, nach Normierung der kinetischen Ströme auf die wahre, mit Hilfe der Cu UPD bestimmte Ruthenium Oberfläche, ein fast linearer Anstieg der Aktivität für die ORR im Bereich von $\Theta_{\text{Se}} = 0 \dots 0,8$ mit steigender Se Bedeckung beobachtet. Nur bei sehr hoher Bedeckung der Ru Elektrode mit Se nahm die Aktivität ab. Da hier aber immer die gleichen, bekannten Oberflächen miteinander verglichen wurden, konnte erstmals gezeigt werden, dass die Wirkung des Selens nicht auf eine erhöhte Oberfläche zurückgeführt werden kann.

Eine Erhöhung der katalytischen Aktivität (Se Abscheidung auf Ru Nanopartikeln) wurde auch von Wieckowski *et al.* [297] beschrieben. Sie untersuchten den Einfluss des Selens auf die ORR an Ru Nanopartikeln, nach Abscheidung von Se aus organischer Lösung, wobei das Se sukzessive während Potenzialzyklen zwischen 300 und 1200 mV abgelöst wurde. Bei vergleichenden Experimenten der Autoren an einer massiven Ru Elektrode wurde jedoch keine katalytische Wirkung durch die Se-Modifikation festgestellt. Der Unterschied der eigenen Ergebnisse zu den Resultaten von Wieckowski *et al.* an der massiven Elektrode kann auf das unterschiedliche Verfahren zur Se-Modifikation (Se-Adsorption aus wässriger seleniger Säure, im Gegensatz zur Se-Modifikation aus organischer Lösung bei Wieckowski *et al.*) oder die wesentlich größeren Rauheitsfaktoren ($R_f \approx 8-14$) der elektrochemisch abgeschiedenen Ru Oberflächen zurückgeführt werden. Die Oberflächenstruktur der elektrochemisch abgeschiedenen Ru Elektrode ähnelt eher der Struktur von Ru Nanopartikel.

Von Savinova *et al.* [306] wurde an den von Bönemann mit unterschiedlichen Se-Gewichtsanteilen hergestellten $\text{Ru}_1\text{Se}_x/\text{C}$ Katalysatoren mit $x = 0 \dots 1$ in Untersuchungen zur ORR ein vulkanartiger Verlauf der Aktivität mit einem Maximum für den Katalysator $\text{Ru}_1\text{Se}_{0,3}/\text{C}$ beobachtet. Ein solcher Verlauf der Aktivität konnte an den nachträglich mit Se-modifizierten Ru Elektroden nicht beobachtet werden. Wie von T. Nagel [433] bei der Bestimmung der freien Ru Oberfläche mit Hilfe der CO-Adsorption und Cu UPD für diese

Nanokatalysatoren gezeigt wurde, besitzen diese Katalysatoren aber einen wesentlich größeren Se-Anteil an der Oberfläche, als dies die nominelle Zusammensetzung des Katalysators vermuten lässt (vgl. Abbildung 5-10). Für den $\text{Ru}_1\text{Se}_{0,3}/\text{C}$ Katalysator wurde bereits eine Se Bedeckung von ca. $\Theta_{\text{Se}} \approx 0,5$ bestimmt, für den $\text{Ru}_1\text{Se}_1/\text{C}$ Katalysator ein $\Theta_{\text{Se}} \approx 1$. Dies wurde auf eine Segregation des Selens an die Oberfläche zurückgeführt [286, 295]. Der Anstieg der Aktivität der mit Se bedeckten Ru Filme auch oberhalb einer Se Bedeckung von 0,5 kann auf eine unterschiedliche Struktur der Ru Filme zurückgeführt werden. Anders als bei den „separierten“ RuSe Nanopartikeln auf Kohle wurde hier eine „ausgedehnte“ Oberfläche untersucht. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass das gebildete H_2O_2 an einer anderen Stelle der Oberfläche zu Wasser reagiert, ohne ins Elektrolytinnere zu gelangen. Ähnliches wurde von Wieckowski *et al.* bei hohen RuSe Beladungen an Elektroden mit RuSe Nanopartikeln festgestellt [310].

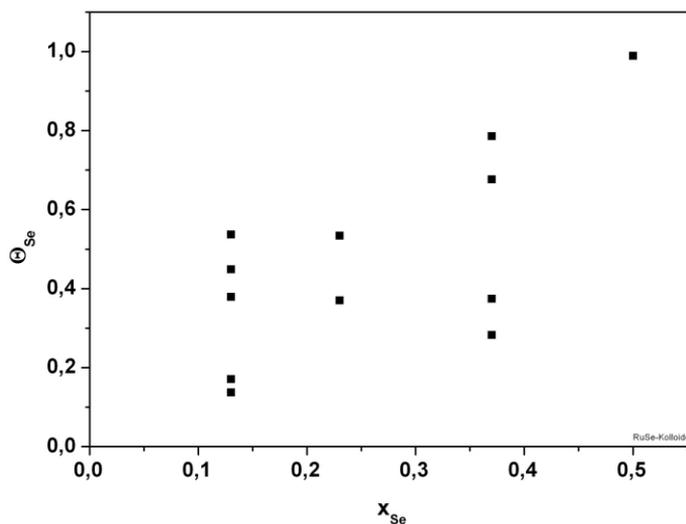


Abbildung 5-10:
Aus der CO-Adsorption/Cu-UPD berechneter Se-Bedeckungsgrad Θ_{Se} in Abhängigkeit von der nominalen Zusammensetzung Θ_{Se} der Ru/Se-Kolloide (FZ Karlsruhe). Aus Referenz [396].

Die starke Abhängigkeit der H_2O_2 Bildung an den RuSe Elektroden vom Potenzial - eine ähnliche Abhängigkeit wurde in [282] berichtet - unterscheidet sich von der für Pt gefundenen Abhängigkeit. Hier wird durch die Adsorption von Wasserstoff bei niedrigen Potenzialen die H_2O_2 Bildung erhöht und gleichzeitig die O-O Spaltungsreaktion. Dieses Verhalten kann auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden:

- Die Adsorption von Sauerstoff (bzw. OH^-) hemmt die O-O Spaltung. Je geringer das Potenzial ist, desto weniger Sauerstoff/Hydroxid Spezies wird adsorbiert. Die Tatsache, dass die H_2O_2 Bildung etwas mit zunehmender Se Bedeckung unterdrückt wird - was gleichzeitig die OH-Adsorption unterdrückt - unterstützt diese Interpretation.
- Obwohl die Tafelsteigung von 120 mV und die Auswertung der Kinetik nach dem Modell von Damjanovic nahelegen, dass der erste Elektronentransfer der

geschwindigkeitsbestimmende Schritt wie im Fall von Pt ist, ist die O-O Spaltung langsamer als die Desorptionsgeschwindigkeit von H_2O_2 von der Oberfläche. Diese sollte unabhängig von Potenzial sein. Daher wird bei abnehmendem Potenzial die Reduktion von H_2O_2 zu Wasser spürbar. Im Vergleich zur ORR an Ru sind an den RuSe Elektroden zwei Reaktionsschritte beschleunigt: der geschwindigkeitsbestimmende erste Elektronentransfer und die O-O Spaltung. Im Potenzialbereich von 0,2 – 0,5 V vs. RHE wird mit steigender Se-Bedeckung ein Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_2 beobachtet. Der Effekt ist am ausgeprägtesten bei der Ru-Oberfläche mit dem $R_f = 8,1$.

- Bei vollständiger Belegung der Ru Oberfläche mit Se findet keine Sauerstoff Adsorption und dementsprechend auch keine Reduktion mehr statt.

6 Selenabscheidung an mit Ru-Submonolagen modifizierten Pt(111) Elektroden

Auf einer bimetallischen, mit Ru modifizierten Pt Oberfläche existieren zwei ganz unterschiedliche Adsorptionsplätze, auf denen Selen adsorbieren kann: an Pt und an Ru. Im Verlauf der Untersuchungen zur Charakterisierung von mit Selen modifizierten Pt/Ru Oberflächen mit T. Nagel stellte sich die Frage, ob Se eventuell bevorzugt an einem der beiden Metalle adsorbiert. Hierfür wurden Untersuchungen zur Selenadsorption an einem mit Ru modifizierten Pt(111) durchgeführt. Durch die spezifische Adsorption des Sulfats an dieser Pt Oberfläche, die zudem sehr sensitiv auf Strukturänderungen reagiert, ist eine Unterscheidung der Adsorptionsplätze durch die Unterdrückung des im Voltammogramm der Pt(111) Elektrode zu beobachtenden Peaks für die Sulfat-Adsorption/Desorption prinzipiell möglich.

Ru (Sub-)Monolagen adsorbieren an Pt(111) in 2D-Inseln mit typischen Durchmessern von 2-5 nm [161, 162, 167] (siehe hierzu auch Kapitel 3.3). Da bei Erhöhung der Ru Bedeckung des Pt(111) nur die Zahl der Inseln, nicht aber ihre Größe zunimmt, bleiben bei sehr niedrigen Ru Bedeckungen entsprechend große Pt-Domänen frei von Ru. An diesen kann eine geordnete Sulfatadsorptionsschicht ausgebildet werden, und im voltammetrischen Profil der Oberfläche wird der hierfür die typische „Schmetterlings“ Struktur bei 450 mV vs. RHE beobachtet. Abbildung 6-1 (A) zeigt die voltammetrischen Profile der untersuchten Pt(111) bzw. mit Ru modifizierten Pt(111) Oberfläche in 0,5 M H₂SO₄ bei dE/dt = 50 mV s⁻¹. Die Ru Abscheidung aus 1*10⁻³ M RuCl₃ in 0,1 M HClO₄ wurde für 2 min. bei „open circuit“, d. h. ohne Potenzialkontrolle und nach der Methode von Geyzers [161, 421] bei Potenzialen von 500 (Θ_{Ru} = 0,35), 600 (Θ_{Ru} = 0,25) und 700 mV (Θ_{Ru} = 0,2) vs. RHE durchgeführt. Mit steigender Ru Menge wird die „Schmetterlings“ Struktur immer stärker unterdrückt und ist bei Θ_{Ru} = 0,35 nicht mehr zu sehen.

Um zu untersuchen, ob Se bevorzugt an einem der beiden Metalle adsorbiert, wurde Se aus stark verdünnter 5*10⁻⁶ M H₂SeO₃ in 0,5 M H₂SO₄ Lösung abgeschieden. Im Falle der bevorzugten Abscheidung des Se auf Pt und falls es sich bei der Adsorption nicht um einen rein stochastischen Prozess handelt, würde die Fernordnung des Adsorbats überproportional gestört werden.

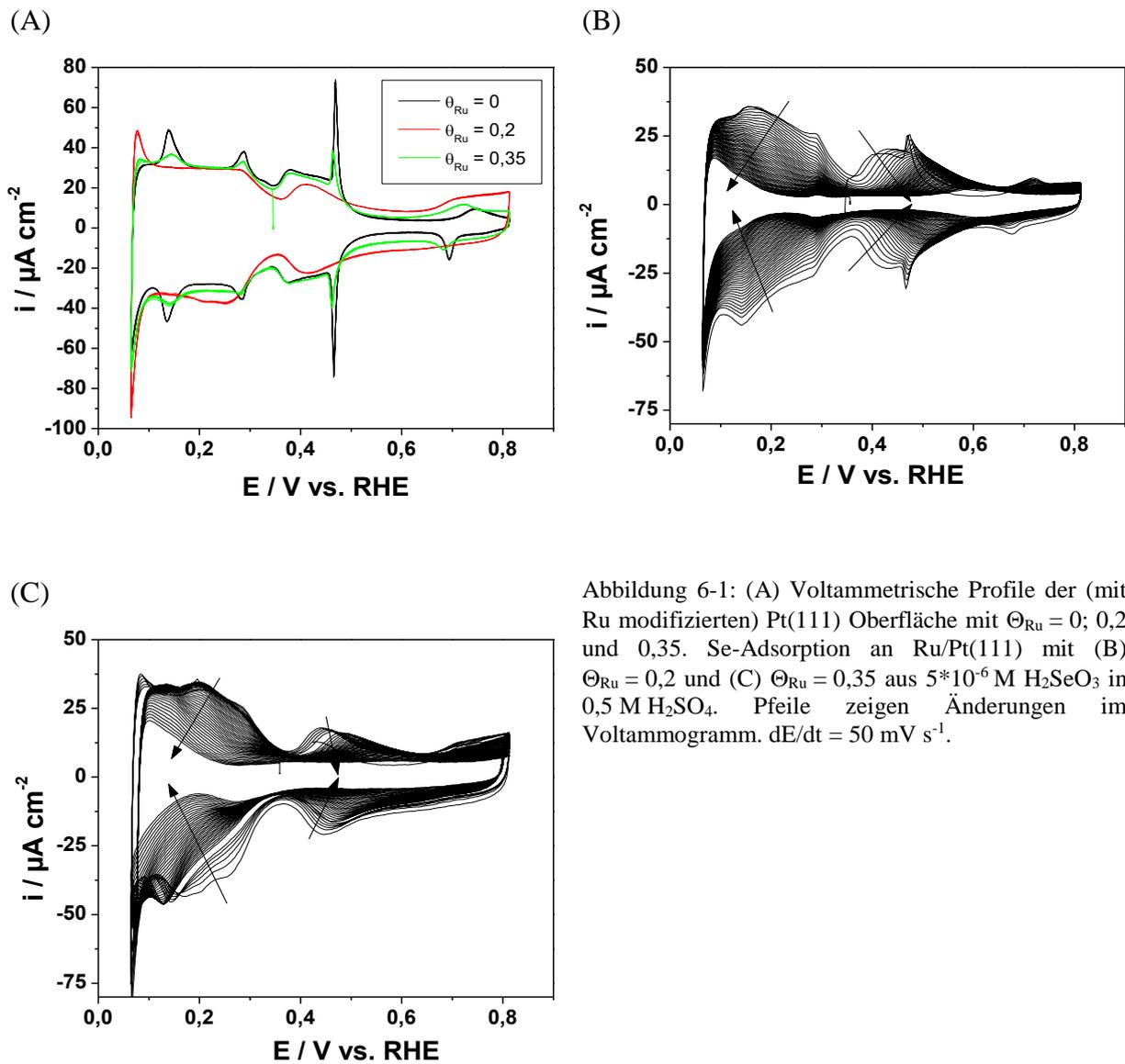


Abbildung 6-1: (A) Voltammetrische Profile der (mit Ru modifizierten) Pt(111) Oberfläche mit $\Theta_{\text{Ru}} = 0; 0,2$ und $0,35$. Se-Adsorption an Ru/Pt(111) mit (B) $\Theta_{\text{Ru}} = 0,2$ und (C) $\Theta_{\text{Ru}} = 0,35$ aus $5 \cdot 10^{-6}$ M H_2SeO_3 in $0,5$ M H_2SO_4 . Pfeile zeigen Änderungen im Voltammogramm. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Im Verlauf der Se-Adsorption würde sich die Ladungsdichte im Bereich der Sulfat-Adsorption/Desorption daher zeitlich schneller ändern als die Ladungsdichte im Bereich der Adsorption/Desorption von Wasserstoff. Im umgekehrten Fall, bei einer bevorzugten Abscheidung am Ru, müsste vornehmlich der Bereich für die Wasserstoff-Adsorption/Desorption unterdrückt werden. Aus der Beziehung zwischen der Unterdrückung der Ladungsdichte der Wasserstoffdesorption bzw. der Sulfatadsorption sollte es daher bei einer bevorzugten Abscheidung möglich sein zu entscheiden, wo Se adsorbiert. Abbildung 6-1 (B) und (C) zeigen die Voltammogramme für die Selenadsorption aus verdünnter seleniger Säure an Ru/Pt(111) mit $\Theta_{\text{Ru}} = 0,2$ und $0,35$. Mit zunehmender Zeit bzw. steigender Zahl der Potenzialzyklen werden sowohl der Wasserstoff- als auch der Sulfatbereich immer stärker unterdrückt und das Voltammogramm verliert seine charakteristischen Merkmale.

Die Auswertung der Ladungsdichten Q_H (Integrationsbereich 70-370 mV vs. RHE) bzw. Q_{SO_4} (370-600 mV) für die Se-Adsorption an Pt(111) bzw. dem mit verschiedenen Ru Bedeckungen modifizierten Pt(111) ist in Abbildung 6-2 als Graph Q_H vs. Q_{SO_4} dargestellt.

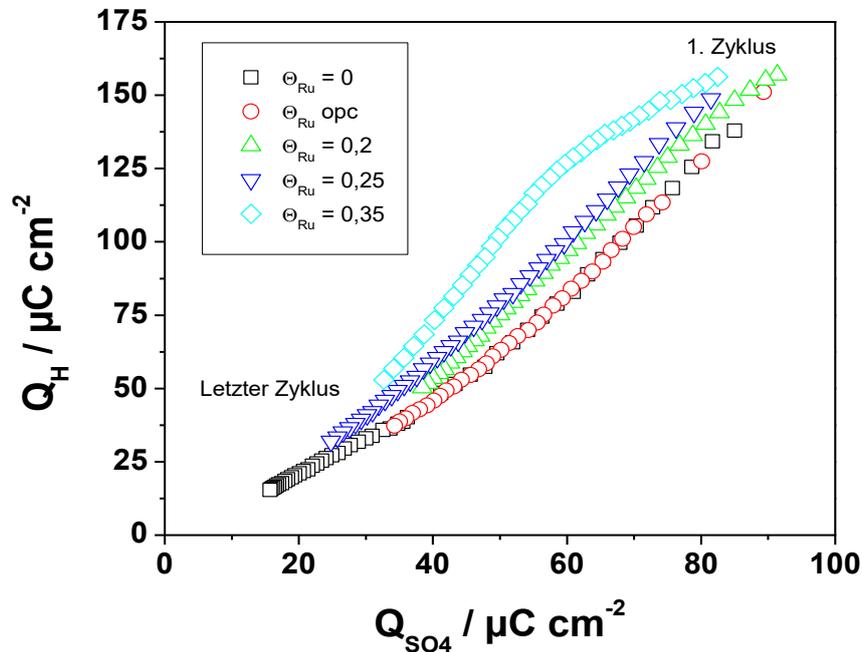


Abbildung 6-2: Auftragung Q_H vs. Q_{SO_4} der aus den Voltammogrammen ermittelten Ladungsdichten für die Wasserstoff Desorption bzw. Sulfatadsorption an Ru/Pt(111) mit $\Theta_{Ru} = 0$ (ohne Ru); wenig Ru (2 Min.@open circuit); 0,2; 0,25 und 0,35.

6.1 Diskussion der Ergebnisse

Für niedrige Ru Bedeckungen nimmt Q_{SO_4} langsamer ab als Q_H . Da dies auch für den Pt(111) ohne Ru der Fall ist, werden wahrscheinlich Domänen vom adsorbierten Se an Pt ausgebildet, oder es findet eine abstoßende Wechselwirkung zwischen Se und adsorbiertem Wasserstoff statt. Bei höheren Ru Bedeckungen zeigt Q_{SO_4} eine schnellere Abnahme als Q_H . Das Experiment deutet daher darauf hin, dass Se nicht bevorzugt auf Ru adsorbiert.

7 Charakterisierung quasi-einkristalliner Ru Filme auf Pt Einkristallen

Von G.A. Attard *et al.* [69] wurde eine neuartige Methode zur Präparation von quasi-einkristallinen Ru Filmen auf Pt(111), Pt(100) und gestuften Einkristallen vizinal zu diesen Flächen durch resistives Heizen von auf den Pt Einkristallen abgeschiedenen Ru Filmen beschrieben. In den hier vorgestellten Untersuchungen zur Cu UPD und Pt Abscheidung an den quasi-einkristallinen Ru Filmen, durchgeführt während eines Forschungsaufenthalts in der Arbeitsgruppe von Herrn Professor Attard, wird versucht, die Oberflächenstruktur dieser für die Elektrokatalyse interessanten Elektroden aufzuklären.

7.1 Zyklische Voltammogramme der verwendeten Bead-Einkristalle

Abbildung 7-1 zeigt die voltametrischen Profile der Pt(100), Pt(110) und Pt(111) Bead-Einkristalle nach ihrer Präparation, wie sie in Cardiff/UK für die Untersuchungen verwendet wurden. Die Ströme wurden jeweils auf die Oberfläche der Bead-Einkristalle normiert. Die Voltammogramme dieser Elektroden stimmen relativ gut mit den in der Literatur beschriebenen Voltammogrammen überein, lediglich am Pt(111) ist eine nur gering ausgeprägte „Schmetterlings“ Struktur zu beobachten (vgl. hierzu 3.1). Diese Oberflächen stellen idealerweise Terrassen mit unendlicher Ausdehnung der drei Möglichen niedrig indizierten Oberflächen des kubisch flächenzentrierten Kristallgitters dar.

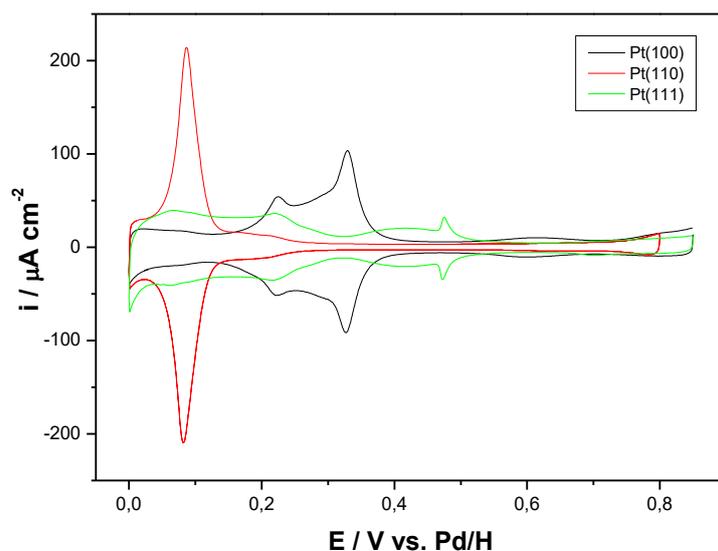


Abbildung 7-1:
Voltametrische Profile
der Pt(100), Pt(110) und
Pt(111) Bead-Einkristalle
in 0,1 M H_2SO_4 .
 $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Die Voltammogramme der Pt(S)-[n(100)x(111)] Bead-Einkristalle mit $n=2..6$ sind in Abbildung 7-2 dargestellt. Sie stimmen gut mit den Referenzen [49, 69, 434] beschriebenen Voltammogrammen überein. In den voltammetrischen Profilen der gestuften Pt Einkristalle Pt(S)-[n(100)x(111)] sind im Potenzialbereich von 200 bis 400 mV je zwei Peaks zu erkennen, deren Ladungsdichte sich mit der Terrassenbreite n bzw. der Stufendichte ändert. Mit steigender Stufendichte d. h. sinkender Terrassenweite wird die Ladungsdichte des ersten Peaks bei einem Potenzial von 250 mV größer, gleichzeitig sinkt die Ladungsdichte des zweiten Peaks bei 340 mV und die Ladungsdichte im Potenzialbereich von 0 bis 150 mV steigt. Im voltammetrischen Profil der Pt(533) Oberfläche finden sich bei ungefähr denselben Potenzialwerten, an denen an den Pt(S)-[n(100)x(111)] Oberflächen der Peak für die Adsorption an den Stufen mit lokaler (111) Geometrie beobachtet wird, auch ein Peak. Allerdings entspricht der Peak bei 220 mV nun der Adsorption/Desorption an den Stufen mit lokaler (100) Geometrie und der breite Peak im Potenzialbereich von 0 bis 150 mV den Adsorption/Desorption an den Terrassen mit lokaler (111) Geometrie.

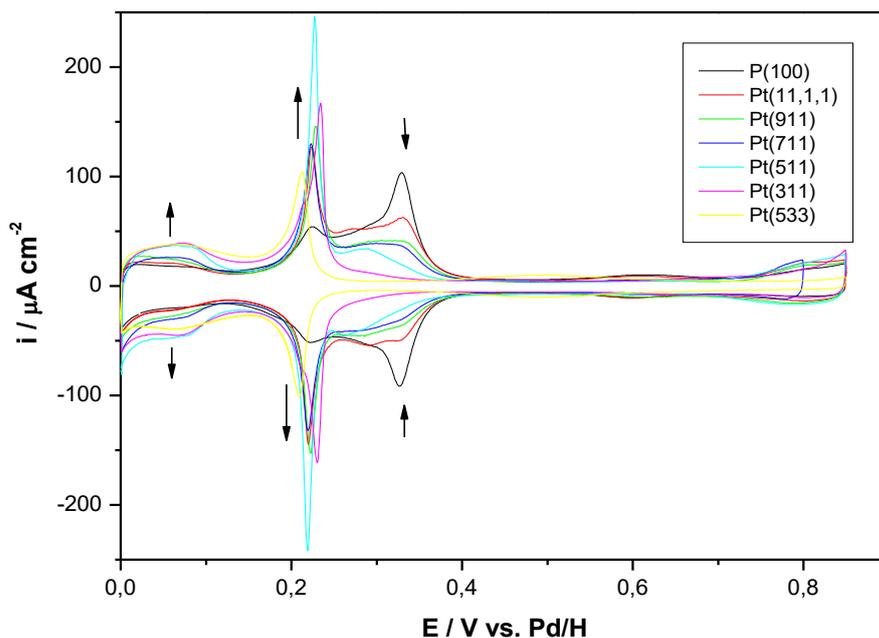


Abbildung 7-2:
Voltammetrische
Profile des Pt(100)
Bead-Einkristalls,
der gestuften
Pt(S)-
[n(100)x(111)]
Einkristalle mit
 $n = 2..6$ und des
Pt(533) Einkristalls
in 0,1 M H_2SO_4 .
Pfeile markieren
Änderungen den
Voltammogramme
n bei steigender
Stufendichte.
 $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

7.2 Cu UPD an den Bead-Einkristallen

Die für die Cu UPD an den drei niedrig indizierten Pt Oberflächen aufgezeichneten zyklischen Voltammogramme in 10^{-3} M CuSO_4 in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sind in Abbildung 7-3 dargestellt. Der Elektrolytkontakt in hängender Meniskus Konfiguration wurde bei einem Haltepotenzial von $0 \text{ V vs. Cu/Cu}^{2+}$ hergestellt und dieses Potenzial für mindestens 30 Sek. gehalten, bevor zur

Charakterisierung der Elektrode ein Voltammogramm mit $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$ aufgezeichnet wurde. Nach einem Potenzialhalt für mindestens 15 Sek. bei 600 mV wurde von der mit Wasser gespülten Elektrodenoberfläche erneut ein voltammetrisches Profil in 0,1 M H_2SO_4 mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ aufgezeichnet, bevor weitere Experimente durchgeführt wurden.

Im Voltammogramm für Cu UPD an Pt(100) ist im ersten anodischen Halbzyklus ein Peakpaar bei den Potenzialen von 460 und 480 mV vs. Cu/Cu^{2+} zu erkennen, wohingegen im zweiten anodischen Halbzyklus nur noch ein einzelner Peak bei 460 mV zu beobachten ist. Alakl *et al.* [204] führen dies auf eine Pt(100) hex-R0.7° Rekonstruktion der Oberfläche nach der Präparation zurück, die im 2. Zyklus im kupferhaltigen Elektrolyten aufgehoben ist (Pt(100)(1x1)). Da das Potenzial, bei dem die Elektrode in den Elektrolyten eingetaucht und das Potenzialprogramm gestartet wird, in diesem Experiment mit -25 mV sehr niedrig gewählt wurde, kommt es neben der Unterpotenzialabscheidung einer Kupfermonolage außerdem zu einer Massivabscheidung von Kupfer. Für die Kupferdesorption wird nach Abzug des Doppelschichtbeitrags im Bereich von 300 bis 550 mV eine Ladungsmenge von $395 \mu\text{C cm}^{-2}$ integriert. Dieser Wert entspricht in etwa dem theoretischen Wert von $420 \mu\text{C cm}^{-2}$ für Cu UPD an der Pt(100) Oberfläche und dem experimentellen Wert von $446 \mu\text{C cm}^{-2}$ von Alakl *et al.* [204]. Im Voltammogramm für die Cu UPD an der Pt(111) Oberfläche sind im anodischen Durchlauf im Potenzialbereich von 250 bis 450 mV ein breiter Peak mit einer scharfen „Spitze“ bei einem Potenzial von 370 mV und ein breiter Peak bei ca. 150 mV für die Cu Desorption sichtbar. Aus der Integration der Ladung im Bereich von 250 mV bis 550 mV wird eine Ladungsdichte von $428 \mu\text{C cm}^{-2}$ erhalten. Durch Vergleich mit den in der Literatur veröffentlichten Voltammogrammen [190, 191, 435, 436] zeigt sich auch hier, dass die Oberfläche der Pt(111) Elektrode reich an Defekten ist. Für die Kupferdesorption an der Pt(110) Elektrode sind zwei Peaks bei 180 mV und 380 mV zu beobachten. Beide Peaks mit einer integrierten Ladungsdichte von $458 \mu\text{C cm}^{-2}$ wurden von Michaelis *et al.* [435] jeweils der Desorption einer halben Kupfermonolage zugeordnet.

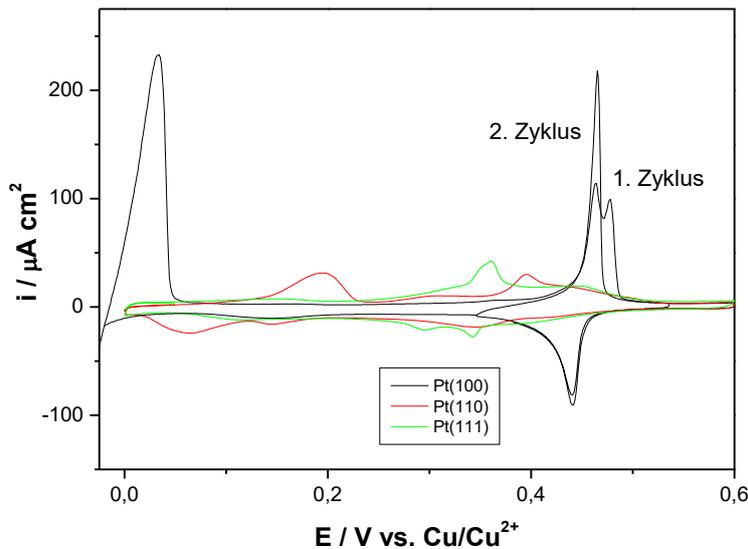


Abbildung 7-3:
Zyklische
Voltammogramme der Cu
UPD an Pt(100), Pt(110)
und Pt(111) in
 10^{-3} M CuSO_4 in
0,1 M H_2SO_4 .
 $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Die Voltammogramme für die Cu UPD an den gestuften Pt Bead-Einkristallen Pt(S)-[n(100)x(111)] mit Terrassenweiten $n = 2, 4$ und 6 und für die Pt(533) Oberfläche sind in Abbildung 7-4 wiedergegeben. Zum Vergleich ist auch das Voltammogramm für die Cu UPD an der Pt(100) Oberfläche dargestellt. Mit steigender Stufendichte bzw. sinkender Terrassenweite n sinkt die Ladungsmenge im Peak bei 460 mV im anodischen Halbzyklus, gleichzeitig wird bei Potentialen von 320 und 420 mV das Auftauchen zweier neuer Peaks beobachtet. Die beiden Peaks bei niedrigen Potentialen wurden von Francke *et al.* [49] der Cu Desorption von Stufen mit lokaler (111) Geometrie, der Peak bei 420 mV der Cu Desorption von Terrassen mit lokaler (100) Geometrie zugeordnet. Nishihara *et al.* [207] ordneten den breiten Peak am Pt(533) bei 350 mV der Desorption von den Terrassen mit lokaler (111) Geometrie zu, während der kleine Peak bei 470 mV der Cu Desorption von den Stufen mit lokaler (100) Geometrie zugeordnet wurde.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass im Potentialbereich um 200 mV vs. Cu/Cu^{2+} für die Cu UPD an den niedrig indizierten Pt(111) und Pt(100) Oberflächen, an den gestuften Pt Einkristallen vizinal zur (100) Oberfläche und an Pt(533) keine größeren Ladungsmengen bzw. scharfe Peaks beobachtet werden können. Nur an der Pt(110) Oberfläche findet sich in der Nähe dieses Potentialbereichs ein Peak für die Cu-Adsorption bzw. Desorption.

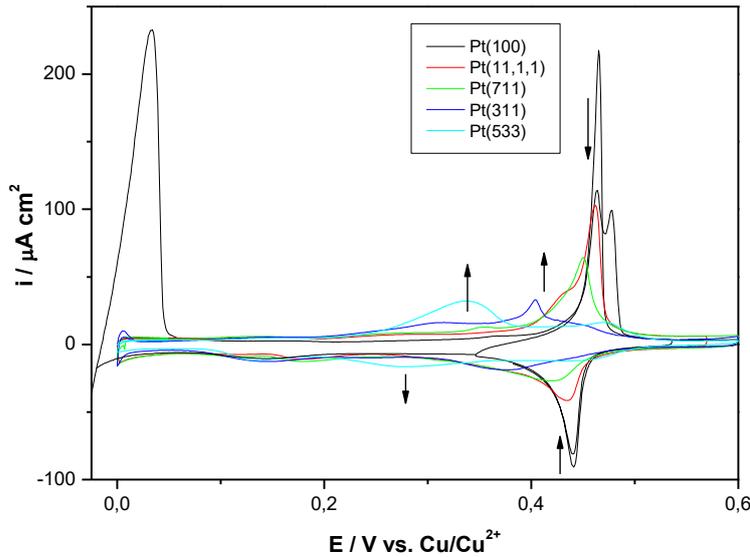


Abbildung 7-4: Zyklische Voltammogramme für die Cu UPD an Pt(100), an gestuften Pt Einkristallen Pt(S)-[n(100)x(111)] mit $n = 2, 4, 6$ und Pt(533) in 10^{-3} M CuSO_4 in $0,1$ M H_2SO_4 . Pfeile markieren die Änderungen im Voltammogrammen bei steigender Stufendichte. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

7.3 Zyklische Voltammogramme der quasi-einkristallinen Ru Filme

Die Voltammogramme der Oberflächen der quasi-einkristallinen Ru Filme Ru/Pt(100), Ru/Pt(110) und Ru/Pt(111) in $0,1$ M H_2SO_4 , wie sie nach der erzwungenen Adsorption von Ru aus einer Lösung Ruthenium(III)nitrosylnitrat und anschließendem elektrischem Heizen des entsprechenden Pt(100), Pt(110) und Pt(111) Einkristallbeads in einer Stickstoffatmosphäre erhalten wurden, sind in Abbildung 7-5 dargestellt.

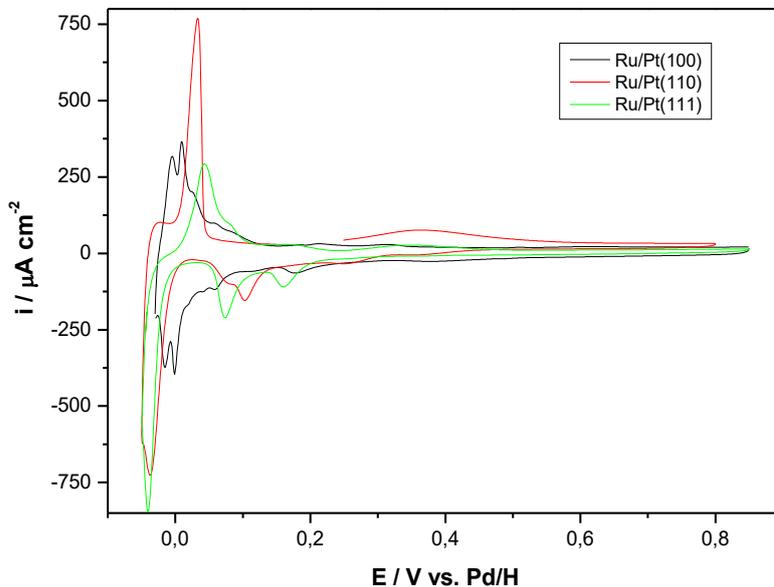


Abbildung 7-5: Zyklische Voltammogramme der Ru/Pt(100), Ru/Pt(110) und Ru/Pt(111) quasi-einkristallinen Ru Filme in $0,1$ M H_2SO_4 . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Die Voltammogramme der Ru/Pt(100) und Ru/Pt(111) Elektrode zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den von Huxter *et al.* erstmals in der Literatur beschriebenen Voltammogrammen. Das Voltammogramm der Ru/Pt(110) Film Elektrode, das nicht in Referenz [69] beschrieben wurde, zeigt zwei Peaks im anodischen Durchlauf: einen scharfen

Peak bei einem Potenzial von 30 mV und einen breiten Peak bei 400 mV vs. Pd/H. Im kathodischen Durchlauf sind mehrere kleine Peaks und ein großer Peak bei -30 mV zu beobachten. Es ist noch immer unklar, welchen Prozessen die einzelnen Peaks der Voltammogramme der Ru/Pt(100), Ru/Pt(110) und Ru/Pt(111) zugeordnet werden können. Huxter *et al.* vermuteten durch Vergleich mit Untersuchungen an der Ru(0001) Oberfläche, wie sie von Kibler *et al.* [23], Adzic *et al.* [19, 136] und Hoster *et al.* [173] durchgeführt wurden, dass die bei niedrigen Potenzialen beobachteten Peaks der Adsorption/Desorption von Wasserstoff bzw. Hydroxid zugeordnet sind. Die bei höheren Potenzialen beobachteten Peaks

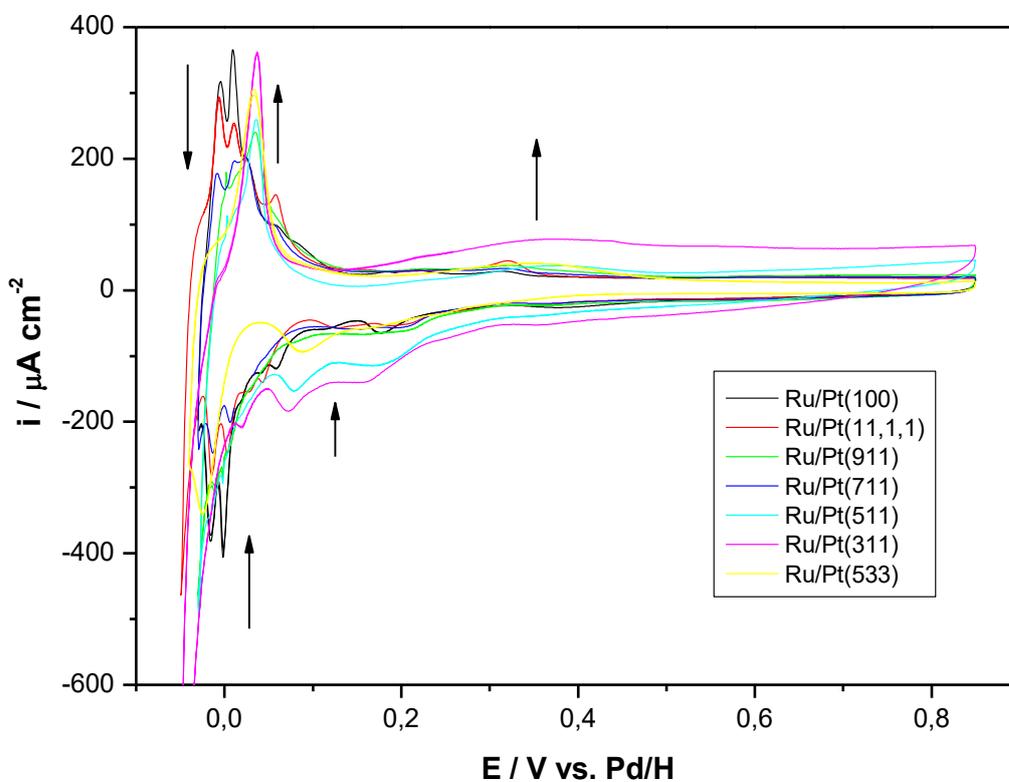


Abbildung 7-6: Zyklische Voltammogramme der Ru/Pt(100) Oberfläche, der Ru Filme auf Pt(S)-[n(100)x(111)] mit $n = 2..6$ und der Ru/Pt(533) Oberfläche in 0,1 M H_2SO_4 . Pfeile markieren die Änderungen in den Voltammogrammen bei steigender Stufendichte. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

In Abbildung 7-6 sind die Voltammogramme der Ru/Pt(100) Oberfläche, der Ru Filme auf den Pt(S)-[n(100)x(111)] Oberflächen mit $n = 2..6$ und der Ru/Pt(533) Oberfläche dargestellt. Wie von Huxter *et al.* [69] beschrieben, wird für die gestuften Einkristalle vizinal zur (100) Fläche im anodischen Durchlauf die Ladungsmenge für das Peakpaar bei 0 mV mit steigender Stufendichte geringer, gleichzeitig wird das Auftauchen eines Peaks bei 50 mV beobachtet, dessen Ladung mit steigender Stufendichte ansteigt. Hieraus schlossen Huxter *et al.*, dass dieser

Peak der Adsorption/Desorption an den Stufen mit lokaler (111) Orientierung zugeschrieben werden kann, wohingegen das Peakpaar bei 0 mV der Adsorption/Desorption an den Terrassen mit (100) Orientierung zugeschrieben wurde. Dies kann auch im Voltammogramm der Ru/Pt(533) Oberfläche beobachtet werden, in dem bei 50 mV ein großer Peak für die Desorption von Wasserstoff bzw. Hydroxid von den Terrassen mit lokaler (111) Geometrie beobachtet wird. Im zyklischen Voltammogramm der Ru/Pt(11,1,1) Elektrode kann ein kleiner, zusätzlicher Peak bei 40 mV beobachtet werden, der darauf hindeutet, dass die Oberfläche nicht sauber präpariert wurde, wie auch Experimente zur Cu UPD zeigen werden.

7.4 Cu UPD an quasi-einkristallinen Ru Filmen

Zyklische Voltammogramme für die Cu UPD an den quasi-einkristallinen Ru Filmen, präpariert auf den Oberflächen der Pt(100), Pt(110) und Pt(111) Elektrode, wie sie durch Potenzialzyklen zwischen 0 und 500 bzw. 600 mV vs. Cu/Cu²⁺ im kupferhaltigen Elektrolyten erhalten wurden, sind in Abbildung 7-7 dargestellt. Vor der Durchführung der Cu UPD Experimente wurde die zu untersuchende präparierte Elektrode für 5 Min. über ein mit Wasserstoff durchspültes Vorratsgefäß über Wasser gehängt. Hierdurch sollten eventuell vorhandene Oxide/Hydroxide von der Oberfläche entfernt werden. Anschließend wurde die Elektrode in eine Zelle mit 10⁻³ M CuSO₄ in 0,1 M H₂SO₄ transferiert.

Für die Kupferdesorption von Ru/Pt(100) ist im anodischen Halbzyklus des Voltammogramm ein etwas asymmetrischer Peak mit einer kleinen Schulter bei Potenzialen von 200 bzw. 170 mV zu beobachten. Ein entsprechender Peak im kathodischen Halbzyklus findet sich bei 70 mV. Unter der Annahme, dass die Elektrodenoberfläche sauber präpariert wurde, d. h. nicht allzu viele Defekte besitzt, kann davon ausgegangen werden, dass die beobachtete Ladungsmenge unter dem Peak aus der Oxidation von Kupfer von Domänen mit lokaler (100) Geometrie folgt. Zusätzlich zu diesem relativ großen Peak werden bei 70 und bei 25 mV zwei weitere, kleinere Peaks beobachtet. Durch Vergleich mit den Messungen an Elektroden, bei denen Ru massiv abgeschieden wurde (siehe Kapitel 5), kann der Peak bei 70 mV der Kupferdesorption an Defektstellen der Ru Oberfläche zugeordnet werden. Der Peak bei 25 mV ist der Auflösung von massiv abgeschiedenem Kupfer zuzuordnen, wie durch Potenzialhalteexperimente bei negativem Potenzial, bestätigt wurde. Für den Peak bei 200 mV wird nach Abzug der Doppelschichtladung durch Integration im Bereich von 140 bis 240 mV eine Ladungsmenge von 443 $\mu\text{C cm}^{-2}$ erhalten. Dies entspricht in etwa der theoretische Ladungsmenge von 420 $\mu\text{C cm}^{-2}$ für eine (100)(1x1) Cu Überstruktur auf Pt(100) [204]. Für die

Cu Desorption von der Ru/Pt(111) und Ru/Pt(110) Elektrode finden sich dagegen in den entsprechenden Voltammogrammen nur kleine Peaks bei Potenzialen von 50 und 120 mV. Diese Ladungsmengen unter diesen Peaks sind viel zu gering für die Desorption einer kompletten Kupfermonolage. Daher muss an dieser Stelle angenommen werden, dass diese Oberflächen für die Adsorption von Kupfer aus dem Elektrolyten nicht zugänglich sind und z. B. durch eine an der Oberfläche bei diesen Potenzialen bereits adsorbiertes Oxid/Hydroxid blockiert wird. Ähnliches wurde von Nguyen Van Huong *et al.* [219] für die Cu UPD und von Green *et al.* [220] für die Cu UPD an polykristallinem Ru beobachtet. Anders als dies für die Ru/Pt(110) und Ru/Pt(111) Elektrode beobachtet wird, scheint eine Oxidation der Ru/Pt(100) Oberfläche in dem betrachteten Potenzialbereich entweder nicht stattzufinden oder Kupfer ist in der Lage die gebildete Sauerstoffspezies von der Oberfläche zu verdrängen. Eine kinetische Hinderung der Kupferadsorption würde auch die mit 130 mV relativ große Aufspaltung zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peak im Voltammogramm für Cu UPD an der Ru/Pt(100) Oberfläche erklären.

Für die Cu UPD an Ru Filmen auf gestuften Pt(S)-[n(100)x(111)] Oberflächen mit $n = 2..6$ (siehe Abbildung 7-8) kann im Potenzialbereich um 200 mV wie bei der Ru/Pt(100) Elektrode ein Peak beobachtet werden. Für die Cu UPD an der Ru/Pt(11,1,1) Elektrode werden anstelle eines einzelnen Peaks allerdings zwei sich überlappende Peaks beobachtet, was auf die unvollkommene Präparation der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden kann (siehe Abbildung 7-6). Die Ladungsmenge $q_{200\text{mV}}$, die im anodischen Halbzyklus für die Peaks integriert wird, ändert sich mit der Terrassenbreite n des Ru/Pt(S)-[n(100)x(111)] Substrats. Ebenfalls die des kathodischen Peaks im Potenzialbereich von 50 bis 80 mV. Mit steigender Stufendichte wird Sie geringer. Gleichzeitig kann im anodischen Halbzyklus ein Peak bei 70 mV beobachtet werden, dessen Ladungsmenge $q_{70\text{mV}}$ sich aber nicht regelmäßig mit der Anzahl der (111)x(100) Stufen ändert und auf den ersten Blick der Cu-Adsorption an Stufen zugeordnet werden kann.

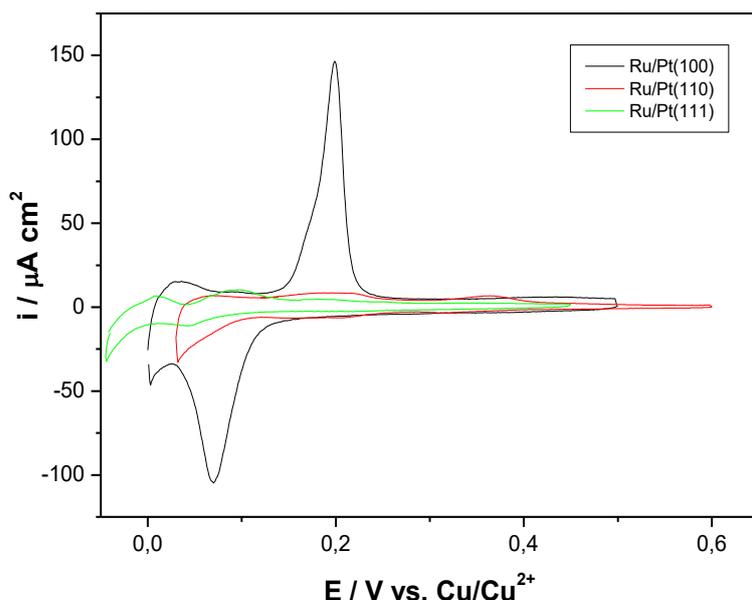


Abbildung 7-7:
Zyklische
Voltammogramme für Cu
UPD an der Ru/Pt(100),
Ru/Pt(110) und Ru/Pt(111)
Elektrode in 10^{-3} M CuSO_4
in 0,1 M H_2SO_4 .
 $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Dieser erste Eindruck wird durch das Voltammogramm für Cu UPD an der Ru/Pt(533) Elektrode verstärkt, bei dem die Ladungsmenge unter dem Peak bei einem Potenzial von 70 mV, hier der Cu-Desorption von den Terrassen mit lokaler (111) Geometrie entsprechend, wesentlich größer ist als die entsprechende Ladungsmenge unter dem Peak bei 200 mV. Vergessen werden darf hier aber nicht die wahrscheinlich unvollkommene Präparation der Pt(533) Oberfläche. Der Peak bei 70 mV könnte daher auch wieder der Adsorption von Cu an Defektstellen zugeordnet sein. Anhand der Potenziallage der beiden Peaks bei 70 und 200 mV wären Cu-Atome, die an den Terrassen oder Stufen mit lokaler (100) Geometrie adsorbiert sind, dort stärker gebunden als den Stufen bzw. Terrassen mit lokaler (111) Geometrie. Dies ist insofern ungewöhnlich, da Adsorbate an Stufenplätze aufgrund der höheren Anzahl an Koordinationsstellen im Allgemeinen stärker gebunden sind, wie z. B. von Nishihara *et al.* [207] für die Kupfer-Unterpotenzialabscheidung an $\text{P(S)}[\text{n}(111)\times(100)]$ Oberflächen beobachtet wurde. Allerdings scheint dies nicht für die Cu-Adsorption an Pt-Terrassen mit lokaler (100) Geometrie der Fall zu sein. Francke *et al.* [49] beobachteten für die Desorption von Cu an gestuften $\text{Pt(S)}-[\text{n}(100)\times(111)]$ Oberflächen ebenfalls eine stärkere Adsorption von Cu auf den (100) Terrassen und führten dies auf die stärkere Koordination des Cu in den Muldenplätzen mit vierfacher Symmetrie der Oberflächenelementarzelle zurück.

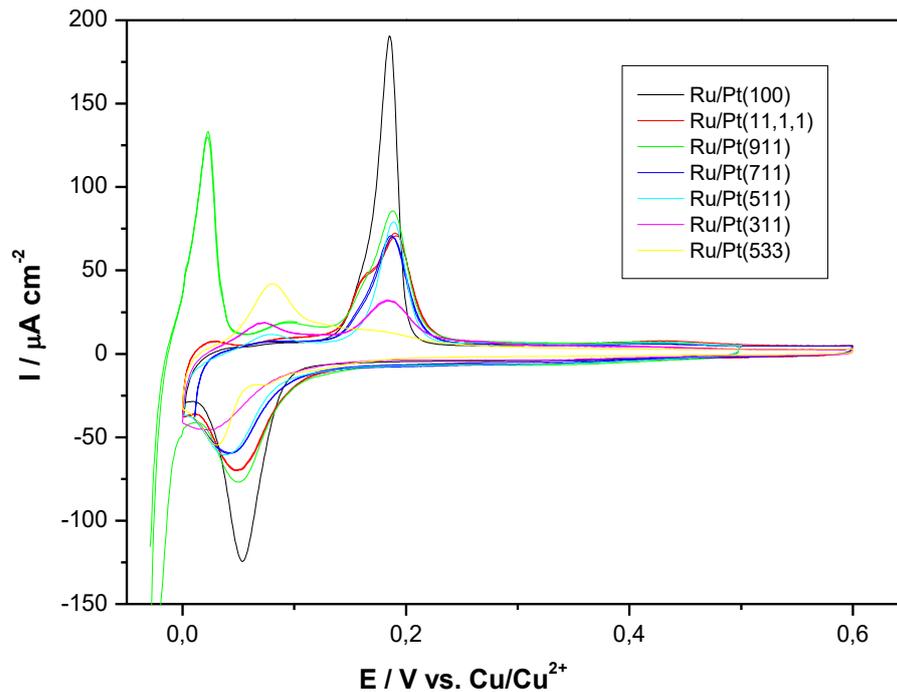


Abbildung 7-8:
Zyklische
Voltammogramme für Cu UPD an der Ru/Pt(100), der Ru/Pt(S)-[n(100)x(111)] mit $n = 2 \dots 6$ und der Ru/Pt(533) Oberfläche in 10^{-3} M CuSO_4 in $0,1$ M H_2SO_4 . $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Die Ladungsmengen, die aus der Integration der Ladungen der Peaks für die Cu UPD an der Pt(100) Elektrode und den Ru/Pt(S)-[n(100)x(111)] Elektroden nach Abzug des Doppelschichtbeitrags erhalten werden, sind in Tabelle 7-A aufgelistet. Vollständigkeitshalber sind in dieser Tabelle auch die Werte für die Integration der beiden Ladungen für die Cu UPD an der Ru/Pt(533) Oberfläche, der Terrassen mit lokaler (111) Geometrie besitzt, eingetragen. Eine Betrachtung dieser Ladungen zusammen mit den Ladungen für die Cu UPD an den Ru Filmen auf Pt(S)-[n(100)x(111)] Einkristallen vizinal zur (100) Fläche macht aber keinen Sinn, da für diese Oberfläche nach dem Modell der harten Kugeln aufgrund der anderen Oberflächengeometrie die Zusammenhänge für den Verlauf der Terrassen- bzw. Stufenladungen und für $\cos(\alpha)$ anders sind (Proportionalität zu $[(1/(n-1/3))] [104]$).

Eine Auftragung der integrierten Ladungsmengen der einzelnen Peaks, dividiert durch $\cos(\alpha)$, dem Korrekturfaktor für den Winkel zwischen der (100) Oberfläche und der gestuften Einkristalloberfläche, gegen $1/(n-1/2)$ bzw. die Terrassenweite n , wie sie in Abbildung 7-9 dargestellt ist, zeigt eine lineare Abhängigkeit der integrierten Ladungsmenge der Peaks bei 200 mV von der Stufendichte bzw. $1/(n-1/2)$. Dies erhärtet die Annahme von Huxter *et al.* [69], dass bei der Präparation der Ru Filme die Terrassen des Pt-Substrats erhalten bleiben, auch wenn im hexagonalen Kristallsystem kein Analogon einer (100) Oberflächengeometrie gefunden werden kann.

Tabelle 7-A: Integrierte Ladungsmenge der Peaks für die anodische Kupferdesorption an der Ru/Pt(100) Elektrode, den Ru/Pt(S)-[n(100)x(111)] Film Elektroden mit $n = 2 \dots 6$ und der Ru/Pt(533) Elektrode aus Abbildung 7-8 bei Potenzialen um 70 ($q_{70\text{mV}}$) und 200 mV ($q_{200\text{mV}}$) vs. Cu/Cu²⁺ und die für $\cos(\alpha)$ berechneten Werte. Zum besseren Vergleich ist die Terrassenweite n mit angegeben. Die Ladungsmengen sind korrigiert um den Doppelschichtbeitrag.

Ru Film Elektrode	n	$q_{70\text{mV}} / \mu\text{C cm}^{-2}$	$q_{200\text{mV}} / \mu\text{C cm}^{-2}$	$q_{70\text{mV}} + q_{200\text{mV}} / \mu\text{C cm}^{-2}$	$\cos(\alpha)^*$
Ru/Pt(100)	∞	21	443	443	1.000
Ru/Pt(11,1,1)	6	31	342	373	0.992
Ru/Pt(911)	5	43	334	377	0.988
Ru/Pt(711)	4	41	287	328	0.980
Ru/Pt(511)	3	19	241	260	0.962
Ru/Pt(311)	2	25	102	127	0.906
Ru/Pt(533)	4	207	94	301	0.962

* Die Werte für $\cos(\alpha)$ wurden für die Ru Filme auf gestuften Pt(S)-[n(100)x(111)] nach Gleichung (2.9) berechnet. Für die Ru/Pt(533) Oberfläche vizzinal zur (111) Fläche wurde dieser Wert nach Rodriguez *et al.* [437] zu $\cos(\alpha) = (3n - 2) / \sqrt{3} \times \sqrt{3n^2 - 4n + 4}$ berechnet.

Nach dem Modell der harten Kugeln müsste aber auch die Ladungsmenge der Peaks bei 70 mV, sofern sie der Desorption von Cu von den Stufenplätzen zugeordnet werden, einen solchen linearen Zusammenhang zeigen. Dieser konnte allerdings nicht beobachtet werden. Für die lineare Regression der Ladungsmenge unter den Peaks bei 200 mV, die der Cu Desorption an den Terrassen zugeordnet wird, erhält man eine Steigung von $-491 \mu\text{C cm}^{-2}$ mit einem Achsenabschnitt der y-Achse bei $441 \mu\text{C cm}^{-2}$. Der Wert, der für den Achsenabschnitt, also die Interpolation auf unendlich große Terrassenweiten n erhalten wird, legt Nahe, dass der Cu Bedeckungsgrad θ_{Cu} gleich eins ist für die Kupferadsorption auf den Terrassen, wobei die Ladungsmenge von $441 \mu\text{C cm}^{-2}$ einer volle Kupfermonolage mit $z = 2$ entspricht. Auf Grundlage dieser Annahme lässt sich der theoretische Verlauf der Ladungsmenge für die Cu Desorption bei Variation der Stufendichte berechnen. Für den Fall, dass eine der Terrassenreihen bei der Adsorption von Cu unbesetzt bleibt, ergibt sich für die Terrassenladung q_t als Funktion der Terrassenweite n nach Gleichung (2.7) folgender theoretischer Verlauf der Terrassenladung:

$$q_t(n) = 441 \mu\text{C cm}^{-2} - 221 \mu\text{C cm}^{-2} / (n - 1/2) \quad (7.1)$$

Wenn zwei Reihen unbesetzt bleiben, ergäbe dies nach Gleichung (2.7) folgenden theoretischen Verlauf der Terrassenladung:

$$q_t(n) = 441 \mu\text{Ccm}^{-2} - 662 \mu\text{Ccm}^{-2} / (n - 1/2) \quad (7.2)$$

wobei am wahrscheinlichsten ist, dass dies die beiden ersten Atomreihen oberhalb und unterhalb der Stufenkante sind, die sich aufgrund des Smoluchowski-Effekts, einer Verschiebung des Oberflächenpotenzials durch die Ausbildung lokaler Dipole an den Stufen zu niedrigeren Potenzialen [7], wohl am ehesten in ihren Adsorptionsenergien von den Terrassenatomen unterscheiden. Beide Funktionen, und entsprechende Modelle Adsorbatbedeckter (711) Oberflächen, sind in den Graphen in Abbildung 7-9 dargestellt. Wie der Vergleich der theoretischen mit den experimentellen Werten zeigt, weicht die aus den experimentell ermittelten Werten bestimmte Linie in ihrer Steigung von den für den theoretischen Verlauf eingezeichneten Linien ab, gleicht aber am ehesten dem theoretischen Verlauf für das Fehlen von zwei Atomreihen, bei dem nach der Modellvorstellung die ersten Atomreihen oberhalb und unterhalb der Stufe unbesetzt sind. Ein Grund für ein Abweichen von den idealisierten Vorstellungen nach dem Modell der harten Kugeln mit zwei unbesetzten Atomreihen könnte sein, dass die Atomreihen an der Stufenkante nicht gänzlich unbesetzt, sondern nur teilweise besetzt sind ($0 < \theta_s < 1$). Dies würde auch erklären, warum für Ru/Pt(311) überhaupt ein Peak für die Adsorption an den Terrassenplätzen zu sehen ist, da hier die Terrassenweite $n = 2$ so klein ist, dass nach der Modellvorstellung mit zwei unbesetzten Atomreihen hier Kupfer überhaupt nicht adsorbieren könnte, d. h. die Ladungsmenge für die Cu Desorption gleich Null sein müsste.

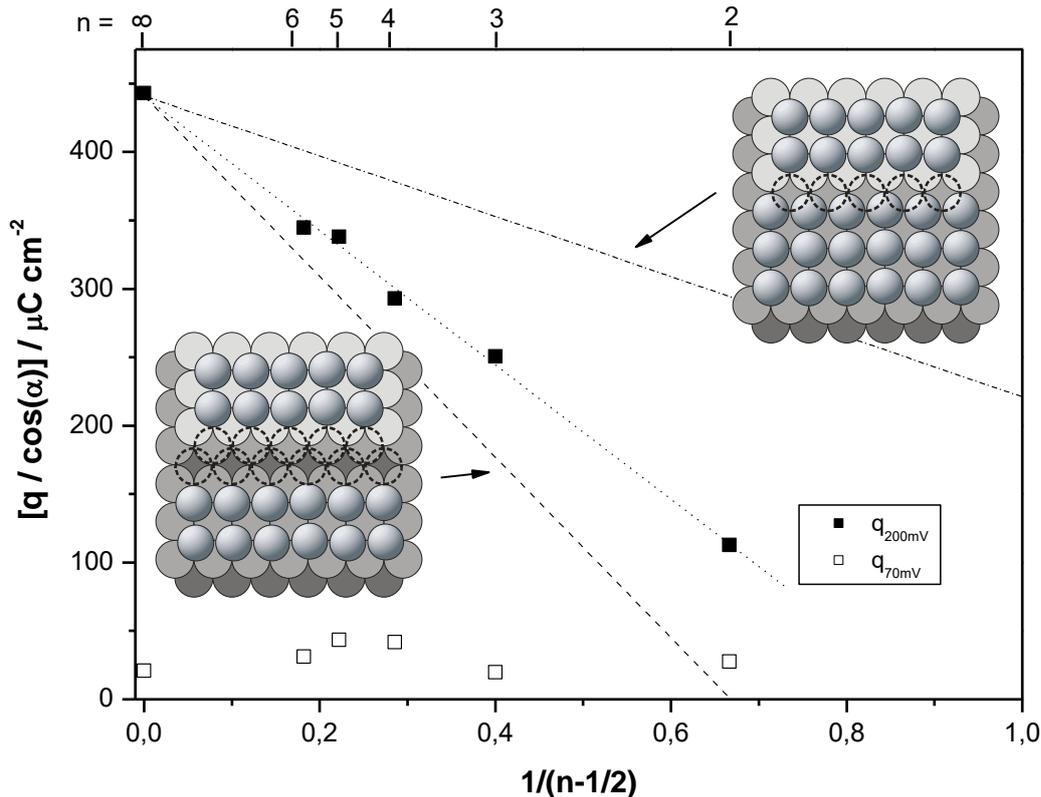


Abbildung 7-9: Auftragung der integrierten Ladungsmenge $q_{200mV}/\cos(\alpha)$ bzw. $q_{70mV}/\cos(\alpha)$ unter den Peaks für die Cu Desorption an Ru/Pt(100), Ru/Pt(533) und den Film Elektroden auf Ru/Pt(S)-[n(100)x(111) mit $n = 2 \dots 6$ gegen $1/(n-1/2)$. Die aus der linearen Regression ermittelte Gerade ist gepunktet dargestellt. Linien für den theoretischen Verlauf nach dem Modell der harten Kugeln mit einer Steigung von -221 (für $n-1$ Atomreihen) bzw. $662 \mu C cm^{-2}$ (für $n-2$ Atomreihen) und einem Achsenabschnitt von $441 \mu C cm^{-2}$, für den Fall, dass eine bzw. zwei Reihen der Terrasse unbesetzt bleiben, sind gestrichelt bzw. als gestrichelte Linie mit Punkten dargestellt, wie in den beiden Modellen der gestuften (711) Oberfläche dargestellt. Die unterschiedlichen Atomlagen des Substrats sind als unterschiedlich helle, graue Kreise, die des Adsorbats als graue Kugeln dargestellt. Fehlende Atomreihen sind als gestrichelte Kreise dargestellt.

Da Untersuchungen zur Oberflächenstruktur der Ru Filme noch ausstehen, kann zu diesem Zeitpunkt auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Oberflächen der Ru Filme rekonstruiert sind und z. B. „step-bunching“ Auftritt oder sich gar Terrassen mit bevorzugter Terrassenweite ausbilden (engl. „magic vicinals“). Die gemessene Ladungsmenge kann daher auch durch die Verteilungsdichte der Terrassenbreite beeinflusst sein und durch die Ladungsbeiträge für die Readsorption von (Bi-)Sulfatanionen.

7.5 Diffusionskontrollierte Abscheidung von Cu auf quasi-einkristallinen Ru Filmen

Ein erster Versuch, die Oberfläche der Ru/Pt(111) Elektrode von adsorbiertem Oxid/Hydroxid zu befreien und dadurch für Kupferanionen zugänglich zu machen, bestand darin, die die zum Schutz vor Luftsauerstoff mit einem Tropfen Milliporewasser benetzte Elektrode in einer Wasserstoffatmosphäre zu reduzieren und erst anschließend mit dem nun mit Wasserstoff

gesättigten Tropfen bei einem Emersionspotenzial von 0 mV vs. Cu/Cu²⁺ in Kontakt mit dem kupferhaltigen Elektrolyten bringen. Leider führte dieser Weg nicht zum gewünschten Erfolg: Das Potenzial war anscheinend zu hoch gewählt und im Voltammogramm waren keine Unterschiede zur vorherigen Cu UPD zu erkennen. Bei der Emersion der Elektrode bei einem niedrigeren Potenzial als 0 mV vs. Cu/Cu²⁺, das anscheinend notwendig ist, um die Oberfläche der Elektrode zu reduzieren, findet in einem Elektrolyten mit einer Kupferkonzentration von 10⁻³ M aber bereits die Abscheidung von massivem Kupfer statt. Die anschließende Auflösung der Kupfer Multilagern bei Potenzialen positiver 0 mV vs. Cu/Cu²⁺ kann zu einer Aufräumung der Elektrodenoberfläche führen. Daher wurde im Folgenden versucht, durch eine diffusionskontrollierte Adsorption von Kupfer aus 10⁻⁵ M CuSO₄ in 0,1 M H₂SO₄ bei Potenzialzyklen zu einer sehr negativem Potenzialuntergrenze einerseits die Oberfläche zu reduzieren, andererseits durch die Wahl einer Potenzialobergrenze, bei der noch keine Desorption der Kupfer (Sub-)Monolage stattfindet, mehr und mehr Kupfer auf der Oberfläche abzuscheiden. Gleichzeitig wurden die Strom/Spannungskurven aufgezeichnet, um Änderungen an der Oberfläche im zyklischen Voltammogramm beobachtet zu können. Abbildung 7-10 zeigt ein solches Experiment für die fortschreitende, diffusionskontrollierte Kupferadsorption an der Ru/Pt(533) Oberfläche. Das Voltammogramm der Ru/Pt(533) Elektrode im kupferfreien Grundelektrolyten ist zum besseren Vergleich ebenfalls als gestrichelte Linie dargestellt. Die Potentiale wurden hierzu auf die Kupferreferenz umgerechnet. Im Verlauf von 50 Potenzialzyklen im Bereich von -250 mV bis +80 mV vs. Cu/Cu²⁺ mit einer Potenzialvorschubgeschwindigkeit von 50 mV s⁻¹ werden die charakteristischen Peaks für die Adsorption/Desorption von Wasserstoff bzw. Hydroxid und die Peaks für die Adsorption/Desorption von Sulfat durch die Adsorption von Kupfer mehr und mehr unterdrückt. Nach der vollständigen Unterdrückung dieser Peaks, nachdem in zwei aufeinanderfolgenden Potenzialzyklen keine Änderung mehr festgestellt werden kann, wurde im kathodischen Durchlauf die Potenzialobergrenze auf 400 mV erhöht und die Potenzialvorschubgeschwindigkeit auf 5 mV s⁻¹ erniedrigt. Die für den anschließenden anodischen Halbzyklus erhaltene Strom-/Spannungskurve für die Desorption der Cu (Sub-)Monolage ist im eingeschobenen Graphen in Abbildung 7-10 dargestellt.

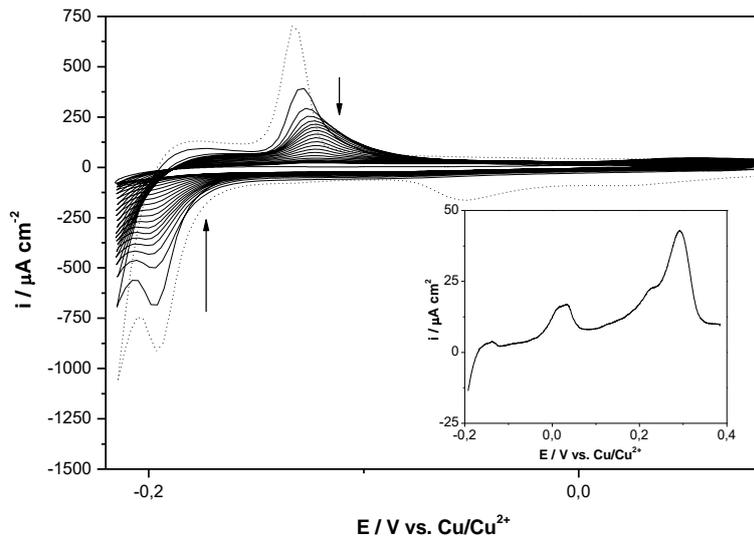


Abbildung 7-10: Zyklisches Voltammogramm der fortschreitenden, diffusionskontrollierten Adsorption von Cu an einer Ru/Pt(533) Film Elektrode in 10^{-5} M CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 . Pfeile markieren die zeitlichen Änderungen im Voltammogramm. Das Voltammogramm der Ru/Pt(533) Elektrode im Grundelektrolyten ist gestrichelt dargestellt. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Einschub: Erster anodischer Halbzyklus nach öffnen des Potenzialfensters. $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$.

Für die anodische Desorption der Kupfer (Sub-)Monolage können mehrere Peaks beobachtet werden: ein breites Peakpaar bei 220 und 290 mV und ein Peak bei einem Potenzial von 0 mV, der der Auflösung von massiv abgeschiedenem Kupfer zugeordnet wird. Der Peak bei -150 mV ist der Wasserstoff- bzw. Hydroxidadsorption an Cu freien Plätzen der Oberfläche zuzuordnen. Die Oberfläche scheint noch nicht vollständig mit Kupfer bedeckt zu sein. Für das breite Peakpaar bei 220 bzw. 290 mV wurde nach Abzug einer schrägen Basislinie im Potenzialbereich von 150 bis 400 mV eine Ladungsmenge von $480 \mu\text{C cm}^{-2}$ integriert. Entsprechende Experimente an der Ru/Pt(111), Ru/Pt(311) und Ru/Pt(511) Elektrodenoberfläche, allerdings mit teilweise unterschiedlichen Potenzialgrenzen und Potenzialvorschubgeschwindigkeiten für die Cu-Adsorption, sind in Abbildung 7-11 bis Abbildung 7-13 dargestellt. Auch unterscheiden sich die Vorschubgeschwindigkeiten für das Grundbild der Ru/Pt(111) und Ru/Pt(511) Elektrode von denen bei der Cu-Adsorption. Die Voltammogramme im kupferfreien Elektrolyten erscheinen daher vergrößert ($i \sim (dE/dt)$).

Für die Ru/Pt(111) Elektrode wird nur ein breiter Peak bei 320 mV beobachtet, bei einem Potenzial, bei dem in den zuvor durchgeführten Experimenten der Cu Unterpotenzialabscheidung (siehe Abbildung 7-7) kein Peak für die Cu Desorption beobachtet wurde. In den ersten anodischen Halbzyklen der anderen Elektrodenoberflächen werden in den Potenzialbereichen um 220 und 300 mV wiederum zwei Peaks für die Cu Desorption beobachtet. Zusätzlich werden in den Strom-/Spannungskurven aller drei Elektroden auch kleinere Peaks bei 0 und 100 mV beobachtet, teilweise auch Peaks bei einem Potenzial von 450 mV.

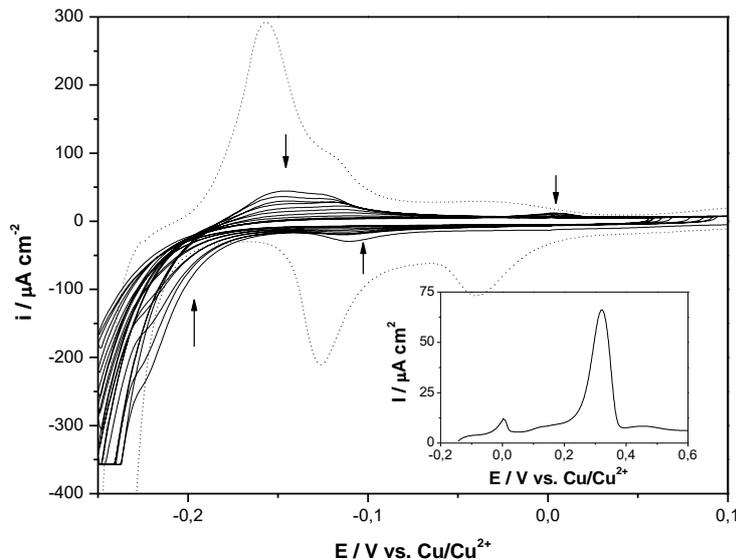


Abbildung 7-11: Zyklisches Voltammogramm der fortschreitenden, diffusionskontrollierten Adsorption von Cu an einer Ru/Pt(111) Elektrode in 10^{-5} M CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 . Pfeile markieren die zeitlichen Änderungen im Voltammogramm. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Das Voltammogramm der Ru/Pt(533) Elektrode im Grundelektrolyten ist gestrichelt dargestellt. Hier $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Einschub: Erster anodischer Halbzyklus nach Öffnen des Potenzialfensters. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Zum besseren Vergleich der gemessenen Strom-/Spannungskurven für die fortschreitende, diffusionskontrollierte Cu Desorption sind die ersten anodischen Halbzyklen der einzelnen Experimente in Abbildung 7-14 zusammengefasst. Die im Bereich von 150 bis 400 mV nach Abzug einer schrägen Basislinie integrierten Ladungsmengen sowie eine grobe Abschätzung über das Verhältnis der beiden Ladungsdichten der Peaks um 300 ($q_{300\text{mV}}$) und 200 mV ($q_{200\text{mV}}$) sind in Tabelle 7-B zusammengefasst. Der unbekannte Untergrund, Anionen Readsorption, das sich Überschneiden der einzelnen Peaks und der unbekannte Doppelschichtbeitrag erschweren allerdings eine exakte Auswertung dieser Ladungen. Auch kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Verdrängung der adsorbierten Sauerstoffspezies nicht vollständig ist, die Oberfläche also nur unvollständig mit Kupfer bedeckt ist oder wie der Peak bei 0 mV zeigt, sogar dreidimensionale Kupfercluster auf der Oberfläche entstanden sind. Ein Vergleich der Ladungsmengen unter den einzelnen Peaks kann daher hier nur rein qualitativ erfolgen.

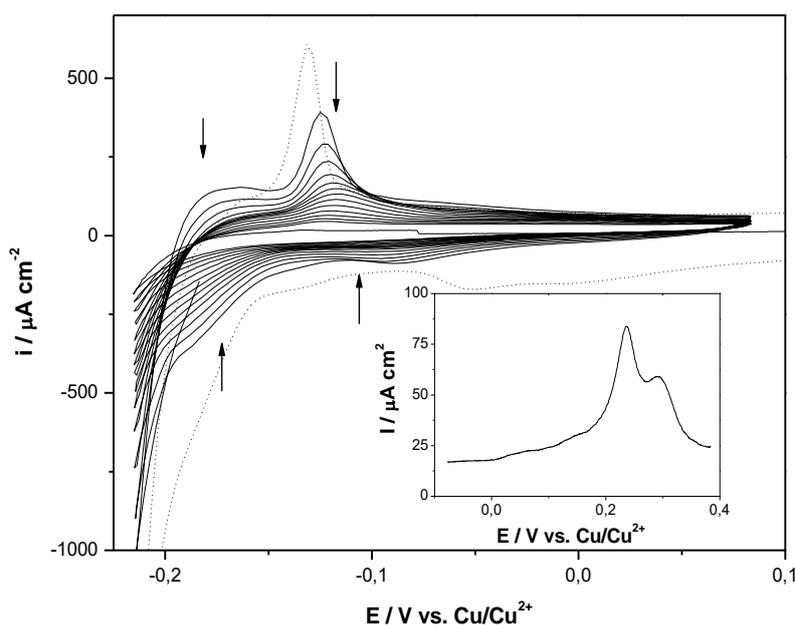


Abbildung 7-12: Zyklisches Voltammogramm der fortschreitenden, diffusionskontrollierten Adsorption von Cu an einer Ru/Pt(311) Elektrode in 10^{-5} M CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 . Pfeile markieren die zeitlichen Änderungen im Voltammogramm. Das Voltammogramm der Ru/Pt(111) Elektrode im Grundelektrolyten ist gestrichelt dargestellt. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Einschub: Erster anodischer Halbzyklus nach Öffnen des Potenzialfensters. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Aus dem Vergleich der einzelnen Experimente ist allerdings klar zu erkennen, dass mit steigender Stufen- bzw. Terrassendichte mit lokaler (111) Geometrie die Ladungsdichte für den Peak um 300 mV zunimmt. Gleichzeitig sinkt die Ladungsdichte des Peaks bei Potenzialen um 200 mV, der in den vorhergehenden Experimenten bereits Adsorptionsplätzen mit lokaler (100) Geometrie zugeordnet wurde

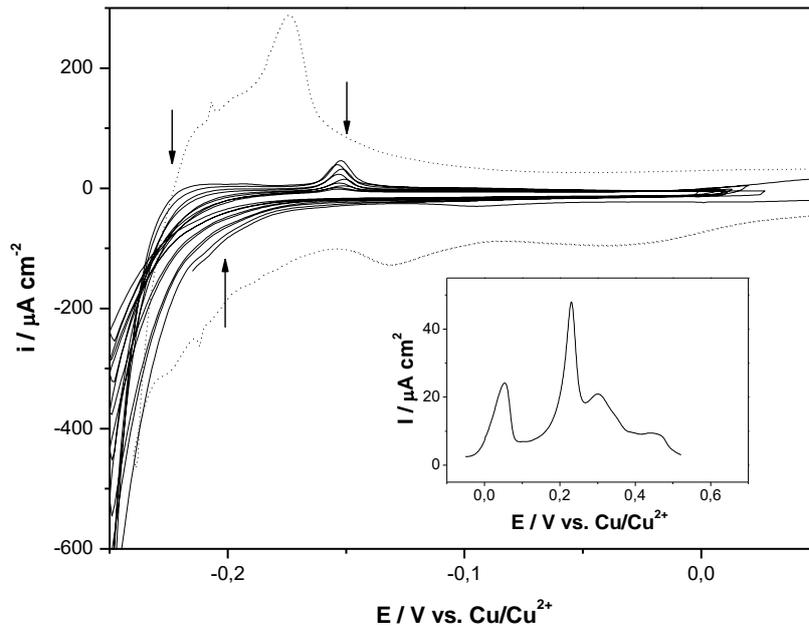


Abbildung 7-13: Zyklisches Voltammogramm der fortschreitenden, diffusionskontrollierten Adsorption von Cu an einer Ru/Pt(511) Elektrode in 10^{-5} M CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 . Pfeile markieren die zeitlichen Änderungen im Voltammogramm. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Das Voltammogramm der Ru/Pt(511) Elektrode im Grundelektrolyten ist gestrichelt dargestellt. Hier $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Einschub: Erster anodischer Halbzyklus nach öffnen des Potenzialfensters. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Da in dem Potenzialbereich um 300 mV in den in den vorhergehenden Experimenten zur Cu UPD keine Peaks beobachtet werden, wird dieser Bereich nicht nur Terrassenplätzen mit lokaler (111) Geometrie, sondern allgemein Adsorptionsplätzen mit lokaler (111) Geometrie zugeordnet. Die grob abgeschätzten Verhältnisse der Ladungen unter den Peaks spiegeln dies gut wieder. Es fehlen aber weitere Messungen an Einkristallen mit breiteren Terrassen.

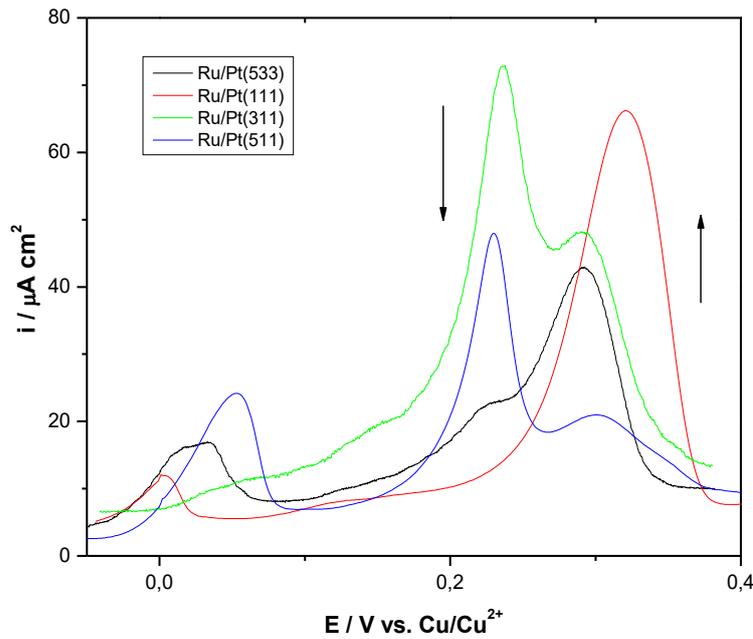


Abbildung 7-14: Vergleich der ersten anodischen Halbzyklen für die Cu-Desorption von der Ru/Pt(533) Elektrode ($dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$), und der Ru/Pt(111), Ru/Pt(311) und Ru/Pt(511) Elektrode (hier $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$) nach fortschreitender, diffusionskontrollierter Adsorption einer Cu (Sub-)Monolage durch fortschreitende, diffusionskontrollierte Adsorption in 10^{-5} M CuSO_4 in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ und Öffnen des Potenzialfensters (siehe Abbildung 7-10 bis Abbildung 7-13). Pfeile markieren Änderungen in den aufgenommenen Strom-/Spannungskurven mit steigender Anzahl von Stufen bzw. Terrassen mit lokaler (111) Geometrie.

Aus dieser Zuordnung folgt aber direkt, dass in den vorhergehenden Experimenten zur Cu-UPD eine Kupferabscheidung an Adsorptionsplätzen mit lokaler (111) Geometrie gar nicht stattgefunden haben kann, da in diesem Potenzialbereich keine entsprechenden Peaks für die Cu-Desorption beobachtet werden, und die Stufen bzw. Terrassen mit lokaler (111) Geometrie wahrscheinlich durch adsorbierte Sauerstoffspezies blockiert werden. Erst nach Reduktion der Oberfläche oder der Desorption/Verdrängung dieser Spezies mit adsorbiertem Wasserstoff durch Polarisieren der Elektrode bei einem negativen Potenzial, scheint eine Adsorption von Kupfer auf diesen Adsorptionsplätzen möglich.

Tabelle 7-B: Integrierte Ladungsmengen q_{ges} für die Cu Desorption von der Ru/Pt(533), Ru/Pt(111), Ru/Pt(311) und Ru/Pt(511) Elektrode im Bereich von 150-400 mV nach Abzug einer schrägen Basislinie (siehe Abbildung 7-14) und abgeschätztes Verhältnis der Peakladungen q_{200mV} zu q_{300mV} .

Elektrode	Substrat des Ru Films	$q_{ges} / \mu C cm^{-2}$	Verhältnis $q_{200mV}:q_{300mV}$
Ru/Pt(533)	Pt(S)-[4(111)x(100)]	480	1:3
Ru/Pt(111)	Pt(111)	456	0:1
Ru/Pt(311)	Pt(S)-[2(111)x(100)] \equiv Pt(S)-[2(100)x(111)]	521	2:1
Ru/Pt(511)	Pt(S)-[3(111)x(100)]	407	3:1

7.6 Pt Abscheidung auf den quasi-einkristallinen Ru Filmen

Bei der Aufnahme der zyklischen Voltammogramme einiger Ru Film Elektroden, die anscheinend schlecht präpariert, wahrscheinlich zu lange bei zu hoher Temperatur geheizt wurden oder auf denen vor der Präparation nicht genug Ru reduktiv abgeschieden wurde, wird das Auftauchen von neuen Peaks in Potenzialbereichen um 200-300 mV beobachtet. Ein Beispiel für eine schlechte Präparation der Ru/Pt(311) Elektrode ist in Abbildung 7-15 dargestellt. Der anschließende Versuch, die Oberfläche mit Hilfe der Cu UPD zu charakterisieren zeigt, dass neben dem für eine gut präparierte Elektrodenoberfläche zu beobachtenden Peak bei einem Potenzial um 200 mV (siehe Abbildung 7-6) bei höheren Potenzialen zusätzliche Peaks für die Cu Desorption beobachtet werden können. Ein direkter Vergleich der beiden voltammetrischen Profile für die Cu UPD an der schlecht präparierten Ru/Pt(311) und der Pt(311) Elektrode zeigt, dass der Peak bei 230 mV der Wasserstoff Adsorption/Desorption an Ru freien Stufen mit lokaler (100) Geometrie zugeordnet werden kann. Dies wird durch den Vergleich der Peaks für die Cu UPD an der schlecht präparierten Elektrode mit denen der Peaks mit Voltammogramm für die Cu UPD an der Pt(311) Elektrode (siehe Abbildung 7-4) bestätigt.

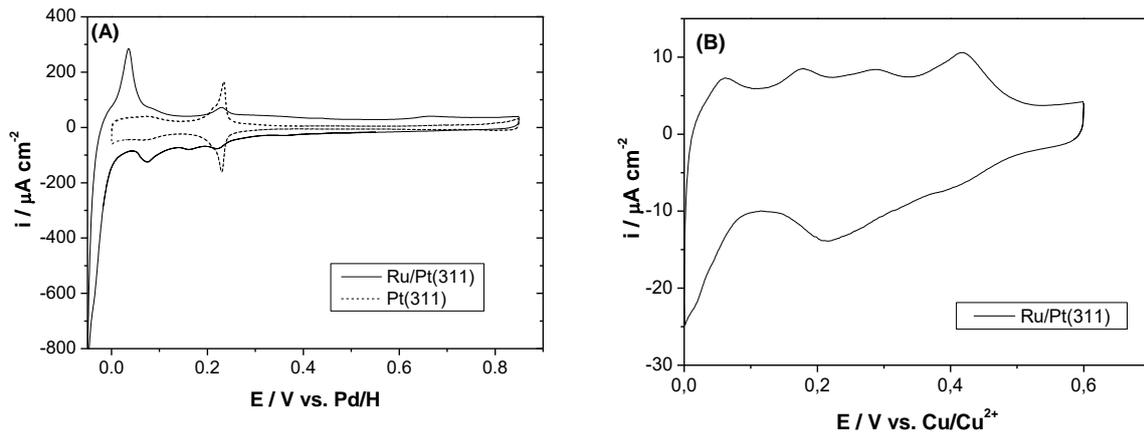


Abbildung 7-15: (A) Zyklisches Voltammogramm der Ru/Pt(311) und Pt(311) Elektrode in 0,1 M H_2SO_4 . $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (B) Zyklisches Voltammogramm der Cu UPD an der Ru/Pt(311) Elektrode in 10^{-3} M CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 . $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

In den folgenden Experimenten an den niedrig indizierten Ru Filmen wurde untersucht, ob es mit Hilfe der Cu UPD an den Ru Filmen, anhand des Auftretens von Peaks bei höheren Potenzialen als 300 mV, möglich ist das Vorhandensein von Pt-Domänen zu erkennen und wie deren Einfluss auf die zyklischen Voltammogramme der Ru Film Elektroden ist. Die Pt Abscheidung auf der Elektrodenoberfläche erfolgte hierbei durch mehrmaliges Einbringen der Elektrode, an der ein Tropfen 10^{-3} M H_2PtCl_6 -Lösung in Milliporewasser hing, in eine Wasserstoffatmosphäre, wobei jeweils für 5 Sekunden reaktiv Pt auf der Oberfläche abgeschieden wird. Dies gewährleistete, dass jeweils nur geringe Mengen Pt an der Oberfläche abgeschieden werden. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass Pt anstatt in (Sub-)Monolagen auch als dreidimensionale Pt-Cluster abgeschieden wird. Dies wäre nur durch einen galvanischen Austausch von z. B. adsorbiertem Kupfer gegen Pt möglich, wie es von A. A. Abd-El-Latif [438] nach Abschluss dieser arbeiten untersucht wurde, da hier aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion maximal eine halbe Monolage Pt abgeschieden werden kann. Nach jeder Abscheidung wurde die Oberfläche per zyklischer Voltammetrie in kupferfreiem bzw. durch die Cu UPD in kupferhaltigem Grundelektrolyten untersucht.

Der Einfluss von präadsorbiertem Pt auf das zyklische Voltammogramm der Ru/Pt(100) Elektrode ist in Abbildung 7-18 dargestellt. Bereits nach einmaliger Adsorption von Pt ist das für die Elektrodenoberfläche charakteristische Peakpaar bei 0 mV vollständig unterdrückt und es kann nur noch ein einzelner, breiter Peak beobachtet werden. Gleiches gilt für die Peaks der Adsorption/Desorption von Sulfat.

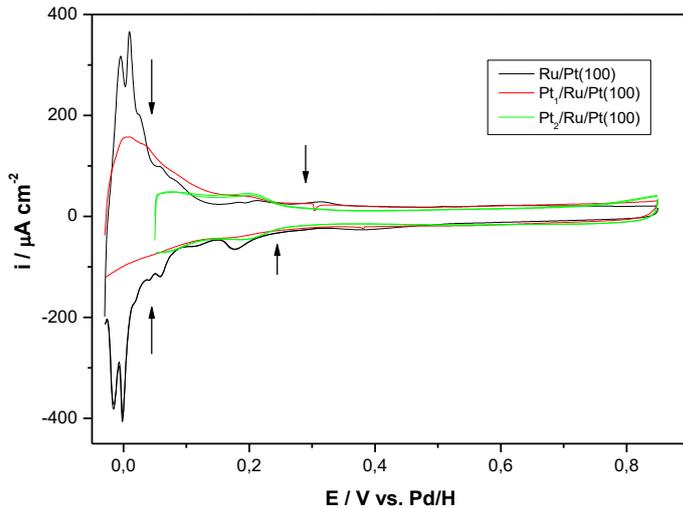


Abbildung 7-16: Zyklische Voltammogramme der Ru/Pt(100) und Pt_x/Ru/Pt(100) Elektrode in 0,1 M H₂SO₄. Der Index x gibt die Anzahl der Pt Abscheidungen an. Pfeile markieren Änderungen im Voltammogramm nach erfolgter Pt Abscheidung. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Nach der folgenden Pt Abscheidung wurde die Potenzialuntergrenze mit 50 mV zu niedrig gewählt, um den Einfluss weiter abgeschiedener Pt Mengen genau zu beschreiben.

Im zyklischen Voltammogramm für die Cu UPD der mit Pt modifizierten Ru/Pt(100) Elektrode wird ebenfalls die Unterdrückung der typischen Peaks für Terrassen mit lokaler (100) Geometrie beobachtet (siehe Abbildung 7-17). Die von Huxter *et al.* [69] durch Variation der Terrassenbreite getroffenen Zuordnung der Peaks bei 0 mV zu der Wasserstoff- bzw. Hydroxid-Adsorption/Desorption an den Terrassenplätze wird hierdurch bestätigt.

Gleichzeitig mit dem Verschwinden des Peaks in dem Potenzialbereich um 200 mV wird eine Vergrößerung der Ladung im Potenzialbereich oberhalb von 200 mV beobachtet, ebenso eine Vergrößerung der Doppelschichtladung. Nach zweimaliger Pt Abscheidung sind bei 300 bzw. 450 mV zwei breite Peaks zu erkennen.

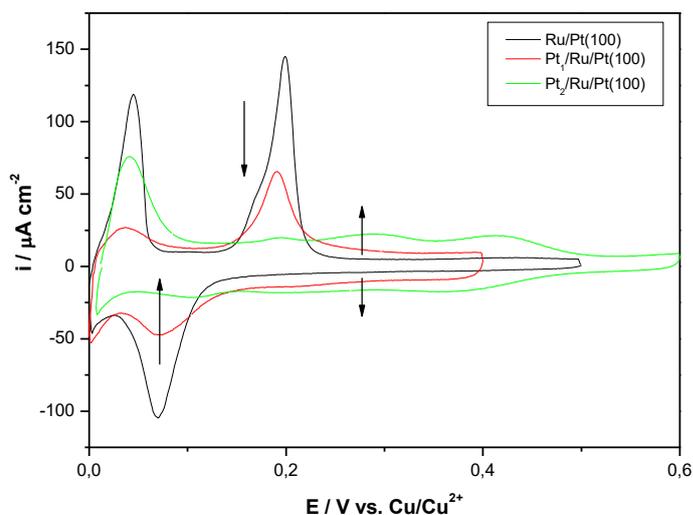


Abbildung 7-17: Zyklische Voltammogramme der Cu UPD an der Ru/Pt(100) und den Pt_x/Ru/Pt(100) Elektroden in 10⁻³ M CuSO₄ in 0,1 M H₂SO₄. Der Index x gibt die Anzahl der Pt Abscheidungen an. Pfeile markieren Änderungen im Voltammogramm nach erfolgter Pt Abscheidung. $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Ähnliche Effekte werden in den Voltammogrammen der Ru/Pt(111) und Ru/Pt(110) Elektrodenoberfläche nach Pt Abscheidung beobachtet, wie sie in Abbildung 7-18 dargestellt

sind. Auch hier werden die für die Ru Filme charakteristischen Peaks mit fortschreitender Pt Abscheidung unterdrückt. Gleichzeitig tritt in den Voltammogrammen für die Kupfer Unterpotenzialabscheidung auf diesen Oberflächen eine Vergrößerung der Ladung im Potenzialbereich oberhalb von 200 mV auf, und bei 300 bzw. 450 mV können zwei neue Peaks beobachtet werden. Das wiederholte Abscheiden von Pt scheint außerdem die Oberfläche aufzurauen, was sich besonders in den Voltammogrammen für die Cu UPD an der Ru/Pt(111) Elektrode durch eine Vergrößerung der Doppelschichtladung bemerkbar macht.

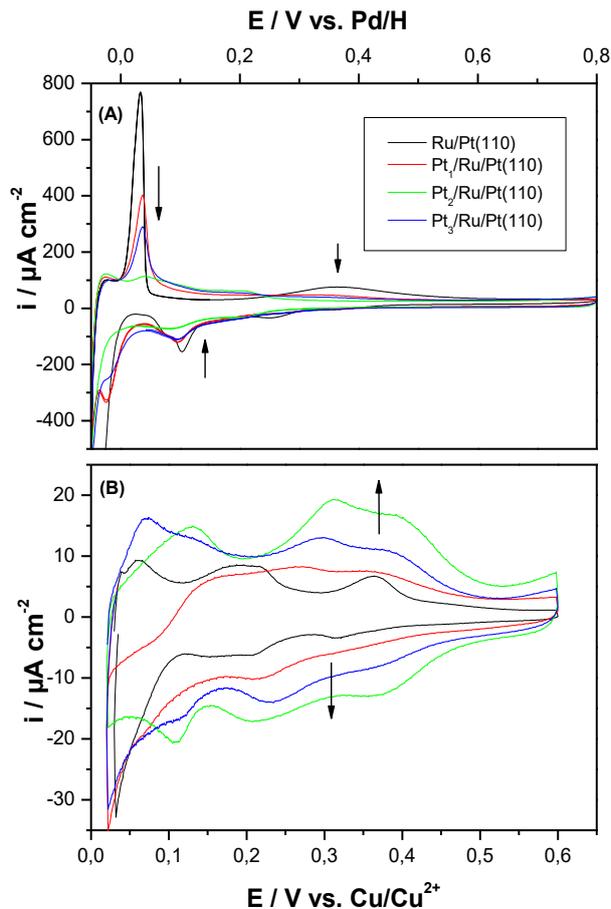


Abbildung 7-18: Zyklische Voltammogramme (A) der Ru/Pt(110) und Pt_x/Ru/Pt(110) Elektroden in 0,1 M H₂SO₄ mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ und (B) der Cu UPD an der Ru/Pt(110) und den Pt_x/Ru/Pt(110) Elektroden in 10⁻³ M CuSO₄ in 0,1 M H₂SO₄ mit $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Der Index x steht für die Anzahl der Pt Abscheidungen. Pfeile markieren Änderungen im Voltammogramm nach Pt Abscheidung.

Die relativ einfachen Experimente zeigen, dass die Abscheidung von Pt auf den Oberflächen der untersuchten Ru Filme zu einer erhöhten Ladungsdichte in den Voltammogrammen für die Cu UPD im Potenzialbereich oberhalb 200 mV führt und nach Abscheidung größerer Pt-Mengen durchaus charakteristische Peaks für das Vorhandensein von Pt-Domänen gefunden werden können. Sie zeigen im Umkehrschluss aber auch, dass solche Pt-Domänen vor der Pt Abscheidung nicht vorhanden waren, und sind ein weiteres Indiz dafür, dass es sich bei den Ru Filmen um eine neue Art von Elektrodenoberfläche handelt. Leider ist in den Voltammogrammen für die Ru-freie Pt Einkristalloberfläche immer nur die Unterdrückung der charakteristischen Peaks für die Wasserstoff-Adsorption/Desorption, zu beobachten. Nie wird

das Auftauchen der charakteristischen Peaks für die Wasserstoff-Adsorption an den Ru-freien Pt Einkristalle beobachtet. Dies und die Tatsache, dass in den Voltammogrammen für die Cu UPD nur Peaks bei Potenzialen wie für die Cu UPD an polykristallinen Pt Oberflächen gefunden werden, deutet darauf hin, das Pt hier in 3D-Clustern abgeschieden wird und nicht wie erhofft als Platin (Sub-)Monolage. Die abgeschieden Pt-Menge kann aber nicht allzu groß sein. In den Voltammogrammen werden keine Peaks für die Adsorption von Wasserstoff wie an einer polykristallinen Pt Oberfläche beobachtet.

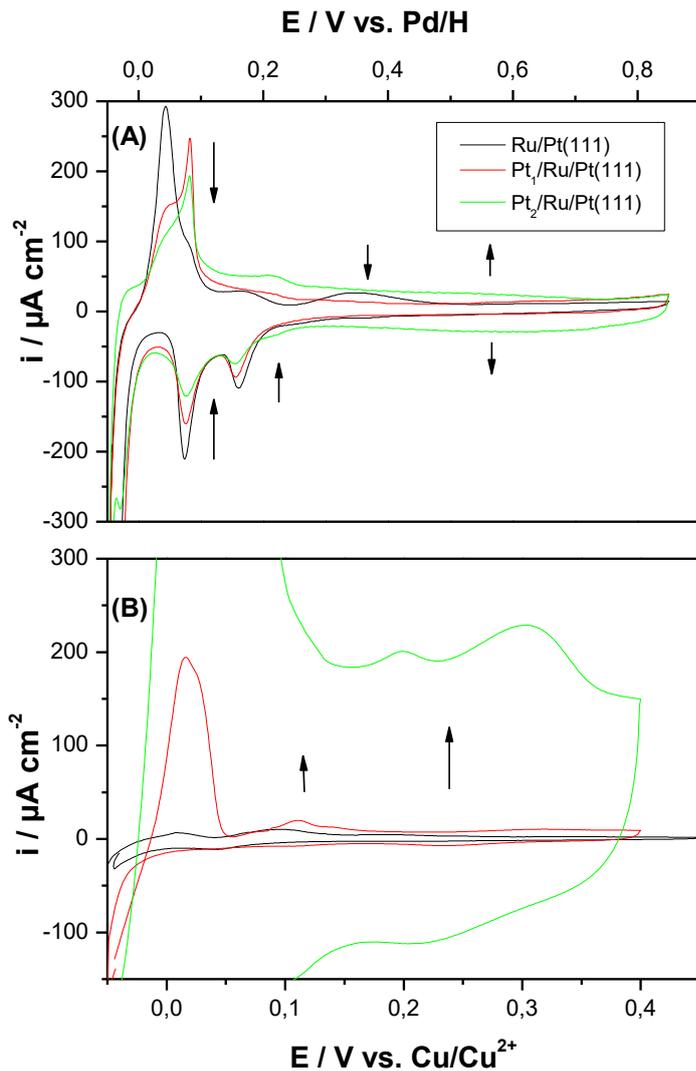


Abbildung 7-19: Zyklische Voltammogramme (A) der Ru/Pt(111) und $\text{Pt}_x/\text{Ru/Pt(111)}$ Elektroden in 0,1 M H_2SO_4 mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ und (B) der Cu UPD an der Ru/Pt(111) und den $\text{Pt}_x/\text{Ru/Pt(111)}$ Elektroden in 10^{-3} M CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 mit $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Der Index x steht für die Anzahl der Pt Abscheidungen. Pfeile markieren Änderungen im Voltammogramm nach Pt Abscheidung.

7.7 Diskussion der Ergebnisse

In den hier vorgestellten Experimenten wurde die Kupfer UPD aus 10^{-3} M CuSO_4 in 0,1 M H_2SO_4 mit einer Potenzialuntergrenze von 0 mV vs. Cu/Cu^{2+} an Ru Filmen auf den niedrig indizierten Pt(100), Pt(110) und Pt(111) Oberflächen, gestuften $\text{Pt(S)-[n(100)x(111)]}$ Oberflächen mit $n = 2..6$ und der Pt(533) Oberfläche untersucht. Für die Ru Filme auf der

Pt(110) und der Pt(111) Oberfläche konnte trotz gelungener Präparation der Oberflächen keine signifikante Cu Desorptionsladung beobachtet werden, woraus geschlossen wurde, dass diese Oberflächen für die Cu UPD blockiert sind, wahrscheinlich durch eine Sauerstoffspezies wie OH. Dies wird auch bei der Cu UPD an anderen Ru Oberflächen beobachtet [219, 220]. Die Ergebnisse der diffusionskontrollierten, progressiven Kupferabscheidung aus dem verdünnten kupferhaltigen Elektrolyten, bei denen Kupfer während Potenzialzyklen im Bereich von -200 bis 50 mV absorbiert wurde, zeigen aber, dass es bei niedrigen Potenzialen möglich ist, die Oberfläche zu reduzieren. Für die Cu Desorption wird hier ein Peak bei 320 mV beobachtet. Für die Cu UPD auf der Ru/Pt(100), den Ru/Pt(S)-[n(100)x(111)] Oberflächen und der Ru/Pt(533) Oberfläche wird für die Kupferdesorption ein Peak bei einem Potenzial um die +200 mV vs. Cu/Cu²⁺ beobachtet. Die für die Ru/Pt(100) Oberfläche ermittelte Ladungsdichte des Kupfer Desorptionspeaks entspricht mit 443 $\mu\text{C cm}^{-2}$ dabei in etwa der Ladungsdichte einer (100)(1x1) Cu Überstruktur, wie sie auf einer Pt(100) Elektrode gefunden wird [Alakl, 1995 #5511]. Mit steigender Stufendichte sinkt die Ladungsdichte dieses Peaks. Für die Pt(311) Elektrode beträgt sie nur noch 102 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Die durch Auftragung der Peakladungen als Funktion der Stufendichte bzw. $[1/(n-1/2)]$ ermittelte Steigung beträgt -491 $\mu\text{C cm}^{-2}$. Dies entspricht dem Wert der Ladungsmenge für eine Cu-Monolage. Durch Vergleich der experimentell ermittelten Ladungen mit den nach dem Modell der harten Kugeln für vizzinal gestufte Oberflächen zu erwartenden Ladungen konnte geschlussfolgert werden, dass die gefundenen Ladungsdichten für den Peak bei 200 mV den zu erwartenden Terrassenladungen entsprechen. Dabei werden wahrscheinlich die beiden Reihen unterhalb bzw. an der Stufe nicht oder nur unvollständig mit Kupfer belegt. Neben den systematischen Änderungen für den bei 0 mV beobachteten Doppelpeak stellt dies ein weiteres Indiz dafür dar, dass nach der Adsorption des Rutheniums und dem anschließenden Heizen der mit Ru modifizierten Pt Elektrode ein epitaktischer, quasi-einkristalliner Ru Film auf dem Substrat entsteht. Neben dem Peak bei Potenzialen um die 200 mV wurde ein weiterer Peak im Potenzialbereich um die 70 mV beobachtet, der aufgrund seiner geringen Ladungsdichte zuerst der Cu Desorption von Cu an Stufenplätzen zugeordnet wurde. Die Ladungsdichte dieses Peaks zeigt aber keine lineare Abhängigkeit von der Stufendichte. In Experimenten, bei denen Kupfer progressiv aus verdünntem Kupferelektrolyten bei sehr negativen Potenzialen abgeschieden wird, kann bei einem etwas höherem Potenzial von 290 mV ein zusätzlicher Peak beobachtet werden, dessen Ladungsdichte sich entsprechend der Stufendichte ändert. Dies zeigt eindeutig, dass die erste Zuordnung des Peaks bei 70 mV falsch war. Wie es den Anschein hat, werden die Stufen der Ru/Pt(S)-[n(100)x(111)] Elektroden ebenfalls durch eine Spezies blockiert, die nur durch

Reduktion bei niedrigem Potenzial entfernt werden kann. Der Peak bei 70 mV wird daher der Cu Desorption von Defekten zugeordnet.

Die Potenziale, bei denen für die Cu Desorption von den Terrassen- bzw. Stufenplätzen das Peakmaximum beobachtet wird, unterscheiden sich aber stark von den Werten, wie sie z. B. an der Ru(0001) Elektrode für die Cu Desorption beobachtet werden und hängt möglicherweise mit einem elektronischen Effekt des Pt Substrats zusammen. Dies setzt allerdings voraus, dass die Ru Schicht nicht allzu dick ist, allerhöchstens 2-3 Monolagen. Tabelle 7-C fasst einige Literaturwerte und die experimentell ermittelten Peakpotenziale zusammen. Für die Cu Desorption an einer im Vakuum präparierten Ru(0001) Oberfläche in HClO₄ finden Stuve *et al.* ein Peakpotenzial von 140 mV [228]; für die Cu UPD an Ru Submonolagen auf Pt(111) wurde von Nagel *et al.* ein Potenzial von 200 mV beobachtet [222]. Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede der Peakpotenziale mag sein, dass die Gitterkonstanten der Oberflächeneinheit zelle für Ru, das epitaktisch auf Pt abgeschieden wird, sich von einem reinen Ru Substrat unterscheiden muss (z. B. 0,277 nm für Pt(111) anstatt 0,271 nm für eine Ru(0001) Oberfläche berechnet nach [54]). Auch gibt es keine quadratischen Oberflächeneinheitenzellen im hexagonalen Kristallsystem. Ein Unterschied im Fall der Ru(0001) Elektrode, also zwischen der Ru/Pt(111) Elektrode und dem von Stuve *et al.* an der Ru(0001) bestimmten Potenzial kann auch auf den Einfluss der unterschiedlichen Elektrolyte zurück zu führen sein (spezifische Adsorption des Sulfat).

Tabelle 7-C: Experimentelle- (*exp.*) und Literaturwerte (*lit.*) der Peakpotenziale für die Cu Desorption nach UPD von Cu an verschieden Pt und Ru (Einkristall-)Oberflächen. Alle Potenziale (teilweise umgerechnet) vs. Cu/Cu²⁺ (10⁻³ M).

Oberfläche	Ru bulk (<i>lit.</i>) / mV	Ru Film (<i>exp.</i>) / mV	Ru Monolage (<i>lit.</i>) / mV	Pt (<i>lit.</i>) / mV
Hexagonal “(111)/(0001)”	140 [228, 229]	320	200 [222]	370
Quadratisch “(100)”	-	200	-	460 [204]
Polykristallin	135	(70?)	130 [222]	-

Die Beobachtung, dass die Cu UPD an den hexagonalen Ru/Pt(111)-Filmen bzw. der Ru(0001)-Einkristalloberfläche, in der obigen Tabelle unter der Bezeichnung “(111)/(0001)” zusammengefasst, stabiler ist als an quadratischen “(100)” Ru/Pt(100) Filmen (vgl. Tabelle

7-C) ist aber schon verwunderlich, da die Cu Desorption an hexagonalem, Ru freiem Pt(111) bei deutlich niedrigerem Potenzial startet als an der quadratischen, Ru-freien Pt(100) Oberfläche (siehe Abbildung 7-3). Bei allen Experimenten zur Cu UPD an den verschiedenen, gut präparierten Ru Film Elektroden wurden keine Peaks im Potenzialbereich beobachtet, in dem normalerweise die Cu UPD an den reinen, Ru freien Pt Oberflächen beobachtet wird. Erst nach reduktiver Abscheidung von Platin konnten entsprechende Peaks beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass auf den Ru Film Elektroden keine größeren Pt-Domänen existieren. Hoster *et al.* beobachten beim Heizen von Ru Submonolagen, die im Vakuum auf Pt(111) abgeschieden wurden, unter Verwendung von Rastertunnelmikroskopie die Bildung von RuPt Legierungen bei Temperaturen > 673 K [439, 440]. Ob auch hier beim Heizen der Elektroden die Bildung einer (geordneten) RuPt Legierung stattgefunden hat, kann durch die Experimente nicht ausgeschlossen werden.

Leider waren die zwei Wochen in Cardiff viel zu kurz, um weitere Experimente durchzuführen. Problematisch an den Messungen bleibt die Präparation der Ru-Filme: das Heizen der Pt Elektrode nach erfolgter Ru Abscheidung war nicht immer erfolgreich. Teilweise musste die Reinigung/Präparation mehrmals wiederholt werden, um ein sauberes Voltammogramm der Oberfläche zu erhalten. Eine endgültige, definitive Klärung der Oberflächenstruktur der Ru Film Elektroden können wohl nur entsprechende LEED bzw. STM Experimente bringen, die aber in Cardiff zum Zeitpunkt der Beendigung dieser Arbeit noch nicht erfolgreich durchgeführt wurden. Die Frage, ob die beiden bei 0 mV vs. Pd/H an der Ru/Pt(100) Elektrode zu beobachtenden scharfen Peaks mit der Adsorption von Wasserstoff oder aber mit der Adsorption von Hydroxid zusammenhängen, könnte durch CO- bzw. NO-Verdrängungsexperimente (wie sie z. B. von Kibler *et al.* [23] an der Ru(0001) Elektrode durchgeführt wurden) geklärt werden.

8 Abscheidung von Wolfram an Pt Einkristallen

8.1 Ergebnisse der Diplomarbeit

In der Diplomarbeit [427] wurde unter Verwendung der zyklischen Voltammetrie, *ex situ* XPS und LEED die Adsorption von Wolfram an der (aufgerauten) Pt(111) Einkristalloberfläche untersucht.

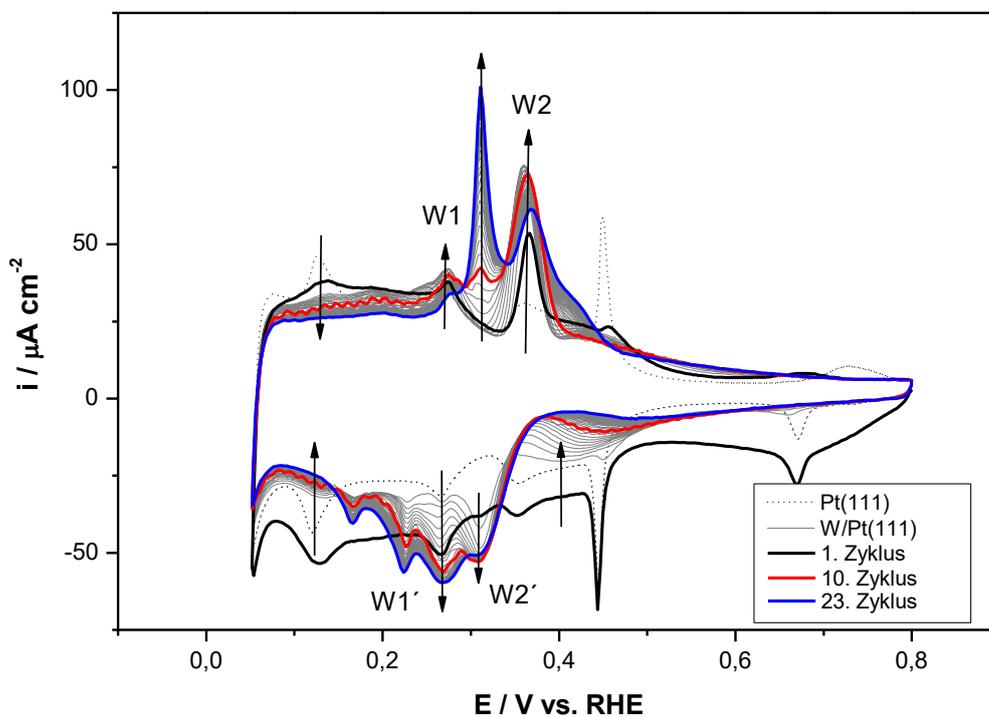


Abbildung 8-1: Adsorption von W an Pt(111) während Potenzialzyklen zwischen 50 und 800 mV vs. RHE in 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 und Grundbild der Pt(111) Elektrode in 0,5 M H_2SO_4 . Pfeile zeigen Änderungen im Voltammogramm mit der Zeit. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Ein typisches Voltammogramm, wie es nach Immersion der Pt(111) Elektrode bei 800 mV während 23 Potenzialzyklen im Bereich von 50-800 mV vs. RHE in 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 für die Adsorption von Wolfram auf der Pt(111) Oberfläche erhalten wird („W/Pt(111)“), ist in Abbildung 8-1 dargestellt (graue Linienführung). Um Änderungen im Voltammogramm zu verdeutlichen sind zusätzlich der erste anodische bzw. zweite kathodische Halbzyklus und der zehnte bzw. letzte Zyklus durch eine dicke, farbige Linienführung hervorgehoben. Im zyklischen Voltammogramm sind im anodischen Halbzyklus, neben einer

Vielzahl weiterer Peaks, zwei charakteristische Oxidationspeaks für die mit Wolfram modifizierte Pt(111) Elektrode bei Potenzialen von 310 (W1) und 360 mV (W2) zu beobachten. Während der zweite Peak bereits im Verlauf weniger Potenzialzyklen seine endgültige Form annimmt und die Ladungsdichte unter diesem Peak danach zeitlich fast konstant bleibt, ändert sich die Ladungsdichte des ersten Peaks noch stark und das Maximum dieses Peaks verschiebt sich zu höheren Stromdichten - bis sich ein stationärer Zustand einstellt. Im kathodischen Verlauf des Voltammogramms sind zwei Peaks W1' und W2' bei +265 mV und +220 mV erkennbar. Die für die Sulfat Adsorption bzw. Desorption charakteristischen Peaks werden im Laufe der Zeit fast vollständig unterdrückt. Die Wasserstoffladungsdichte im Potenzialbereich von 50-250 mV scheint zu diesem Zeitpunkt aber nur um ca. 10 % unterdrückt zu werden. Die Zuordnung dieser Peaks zu bestimmten Prozessen an der Elektrodenoberfläche, der Adsorption einer W-Spezies als Wolfram(0) oder als Wolframoxid, konnte in der Zeit während der Diplomarbeit nicht eindeutig getroffen werden. Zum damaligen Zeitpunkt wurde vermutet, dass der zeitlich zuerst zu beobachtende Peak W2 einer Wolfram Spezies an Stufen bzw. Defekten zuzuordnen ist, und der Peak W1 einer Wolfram Spezies an Terrassen bzw. Domänen mit lokaler (111) Geometrie.

Aufgrund der Überlagerung der Peaks bei der Wolframadsorption mit denen der Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff und Sulfat an der Pt(111) Elektrode war eine exakte Bestimmung des Bedeckungsgrads aus der Unterdrückung der Wasserstoff Adsorption nicht möglich. Daher wurde mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie versucht, den Oxidationszustand und den Bedeckungsgrad des Wolframadsorbat zu bestimmen. Hierbei wurde immer - unabhängig vom Emersionspotenzial der Elektrode aus dem Elektrolyten - nach Transfer der Elektrode ins Ultrahochvakuum-System ein breiter Peak bei einer Bindungsenergie von 32,6 eV im Photoelektronenspektrum gefunden, der Wolfram in der Oxidationsstufe +4 bis +6 (siehe Abbildung 8-2) zugeordnet wurde.

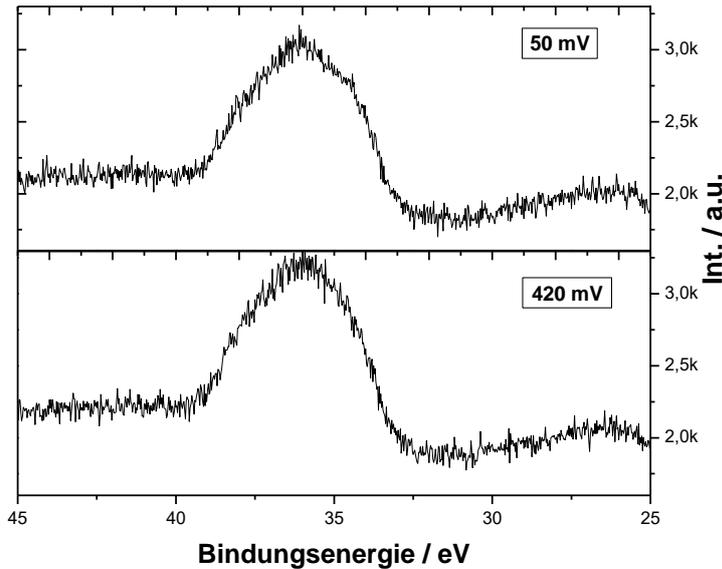


Abbildung 8-2: *Ex situ* Röntgenphotoelektronenspektren des W4f Peaks nach Adsorption von W auf Pt(111) aus 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,1 M H_2SO_4 . Emersion der Elektrode bei 50 und 420 mV vs. RHE. Mg-K α (1253,6 eV), 280 W, PE 50 eV.

Es gelang allerdings nicht, den W4f-Dublette Peak aufzulösen. Dies wurde auf die Oxidation des Wolframadsorbats beim Transfer der Elektrode zurückgeführt. Der schwefelsaure Grundelektrolyt wird beim Abpumpen der Vorkammer durch das Verdampfen von Wasser höher konzentriert und wirkt dann stark oxidierend.

Aus der im zyklischen Voltammogramm integrierten Ladungsdichte unter den zwei charakteristischen Peaks im anodischen Halbzyklus und dem durch XPS bestimmten Bedeckungsgrad (Wolframatome zu Platinatome auf der Oberfläche der Elektrode), der jeweils um die 5 % betrug, wurde gefolgert, dass das Wolframadsorbat vor Transfer der Elektrode in das Ultrahochvakuumssystem metallisch, als W^{+0} , auf der Oberfläche vorgelegen haben muss, sollte die Ladungsdichte unter den beiden Peaks wirklich einem Elektronentransfer zuzuordnen sein. Als Begründung für das Vorliegen des Wolframs in der Oxidationsstufe „ ± 0 “ wurde in der Diplomarbeit angenommen, dass metallisches Wolfram durch eine positive Wechselwirkung mit dem Substrat stabilisiert wird (UPD Effekt). Die Differenz der Austrittsarbeiten für die (111)-Flächen von Wolfram und Platin beträgt nach [54] 1,55 eV. Das Normalpotenzial für die Reaktion $\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow \text{W}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$ beträgt -0,09 V vs. NHE. Daher war es plausibel, für Wolfram eine UPD ähnliche Abscheidung anzunehmen. Nach dem von Kolb *et al.* empirisch gefundenen Zusammenhang zwischen der Differenz der Austrittsarbeiten $\Delta\phi$ und dem UPD Potenzial aus Gleichung (2.13), könnte Wolfram somit bis ca. +600 mV im metallischen Zustand vorliegen.

Durch die nachfolgenden Untersuchungen soll versucht werden, offene Fragen aus der Diplomarbeit zur Wolframadsorption auf Pt Elektroden zu klären:

- Ist der zeitlich zuerst zu beobachtende Peak W2 der Adsorption einer Wolfram Spezies an Stufen bzw. Defekten zuzuordnen und der Peak W1 der Adsorption einer Wolfram Spezies an Terrassen bzw. Domänen mit lokaler (111) Geometrie?
- Warum sind die Bedeckungsgrade des Wolframadsorbats so niedrig? Was ist der maximale Bedeckungsgrad mit Wolfram?
- Ist Wolfram bei niedrigen Potenzialen als $W^{\pm 0}$ an der Oberfläche der Pt(111) Elektrode adsorbiert, welches reversibel oxidiert bzw. reduziert wird?
- Wenn es nicht als W^{+0} adsorbiert ist, in welcher Oxidationsstufe liegt das Wolframoxid bei niedrigen Potenzialen dann vor? Wird es bei höheren Potenzialen als Wolfram(VI)oxid desorbiert? Resultiert die Ladungsdichte unter den beiden Peaks aus einem Elektronentransfer, bei dem das Ion an der Oberfläche chemisch gebunden wird oder finden eventuell nur pseudo-kapazitive Vorgänge statt, d.h. das adsorbierte Ion geht keine chemische Bindung mit der Elektrode ein und es findet nur ein Elektronentransfer statt?

8.2 Adsorption von Wolfram an vizinalen Pt(111) Oberflächen und Pt(755)

Die Untersuchung der W-Adsorption an gestuften Einkristallen mit unterschiedlicher Terrassenweite mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie bietet eine einfache Möglichkeit herauszufinden, ob die beiden Peaks W1 bzw. W2 der Adsorption an Terrassen- bzw. Stufenplätzen zuzuordnen sind. Mit steigender Stufendichte sollte die Ladung unter dem Peak W2 zunehmen bzw. die unter W1 abnehmen.

8.2.1 Voltammetrische Profile der verwendeten Einkristalle im Grundelektrolyten

Die Grundbilder bzw. voltammetrischen Profile der einzelnen, wolframfreien Elektrodenoberflächen, wie sie während Potenzialzyklen im Bereich von 50-800 mV vs. RHE im Grundelektrolyten (0,5 M H_2SO_4) in der H-Zelle erhalten werden, sind in Abbildung 8-3 zusammengefasst. Sie stimmen gut mit den in der Literatur beschriebenen Voltammogrammen überein [105, 441, 442].

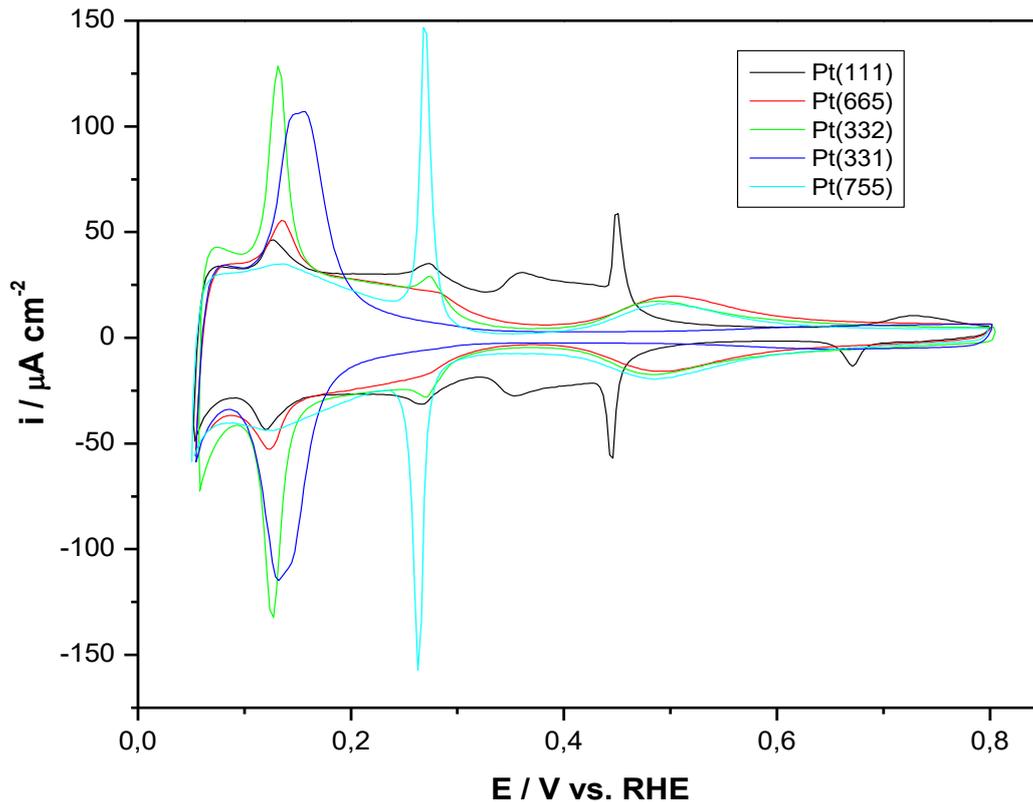


Abbildung 8-3: Voltammetrische Profile der Pt(111), Pt(665)-, Pt(332)-, Pt(331)- und Pt(755) Elektrodenoberfläche in 0,5 M H₂SO₄. dE/dt = 50 mV s⁻¹.

Zusätzlich zum normalen Bild sind im Wasserstoffbereich des Voltammogramms der Pt(111) Elektrode zwei Peaks bei Potentialen von 135 bzw. 270 mV zu beobachten. Diese Peaks werden Defekten mit lokaler (110) bzw. lokaler (100) Geometrie zugeordnet.

Abweichungen der experimentell bestimmten Grundbilder von den in der Literatur angegebenen Daten ergeben sich aus einer nicht immer experimentell zu erreichenden idealen Konfiguration des Meniskus des Elektrolyten an die Elektrodenoberfläche. Durch die Benetzung des Seitenrands der Elektrode mit Elektrolyt wird die geometrische Oberfläche vergrößert und Defekte am Rand der Elektrode werden im Voltammogramm sichtbar. Durch einen zu scharfen Meniskus, bei dem die Elektrodenoberfläche nicht vollständig bedeckt ist, wird die Oberfläche verringert. Die Einkristalle waren außerdem teilweise schon seit langem in Gebrauch, wurden unter unterschiedlichsten Bedingungen (z. B. in einer DEMS-Zelle) verwendet, und wiesen daher eine große Anzahl von Oberflächendefekten auf.

8.2.2 W-Adsorption an vizinalen Pt(111) Oberflächen

Abbildung 8-4 zeigt das Voltammogramm für die Abscheidung von Wolfram auf einer Pt(665) Oberfläche mit einer theoretischen Terrassenweite von $n = 12$ ("W/Pt(665)") nach Herstellen

des Kontaktes mit dem Elektrolyten bei einem Potenzial von 800 mV vs. RHE. Dargestellt sind hier die ersten 30 Potenzialzyklen im Bereich von 50-800 mV in 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 , bis sich ein stationärer Zustand einstellt. Der erste vollständige anodische bzw. zweite kathodische Halbzyklus, sowie der zehnte und der letzte Zyklus sind dabei wiederum durch eine dicke, farbige Linienführung hervorgehoben. Ein Vergleich der anodischen Peaks für Wolfram an Pt(665) mit denen für die Wolfram an Pt(111) (siehe Abbildung 8-4) zeigt, dass die Peaks W1 und W2 wesentlich breiter und „weniger scharf“ sind als die an Pt(111) beobachteten Peaks.

Bereits im ersten kathodischen Halbzyklus - der bedingt durch den Eintrag und die anschließende Reduktion von (Luft-)Sauerstoff beim Transfer der Elektrode in die H-Zelle mit dem wolframhaltigen Elektrolyten zu negativen Strömen hin verschoben ist - kann beobachtet werden, dass bei einem Potenzial von 330 mV ein neuer Peak W2' auftaucht, der nicht der reinen, wolframfreien Oberfläche zugeordnet werden kann. Der im Grundbild der Pt(655) Elektrode bei 140 mV deutlich zu erkennende Peak für die Wasserstoffadsorption an den Stufen mit lokaler (110) Geometrie ist um ca. 50 mV zu positiverem Potenzial hin verschoben. Im weiteren Verlauf der Potenzialzyklen ist ein zusätzlicher Peak W1' bei ca. 200 mV erkennbar. Während im ersten anodischen Halbzyklus der Peak für die Wasserstoffdesorption von Stufen mit lokaler (110) Geometrie fast vollständig unterdrückt erscheint, steigt im Verlauf der Zyklen das Maximum der Stromdichte in den folgenden fünf Zyklen, um anschließend wieder abzusinken. Möglicherweise ist dies auf das Abtrocknen der Ränder der Elektrode zurückzuführen.

Für den Peak W2 wird im ersten Zyklus nach Abzug einer schrägen Basislinie ein Ladungsdichte von $q_{W2_erster_Zyklus} = 15,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ ermittelt. Ein Beispiel für Integration der Peaks im ersten bzw. letzten Zyklus ist in Abbildung 8-5(A) gezeigt. Nach dem fünften Potenzialzyklus ändert sich die Ladungsdichte unter diesem Peak kaum noch. Die Integration des Peaks W2 im Potenzialbereich von 350 bis 480 mV nach Abzug eines schrägen Untergrundes ergibt im letzten Potenzialzyklus eine Ladungsdichte von $15,7 \mu\text{C cm}^{-2}$. Ab dem sechsten Zyklus ist der Peak W1 bei 320 mV für die Wolframoxidation zu erkennen, dessen Fläche sich im weiteren Verlauf der Potenzialzyklen stark ändert. Im letzten Zyklus wird nach Abzug einer schrägen Basislinie im Bereich von 260 bis 350 mV eine Ladungsdichte von $14,6 \mu\text{C cm}^{-2}$ für den W1 Peak bestimmt. Aufgrund der Überlappung der Peaks in diesem Potenzialbereich enthalten die ermittelten Ladungsdichten wahrscheinlich aber auch Beiträge des Peaks W2 und der Wasserstoffdesorption, wie der Versuch einer Gauss-Anpassung der Peaks W1 und W2 an das CV in Abbildung 8-5(B) beispielhaft zeigt

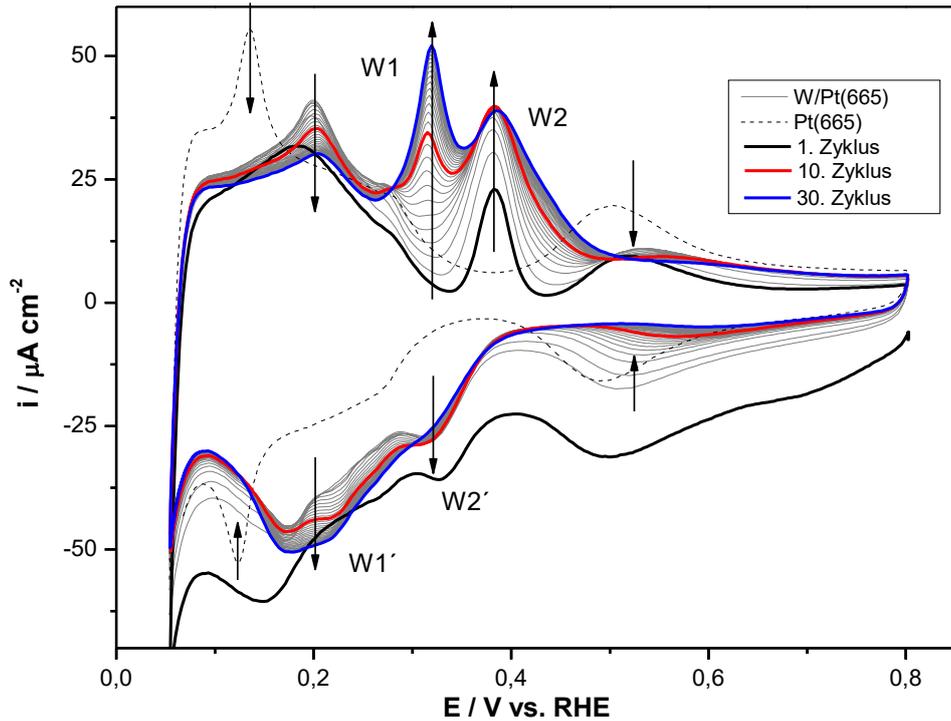


Abbildung 8-4: Adsorption von Wolfram an einer Pt(665) Elektrode während Potenzialzyklen zwischen 50 und 800 mV in 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 und Grundbild der Pt(665) Elektrode in (wolframfreier) 0,5 M H_2SO_4 . Pfeile zeigen Änderungen im Voltammogramm mit der Zeit. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Im Potenzialbereich von 75-255 mV von wird für den anodischen Halbzyklus bis zur Nulllinie eine Ladungsdichte von $96,9 \mu\text{C cm}^{-2}$ ermittelt.

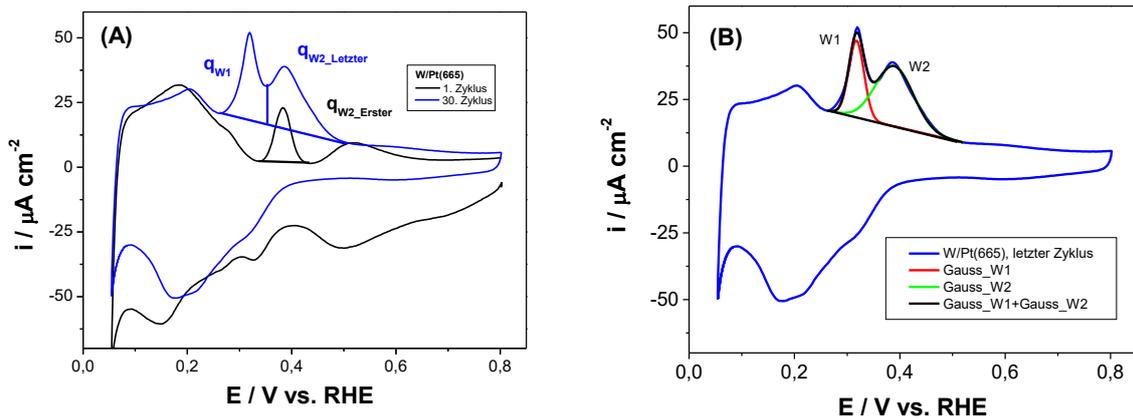


Abbildung 8-5: (A) Integration der Peaks W1 bzw. W2 im ersten bzw. letzte Zyklus und (B) Gauss Peakfit der Peaks W1 und W2 im letzten Zyklus nach Abzug einer schrägen Basislinie im Voltammogramm der Abbildung 8-4.

Im Vergleich zur wolframfreien Oberfläche, bei der in diesem Potenzialbereich eine Ladungsdichte von $116,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ bestimmt wird, hat die Ladungsdichte in diesem

Potenzialbereich im letzten Zyklus um rund 17% abgenommen. Teilweise wird diese Änderung aber auch von der starken Verschiebung der Ladungen in diesem Potenzialbereich herrühren.

Neben der Unterdrückung bzw. Verschiebung der Ladungsdichte für die Wasserstoffadsorption bzw. -desorption an den Terrassen der Einkristalloberfläche wird im Verlauf der Potenzialzyklen auch eine Unterdrückung der Ladungsdichte für die Sulfatadsorption bzw. -desorption beobachtet. Dabei scheinen die anodischen Stromdichten wesentlich stärker abzunehmen als die kathodischen Stromdichten. Dies und die Peakverschiebung deuten auf eine Auflösung von Wolfram bei anodischem Potenzial.

Ähnliche zeitliche Änderungen, wie sie für Wolfram an der Pt(655) Oberfläche beobachtet werden, können auch in den in Abbildung 8-6 gezeigten Voltammogrammen für Wolfram an der Pt(332) bzw Pt(331) Elektrode mit einer Terrassenweite $n = 6$ bzw. 3 beobachtet werden. Bereits zu Beginn der W-Adsorption am Pt(332) ist eine starke Unterdrückung der Wasserstoffadsorption an den Stufen zu beobachten. Im Laufe der Potenzialzyklen wird auch hier, neben einer gleichzeitigen Unterdrückung bzw. Verschiebung der Ladungsdichte für die Wasserstoffadsorption und -desorption von Terrassenplätzen, der Peak für die Wasserstoff Adsorption bzw. Desorption an den Stufen bei 130 bzw. 150 mV mehr und mehr unterdrückt. Die Ladungsdichte für die Sulfatadsorption bzw. -desorption, die aufgrund der geringeren Terrassenbreite geringer ist als an der Pt(111) bzw. Pt(665) Oberfläche, wird ebenfalls im Verlauf der Zeit mehr und mehr unterdrückt. Die beiden für Wolfram charakteristischen anodischen Peaks W1 und W2 können bei Potenzialen von 300 und 375 bzw. 300 und 400 mV beobachtet werden.

Für die Pt(332) Elektrode (Abbildung 8-6(A)) wird durch Integration der Ladungen im ersten anodischen Durchlauf im Potenzialbereich von 340-440 mV (W2) nach Abzug einer schrägen Basislinie eine Ladungsdichte von $16,5 \mu\text{C cm}^{-2}$ und im letzten anodischen Potenzialhalbzyklus eine Ladungsdichte von $23,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ bestimmt. Der Peak wird im Laufe der W-Adsorption immer breiter. Für den Peak W1 wird im letzten Zyklus im Bereich von 240-350 mV eine Ladungsdichte von $11,8 \mu\text{C cm}^{-2}$ ermittelt. Die Ladungsdichte des Peaks für die Wasserstoffdesorption lässt sich bei dieser Elektrode aufgrund der starken Verschiebung der gesamten Ladungsdichte für die Wasserstoffdesorption von Stufen- und Terrassenplätzen zu positiven Potenzialen hin nicht exakt bestimmen, sie wird zu etwa 40% geschätzt. Die Ladungsdichte im Potenzialbereich von 85-245 mV ändert sich von Anfangs $142,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ im Grundbild auf $129,6 \mu\text{C cm}^{-2}$ im letzten Zyklus (Abnahme um 10 %).

Die für die Wolfram an der Pt(331) Oberflächen beobachteten anodischen Peaks sind im Vergleich zu den Peaks am Pt(665) und P(332) sehr breit (siehe Abbildung 8-6(B)), der kathodische Peak für Wolfram bei 330 mV erscheint dagegen eher schmal. Allerdings ist zu bedenken, dass der Pt(331) auch der Einkristall mit der geringsten Terrassenweite ist. Eine Zuordnung der Prozesse zu Terrassen bzw. Stufen ist hier schwierig, da eine starke Wechselwirkung zwischen beiden Prozessen zu erwarten ist. Auch kann ein an den Stufen adsorbiertes Wolfram eventuell die Adsorption von Wolfram an den Terrassen behindern. Im ersten anodischen Halbzyklus ist der Peak bei 150 mV für die Wasserstoffdesorption von den Stufen im Vergleich zur wolframfreien Oberfläche bereits um ca. 30% unterdrückt, im gleichen Zeitraum wird im Potenzialbereich von 340-540 mV für den Peak W2 eine Ladungsdichte von $20,2 \mu\text{C cm}^{-2}$ ermittelt. Im letzten Zyklus wird im gleichen Bereich eine Ladungsdichte von $46,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ ermittelt, wobei die Ladungsdichte für den Wasserstoffdesorptionspeak bei 150 mV um ca. 60% abgenommen hat. Für den Peak W1 bei 300 mV wird im Potenzialbereich von 240-340 mV nach Abzug einer schrägen Basislinie eine Ladungsdichte von $5,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ bestimmt. Die Wasserstoffladung im anodischen Potenzialbereich von 75-220 mV, die für das Grundbild zu $152,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ bestimmt wurde, ändert sich im letzten Zyklus auf einen Wert von $113,4 \mu\text{C cm}^{-2}$, was einer Unterdrückung von ca. 25 % entspricht.

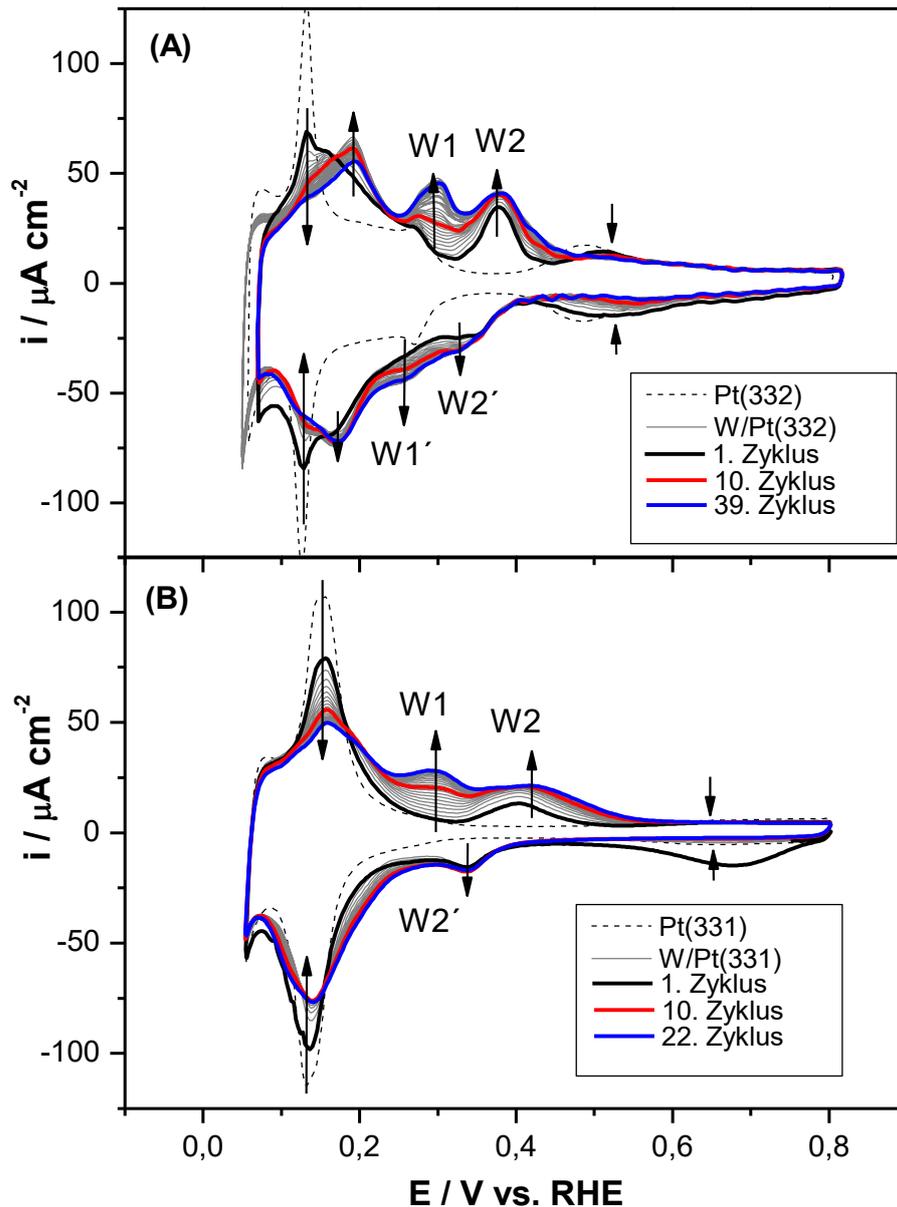


Abbildung 8-6: Adsorption von Wolfram an einer (A) Pt(332) und (B) Pt(331) Elektrode während Potenzialzyklen zwischen 50 und 800 mV in $10^{-5} M Na_2WO_4$ in $0,5 M H_2SO_4$ und Grundbild der Elektrode in (wolframfreier) $0,5 M H_2SO_4$. Pfeile zeigen Änderungen im Voltammogramm mit der Zeit. $dE/dt = 50 mV s^{-1}$.

8.2.3 W-Adsorption an Pt(755)

Das Voltammogramm für die Adsorption von Wolfram auf der Pt(755) Elektrode, die theoretisch 6 Atome breite Terrassen mit lokaler (111) Geometrie und - anders als die zuvor untersuchten Oberflächen - monoatomare Stufen mit lokaler (100) Geometrie besitzt, ist in Abbildung 8-7 dargestellt. Diese Elektrodenoberfläche erlaubt es aufgrund der besseren Trennung der Potenzialbereiche für die Desorption bzw. Adsorption von Wasserstoff an Stufen bzw. Terrassen im zyklischen Voltammogramm, die Unterdrückung der Terrassenladung

genauer zu untersuchen. Mit fortschreitender Adsorptionsdauer nimmt die Wasserstoffladung insgesamt ab und verschiebt sich zu positiveren Potenzialen, gleichzeitig wird bereits im ersten kathodischen Durchlauf das Auftauchen eines Peaks bei 325 mV beobachtet, mit einem korrespondierenden anodischen Peak bei 355 mV, dessen Ladungsdichte im Verlauf der Potenzialzyklen zunimmt. Auch hier kann bei kleinerem Potenzial wieder das Anwachsen eines zweiten Peaks bei einem Potenzial von 300 mV beobachtet werden, dessen Ladungen sich aber stark mit der zu positiveren Potenzialen verschobenen Ladung für die Wasserstoffdesorption an den Stufen überschneidet. Einhergehend mit der Abnahme der Stufenladung von einem anfangs für die wolframfreie Oberfläche bestimmten Wert von $39,3 \mu\text{C cm}^{-2}$ auf einen Wert von $36,3 \mu\text{C cm}^{-2}$ im letzten anodischen Halbzyklus, kann für das Wolframadsorbat im Potenzialbereich von 325 bis 416 mV eine Ladungsdichte von $22,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ im ersten bzw. $28,1 \mu\text{C cm}^{-2}$ im letzten Zyklus bestimmt werden. Im gleichen Zeitraum sinkt die Terrassenladung im anodischen Potenzialbereich von 75 bis 230 mV von $88,5$ auf $53,1 \mu\text{C cm}^{-2}$ (Abnahme ca. 40%). Für den zweiten Wolframpeak bei einem Potenzial von 300 mV, der in etwa ab dem zehnten Zyklus zu erkennen ist, wird durch Integration im Bereich von 295 bis 325 mV nach Abzug des Grundbildes eine Ladungsdichte von $28,1 \mu\text{C cm}^{-2}$ im letzten Zyklus bestimmt. Die Ladungsdichte ist aber wiederum nur sehr ungenau bestimmbar und stark überlagert von der Ladungsdichte des Peaks für die Wasserstoffdesorption von den Stufen. Anders als an der Pt(665)- und der Pt(332) Oberflächen - gestuften Pt Oberflächen mit lokaler (110) Geometrie der Stufen - kann an dieser Oberfläche auch nach 40 Potenzialzyklen im Bereich von 50-800 mV nur eine geringe Unterdrückung der Stufenladung beobachtet werden. Die Adsorptionsplätze mit lokaler (100) Geometrie scheinen, wie auch schon für Defekte mit lokaler(100) Geometrie, z. B. an der Pt(111)- und Pt(332) Elektrode (siehe Abbildung 8-1 und Abbildung 8-6) beobachtet wurde, nur teilweise besetzt zu werden. Dies deutet auf eine geänderte Adsorptionsgeometrie des Wolframadsorbats an diesen Orientierungen hin oder aber der Platzbedarf ist hier höher.

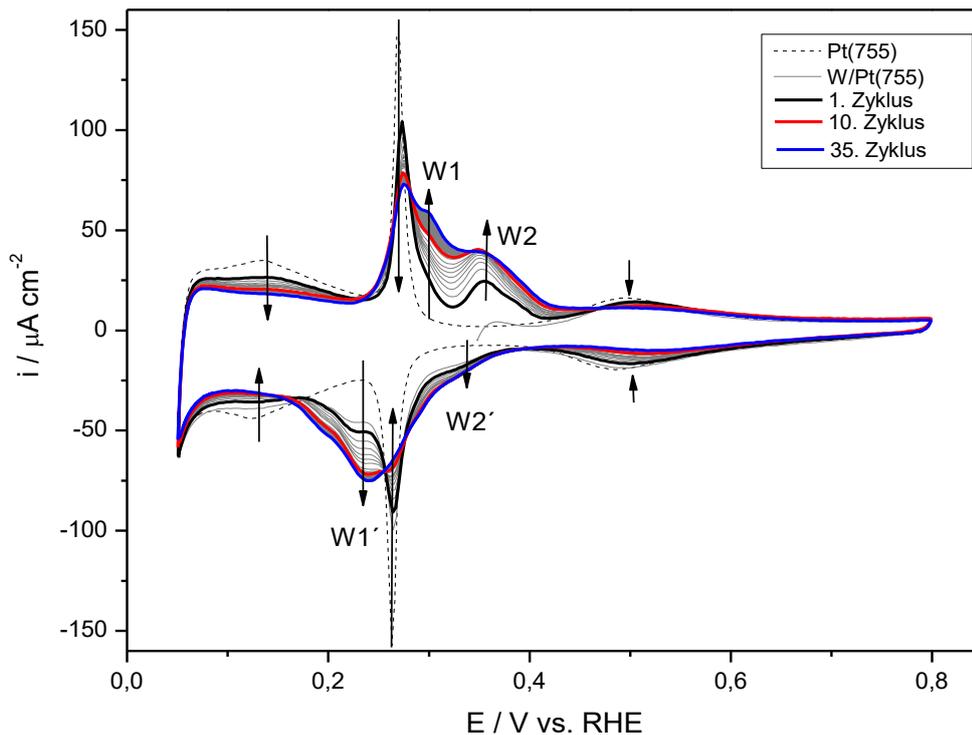


Abbildung 8-7: Adsorption von Wolfram an einer Pt(755) Elektrode während Potenzialzyklen zwischen 50 und 800 mV in 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 nach Immersion der Elektrode bei 350 mV und Grundbild der Pt(755) Elektrode in (wolframfreier) 0,5 M H_2SO_4 . Pfeile zeigen Änderungen im Voltammogramm mit der Zeit. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

8.2.4 Vergleich der experimentell ermittelten Ladungen

Der Übersichtlichkeit halber, fasst Tabelle 8-A noch einmal die aus dem ersten bzw. letzten anodischen Halbzyklus bestimmten Ladungsdichten für die beiden anodischen Peaks W1 und W2 zusammen. In dieser Tabelle werden auch die Ladungsdichten der entsprechenden anodischen Peaks für Wolfram an der Pt(111) Elektrode aus Abbildung 8-1 angegeben, die durch Integration im Potenzialbereich von 335-390 mV bzw. 290-345 mV nach Abzug einer schrägen Basislinie ermittelt wurden. Eine Auswertung der Ladungen nach der Terrassenbreite n der einzelnen Einkristalle bzw. dem „Modell der harten Kugeln“, wie sie in Kapitel 7 für die Cu Unterpotenzialabscheidung an quasi-einkristallinen Ru Filmen durchgeführt wird, macht hier keinen Sinn, da zudem davon ausgegangen werden muss, dass am Ende der Adsorptionszeit keine volle Monolage des Wolframadsorbats auf der Elektrode vorhanden ist. Vielmehr kann davon ausgegangen werden, dass sich ein quasi-stationärer Zustand für die Wolframabscheidung/-Auflösung einstellt. Zudem ist der Bedeckungsgrad von Elektrode zu Elektrode bei gleicher Adsorptionszeit stark unterschiedlich, wie an der Unterdrückung der Ladungen im Wasserstoffbereich ersichtlich.

Eine entsprechende Auftragung der aus Abbildung 8-1 bzw. Abbildung 8-4 bis Abbildung 8-7 entnommenen letzten Potenzialzyklen für Wolfram an der Pt(111), Pt(665)-, Pt(332)-, Pt(331)- und Pt(755) Elektrodenoberfläche ist in Abbildung 8-9 dargestellt.

Tabelle 8-A: Zusammenfassung der aus Abbildung 8-1 bzw. Abbildung 8-4 bis Abbildung 8-7 bestimmten Ladungsdichten für die beiden anodischen Wolframpeaks W1 und W2 aus dem ersten (q_{W2_erster}) bzw. letzten Zyklus (q_{W1} bzw. $q_{W2_letzter}$).

Elektrode	n	Stufendichte / $cm^{-1} 10^6$	$q_{W1} / \mu C cm^{-2}$	$q_{W2_erster} / \mu C cm^{-2}$	$q_{W2_letzter} / \mu C cm^{-2}$
W/Pt(111)	∞	0,00	21,0	13,2	13,4
W/Pt(665)	12	3,19	14,6	15,7	15,7
W/Pt(332)	6	6,77	11,8	16,5	23,4
W/Pt(331)	3	15,47	5,7	20,2	46,7
W/Pt(755)	6	6,37	28,1	22,7	28,1

Wie der grafischen Auftragung der Ladungsdichten in Abbildung 8-8 zu entnehmen ist, steigt mit steigender Stufendichte die Ladungsdichte unter dem Peak W2 an, gleichzeitig sinkt die Ladungsdichte unter dem Peak W1. Dies bestätigt die während der Diplomarbeit getroffene Zuordnung der beiden Peaks zu Prozessen an den Terrassen bzw. Stufen.

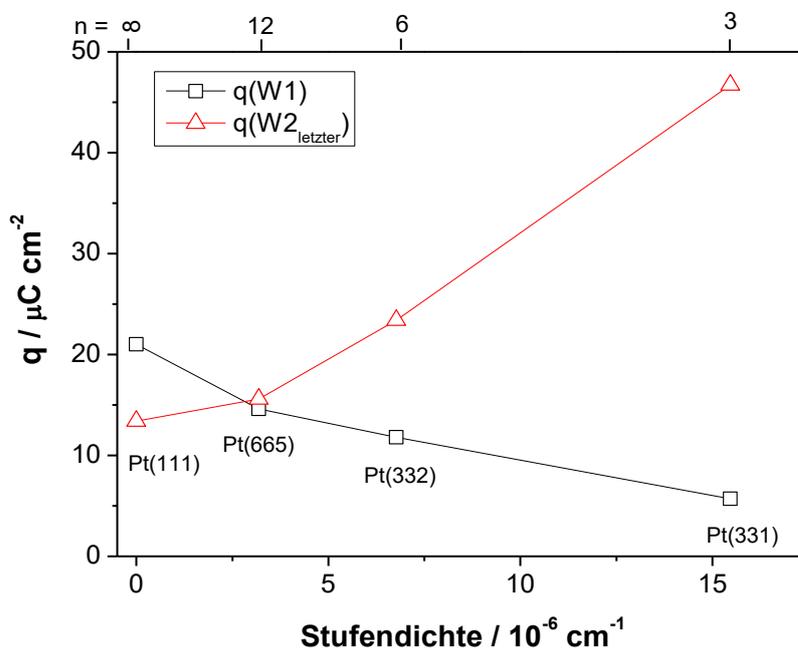


Abbildung 8-8: Grafische Auftragung Werte für die Ladungsdichte der beiden Wolframpeaks W1 und W2 aus Tabelle 8-A als Funktion der Stufendichte.

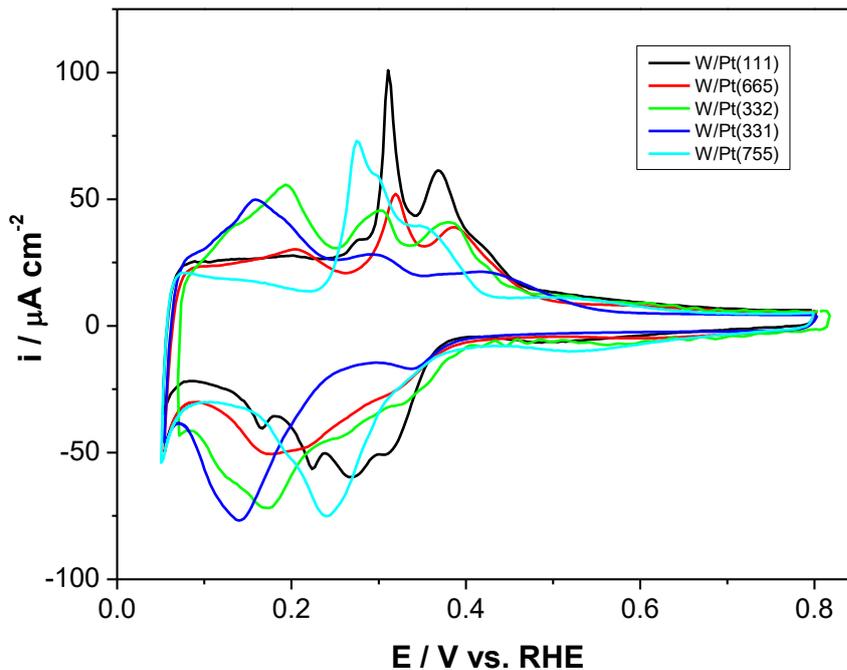


Abbildung 8-9: Vergleich der letzten Zyklen der Voltammogramme für die Adsorption von Wolfram auf den vizinalen Pt(111) Elektroden und der Pt(755) Elektrode in 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

8.3 Adsorption von Wolfram an Pt(111) aus Heteropolyoxometalat-Lösung

Abbildung 8-10 zeigt die während Potenzialzyklen im Bereich von 50 bis 800 mV in 10^{-4} bzw. 10^{-3} M $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ in 0,5 M H_2SO_4 aufgenommenen Voltammogramme für die Adsorption von 12-Dodecawolframophosphat (PW_{12}) an der Pt(111) Oberfläche. Wie auch bei der Adsorption aus Na_2WO_4 -haltiger Lösung an diesem Substrat, ist im anodischen Halbzyklus bei 360 mV und im kathodischen Halbzyklus bei 310 mV ein deutlicher Peak für das Wolframadsorbat zu beobachten, dessen Ladungsdichte durch Integration im Bereich von 315-395 mV nach Abzug der Doppelschichtladung im letzten anodischen Halbzyklus zu $64,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ bestimmt wird. Im Vergleich zur Adsorption von PW_{12} aus der niedriger konzentrierten Wolframatlösung sind die Ladungsdichten unter den Peaks bei der 10^{-3} M Lösung deutlich größer, auch ist der kathodische Anteil des Voltammogramms weiter zu negativeren Strömen hin verschoben. Anders sieht dies für die Adsorption von 12-Dodecawolframosilikat (SiW_{12}) aus (siehe Abbildung 8-10(A)). Es lassen sich zwar kleine Peaks bei 340 bzw. 330 mV für das Wolframadsorbat mit einer Ladungsdichte von ca. $5 \mu\text{C cm}^{-2}$ beobachten, insgesamt wird aber im Verlauf der Potenzialzyklen das ganze Voltammogramm mehr und mehr komplett unterdrückt. Ein ähnliches Verhalten wird bei der Adsorption von Schwefel bzw. SO_2 und Selen an Pt Elektroden beobachtet [337, 338, 339, 340, 341, 342]. Dies wird entweder darauf zurückgeführt, dass die 12-Dodecawolframokieselsäure verunreinigt ist, oder aber das Adsorbat an der Oberfläche zerstört wird. Die dabei freigesetzte Kieselsäure könnte die Oberfläche für die Adsorption von Wasserstoff blockieren.

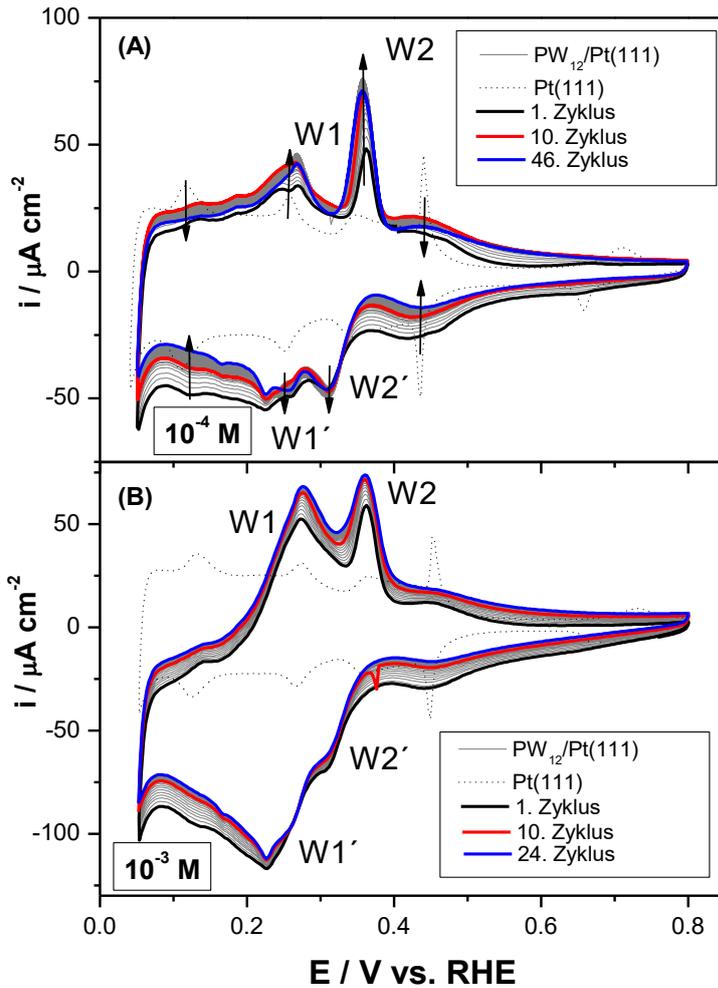


Abbildung 8-10: Adsorption von 12-Dodecawolframophosphat auf Pt(111) aus (A) 10^{-4} M bzw. (B) 10^{-3} M $H_3[PW_{12}O_{40}]$ in 0,5 M H_2SO_4 und Grundbild der Pt(111) Elektrode in 0,5 M H_2SO_4 . Pfeile markieren Änderungen im Voltammogramm. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Im zyklischen Voltammogramm für die Adsorption von 12-Molybdato-phosphat (PMo_{12}) aus schwefelsaurer Lösung in Abbildung 8-11(B) ist im anodischen Durchlauf ein einzelner, großer anodischer Peak bei 450 mV mit einer Ladungsdichte von $337,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ zu beobachten, der sein kathodisches Pendant bei 420 mV hat. Untersuchungen von Kita bzw. Samjeske *et al.* [169, 443] zur Adsorption von Molybdän an polykristallinem Pt bzw. Pt(111) ordnen diesen Potenzialbereich der Oxidation des Molybdäns von Mo^0 zu Mo^{+6} zu. Die Verschiebung des Redoxpotenzials mit der Valenz des Zentralatoms bzw. mit der Ladung des Anions ist typisch für die Polyoxometalate [444].

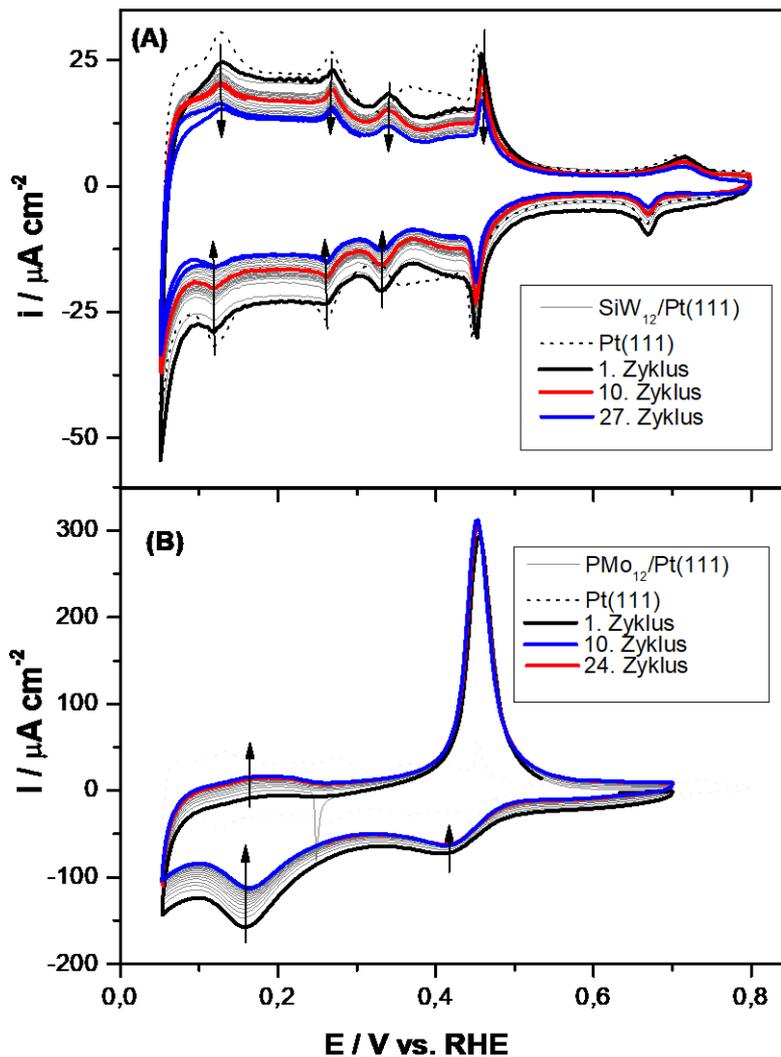


Abbildung 8-11: Adsorption von 12-Dodecawolframsilikat und 12-Dodecamolybdophosphat und auf Pt(111) aus (A) 10^{-4} M $\text{H}_3[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ bzw. (B) 10^{-4} M $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ in 0,5 M H_2SO_4 und Grundbild der Pt(111) Elektrode in 0,5 M H_2SO_4 . Pfeile markieren Änderungen im Voltammogramm. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

8.4 Impedanzuntersuchungen zur Wolfram Adsorption an Pt(111)

Mit Hilfe der Impedanzmessungen soll untersucht werden, ob in den Potenzialbereichen der beiden für Wolfram zu beobachtenden Peaks W1 und W2 Elektronentransfer-Prozesse stattfinden oder z. B. der scharfe Peak bei 310 mV eventuell nur eine „pseudo-kapazitive“ Phasenumwandlung, wie z. B. im Falle der Sulfatadsorption an Pt(111) („Schmetterlings“-Struktur), zuzuordnen ist. Hierzu wird während der Aufnahme des Voltammogramms mit $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$ dem Spannungssignal zusätzlich eine sinusförmige Wechselspannung von 3 mV rms mit einer Frequenz von 15,72 Hz überlagert. Das durch die an der Elektrode ablaufenden Prozesse gegenüber der Wechselspannung in Phase und Amplitude verschobene Wechselstromsignal wird anschließend mit Hilfe eines Lock-In Verstärkers analysiert. Hieraus lassen sich nach Gleichung (4.3) der reale, rein ohmsche (Z_{re}) und der imaginäre, rein kapazitive Anteil (Z_{im}) des Widerstands berechnen. Für die Auswertung wird ein Ersatzschaltbild ($R_{el}(R_{ad}C_{tot})$) angenommen, eine Parallelschaltung von einem

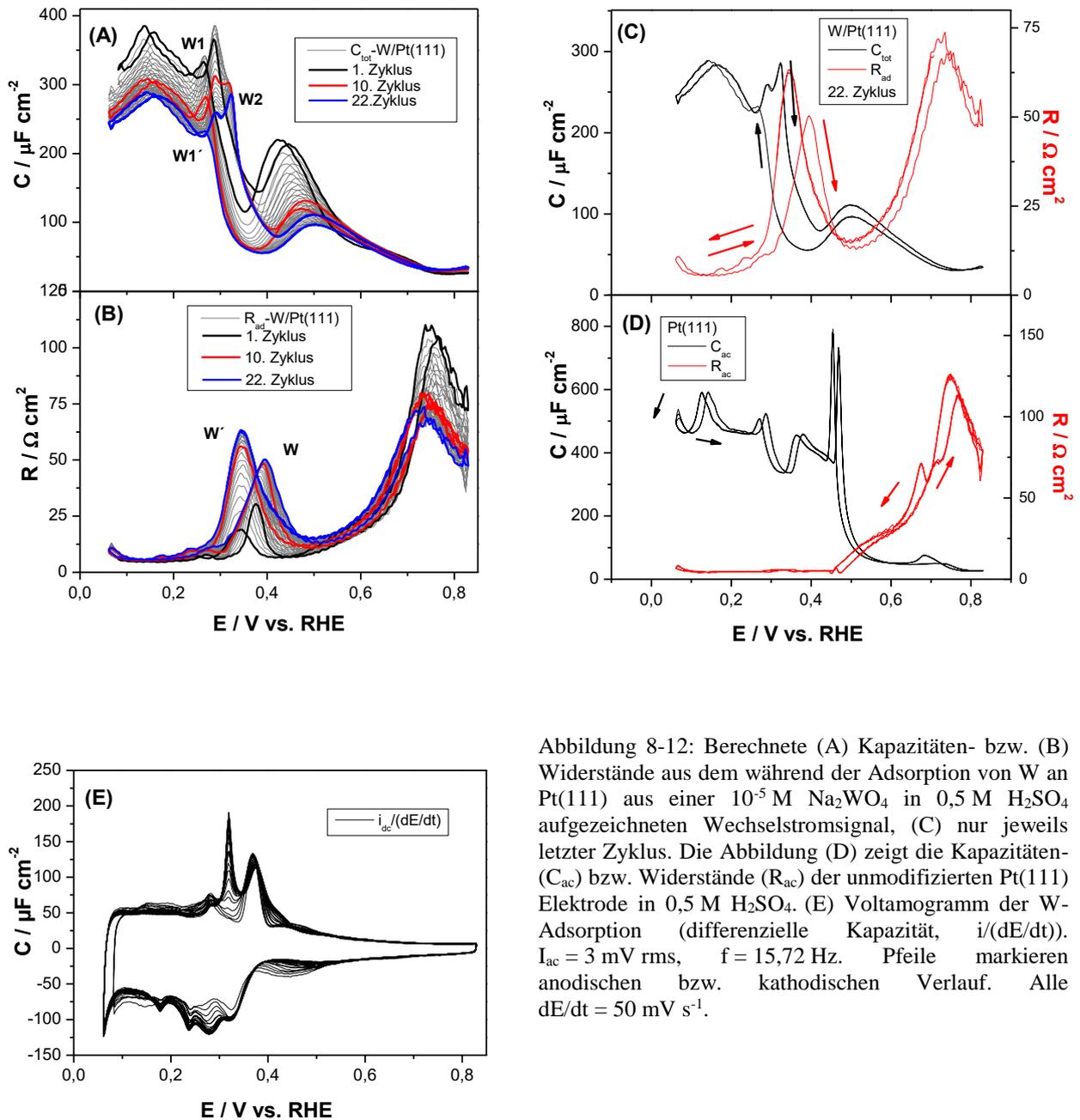
Adsorptionswiderstand mit einer Kapazität, die in Reihe mit dem Elektrolytwiderstand geschaltet sind. Der ohmsche Anteil des Widerstands enthält dabei sowohl den (als näherungsweise konstant anzunehmenden) Elektrolyt- als anteilig auch einen eventuellen Adsorptionswiderstand. Der kapazitive Anteil enthält anteilig sowohl die Doppelschichtkapazität als auch einen gewissen Anteil einer eventuellen Adsorptionskapazität. Zur Bestimmung des Adsorptionswiderstands R_{ad} wurde über eine separate Impedanzmessung im Frequenzbereich von 50 kHz bis 10 mHz mit einer Anregungsamplitude von 5 mV rms der Elektrolytwiderstand R_{el} zu $1,8 \Omega \text{ cm}^{-2}$ bestimmt. Nach Abzug des Elektrolytwiderstands vom Realwert der Impedanz wird der Adsorptionswiderstand R_{ad} erhalten. Durch Umformung der Gleichungen (2.34) lässt sich hiermit und mit dem Imaginärteil Z_{Im} und dem Realteil Z_{Re} der Impedanz die Gesamtkapazität C_{tot} bestimmen:

$$R_{ad} = Z_{re} - R_{el}$$

$$C_{tot} = \frac{Z_{Im}}{\omega(R_{el} - 2Z_{Re}R_{el} + R_{ad}^2 + Z_{Im}^2)}$$
(8.1)

Die Ergebnisse für R_{ad} und C_{tot} der Wolframadsorption während Potenzialzyklen zwischen 50 und 800 mV werden in Abbildung 8-12 in verschiedenen Graphen präsentiert. Die Abbildung 8-12(A)&(B) zeigen dabei die aus dem Wechselstromsignal berechneten kapazitiven Anteile C_{tot} und die Adsorptionswiderstände R_{ad} als Funktion des Potentials. In Abbildung 8-12(C) sind der Übersichtlichkeit halber von beiden nur die letzten Zyklen gezeigt. Zum Vergleich sind in Abbildung 8-12(D) hier auch der kapazitive Anteil C_{ac} und der ohmsche Anteil R_{ac} der unmodifizierten Pt(111) Elektrode vor der acCV-Messung in wolframfreier 0,5 M H_2SO_4 abgebildet. Der Gleichspannungsanteil des Voltammogramms (dargestellt als differenzielle Kapazität $i/(dE/dt)$) ist in Abbildung 8-12(E) dargestellt.

Im kapazitiven Anteil der Impedanz in Abbildung 8-12(A) sind bei 160 und 260 mV im anodischen Durchlauf zwei Peaks für die Wasserstoffdesorption an Defekten zu erkennen, die mit fortschreitender Adsorptionsdauer kleiner werden bzw. ganz verschwinden. Insgesamt sinkt die Kapazität der Peakmaxima bei 160 mV im Verlauf der 22 Potentialzyklen von anfänglich $380 \mu\text{F cm}^{-2}$ um ca. 25% auf nur noch $290 \mu\text{F cm}^{-2}$. Für die Wolframoxidation ist im ersten Zyklus bei 290 mV ein Peak W2 zu sehen, dessen Maximum sich mit fortschreitender Adsorptionsdauer anodisch zu 320 mV verschiebt. Gleichzeitig wächst bei 290 mV ein zweiter Peaks W1 heraus. Die Kapazitäten beider Peaks sinken im Verlauf der Potenzialzyklen, mit der sinkenden Kapazität für die Wasserstoffdesorption.



Bei 450 mV ist außerdem ein Peak für die Sulfatadsorption zu erkennen, der im Verlauf der Potenzialzyklen kleiner wird. Der breite Peak bei 750 mV ist wahrscheinlich der OH Adsorption zuzuordnen. Im kathodischen Durchlauf wird nur ein Peak W' beobachtet, der Peak bei 145 mV ist wahrscheinlich der Adsorption von Wasserstoff zuzuordnen. Der kapazitive Anteil der Impedanz spiegelt damit in etwa die Vorgänge wieder, wie sie auch im CV (Gleichspannungsanteil, siehe Abbildung 8-12(E)) beobachtet werden, die beobachteten Potenziale der Peakmaxima sind allerdings gegenüber den im Voltammogramm beobachteten Peakmaxima um ca. 40 mV verschoben. Minima im Adsorptionswiderstand, wie sie für

Adsorptionsprozesse mit Elektronentransfer zu erwarten sind, finden sich im anodischen Halbzyklus im Potenzialbereich des Wolframs bei 290 mV (W1) und (nur angedeutet als Schulter) bei 320 mV bzw. im Wasserstoffbereich bei 150 mV. Im kathodischen Durchlauf finden sich Minima bei 255, 195 und 140 mV. Dies ist besser in der Abbildung 8-12(C) zu erkennen, in der nur der jeweils letzte, 22. Zyklus abgebildet ist. Ein Peak W2' ist im kapazitiven Anteil nicht zu beobachten. Es ist möglich, dass dieser durch den breiten Peak bei 345 mV verdeckt wird.

In weiteren, unabhängigen Experimenten, wurde nach Erreichen des quasi-stationären Zustands im Voltammogramm im Potenzialbereich von 50 – 800 mV alle 10 mV ein Impedanzspektrum nur bei einer Frequenz von 20 Hz mit einer Anregungsamplitude von 5 mV rms aufgezeichnet. Die Aufnahme eines Impedanzspektrums dauerte etwa 2 Sekunden. Dies entspricht einer theoretischen Potenzialvorschubgeschwindigkeit von 5 mV s^{-1} . Anschließend wurde im Potenzialbereich von 200 – 500 mV eine Impedanzmessung im Frequenzbereich von 50 kHz bis 10 mHz mit einer Anregungsamplitude von 5 mV rms durchgeführt. Die Aufnahme der Impedanzspektren dauerte etwa 3,5 Minuten. Vor Beginn jeder Impedanzmessung über den vollen Frequenzbereich von 50 kHz bis 10 mHz wurde jeweils 1 Minute bei dem entsprechenden Potenzial gewartet, damit sich ein stationärer Zustand einstellen konnte. Daher kann nicht ausgeschlossen werden, dass die W-Bedeckung hierbei ansteigt.

Abbildung 8-13 zeigt die nach Gleichung (8.1) aus dem Wechselstromsignal berechneten kapazitiven Anteile C_{tot} und die Adsorptionswiderstände R_{ad} der bei einer Frequenz von 20 Hz aufgezeichneten Impedanzen als Funktion des Potentials. Die Kapazitäten bzw. Widerstände zeigen im Vergleich zu der acCV-Messungen in Abbildung 8-13 einen ähnlichen Verlauf, die errechneten Kapazitätswerte sind jedoch deutlich größer bzw. die Widerstände deutlich geringer. Minima im Adsorptionswiderstand, wie sie für Adsorptionsprozesse mit Elektronentransfer zu erwarten sind, finden sich im anodischen Halbzyklus im Potenzialbereich des Wolframs bei 275 mV (W1) und (auch wieder nur angedeutet als Schulter) bei 295 mV. Im Vergleich zu den acCV-Messungen sind diese Potenziale negativ verschoben. Dies könnte auf die unterschiedlichen Potenzialvorschubgeschwindigkeiten zurück zu führen sein.

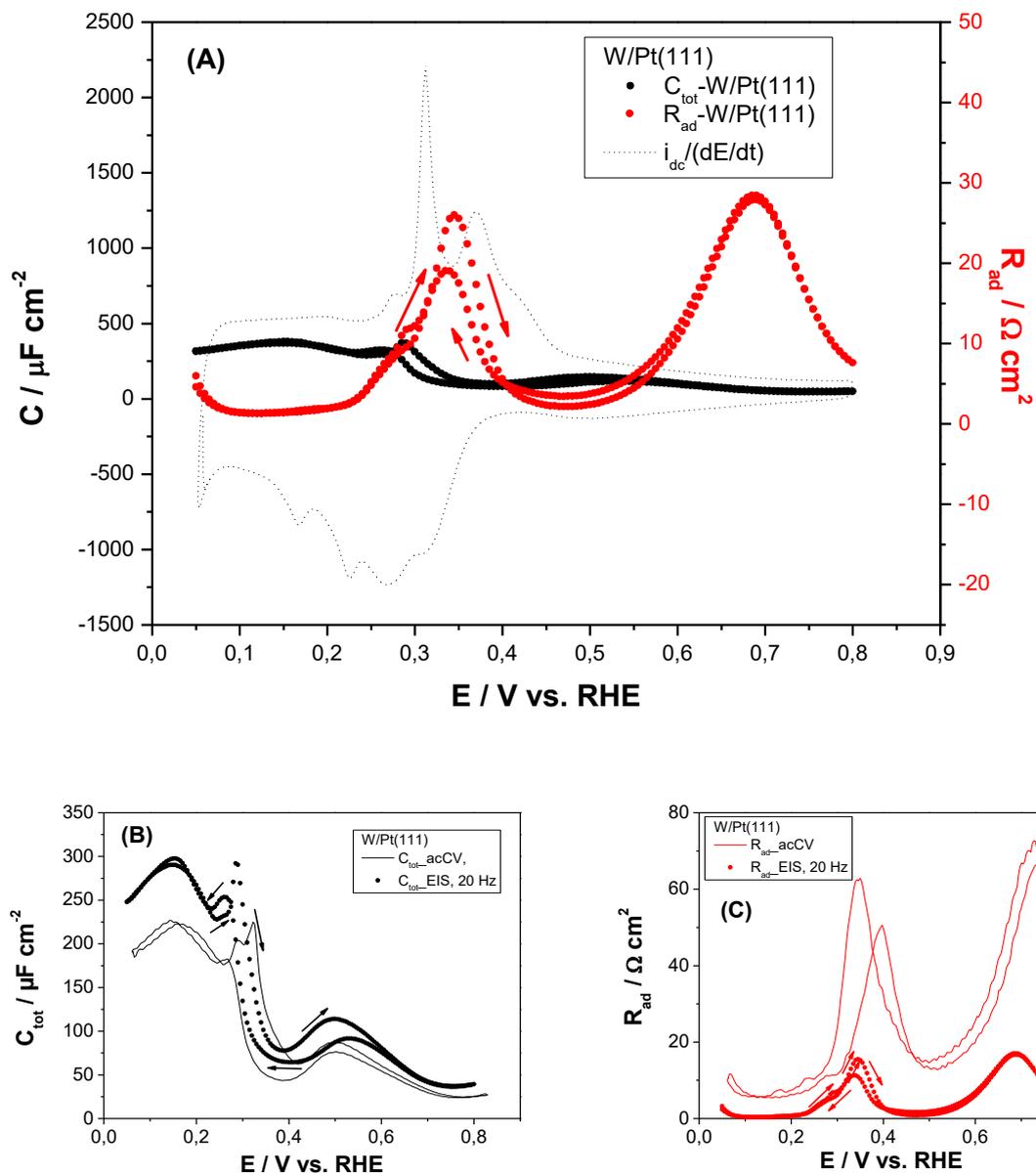


Abbildung 8-13: Berechnete (A) Kapazitäten- bzw. Widerstände aus dem nach der Adsorption von W an Pt(111) aus einer 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 aufgezeichneten Wechselstromsignal und Voltammogramm des 44. Zyklus der W-Adsorption (differenzielle Kapazität, $i/(dE/dt)$). Die Abbildungen (B) & (C) vergleichen die Kapazitäten- (C_{tot}) bzw. (D) Widerstände (R_{ad}) mit den Werten aus der acCV Messung in Abbildung 8-12 (C). $I_{ac} = 5$ mV rms, $f = 20$ Hz. Pfeile markieren anodischen bzw. kathodischen Verlauf.

Eine 3D-Darstellung der Bode-Plots für die Scheinimpedanz und den Phasenwinkel als Funktion des dekadischen Logarithmus der Frequenz bzw. des Potentials bei den EIS-Messungen im Frequenzbereich 50 kHz bis 0,1 Hz sind in Abbildung 8-14 wiedergegeben.

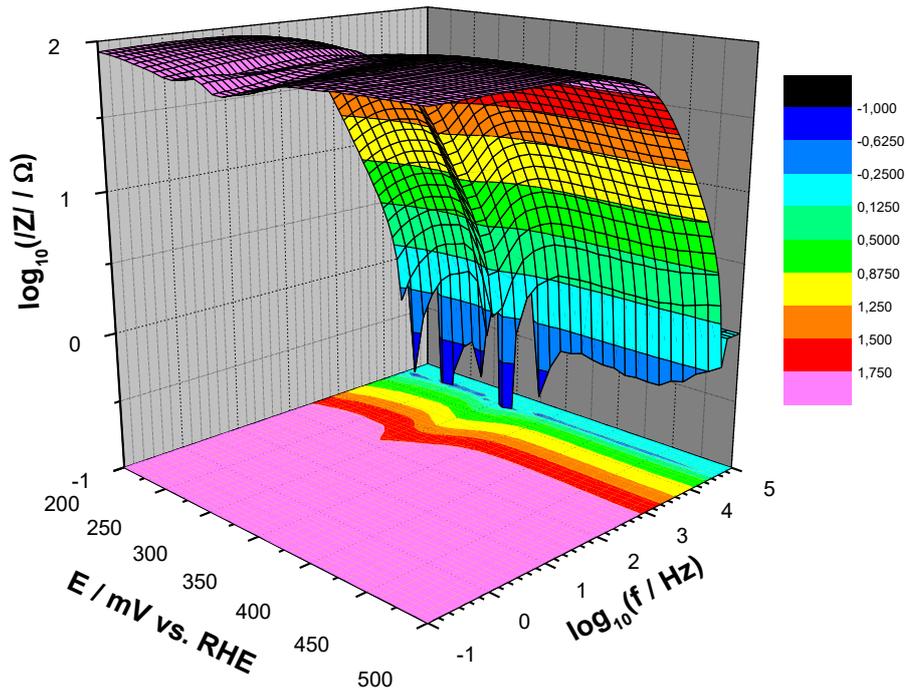
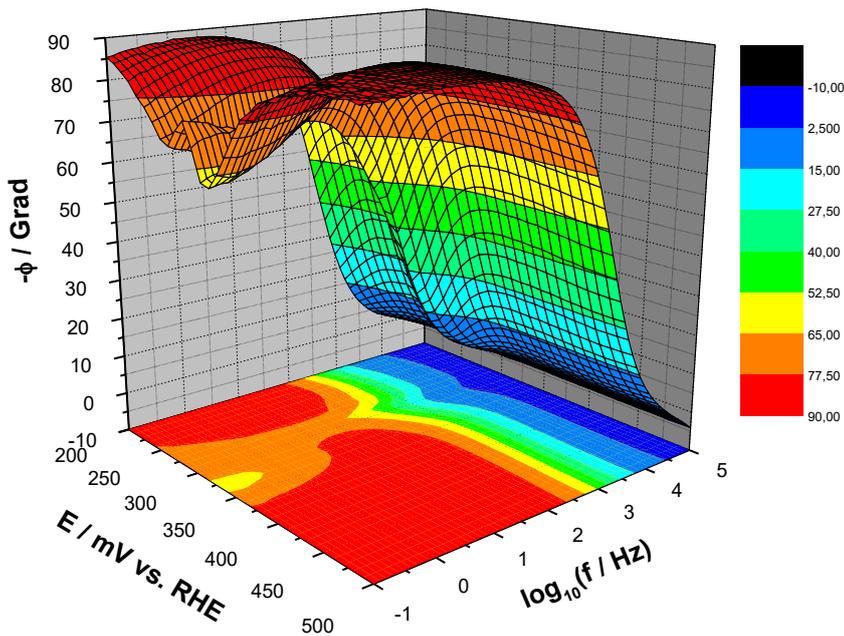


Abbildung 8-14:
3D-Bode-Plot der Impedanzmessungen von W an Pt(111) in 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 . (A) Dekadischer Logarithmus der Scheinimpedanz bzw. (B) Phasenwinkel $-\phi$ als Funktion des Potentials bzw. des dekadischen Logarithmus der Frequenz f . $V_{ac} = 5$ mV rms.



Für $|Z|$ ist zu beobachten, dass der Maximalwert bei einer Frequenz von 0,1 Hz im Potentialbereich von 200 bis 250 mV erst ansteigt (Wasserstoffbereich), um dann bis zu einem Potentialwert von 300 mV abzufallen. Ab 310 mV kann hier für den Betrag der Impedanz wieder ein starker Anstieg beobachtet werden. Ein zweites Maximum wird bei 450 mV erreicht. Der Phasenwinkel steigt bei Potentialen zwischen 200 und 250 mV im Frequenzbereich zwischen 50 kHz und 100 Hz stark an, bleibt bei niedrigeren Frequenzen aber in etwa konstant.

Erst ab einem Potenzial von 250 mV fällt der Phasenwinkel bei niedrigeren Frequenzen stark ab, bei Potenzialen ab 280 mV ist zusätzlich ein Minimum bei Frequenzen um 1 Hz zu erkennen. Erst bei Potenzialen ab 400 mV ist wieder, wie im Wasserstoffbereich, ein konstanter Phasenwinkel bei niedrigeren Potenzialen zu beobachten.

In Abbildung 8-15 wurde versucht, über eine nichtlineare Optimierung des mittleren quadratischen Fehlers das relativ einfache Ersatzschaltbild ($R_E - (C_{dl}(R_{ad} - C_{ad}))$) mit einem konstanten Elektrolytwiderstand (R_E) von $1,8 \Omega \text{ cm}^2$ in Reihe mit einer Parallelschaltung aus Doppelschichtkapazität C_{dl} und einer Serienschaltung eines Adsorptionswiderstands R_{ad} und Adsorptionskapazität C_{ad} an die bei verschiedenen Potenzialen erhaltenen Impedanzspektren anzupassen. Hierzu wurde das Programm Zview2 (Scribner Associated, Inc.) verwendet. Dadurch, dass der Phasenwinkel über einen größeren Frequenzbereich hin konstant bleibt, wird die Auswertung erheblich erschwert, da sich auch hier anscheinend mehrere Prozesse überlagern, bzw. gleiche Zeitkonstanten besitzen, die nicht ausreichend an ein einfaches Ersatzschaltbild mit R und C Komponenten angepasst werden können. Augenscheinlich stimmen sowohl der Verlauf des angepassten Werte für $|Z|$ als auch der Phasenwinkel gut mit dem gemessenen Spektrum überein wie die Beispiele in Abbildung 8-15 zeigen. Die vom Programm Zview für die Anpassung angegebenen absoluten Fehler liegen sämtliche unter 10%. Allerdings gelingt die Trennung der Doppelschicht- von der Adsorptionskapazität nur eingeschränkt gut. Hier werden bei Potenzialen von 200 und 450 mV Werte für $C_{dl} = 196,4$ bzw. $67,1 \mu\text{F cm}^{-2}$, $R_{ad} = 26221$ bzw. $58192 \Omega \text{ cm}^2$ und $C_{ad} = 25,1$ bzw. $57,0 \mu\text{F cm}^{-2}$ erhalten. Zumindest die bei 200 mV für die Doppelschicht erhaltene Kapazität ist allerdings zu groß, der Betrag der Kapazität dagegen zu gering für eine Adsorptionskapazität. Es scheint, als wäre es dem Programm nicht möglich, beide Kapazitäten voneinander zu trennen.

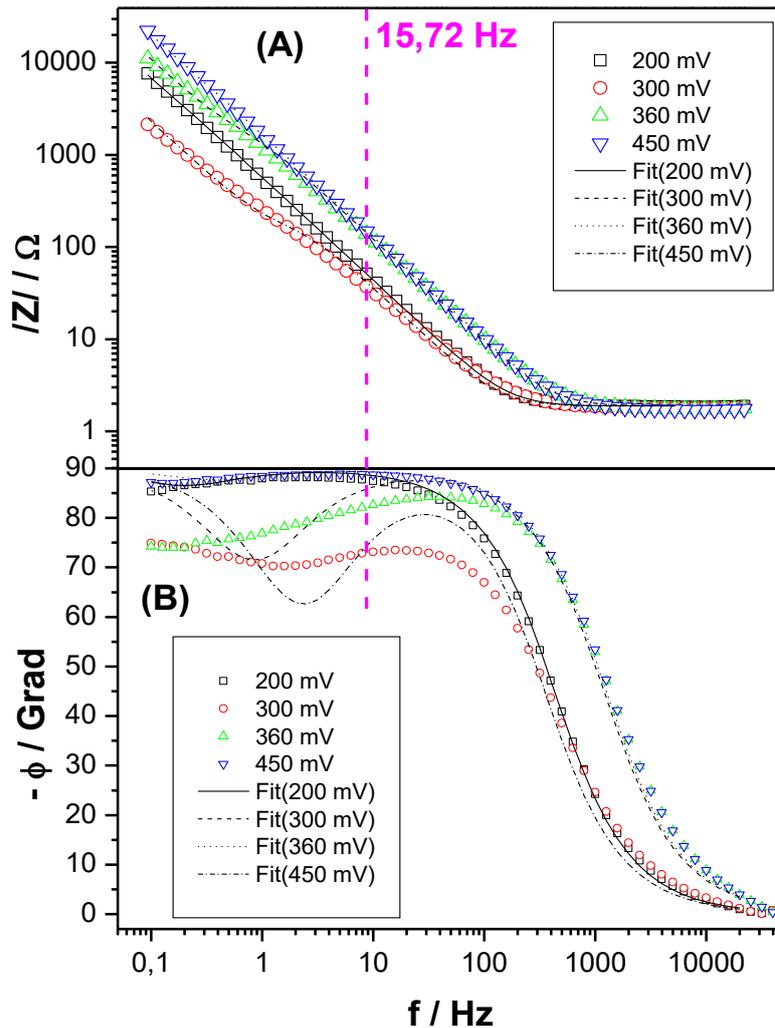


Abbildung 8-15: Vergleich der durch das Anpassen eines Ersatzschaltbildes ($R_E-(C_{el}(R_{ad}-C_{ad}))$) mit einem konstanten Elektrolytwiderstand

$R_E=1,8 \Omega \text{ cm}^{-2}$ erhaltenen Spektren an die bei verschiedenen Potenzialen von bei 200, 300, 360 und 450 mV gemessenen Impedanzspektren. (A) Betrag $|Z|$ der Impedanz und (B) Phasenwinkel $-\phi$. Für einen Vergleich mit der acCV-Messung in Abbildung 8-12 ist hier eine magentafarbene, vertikale Linie eingezeichnet, welche die Frequenz markiert bei der die Messung durchgeführt wurde.

In Abbildung 8-16(A)&(B) wird versucht, die in der acCV-Messung mit $f = 15,72$ Hz und der EIS-Messung bei 20 Hz gemessenen Scheinwiderstände $|Z|$ bzw. die Phasenwinkel ϕ (siehe Abbildung 8-12 & Abbildung 8-13) mit den EIS-Messungen bei der Frequenz von $f = 15,85$ Hz in Abbildung 8-14 und der Abbildung 8-15 zu vergleichen. Der letzte anodische Halbzyklus der acCV-Messung zeigt für den Scheinwiderstand und den Phasenwinkel einen ähnlichen Verlauf wie bei den EIS-Messungen. Die Widerstände und Phasenwinkel der acCV- und der beiden EIS-Messungen liegen im Bereich derselben Größenordnung, sind aber nicht identisch. Die Peaks der acCV-Messung sind deutlich gegen die der EIS-Messungen verschoben. Wie die Voltammogramme in Abbildung 8-16(C) zeigen, ändert sich bei der Aufnahme der Impedanzspektren über den Frequenzbereich von 50 kHz bis 0,1 Hz die W-Bedeckung durch die längere Verweilzeit im Potenzialbereich der W-Adsorption, wie am Anstieg des W1-Peaks im 1. Zyklus nach der EIS-Messung ersichtlich. Die Ergebnisse der unabhängig voneinander durchgeführten Experimente sind daher nicht exakt miteinander vergleichbar.

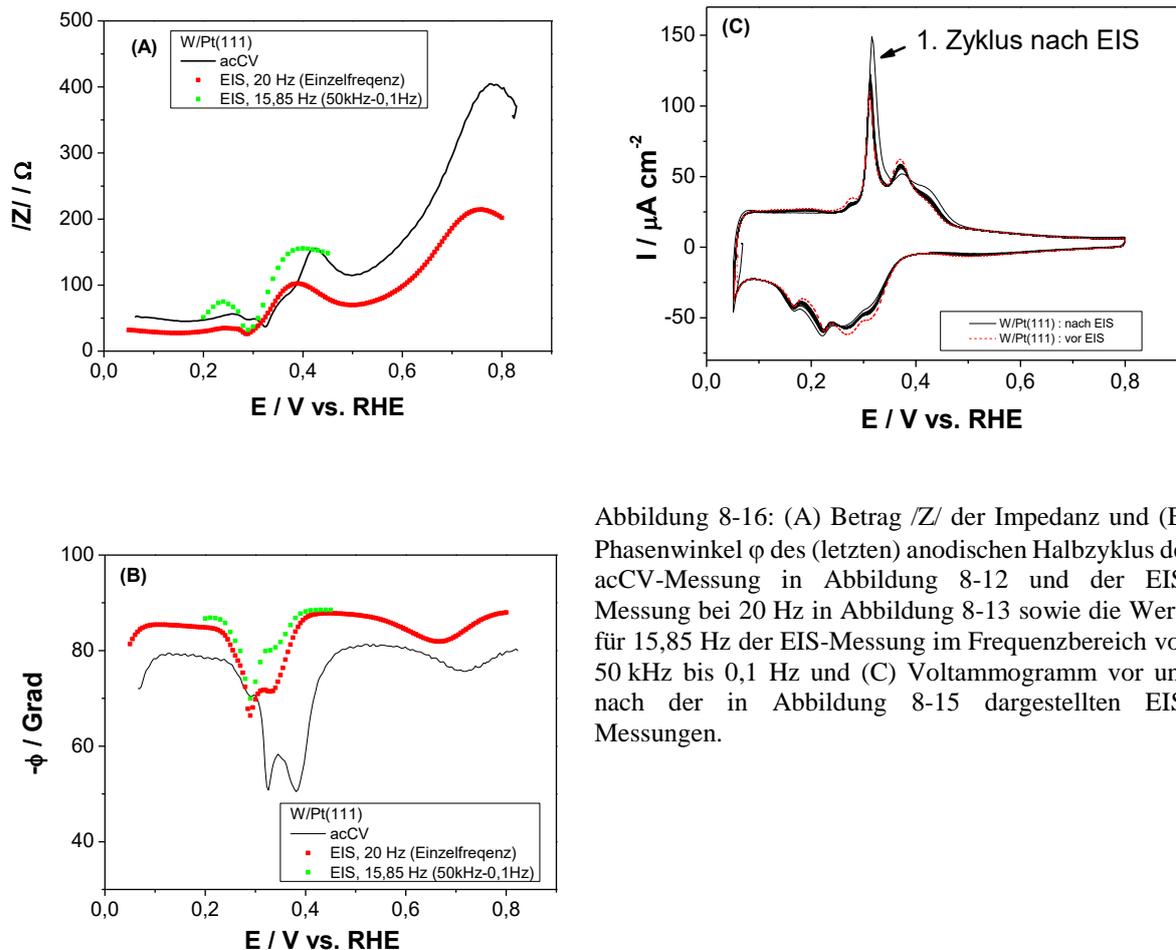


Abbildung 8-16: (A) Betrag $|Z|$ der Impedanz und (B) Phasenwinkel ϕ des (letzten) anodischen Halbzyklus der acCV-Messung in Abbildung 8-12 und der EIS-Messung bei 20 Hz in Abbildung 8-13 sowie die Werte für 15,85 Hz der EIS-Messung im Frequenzbereich von 50 kHz bis 0,1 Hz und (C) Voltammogramm vor und nach der in Abbildung 8-15 dargestellten EIS-Messungen.

Eine potenzialabhängige Auftragung der über die Anpassung aus den Impedanzmessungen über den Frequenzbereich von 50 kHz bis 0,1 Hz erhaltenen Werte für die Kapazitäten C_{dl} , C_{ad} , die Summe aus $C_{dl} + C_{ad}$ sowie den ohmschen Widerstand R_{ad} ist in Abbildung 8-17 gezeigt. Die Kapazitätswerte bzw. Summe der Kapazitäten sind ca. 50% kleiner als die in Abbildung 8-12(D) aus dem Voltammogramm ermittelte differenzielle Kapazität. Es kann hier nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzlich langsamere Prozesse, stattfinden, die in dem hier untersuchten Zeitbereich nicht erfasst werden. Die Wasserstoffadsorption bzw. -Desorption ist sehr schnell. Die gemessenen Beträge der Impedanz spiegeln daher wahrscheinlich die Umladung des W-Adsorbats wieder. Im Potenzialverlauf des Adsorptionswiderstandes sind zwei Maxima bei 290 bzw. 330 mV zu erkennen. Der Adsorptionswiderstand zeigt im Potenzialverlauf bei diesen Potentialen ein Minimum, was die Annahme eines adsorptiven Prozesses gekoppelt mit einem Elektronentransfer für die im Potenzialbereich der Peaks W1 bzw. W2 ablaufenden Prozesse unterstützt. Die Werte für die Adsorptionswiderstände im Potenzialbereich unterhalb von 225 mV und zwischen 400 und 470 mV zeigen aber erneut, dass die Anpassung an die gemessenen Werte mit Fehlern behaftet ist. Die angepassten Werte von

25 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$ und mehr sind deutlich größer als die maximal gemessenen Impedanzwerte von ca. 15 $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$.

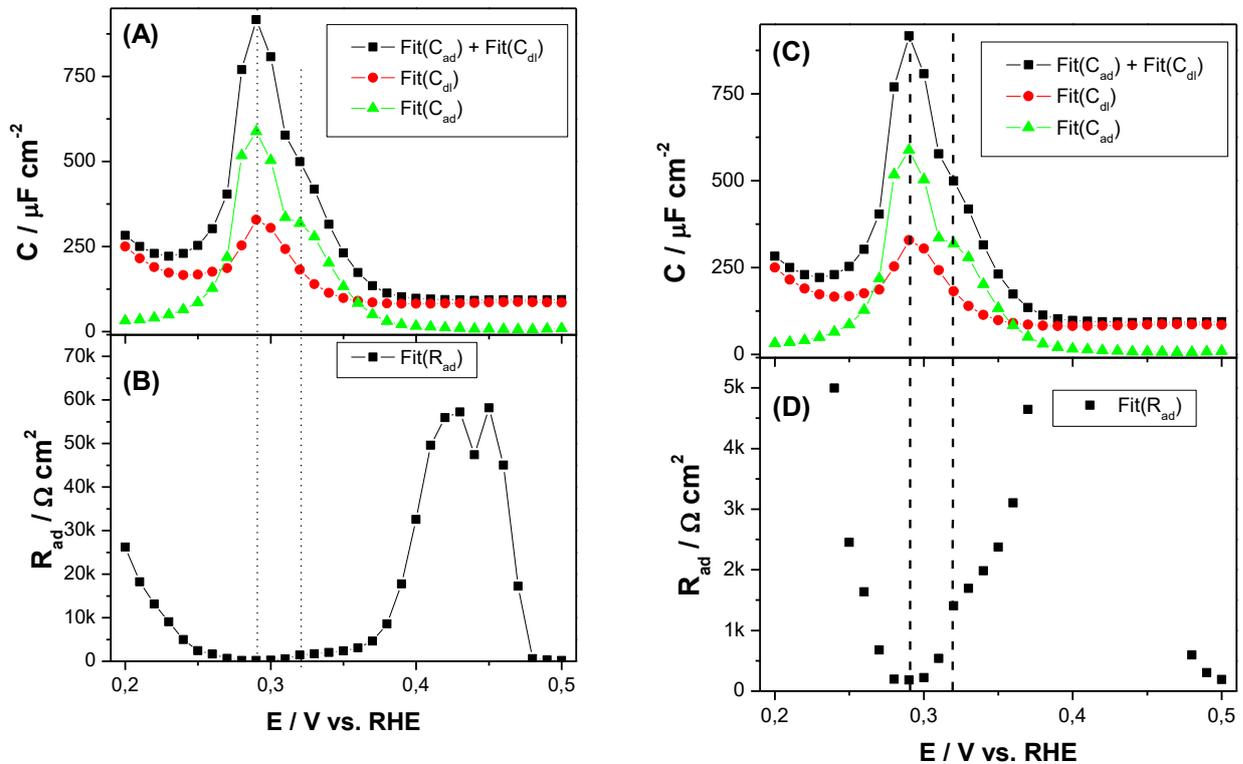


Abbildung 8-17: Potenzialabhängige Auftragung der durch das Anpassen eines Ersatzschaltbildes (R_E -(C_{dl} - C_{ad})) an die bei verschiedenen Potentialen aufgezeichneten Impedanzspektren erhaltenen Werte für (A) die Doppelschichtkapazität C_{dl} , und die Adsorptionskapazität C_{ad} und (B) den Adsorptionswiderstand R_{ad} . Eine Detailansicht des Potenzialbereichs zwischen 225 und 375 mV ist in (C) und (D) gezeigt. $R_E = 1,8 \Omega \text{ cm}^{-2}$.

8.5 Ex situ XPS Untersuchungen zur Wolfram Adsorption an Pt(111) in 0,1 M HCl

Wie in den *ex situ* XPS Experimenten in schwefelsaurem Elektrolyten während der Diplomarbeit soll auch in den folgenden Experimenten mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) der Oxidationszustand und Bedeckungsgrad bestimmt werden. Durch die Verwendung des salzsauren Grundelektrolyten sollte die Oxidation des Wolframadsorbats beim Transfer der Elektrode bzw. abpumpen der Vorkammer vermieden werden. Hierbei wurde angenommen, dass die elektrochemischen Prozesse, die im salzsauren Elektrolyten ablaufen, ähnlich sind wie die Prozesse, die in schwefelsaurem Elektrolyten stattfinden.

Nach Präparation der Pt(111) Elektrode wird die Probe in die Vorkammer der UHV Anlage transferiert. Diese wird mit Argon geflutet, die elektrochemische UHV Glasszelle in die

Vorkammer eingefahren und mit dem Elektrolyten befüllt. Abbildung 8-18 zeigt ein typisches Voltammogramm der Pt(111) Elektrode aufgenommen in 0,1 M HCl, in der UHV Glaszelle. Zum Vergleich ist im Inset der Abbildung ein entsprechendes Voltammogramm einer Pt(111) Elektrode in einer H-Zelle dargestellt. Das Voltammogramm ähnelt dem von Clavilier *et al.* [445] beschriebenen Voltammogramm für Pt(111) in salzsaurer Lösung. Kleinere Unterschiede ergeben sich aufgrund der etwas ungünstigen Geometrie der UHV Glaszelle (die Zelle ist in etwa so breit wie die Pt(111) Elektrode). Um zu vermeiden, dass der hängende Miniskus abreißt, kann die Elektrode nicht sehr weit aus dem Elektrolyten herausgezogen werden, ein benetzen des Randes der Elektrode lässt sich daher nur schwer vermeiden. Der breite Peak bei 280 mV wird von Garcia-Araez *et al.* der Adsorption von Chlorid auf der Elektrodenoberfläche zugeordnet. Gleichzeitig überlappt dieser Bereich mit der Wasserstoff- bzw. Hydroxidadsorption, und die Adsorbate werden von der Elektrodenoberfläche verdrängt [125].

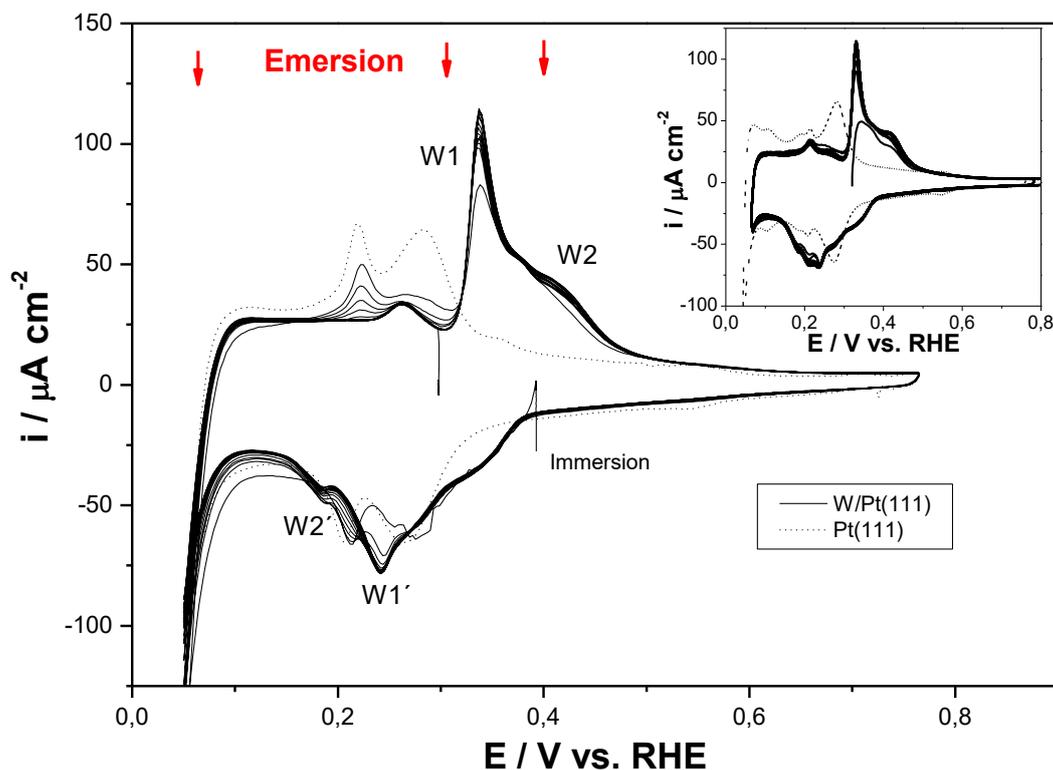


Abbildung 8-18: Typisches zyklisches Voltammogramm für die Adsorption von W auf einer Pt(111) Elektrode aus $5 \cdot 10^{-4}$ M Na_2WO_4 in 0,1 M HCl und Grundbild der Elektrode in wolframfreier 0,1 M HCl in der UHV. Zum Vergleich ist im Inset eine Messung an einer Pt(111) Elektrode dargestellt, die in einer konventionellen H-Zelle durchgeführt wurde. Rote Pfeile zeigen die verschiedenen Emersionspotenziale. $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Der kleine scharfe Peak bei 220 mV wird der Wasserstoff Adsorption an Defekten an den Rändern der Elektrode zugeordnet. Die Chlorid Adsorption ist aber erst bei einem Potenzial von 600 mV gänzlich abgeschlossen, und der kleine Peak bei 560 mV wird der Umordnung der

Chlorid Überstruktur bei Erreichen der vollen Monolage zugeordnet, ähnlich der „Schmetterlings“-Struktur bei der Sulfat Adsorption an Pt(111) [95, 121].

Bei dem in Abbildung 8-18 dargestellten Voltammogramm für die Adsorption von Wolfram aus salzsaurem Elektrolyten während Potenzialzyklen im Bereich von 50 bis 800 mV kann bereits im ersten anodischen Zyklus das Auftauchen von zwei neuen Peaks, eines scharfen Peaks bei 335 mV (W1) und eines breiten Peaks bei 410 mV (W2), beobachtet werden. Im Verlauf der Adsorption werden die beiden Peaks für die Chlorid Adsorption bzw. Wasserstoff Desorption bei 220 bzw. 280 mV unterdrückt - der zweite Peak allerdings nicht vollständig. Nach 15 Zyklen stellt sich im Voltammogramm ein stationärer Zustand ein, d.h. zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zyklen ist kein Unterschied mehr zu erkennen. Durch Integration im Potenzialbereich von 300 bis 470 mV um den Wolfram Oxidationspeak wurde eine Ladungsdichte von $q_{W/Pt(111)} = 147,1 \mu\text{C cm}^{-2}$ ermittelt. Im gleichen Potenzialbereich wird für das Grundbild der Pt(111) Elektrode in salzsaurem Elektrolyten eine Ladungsdichte $q_{Pt(111)} = 61,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ bestimmt.

Das Potenzialprogramm wurde in diesem Experiment nach Erhalt eines stationären Voltammogramms im anodischen Zyklus bei einem Potenzial von 300 mV für eine 1 Minute angehalten und die Elektrode bis zum Abreißen des Meniskus unter Potenzialkontrolle aus dem Elektrolyten gezogen. Der überschüssige Elektrolyt der hydrophilen Elektrode wurde an der Glaswand der UHV Glaszelle abgestreift. Ähnliche Experimente wurden auch bei den Emersionspotenzialen von 50 bzw. 410 mV durchgeführt. Die unterschiedlichen Potenziale sind in Abbildung 8-18 durch rote Pfeile gekennzeichnet. Die Voltammogramme unterscheiden sich nur unmerklich, und es werden ähnliche Ladungsdichten bestimmt. Nach Abpumpen der Vorkammer und dem Transfer der Elektrode ins Vakuumsystem der UHV Anlage wurde jeweils ein Übersichtsspektrum (ein typisches Beispiel ist in Abbildung 8-19 dargestellt) im Bereich von 1153,6 bis -46,4 eV und die in Abbildung 8-20 gezeigten Photoelektronenspektren im Energiebereich für den W4f (45 bis 25 eV), Cl2p (210 bis 190 eV), O1s (542 bis 522 eV) und C1s (295 bis 275 eV) bzw. Na1s (1082 bis 1062 eV) Peak mit einer Passenergie des Analysators von 50 eV aufgezeichnet.

Peak	BE ₁ / eV	BE ₂ / eV	ASF ₁	ASF ₂	Int.
W4f _{7/2, 5/2}	31,5	33,6	5,75	4,62	4 : 3
Cl2p _{3/2, 1/2}	200	202,0	1,56	0,80	2 : 1
O1s _{1/2}	531,0	-	2,85	-	1
C1s _{1/2}	284,7	-	1,00	-	1
Na1s	1070,8	-	7,99	-	1
I3d _{5/2,3/2}	620,0	631,0	10,0	10,0	3 : 2

Tabelle 8-B:
Lage der Bindungsenergien (BE) der einzelnen Peaks, der Sensitivitätskoeffizienten (ASF) bzw. Intensitätsverhältnisse (Int) nach Ref [446].

Im Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum in Abbildung 8-19, das nach der Emersion bei einem Potenzial von 300 mV aufgenommen wird, sind deutlich die für das Pt Substrat typischen Pt4s (bei ca. 725 eV), -4p (ca. 520 bzw. 610 eV), -4d (ca. 315 bzw. 330 eV), -4f (ca. 75 eV) und -5s (ca. 100 eV) bzw. -5p (ca. 65 bzw. 50 eV) Peaks zu beobachten, ebenfalls der W4f Dublette Peak (ca. 35 eV), der O1s (ca. 530 eV) und der O KVV Peak (ca. 745 eV).

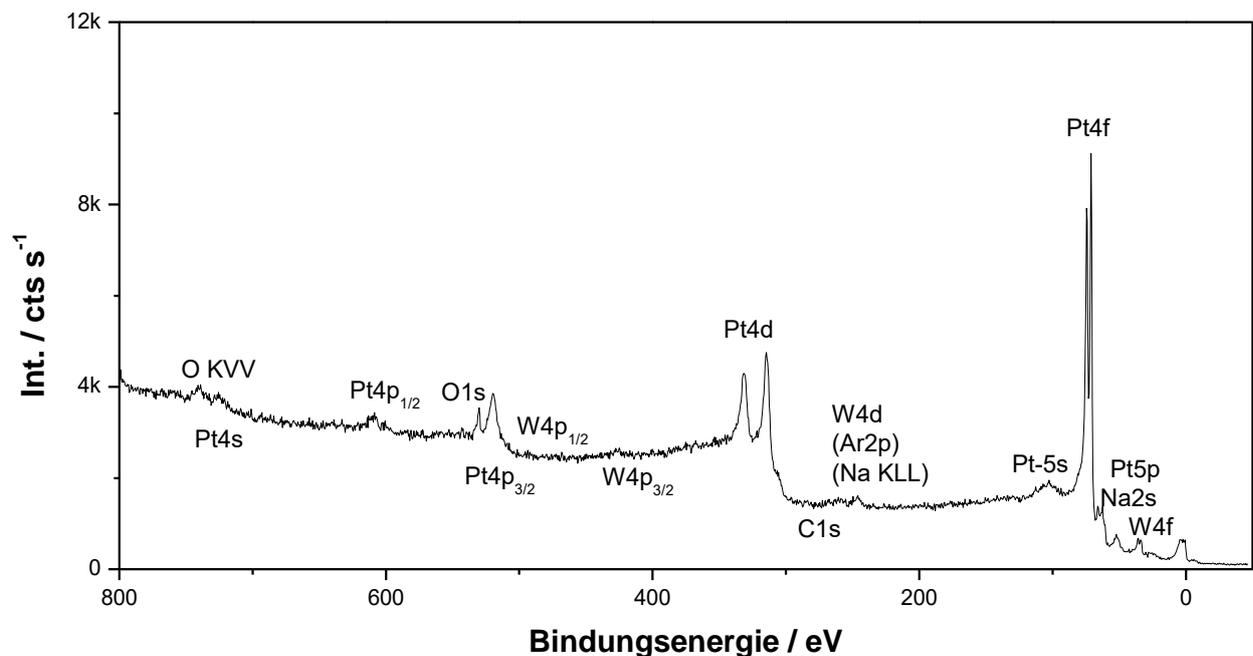


Abbildung 8-19: Ausschnitt aus einem *ex situ* XPS Übersichtsspektrum, aufgenommen nach Adsorption von Wolfram auf der Pt(111) während Potenzialzyklen von 50 bis 800 mV aus $5 \cdot 10^{-4}$ M Na_2WO_4 in 0.1 M HCl. Die wichtigsten Peaks sind in der Abbildung gekennzeichnet. Anregungsquelle Mg-K α (1253,6 eV), 280 Watt, Passenergie 50 eV. Aufzeichnungsintervall 0,5 eV, Intensität integriert über 1 s.

Nur zu erahnen sind der W4d Dublette Peak, der Ar2p und Na KLL Peak (im Bereich von ca. 265 bis 245 eV), die W4p Peaks (430 bzw. 490 eV) bzw. der C1s Peak (ca. 285 eV). Der Bereich um die Fermi-Kante bei 0 eV, im Bereich der Valenzelektronen, wurde nicht weiter untersucht. Zusätzlich sind bei 1070 und 1035 eV (der Übersichtlichkeit halber hier nicht

gezeigt) zwei Peaks zu beobachten, die dem Na1s bzw. Cl LMM Peak und dem Ar LMM Peak zugeordnet werden.

In den bei gleicher Passenergie - aber mit höherer Punktdichte - aufgezeichneten Spektren in Abbildung 8-20 ist eine deutliche Verschiebung der Bindungsenergie für den W4f Dublette Peak (Bereich von 25 bis 45 eV) mit dem Emersionspotenzial der Elektrode zu erkennen. Auch sind bei diesen Messungen getrennte Peaks für das W4f Dublette zu erkennen - anders als in den Messungen nach Emersion aus schwefelsaurem Elektrolyten in Abbildung 8-2. Für die Emersionspotenziale von 50 bzw. 300 mV ist der W-4f_{7/2} Peak bei 33,7 eV und der W4f_{5/2} Peak bei 35,8 eV zu erkennen. Dies entspricht der theoretischen Spin-Bahn-Aufspaltung von 2,1 eV für den W4f Dublette-Peak [429].

166 - Abscheidung von Wolfram an Pt Einkristallen

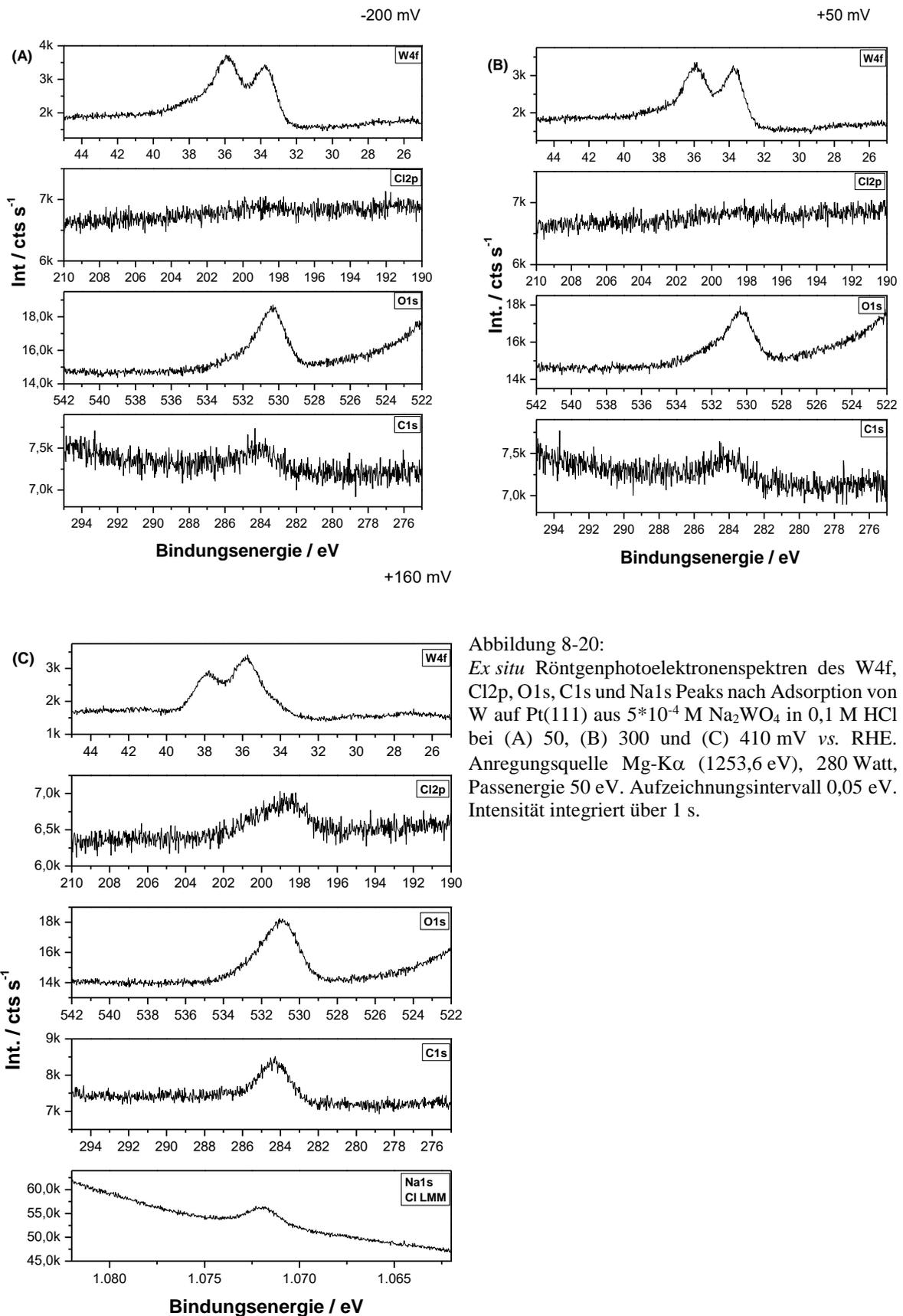


Abbildung 8-20:
Ex situ Röntgenphotoelektronenspektren des W4f, Cl2p, O1s, C1s und Na1s Peaks nach Adsorption von W auf Pt(111) aus $5 \cdot 10^{-4}$ M Na_2WO_4 in 0,1 M HCl bei (A) 50, (B) 300 und (C) 410 mV vs. RHE. Anregungsquelle Mg-K α (1253,6 eV), 280 Watt, Passenergie 50 eV. Aufzeichnungsintervall 0,05 eV. Intensität integriert über 1 s.

Die Intensität des Dublette Peaks fällt nur sehr langsam zu höheren Bindungsenergien ab und ist sehr asymmetrisch. Beide Peakflächen sind in etwa gleich groß, was nicht dem theoretisch Verhältnis beider Peakflächen von $W4f_{7/2}:W4f_{5/2} = 4:3$ entspricht [84].

Ein Vergleich mit der NIST-Datenbank für Röntgenphotoelektronenspektroskopie (National Institut of Standards, <http://srdata.nist.gov/xps/>) und dem „Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy“ von Wagner *et al.* [87] zeigt, das Wolfram aufgrund der chemischen Verschiebung bei diesem Potenzial als W^{+4} auf der Oberfläche vorliegt, wahrscheinlich als Wolfram(IV)oxid(hydroxid) (siehe Abbildung 8-21). Biloen [447], Haber [448] und Colten [449] *et al.* fanden bei XPS Untersuchungen an Wolframoxiden für W^{+4} , W^{+5} und W^{+6} $W4f_{7/2}$ Dublette Peaks bei Bindungsenergien von 32,7; 34,4 und 35,6 eV. Bei dem Emersionspotenzial von +410 mV, positiv vom ersten anodischen Peak für Wolfram in Abbildung 8-18, sind die beiden $W4f$ Peaks bei Bindungsenergien von 35,7 bzw. 37,8 eV zu beobachten. Wiederum fällt die Intensität des $W4f$ Peaks nur sehr langsam ab, diesmal zu niedrigen Bindungsenergien hin. Wolfram liegt bei diesem Potenzial wahrscheinlich als W^{+6} auf der Oberfläche vor, z. B. als (Natrium-)Wolframat oder Wolframoxid.

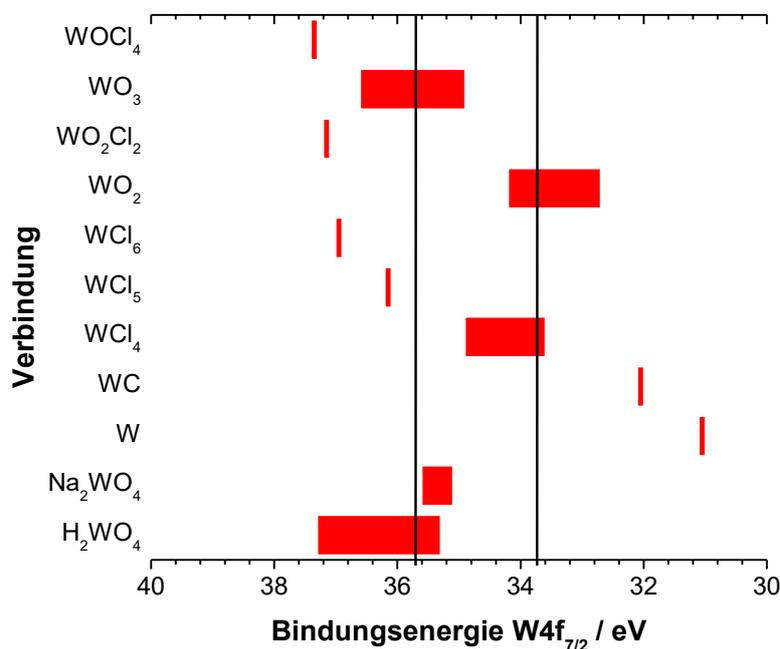


Abbildung 8-21: Lage der $W4f_{7/2}$ Peaks verschiedener Wolframverbindungen. Auszug aus der NIST XPS-Datenbank (<http://srdata.nist.gov/xps/>)

Da bei den Wolfram Experimenten aufgrund der geringen Peakaufspaltung die Bestimmung der Peakfläche eines einzelnen Peaks des Pt-4f Dubletts schwierig ist, wurde zur Bestimmung der W-Bedeckung der Umstand ausgenutzt, dass sich die Flächen der Peaks $W4f_{7/2}$ und $W4f_{5/2}$ entsprechend der Spin-Bahn-Aufspaltung wie 4:3 verhalten [84]. Der W Bedeckungsgrad ϑ_W

wurde durch Integration des Energiebereichs von 30 bis 41 eV nach Abzug einer schrägen Basislinie über folgende Formel ermittelt:

$$\vartheta_W = \vartheta_{I,ref} \cdot \frac{I_{W4f7/2,5/2}}{I_{I,ref}} \cdot \frac{ASF_I}{ASF_W} \cdot \frac{4}{7} \quad (8.2)$$

Die Bedeckung der Pt Oberfläche mit Wolfram sinkt mit zunehmendem Emersionspotenzial von $\vartheta_W = 6,9 \%$ bei 50 mV auf $\vartheta_W = 5,1 \%$ bei 410 mV, unter ansonsten ähnlichen experimentellen Bedingungen (siehe Tabelle 8-C). Bei den hier angegebenen Bedeckungsgraden handelt es um die absolute Bedeckung pro Platinatom. Die in HCl ermittelten W Bedeckungsgrade sind aber nur unwesentlich größer als der Bedeckungsgrad von $\vartheta_W = 4,4 \%$ der Elektrode, der nach der Adsorption aus $10^{-5} \text{ M Na}_2\text{WO}_4$ in $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ bestimmt wurde, obwohl die Wolfram Konzentration um einen Faktor 50 höher ist. Der geringe W Bedeckungsgrad von nur um die 7 % ist aber schon verwunderlich. Eine Möglichkeit die nicht ausgeschlossen werden kann, ist dass das Wolfram nicht vollständig in die UHV-Kammer transferiert werden kann. Vor Beginn des Transfers wurde das Emersionspotenzial jeweils eine Minute gehalten, bevor die Elektrode aus dem Elektrolyten gezogen wurde. Zumindest für das Emersionspotenzial von 50 mV, im Wasserstoffbereich, ist anzunehmen, dass hier die Wolframmenge eher noch zunimmt. Bei Potenzialhaltexperimenten in der H-Zelle (hier nicht gezeigt), im CV der Abbildung 8-16(C) nach den EIS-Experimenten, aber auch bei den nachfolgenden DEMS Untersuchungen, bei denen eine höher konzentrierte Na_2WO_4 -Lösung verwendet wurde, nimmt die Ladung unter dem ersten Wolframpeak W1 bei diesem Potenzial sogar noch zu. Bei Potenzialen positiv der beiden Wolfram Peaks nimmt sie dagegen wahrscheinlich eher ab. Auch eine Auflösung des Wolframadsorbats nach Verlust der Potenzialkontrolle, beim Abstreifen der Elektrode am Rand der UHV Glaszelle, kann nicht ausgeschlossen werden. Diese Wolframmenge würde dann größtenteils im abgestreiften Elektrolyttropfen verbleiben, wodurch der per XPS bestimmte Bedeckungsgrad für Wolfram verringert wird. Es konnten aber keine Re-Immersion Experimente mehr durchgeführt werden, bei der das Adsorbat nach erfolgter Adsorption im UHV erst per XPS charakterisiert und anschließend wieder in Elektrolytkontakt gebracht wird, um die vorher und nachher aufgenommenen Voltammogramme zu vergleichen. Die Arbeiten waren geplant, die Fortführung der XPS Untersuchungen war allerdings aufgrund eines schwerwiegenden Defekts am Analysator der UHV-Anlage nicht möglich. Danach war es erst bei einer Passenergie von 20 eV möglich, den Pt4f-Peak des Pt(111) Substrats mit einer Peakaufspaltung von 3,3 eV aufzulösen. Eine Bestimmung der Wolframbedeckung oder der Lage des Wolfram W4f

Dublette-Peaks war hiernach aufgrund der geringen Zählraten bei dieser Passenergie nicht mehr möglich.

In den Röntgenphotoelektronenspektren im Bereich des Cl_{2p} Peaks kann nur beim Emersionspotenzial von 410 mV ein breiter asymmetrischer Peak bei 198,7 eV beobachtet werden. Trotz der Unterschiede in der Lage der beiden Cl_{2p} Peaks von 2 eV wird der Dublette Peak nicht aufgelöst: entweder weil die Intensitäten zu gering sind, oder verschiedene Cl-Adsorbate auf der Oberfläche vorliegen. Der Bedeckungsgrad ϑ_{Cl} wird nach Integration des Energiebereichs von 203 bis 196 eV zu 5,5 % bestimmt. Das Fehlen der Peaks für Cl bei niedrigen Potenzialen deutet darauf hin, dass keine W(O)Cl_x Spezies gebildet wird. Auch im Energiebereich für den O1s Peak werden bei den unterschiedlichen Emersionspotenzialen stark asymmetrische Peaks beobachtet. Bei 50 bzw. 300 mV besitzen diese Peaks zusätzlich zu dem Peakmaximum bei 530,4 eV eine kleine Schulter bei 533,4 eV. Bei 410 mV wird nur ein einzelner breiter Peak bei 530,4 eV beobachtet. Als Bedeckungsgrade ϑ_O werden im Energiebereich von 535 bis 528 eV stark unterschiedliche Werte von 25,6 %, 20,9 % und 35,4 % ermittelt. Die relativen Anteile von Wolfram zu Sauerstoff betragen bei 50 und 300 bzw. 410 mV jeweils ca. 1:3 bzw. 1:7. Für den C1s Peak, also die Verunreinigung der Elektrode, liegen die Bedeckungsgrade ϑ_C im Bereich von 291 bis 282 eV bei 50 bzw. 300 mV ungefähr bei 6 %, bei dem Emersionspotenzial von 410 mV wird Bedeckungsgrad der Elektrode mit Kohlenstoff von etwa 22 % ermittelt. Alle Werte liegen weit unterhalb einer Monolage Kohlenstoff. Für Na wird bei 410 mV im Bereich von 1074,5 eV bis 1069,5 eV ein Bedeckungsgrad ϑ_{Na} von 9,3 % ermittelt.

Tabelle 8-C: Peakintegrale PI_x nach Abzug einer schrägen Basislinie und absolute Bedeckungsgrade ϑ_x des Pt(111) Substrats mit $x =$ Wolfram, Chlor, Sauerstoff, Kohlenstoff und Natrium nach Adsorption von W bei verschiedenen Emersionspotenzialen.

Peak	ASF	$PI_{x,50\text{ mV}} /$ $cts\ s^{-1}\ eV$	$\vartheta_{x,50\text{ mV}} /$ %	$PI_{x,300\text{ mV}} /$ $cts\ s^{-1}\ eV$	$\vartheta_{x,300\text{ mV}} /$ %	$PI_{x,410\text{ mV}} /$ $cts\ s^{-1}\ eV$	$\vartheta_{x,410\text{ mV}} /$ %
W4f	10,32	7434	6,9	7382	6,9	5437	5,1
Cl2p	2,36	-	-	-	-	1360	5,5
O1s_{1/2}	2,85	7580	25,6	6190	20,9	10504	35,4
C1s_{1/2}	1,0	640	6,2	550	5,3	2326	22,4
Na1s_{1/2}	7,99	-	-	-	-	7713	9,3

Das Natrium liegt wahrscheinlich als Natriumchlorid vor. Wegen der Überlagerung des Na1s mit dem Cl LMM Peak kann der Na Bedeckungsgrad aber nur relativ ungenau bestimmt werden und ist wahrscheinlich zu hoch angegeben.

Neben den Photoelektronenspektren bei einer Passenergie des Analysators von 50 eV wurden auch höher aufgelöste Spektren für den Bereich des W4f und O1s Peak bei einer Passenergie des Analysators von 22 eV aufgezeichnet, wobei zur Verbesserung des Signal zu Rausch Verhältnisses 10 bzw. 5 Spektren hintereinander aufgezeichnet und anschließend addiert wurden. Durch eine nicht lineare Optimierung einer gemischten Gauss-Lorentz-Summe (30 % Gauss-Anteil) für die Peakform und unter Minimierung des mittleren Fehlerquadrats werden an die Spektren mit Hilfe des Freeware-Programms XPSPeak Version 4.1 von Raymond W.M. Kwok (rmkwok@cuhk.edu.hk) nach Abzug eines Shirley-Untergrundes zwei Dublette-Peaks (W4f_{7/2} und W4f_{5/2}; Spin-Bahn-Aufspaltung 2,1 eV [429]; Fläche W4f_{5/2} = 0,75 * W4f_{7/2}) bzw. mehrerer einzelner Peaks (O1s) angepasst. Durch die Dekonvolution des Spektrums werden die einzelnen Komponenten besser aufgelöst, das breite, relativ unstrukturierte Spektrum so zerlegt, das die Lage der sich überlappenden Peaks qualitativ ermittelt werden kann. Bei der Anpassung wurden die Position und die Halbwertsbreite der Peaks als freier Parameter gewählt, unter der einschränkenden Bedingung, dass die Halbwertsbreite für alle Peaks des jeweiligen Elements gleich groß ist. Die einzelnen Röntgenphotoelektronenspektren mit den angepassten Peaks sind in Abbildung 8-22 zusammengefasst, die entsprechenden Fit-Werte der in Abbildung 8-22 gekennzeichneten Peaks in Tabelle 8-D. Eine eventuelle Überlagerung der W4f Peaks mit dem W5s Peak, der nach Referenz [446] nur mit einem Sensitivitätskoeffizienten von nur 0,685 angegeben wird, wurde nicht berücksichtigt. Wie der Vergleich der einhüllenden Kurve, die sich aus der Peaksumme ergibt, mit den gemessenen W4f Spektren zeigt, besteht für die angepassten Peaks eine gute Überstimmung mit den einzelnen Photoelektronenspektren. Lediglich bei den W4f-Spektren, die nach Emersion bei 50 bzw. 300 mV erhalten werden, ergeben sich im Bereich um 37 eV kleinere Abweichungen des angepassten vom gemessenen Spektrum.

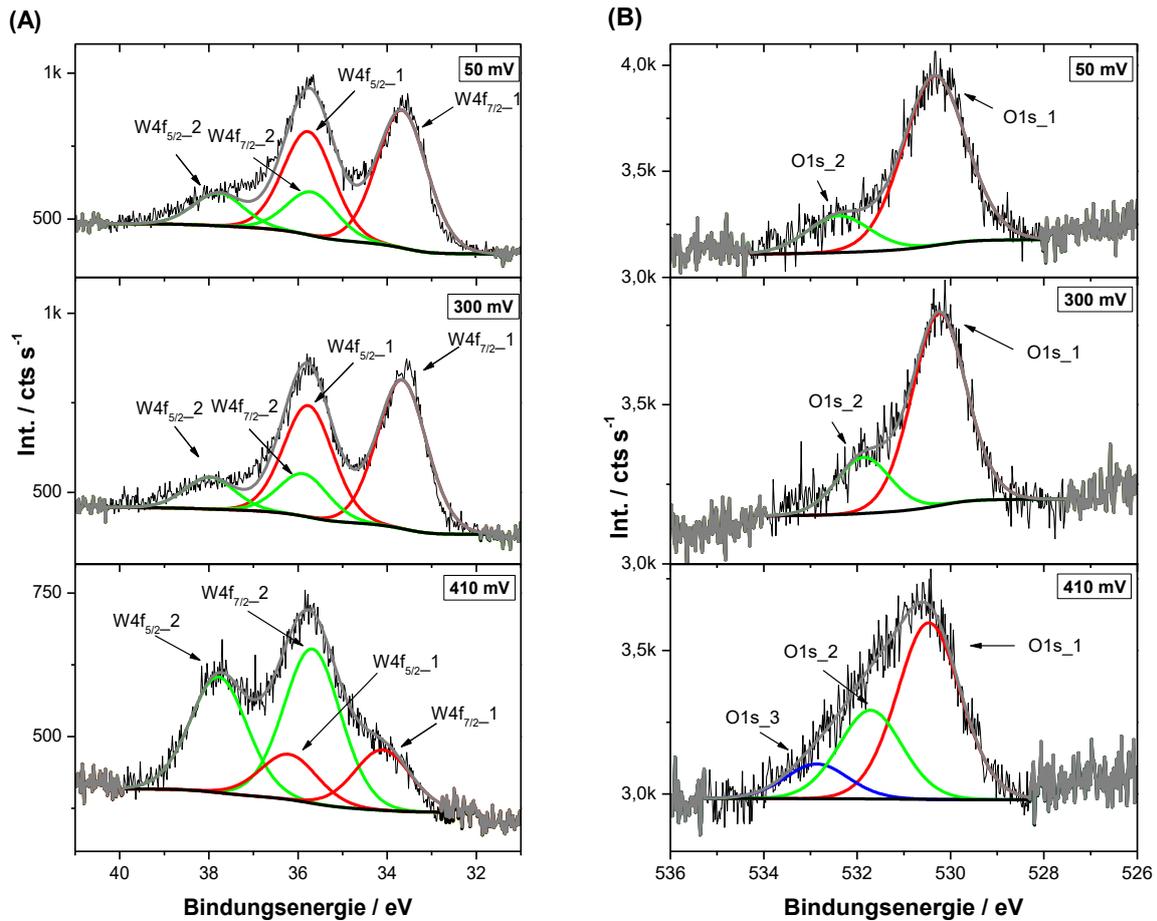


Abbildung 8-22: *Ex situ* Röntgenphotoelektronenspektren des (A) W-4f und (B) O-1s Peaks nach Adsorption von W auf Pt(111) aus $5 \cdot 10^{-4}$ M Na_2WO_4 in 0,1 M HCl und Emersion der Elektrode bei 50, 300 und 410 mV vs. RHE mit einer Passenergie von 22 eV (theoretisches Auflösungsvermögen 0,8 eV [429]). Die einzelnen W4f_{7/2}, W4f_{5/2} bzw. O1s Peaks, welche durch die nichtlineare Optimierung nach Abzug eines Shirley-Untergrundes erhalten wurden, sind rot, grün oder blau markiert. Die einhüllende Kurve ist als dicke graue Linie gezeichnet. Anregungsquelle Mg-K α (1253.6 eV), 280 Watt. Aufzeichnungsintervall 0,02 eV, Intensität integriert über 0,2 s. Summe über 10 (W4f) bzw. 5 (O1s) Spektren.

Dies bestätigt die Beobachtungen aus den bei höherer Passenergie aufgenommenen Spektren, dass zwei verschiedene Wolframspezies auf der Oberfläche vorhanden sind. Bei niedrigen Emersionspotenzialen beträgt das Verhältnis W(IV):W(VI) in etwa 3:1. Bei dem Emersionspotenzial von 410 mV, also nach dem dem W2 Peak, findet sich ein umgekehrtes Verhältnis von W(IV):W(VI) = 1:3. Die Anpassung der O1s Peaks gestaltet sich aufgrund des stark schräg verlaufenden Untergrundes schwieriger. Im O1s Spektrum kann nach Emersion bei 410 mV nur dann eine ungefähre Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum erreicht werden, wenn anstelle von zwei O1s Peaks wie in den anderen Sauerstoffspektren, hier drei Peaks angepasst werden.

<i>EP / mV</i>	<i>Peak</i>	<i>BE / eV</i>	$\Sigma / \text{cts s}^{-1} \text{ eV}$	<i>rel Anteil</i>	<i>FWHM / eV</i>
50	W4f7/2_1	33,7	679	0,76	1,33
	W4f7/2_2	35,7	214	0,24	
	O1s_1	530,3	1378	0,82	1,59
	O1s_2	532,4	299	0,18	
300	W4f7/2_1	33,7	590	0,78	1,31
	W4f7/2_2	35,9	168	0,22	
	O1s_1	530,3	892	0,77	1,37
	O1s_2	531,7	260	0,58	
410	W4f7/2_1	34,1	172	0,28	1,50
	W4f7/2_2	35,7	437	0,72	
	O1s_1	530,5	1066	0,58	1,58
	O1s_2	531,8	560	0,31	
	O1s_3	533,1	203	0,11	

Tabelle 8-D:

Bei den verschiedenen Emersionspotenzialen (EP) durch das Peakfitting erhaltene W4f_{7/2} und O1s Peaks, deren Peaklage (BE), Fläche (A), Halbwertsbreite (FWHM) und relativer Anteil des Elements in den verschiedenen Bindungszuständen.

Die anschließende Untersuchung der Elektrodenoberflächen mit Hilfe der Beugung niederenergetischer Elektronen zeigt nur die diffusen, unscharfen (1x1)-Spots der Pt(111) Oberfläche vor einem grün-diffusen Hintergrund. Dies deutet darauf hin, dass keine regelmäßigen Strukturen durch das Wolframadsorbat gebildet werden. Insgesamt gesehen ist die mit Hilfe von XPS bestimmte Wolframbedeckung aber auch nur sehr gering, was eine Bestimmung der Überstruktur vielleicht unmöglich macht.

Durch Vergleich mit den aus dem Voltammogramm im Bereich von 300 – 500 mV bestimmten Ladungen $q_{W/Pt(111)} = 147,1 \mu\text{C cm}^{-2}$ nach Wolframadsorption bzw. der Ladung $q_{Pt(111)} = 61,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ des Grundbilds des W freien Pt(111) in der UHV Glaszelle mit dem über XPS *ex situ* bestimmten Bedeckungsgrad ϑ_w der Elektrode mit Wolfram lässt sich auch für die Experimente in salzsaurem Elektrolyten die Anzahl e_w^- der vom Wolfram ausgetauschten Elektronen bestimmen:

$$e_w^- = \frac{q_{W/Pt(111)} - (1 - n\vartheta_w)q_{Pt(111)}}{\vartheta_w \cdot 240 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (8.6)$$

Die Ladungsmenge von $240 \mu\text{C cm}^{-2}$ entspricht dabei der Ladungsmenge für 1 Elektron pro Pt Atom einer idealen Pt(111)(1x1) Oberfläche (Anzahl der Pt Atome $2,487 \text{ nmol cm}^{-2}$). Der Term $(1 - n\vartheta_w)q_{Pt(111)}$ berücksichtigt hierbei die Ladungsdichte an der reinen Pt(111) Oberfläche, vermindert um den Beitrag, der durch das Wolfram blockiert wird. Wird davon ausgegangen, dass die Wolfram Bedeckung gering ist, kann in erster Näherung auch nur die Ladung $q_{Pt(111)}$

abgezogen werden. Für einen Bedeckungsgrad $\vartheta_{\text{W}} = 6,9\%$ wird eine Anzahl von 5,1 Elektronen pro Platin für das Wolframadsorbat erhalten. Unter der Annahme von 1, 2 bzw. 3 blockierten aktiven Platinplätzen erhält man für e_{W}^- die Werte 5,4, 5,7 bzw. 5,9. Für einen Bedeckungsgrad $\vartheta_{\text{W}} = 5,1\%$, wie er beim Emersionspotenzial von 410 mV positiv vom W₂-Peak erhalten wird, können entsprechend 7 ($n = 1$), 7,3 ($n = 2$) bzw. 7,8 ($n = 3$) Elektronen pro Platin für das Wolfram errechnet werden. Allerdings ergeben diese Werte keinen Sinn. Dies legt nahe, dass auch im salzsauren Elektrolyten bei niedrigen Potenzialen nicht ein Wechsel zwischen der Oxidationsstufe +4 und +6 stattfindet, sondern bei niedrigen Potenzialen Wolfram als metallisches $\text{W}^{\pm 0}$ vorliegen muss. Dies widerspricht erst einmal den Ergebnissen zur Lage des W_{4f} Peaks im Spektrum, da hier Wolfram in der Oxidationsstufe +4 (oder +5?) und +6 gefunden wird. Eine Oxidation des Adsorbats während der Emersion der Elektrode, wenn die Potenzialkontrolle verloren geht, oder aber beim Abpumpen der Vorkammer, kann nicht ausgeschlossen werden. Möglich wäre auch, dass die Ladungsdichte $q_{\text{W/Pt(111)}}$ noch Beiträge aus der anodisch verschobenen Wasserstoffdesorption enthält. Dadurch würde die Anzahl der Elektronen, die pro Platinatom ausgetauscht werden, verringert. Wird die Ladungsdichte $q_{\text{W/Pt(111)}}$ um 25% auf $110,3 \mu\text{C cm}^{-2}$ verringert, ergibt sich mit $n = 2$ für e_{W}^- nur noch ein Wert von 3,5.

Die obigen Berechnungen gehen davon aus, dass sowohl an den Terrassen als auch an den Stufen die gleichen Vorgänge stattfinden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass das Wolfram an den Stufenkanten, an denen es höher Koordiniert vorliegen kann, als W^0 vorliegt; an den Terrassen jedoch in der Oxidationsstufe +4 bzw. +5. Aufklärung hierüber könnten *in situ* schwingungsspektroskopische Untersuchungen an gestuften Pt Einkristallen unterschiedlicher Terrassenbreite liefern. Die Abnahme der Intensität der W=O und W-O Schwingungsbanden mit steigender Stufendichte wäre ein klares Indiz für das Vorhandensein von $\text{W}^{\pm 0}$ an den Stufenkanten.

8.6 CO Adsorptionsexperimente an W/Pt(111) und PW₁₂/Pt(111) mittels DEMS

Zur Bestimmung des relativen W-Bedeckungsgrades wurden auch Experimente in der dualen Dünnschichtzelle der DEMS-Anlage zur Wolframadsorption durchgeführt, bei denen die Zahl der freien Oberflächenplätze nach erfolgter W Adsorption mit Hilfe der Adsorption bzw. Oxidation von Kohlenmonoxid bestimmt wird. Ein Transfer der Elektrode von einer H-Zelle zur anderen ist nicht nötig, da in einfacher Weise der Elektrolyt gewechselt werden kann.

Anders als bei der Unterdrückung der Wasserstoff Adsorption lässt sich durch die Detektion des gebildeten Kohlendioxids als Molekül-Ion mit $m/z = 44$ im Massenspektrometer des Vakuumsystem der DEMS-Anlage die Anzahl der freien Oberflächenplätze ohne zusätzliche kapazitive Beiträge wie im zyklischen Voltammogramm bestimmen. Ähnliche Experimente wurden auch schon von T. Nagel im Rahmen ihrer Doktorarbeit durchgeführt [432]. An einer mit Pt bedampften porösen Teflon-Membrane in der „klassischen“ DEMS-Zelle und an einer polykristallinen Pt Elektrode in der Einkompartmentzelle (Dünnschichtzelle, DSZ, ohne Durchfluss) wurde dort durch Variation der Wolframkonzentration im Elektrolyten verschiedene Wolframbedeckungsgrade auf den Oberflächen eingestellt und der Einfluss des Wolframadsorbats auf die CO-Oxidation untersucht. Auch wurde ein Experiment zur CO-Oxidation an einer mit W modifizierten Pt(111) Elektrode durchgeführt, allerdings nur bei einer geringen, über die Unterdrückung der CO-Adsorption bestimmten, Wolfram-Oberflächenbedeckungen $\Theta^{(\text{CO})}_{\text{W}}$ von unter 20 %. Hier sollten dagegen mit Hilfe der CO-Oxidation bewusst auch höhere Bedeckungsgrade der Elektrode mit W untersucht werden, was durch die Konvektion in der Durchflusszelle erreicht werden soll.

8.6.1 CO-Oxidation an Pt(111) nach Adsorption von Wolfram

Abbildung 8-23 zeigt Experimente zur Adsorption von Wolframaten auf der Pt(111) Elektrode aus 10^{-4} bzw. 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,5 M H_2SO_4 mit einer Flussrate von $5 \mu\text{L s}^{-1}$ in der Durchflusszelle der DEMS-Anlage. Um zu testen, ob das Wolframadsorbat nach der Adsorption und dem anschließenden Elektrolytwechsel trotz Konvektion auf der Elektrode verbleibt, und um einen Vergleich mit den CO-Experimenten zu haben, wurde bei einem Potenzial von 50 mV das Potenzial angehalten und der Grundelektrolyt durch den wolframhaltigen Elektrolyten ersetzt. Unter Durchfluss dieses neuen Elektrolyten wurde bei 50 mV aus 10^{-5} M Na_2WO_4 für 4 Min. und aus 10^{-4} M Na_2WO_4 für 3 bzw. 10 Min. Wolfram auf der Elektrode adsorbiert. Anschließend wurde der Elektrolytfluss wieder auf den Grundelektrolyten umgestellt und nach einer Zeit von 2 Minuten, die für einen vollständigen Elektrolytwechsel in der Zelle und den Zuleitungen notwendig ist, das Potenzialprogramm wieder gestartet und ein Voltammogramm mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} aufgezeichnet.

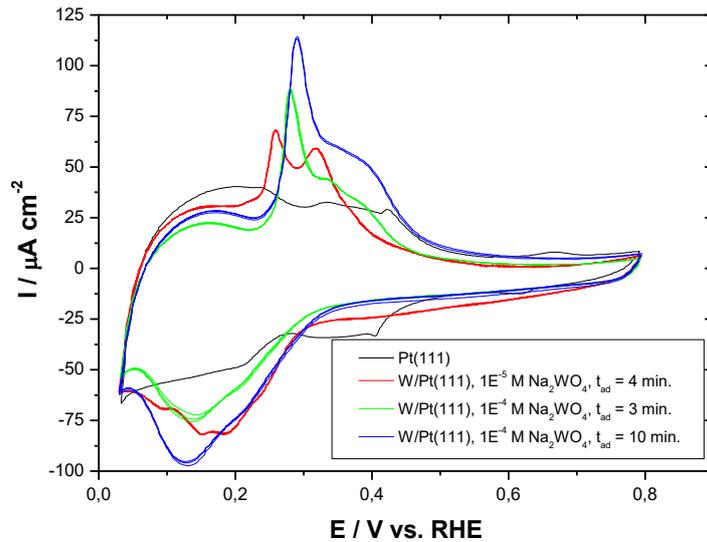


Abbildung 8-23: Die beiden Ersten Potenzialzyklen der W/Pt(111) Elektrode in 0,5 M H₂SO₄ nach Adsorption von Wolfram aus verschiedenen konzentrierten Wolframat-Lösungen bzw. nach verschiedenen Adsorptionszeiten (s. Legende) bei einem Adsorptionspotential von 50 mV vs. RHE. Zum Vergleich ist ebenfalls das Grundbild der Pt(111) Elektrode in 0,5 M H₂SO₄ dargestellt. Flussrate 5 μL s⁻¹. dE/dt = 50 mV/s.

Wie die Voltammogramme zeigen, ist es mit Hilfe dieser Methode möglich, durch Variation der Wolframkonzentration und der Adsorptionszeit verschiedene Bedeckungsgrade der Elektrode mit Wolframat zu erhalten. Auch im zweiten Zyklus sind nur geringe Änderungen im Voltammogramm zu beobachten. Die Potenzialkontrolle bleibt dabei erhalten. Ob und inwieweit das Wolframadsorbat während des Elektrolytwechsel zu reiner Schwefelsäure desorbiert, lässt sich aber nicht feststellen.

Wird nach der Wolframadsorption bei einem Potenzial von 50 mV ein W-freier, CO-gesättigter Elektrolyt in die Zelle eingespritzt und nach einer Wartezeit von 2 Minuten wieder der reine Grundelektrolyt durch die Zelle geleitet, kann nach Starten des Potenzialprogramms im Ionenstrom des MSCV für $m/z = 44$ zusätzlich ein Peak für die CO-Oxidation beobachtet werden. Abbildung 8-24 zeigt die zyklischen Voltammogramme bzw. MSCVs für $m/z = 44$, die für eine Wolframadsorption unter Elektrolytfluss aus 10⁻⁴ M Na₂WO₄ in 0,5 M H₂SO₄ für Adsorptionszeiten von 3 bzw. 10 Minuten für die CO Oxidation erhalten werden. Die ersten anodischen Halbzyklen, auch für die CO-Oxidation an einer W/Pt(111) Elektrode bei der Wolfram für 4 Minuten aus 10⁻⁵ M Na₂WO₄ in 0,5 M H₂SO₄ adsorbiert wurde, und auch die für die CO-Oxidation an der wolframfreien Pt(111) Elektrode, sind in Abbildung 8-25 nochmals zusammengefasst. Nach Starten des Potenzialprogramms sind in beiden Voltammogrammen im ersten Zyklus zwei Peaks im Faraday-Strom zu erkennen: Der erste Peak bei 260 mV resultiert vom Wolframadsorbat und der zweite Peak bei einem Potenzial von 625 mV - für den auch ein entsprechendes Signal im gleichen Potenzialbereich im Ionenstrom für $m/z = 44$ beobachtet werden kann - entspricht der 2 Elektronen Oxidation von adsorbiertem

CO zu CO₂. Auch im 2. Zyklus nach der CO-Oxidation können noch kleinere Peaks für die Oxidation des Wolframadsorbats beobachtet werden (siehe Abbildung 8-25). Gleichzeitig wird aber wieder der für die Sulfatadsorption an der Pt(111) Elektrode charakteristische Sulfatbereich beobachtet. Anscheinend desorbiert das Wolframadsorbat nach oder während der CO-Oxidation und wird zum Teil durch den Elektrolytfluss aus der Zelle heraus gespült. Dies wertete T. Nagel als ein Indiz dafür, dass das Wolfram direkt in den Oxidationsmechanismus involviert ist. Im Vergleich zur CO-Oxidation an der wolframfreien Pt(111) Oberfläche sind die Maxima der Stromdichte für die CO-Oxidation an den W/Pt(111) Elektroden von 680 auf 620 mV um 60 mV verschoben. Ein solcher Einfluss des W Adsorbats auf die CO-Oxidation wurde bereits von T. Nagel berichtet.

Unter der Annahme, das CO nur an Plätzen adsorbieren kann, an denen (oder je nach Platzbedarf des Wolframadsorbats auch in deren Nähe) keine Wolframspezies adsorbiert ist, lässt sich durch Vergleich der Ladung des CO-Oxidationspeaks im Ionenstrom an der wolframfreien Pt(111) Elektrode ($Q_{i,CO}^{Pt(111)}$) mit der Ladung des Peaks im Ionenstrom für die CO-Oxidation an der W/Pt(111) Elektroden ($Q_{i,CO}^{W/Pt(111)}$) der relative Wolframbedeckungsgrad $\Theta_W^{(CO)}$ bestimmen [397]:

$$\Theta_W^{(CO)} = \frac{Q_{i,CO}^{Pt(111)} - Q_{i,CO}^{W/Pt(111)}}{Q_{i,CO}^{Pt(111)}} \quad (8.1)$$

Hierbei gilt es allerdings zu berücksichtigen, dass der maximale CO Bedeckungsgrad ($\Theta^{(CO)}_{\max} = 1$) in gesättigter CO-Lösung für eine Pt(111) Elektrode nur etwa 0,7 Moleküle CO pro Pt-Oberflächenatom beträgt, was in etwa einer ($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4 13CO Überstruktur entspricht [342]. In den UHV-Untersuchungen sind dagegen anstelle der relativen Bedeckungen Θ absolute Bedeckungen ϑ angegeben (s. Kapitel 8.5). Eine teilweise Verdrängung des Wolframadsorbats bei der Adsorption von CO schon vor starten des Potenzialvorschubs kann nicht ausgeschlossen werden kann.

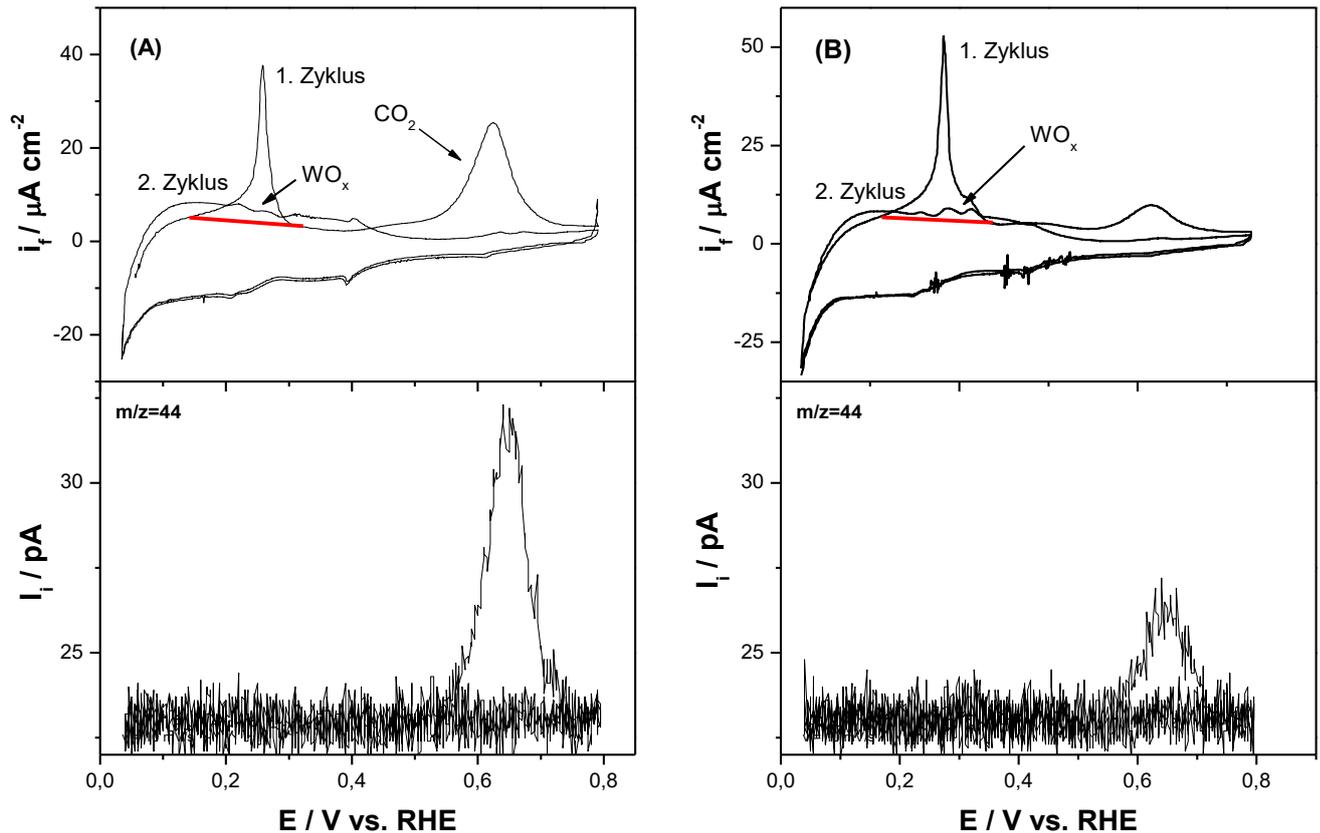


Abbildung 8-24: CV und MSCV ($m/z = 44$) für die CO-Oxidation an (A) W/Pt(111) nach 3 min. W Adsorption aus 10^{-4} M Na_2WO_4 in $0,5$ M H_2SO_4 und (B) W/Pt(111) nach 10 min. W Adsorption aus 10^{-4} M Na_2WO_4 in $0,5$ M H_2SO_4 (Elektrolytdurchfluss) bei 70 mV vs. RHE, anschließender CO Adsorption aus einer gesättigten Lösung von CO in $0,5$ M H_2SO_4 bei 70 mV und Elektrolyttausch zur CO-freier $0,5$ M H_2SO_4 für 2 Min. bei 70 mV. Die roten Linien zeigen beispielhaft die Basislinien bzw. Integrationsgrenzen für die Ermittlung von q_w . Durchflussrate $5 \mu\text{L s}^{-1}$, $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Die durch Integration des ersten anodischen Halbzyklus im Faraday-Strom im Potenzialbereich von 120 bis 350 mV nach Abzug einer schrägen Basislinie ermittelten Faradayschen Ladungsdichten q_w für das Wolframadsorbat und die aus der Unterdrückung des CO-Oxidationspeaks im Ionenstrom nach Gleichung (8.1) ermittelten relativen W-Bedeckungsgrade $\theta_w^{(CO)}$ sind in Tabelle 8-E&F zusammengefasst. Beispiele für die Integrationsgrenzen und die Basislinien zur Bestimmung von q_w sind in Abbildung 8-24 gezeigt. T. Nagel wertete für die Bestimmung der Wolfram-Oxidationsladung (q_w') den Potenzialbereich von $70 - 550$ mV aus. Da die W-Bedeckung niedrig war, wurde von Ihr diese Ladung nur um den Ladungsbeitrag der reinen Pt-Oberfläche ($q_{f,Pt}$) korrigiert, der W-Bedeckungsfaktor ($1 - n\theta_w^{(CO)}$) wurde vernachlässigt:

$$q_w' = q_f^{W/Pt(111)} - q_f^{Pt(111)} \quad (8.2)$$

Da in dem betrachteten Potenzialbereich zum Teil schon die CO-Oxidation stattfindet, wurde die Faraday-Ladung aber zusätzlich um den Beitrag der Ladung für die Oxidation des CO korrigiert:

$$q_f^{W/Pt(111)} = q_{f,ges}^{W/Pt(111)} - q_{f,CO}^{W/Pt(111)} = q_{f,ges}^{W/Pt(111)} - \frac{2 \cdot q_{i,CO}^{W/Pt(111)}}{K^*} \quad (8.3)$$

Der Anteil aus der CO-Oxidationsladungsdichte (ohne den kapazitiven Anteil) wurde hierbei aus dem Ionenstrom für $m/z=44$ mit Hilfe der Kalibrationskonstante K^* nach Gleichung (2.22) bestimmt. Analog wurde auch der Beitrag der Pt-Elektrode um die CO-Oxidationsladung korrigiert:

$$q_f^{Pt(111)} = q_{f,ges}^{Pt(111)} - q_{f,CO}^{Pt(111)} = q_{f,ges}^{Pt(111)} - \frac{2 \cdot q_{i,CO}^{Pt(111)}}{K^*} \quad (8.4)$$

Die nach der Methode von T. Nagel bestimmten Ladungsdichten q_w' sind im Vergleich zu den über den Abzug einer schrägen Basislinie bestimmten Ladungsdichten q_w deutlich größer. Allerdings hat bei Anwendung der Methode von T. Nagel aufgrund des großen Potenzialbereichs der Untergrundabzug einen großen Einfluss auf die ermittelten Ladungsdichten.

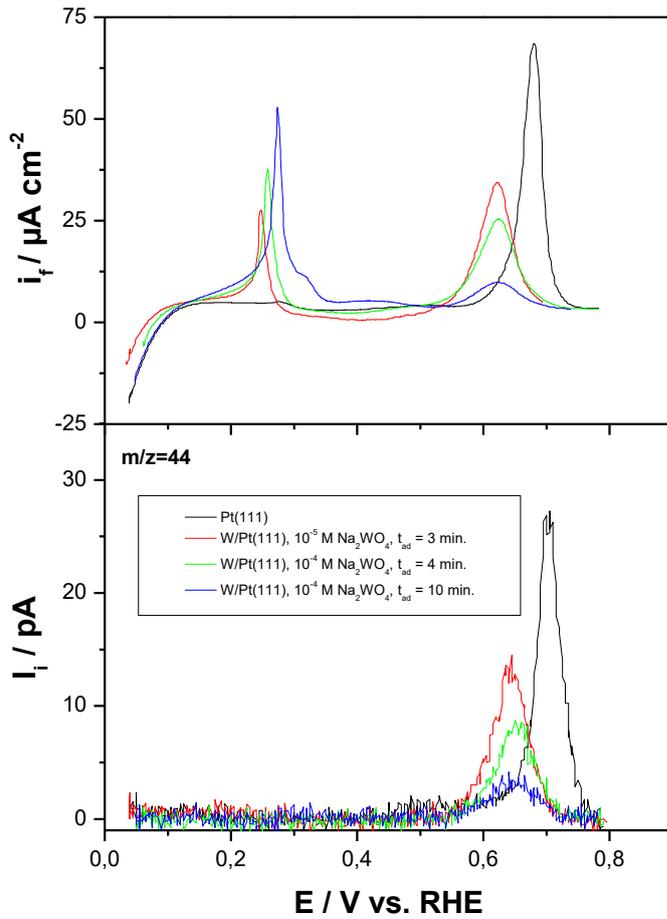


Abbildung 8-25:

CV und MSCV ($m/z = 44$) für die CO-Oxidation an W/Pt(111) und der wolframfreien Pt(111) Elektrode nach CO Adsorption bei 50 mV und Elektrolytwechsel zu CO-freiem Grundelektrolyten für 2 Minuten. Die experimentellen Bedingungen für die Wolframadsorption sind in der Legende wiedergegeben (siehe auch Abbildung 8-24). Zur besseren Vergleichbarkeit der Experimente wurden die Ströme im MSCV auf die Nulllinie als Basislinie korrigiert. Durchflussrate $5 \mu\text{L s}^{-1}$, $dE/dt = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabelle 8-E: Zusammenfassung der aus dem Faraday-Strom für das Wolframadsorbat ermittelten Ladungsdichten q_w und q_w' und der aus dem Ionenstrom für $m/z = 44$ nach Gleichung (8.1) bestimmten Bedeckungsgrade $\theta_{(CO)}^W$ (siehe Abbildung 8-25).

$c(\text{Na}_2\text{WO}_4) / \text{mol L}^{-1}$	$t_{ad} / \text{min.}$	$Q_{i,CO} / 10^{-10} \text{ C}$	θ_{CO}	$\theta_W^{(CO)}$	$q_w / \mu\text{C cm}^{-2}$	$q_w' / \mu\text{C cm}^{-2}$
0 (Grundelektrolyt)	-	1,735	1	0	0	0
10^{-5}	4	1,212	0,698	0,302	58,3	167,2
10^{-4}	3	0,817	0,471	0,529	102,9	221,7
10^{-4}	10	0,288	0,166	0,834	155,1	326,1
$5 \cdot 10^{-4}$	-	-	-	0,18	-	≈ 70
Werte aus der Dissertation T. Nagel [432]						

8.6.2 CO-Oxidation an Pt(111) und Ptpc nach Adsorption aus Heteropolyoxometalat-Lösung

Abbildung 8-26 zeigt beispielhaft zwei Experimente für die CO-Oxidation an mit PW₁₂ modifiziertem Pt(111) bzw. polykristallinen Platin (Rauigkeitsfaktor $R_f = 1,2$; bestimmt aus der Ladungsdichte für die Wasserstoff Desorption nach Abzug des Doppelschichtbeitrags) nach

Adsorption von PW_{12} . Hierzu wurde 12-Dodecawolframophosphorsäure (PW_{12}) aus 10^{-4} M $H_3[PW_{12}O_{40}]$ -Lösung für verschiedene Adsorptionszeiten unter Elektrolytfluss bei 50 mV an der Pt(111) bzw. polykristallinen Platinelektrode adsorbiert. Auch hier wird wieder eine Verschiebung des CO-Oxidationspeaks um ca. 60 mV beobachtet (Abbildung 8-27), der im Falle der polykristallinen Pt Elektrode mit niedriger Bedeckung aber nur gering ausfällt. Im Falle des Pt(111) Substrats werden auch im 2. Zyklus noch Peaks für das Wolframadsorbat beobachtet.

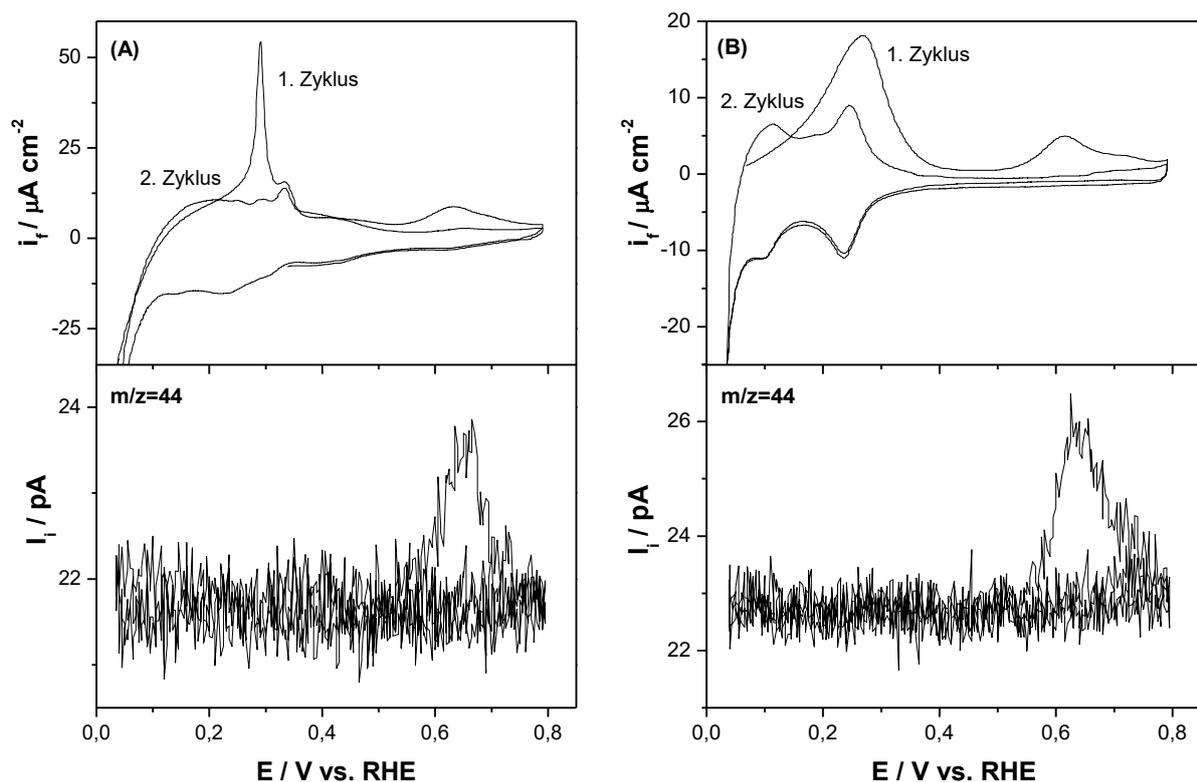


Abbildung 8-26: CV und MSCV ($m/z = 44$) für die CO-Oxidation an (A) $PW_{12}/Pt(111)$ und (B) PW_{12}/Pt_{pc} nach 10 min. W Adsorption aus 10^{-4} M $H_3[PW_{12}O_{40}]$ in 0,5 M H_2SO_4 (Elektrolytdurchfluss) bei 50 mV vs. RHE, anschließender CO Adsorption aus einer gesättigten Lösung von CO in 0,5 M H_2SO_4 und Elektrolytaustausch zur CO-freier 0,5 M H_2SO_4 für 2 Min.. $R_{f,Pt_{pc}} = 1,2$; Durchflussrate $5 \mu L s^{-1}$, $dE/dt = 10 mV s^{-1}$.

Die aus den Voltammogrammen bzw. MSCVs ermittelten Ladungsdichten q_w bzw. $q_{PW_{12}}$ für das Wolframadsorbat (Integrationsbereich 120 bis 380 mV am Pt(111) bzw. 400 mV am Pt_{pc}, schräge Basislinie) bzw. die CO-Oxidationsladung sind in Tabelle 8-E bzw. Tabelle 8-F zusammengefasst. Ebenso die nach der Methode von T. Nagel bestimmten Ladungsdichten q_w' bzw. $q_{PW_{12}}'$.

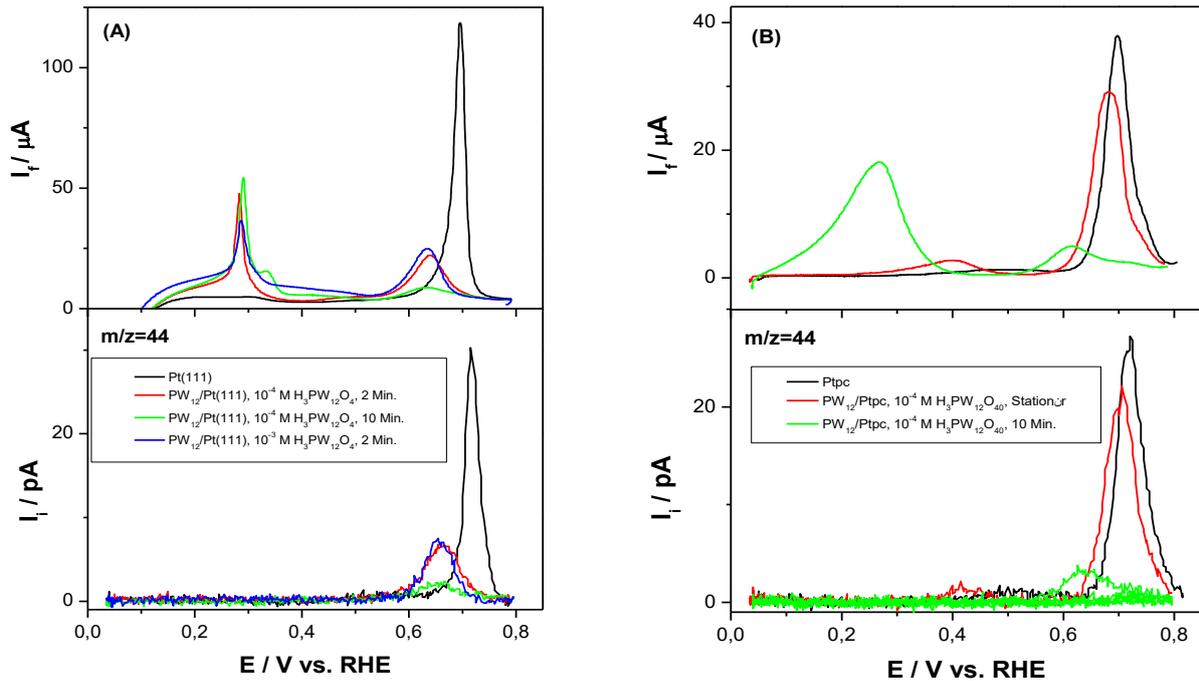


Abbildung 8-27: CV und MSCV ($m/z = 44$) für die CO-Oxidation an (A) $PW_{12}/Pt(111)$ und (B) $PW_{12}/Ptpc$ und den wolframfreien Elektrode nach CO Adsorption bei 50 mV und Elektrolytwechsel zu CO-freiem Grundelektrolyten für 2 Minuten. Die experimentellen Bedingungen für die Wolframadsorption sind in der Legende wiedergegeben (siehe auch Abbildung 8-26). Zur besseren Vergleichbarkeit der Experimente wurden die Ströme im MSCV auf die Nulllinie als Basislinie korrigiert. $R_{f,Ptpc} = 1,2$; Flussrate $5 \mu L s^{-1}$, $dE/dt = 10 mV s^{-1}$.

Tabelle 8-F: Zusammenfassung der aus dem Faraday-Strom für das Wolframadsorbat nach Adsorption von PW_{12} an $Pt(111)$ bzw. $Ptpc$ bestimmten Ladungsdichten $q_{PW_{12}}$ bzw. $q_{PW_{12}'}$ und der aus dem Ionenstrom für $m/z = 44$ nach Gleichung (8.1) aus der Unterdrückung der CO-Ladung bestimmte relative W-Bedeckungsgrad Θ_{CO}^{W} (Vgl. Abbildung 8-27).

Substrat	$c(H_3PW_{12}O_{40}) / mol L^{-1}$	$t_{ad} / Min.$	$Q_{i,CO} / 10^{-10} C$	Θ_{CO}	$\Theta_W^{(CO)}$	$q_{PW_{12}} / \mu C cm^{-2}$	$q_{PW_{12}'} / \mu C cm^{-2}$
Pt(111)	0 (Grundelektrolyt)	-	1,538	1	0	0	0
	10^{-4}	2	0,638	0,415	0,585	179,0	149,0
	10^{-4}	10	0,21	0,136	0,864	214,0	247,0
	10^{-3}	2	0,509	0,331	0,669	227,5	321,6
Ptpc	0 (Grundelektrolyt)	-	2,002	1	0	0	0
	10^{-4}	stat. Z.*	1,900	0,949	0,051	23,0	77,2
	10^{-4}	10	0,495	0,247	0,753	242,8	243,9

* = stationärer Zustand

8.6.3 Vergleich der Experimentell ermittelten Ladungen für die CO-Oxidation

Abbildung 8-28(A) zeigt die grafische Auftragung der Werte für die Ladungsdichten q_W bzw. $q_{PW_{12}}$ aus Tabelle 8-E und Tabelle 8-F als Funktion des relativen W-Bedeckung $\Theta_W^{(CO)}$. Wie aus der Abbildung entnommen werden kann, steigt die Ladungsmenge für das Wolframadsorbat

auf der W/Pt(111) Elektrode linear mit der Unterdrückung des CO Bedeckungsgrades. Durch lineare Regression wurde für den Verlauf der Ausgleichsgeraden durch den Koordinatenursprung eine Steigung von $189 \mu\text{C cm}^{-2}$ für W auf Pt(111) und $297 \mu\text{C cm}^{-2}$ für PW_{12} auf Pt(111) bzw. Ptpc ermittelt. Dies entspricht der Ladung einer vollständig mit W bedeckten Oberfläche. Aus der Auswertung nach T. Nagel werden aus der Auftragung von q_W bzw. $q_{\text{PW}_{12}}$ als Steigungen $412 \mu\text{C cm}^{-2}$ für W auf Pt(111) und nur $334 \mu\text{C cm}^{-2}$ für PW_{12} auf Pt(111) bzw. Ptpc erhalten.

Aus den Steigungen bzw. dem Wert der y-Achse für $\Theta_{(\text{CO})}^{\text{W}} = 1$ bei vollständiger Unterdrückung der CO Adsorption kann die Anzahl der übertragenen Elektronen pro CO-Adsorptionsplatz (n_{eps}) berechnet werden:

$$n_{\text{eps,CO}} = \frac{q_W}{\Theta_{(\text{CO})}^{\text{W}} \cdot 210 \mu\text{C cm}^{-2}} \quad (8-5)$$

Für W/Pt(111) ergibt sich hieraus ein n_{eps} von 0,9 bzw. 1,9; je nachdem, ob zur Bestimmung der W-Oxidationsladung die schräge Basislinie oder die Methode nach T. Nagel angewendet wurde. Im Falle der Adsorption von PW_{12} an Pt(111) bzw. Ptpc wird eine Anzahl von 1,4 bzw. 1,6 Elektronen pro CO-Adsorptionsplatz erhalten. Da der maximale Bedeckungsgrad der Pt(111) Elektrode mit CO nur etwa 70% beträgt, ergibt sich hieraus für die W/Pt(111) Elektrode eine Anzahl $n_{\text{eps,Pt}}$ Elektronen pro Platin Atom von 0,6 – 1,3, also ungefähr 1.

Unter der Annahme, dass Wolfram seine Oxidationsstufe von W^0 auf W^{6+} ändert, kann der maximale absolute Wolframbedeckungsgrad $\vartheta_{\text{W,max}}$ beim Austausch von 1 Elektron pro durch Wolfram belegten Pt-Platz höchstens $1/6 = 0,17$ betragen. Dieser Werte liegen im Bereich des Bedeckungsgrads ϑ_{SO_4} von 0,21 [450] für eine geordnete $\sqrt{3} \times \sqrt{7} \text{R}19.1^\circ\text{-I}$ Überstruktur von Sulfat Anionen auf der Pt(111) Oberfläche. Werden pro durch Wolfram belegten Pt-Platz jeweils 2 Elektronen übertragen, entspricht dies einem $\vartheta_{\text{W,max}} = 1/3 = 0,33$. Der Platzbedarf des Wolframs beträgt in diesem Fall 6 bzw. 3 Pt-Plätze. Ein Platzbedarf von 6 Pt-Atomen pro Wolfram erscheint allerdings sehr hoch. Die Ladungsdichte $q_{\text{W/Pt(111)}} = 147,1 \mu\text{C cm}^{-2}$ der Wolframpeaks bei den XPS-Untersuchungen in salzsaurer Lösung, vermindert um den Ladungsbeitrag $q_{\text{Pt(111)}} = 61,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ des Grundbildes der Pt(111) Elektrode, beträgt $85,7 \mu\text{C cm}^{-2}$ (vgl. Kapitel 8.5), entsprechend einem 1/3 der maximalen Bedeckung. Dies könnte die niedrigen Wolframbedeckungen erklären, die bei den XPS-Untersuchungen erhalten wurden.

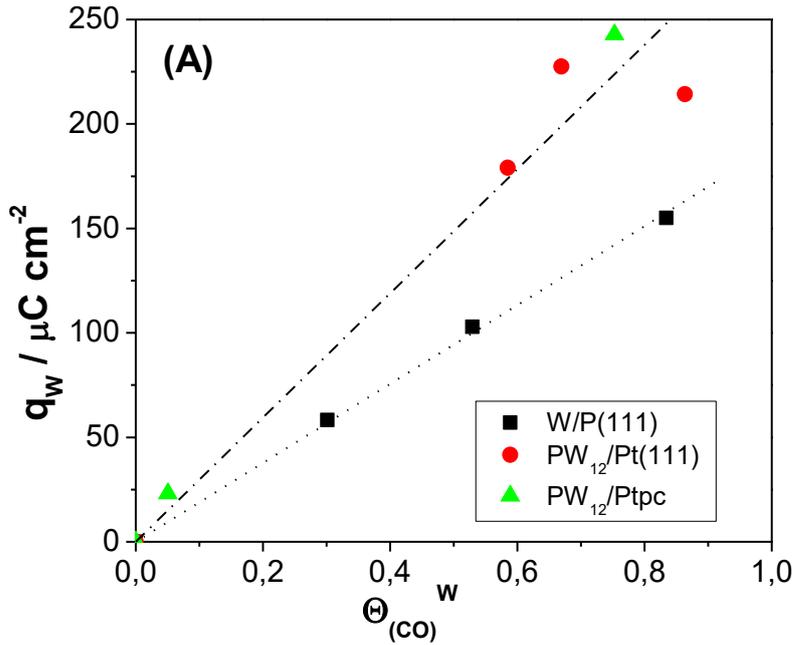
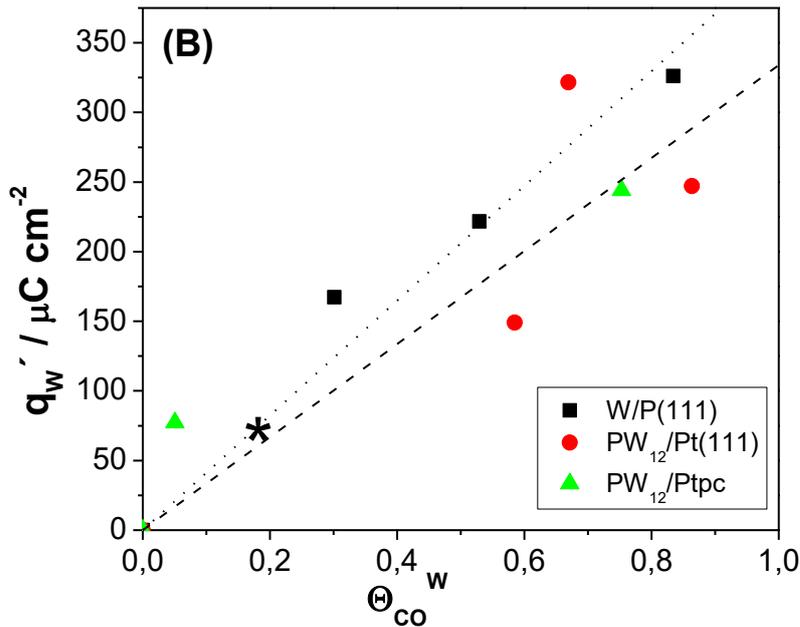


Abbildung 8-28: Auftragung der ermittelten Ladungsdichten (A) q_w bzw. $q_{\text{PW}_{12}}$ und (B) q_w' bzw. $q_{\text{PW}_{12}}'$ aus und als Funktion von $\Theta_{(\text{CO})}^w$. Der von T. Nagel bestimmte Wert ist in (B) mit einem Stern gekennzeichnet. Die Ausgleichsgeraden für q_w bzw. $q_{\text{PW}_{12}}$ durch den Koordinatenursprung sind gepunktet bzw. gestrichelt dargestellt



Sollte Wolfram seine Oxidationsstufe nur von W^{4+} auf W^{6+} ändern, ergäbe sich beim Austausch von 1 bzw. 2 Elektronen pro durch Wolfram belegten Pt-Platz dagegen ein $\Theta_{\text{W,max}}$ von 0,5 bzw. 1 – entsprechend einem Platzbedarf des Wolfram von nur 2 bzw. 1 Pt-Adsorptionsplätzen.

8.7 *In situ* STM Untersuchung der Struktur des Wolfram Adsorbats

Um mehr über die Struktur des Wolframadsorbats zu erfahren, wurden nach der Adsorption von W während Potenzialzyklen aus einer 10^{-5} M Na_2WO_4 in 0,05 M H_2SO_4 in der H-Zelle *in situ* Untersuchungen des Zustands der W/Pt(111) Elektrodenoberfläche am elektrochemischen Rastertunnelmikroskop (*engl.* (electrochemical) scanning tunneling-microscope, (EC-)STM) durchgeführt. Die W/Pt(111) Elektrode wurde hierzu nach Einstellung des stationären Zustands im Voltammogramm bei einem Emersionspotenzial von 50 mV *vs.* RHE aus dem Elektrolyten gezogen, die Elektrodenoberfläche mit Millipore-Wasser abgespült und in die mit wolframfreier 0,05 M H_2SO_4 gefüllte EC-STM Zelle transferiert. Im Voltammogramm der W/Pt(111) Elektrode wird im anodischen Bereich der Wolfram Peaks von 240 bis 410 mV nach Abzug des Grundbildes der Pt(111) Elektrode eine Ladungsdichte von $26,1 \mu\text{C cm}^{-2}$ bestimmt. Zum Vergleich: Im Voltammogramm der W/Pt(111) Elektrode in Abbildung 8-1 wurde im gleichen Potenzialbereich eine Ladungsdichte $34,4 \mu\text{C cm}^{-2}$ bestimmt. Mit XPS wurde unter diesen Abscheidebedingungen in der Diplomarbeit eine absolute Wolframbedeckung von $\vartheta_{\text{W}} \approx 5\%$ bestimmt. Eine ähnliche Bedeckung ist hier zu erwarten. Vor Beginn der Messungen in der STM-Zelle wurde im Bereich von -880 bis -360 mV *vs.* Pt/PtO_x ein zyklisches Voltammogramm der W/Pt(111) Elektrode aufgenommen, um den Erfolg des Transfers zu überprüfen und anschließend bei einem kathodischen Potenzial von -505 mV *vs.* Pt/PtO_x ein STM Bild der Elektrodenoberfläche aufgezeichnet (siehe Abbildung 8-29). Das Voltammogramm zeigt deutlich die beiden Peaks für Wolfram bei -580 bzw. -530 mV (entsprechend 310 bzw. 360 mV *vs.* RHE), wenngleich der Peak bei -580 mV etwas kleiner ist als nach der Wolframadsorption in der H-Zelle, was auf einen Verlust an Wolfram beim Transfer deutet. In der 500x500 nm großen STM Aufnahme der W/Pt(111) Oberfläche sind mehrere, unregelmäßig angeordnete Cluster für das Wolframadsorbat zu erkennen. Auch mit LEED wurde bei der *ex situ* Untersuchung der Elektrodenoberfläche, sowohl nach W-Adsorption aus schwefelsaurem wie auch aus salzsaurem Elektrolyten, jeweils nur die 1x1 Spots des Pt(111) Substrats beobachtet. Die Größe dieser Cluster ist allerdings sehr unterschiedlich. Die mit den Clustern bedeckte Oberfläche wird zu 5-10% abgeschätzt, einem Bereich, in dem auch die mit XPS bestimmten Bedeckungsgrade für das Wolframadsorbat liegen. Dies würde in etwa einem Platzbedarf des Wolframs von 1-2 Pt-Plätzen entsprechen. Auffällig ist hier, dass nur Cluster gebildet werden. Dies könnte auf eine attraktive laterale Wechselwirkung zwischen dem Wolframadsorbat deuten, ähnlich wie bei der Abscheidung von Ru auf Pt.

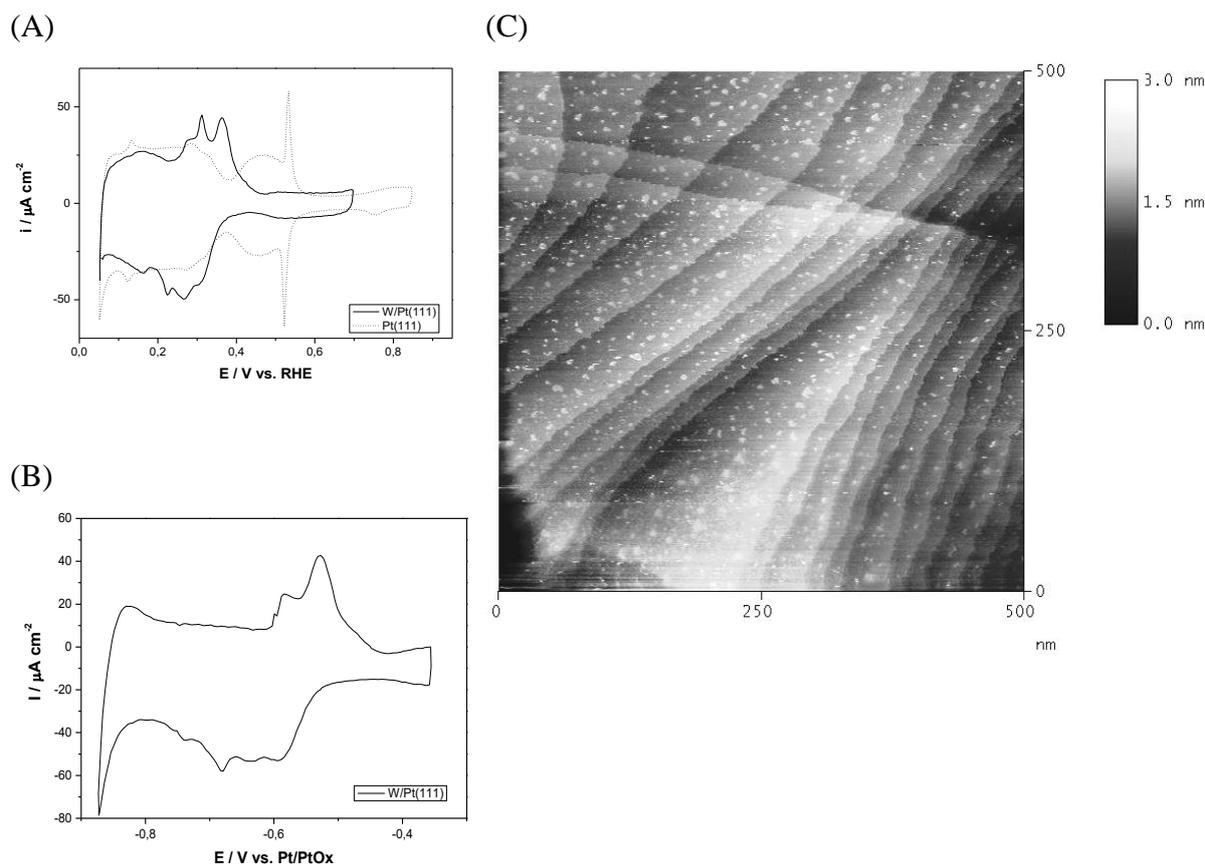


Abbildung 8-29: (A) Zyklisches Voltammogramm der W/Pt(111) Elektrode nach Adsorption von W aus 10^{-5} M Na_2WO_4 in $0,05$ M H_2SO_4 bis sich ein stationäres Voltammogramm einstellt in einer H-Zelle (letzter Zyklus), (B) zyklisches Voltammogramm der W/Pt(111) Elektrode in der STM Zelle gefüllt mit $0,05$ M H_2SO_4 nach Transfer der Elektrode bei 50 mV vs. RHE und (C) EC-STM Aufnahme der W/Pt(111) Elektrode bei -505 mV vs. Pt/PtO_x nach Aufnahme des Voltammogramms. $I_{\text{tip}} = 1,1$ nA. CVs: $dE/dt = 50$ mV s⁻¹.

Abbildung 8-30 zeigt die Oberfläche der Elektrode nach Halten des Potenzialprogramms bei einem Potenzial -790 mV (Wasserstoffbereich, ca. 150 mV vs. RHE) zu zwei verschiedenen Zeitpunkten, die in etwa 15 Minuten voneinander getrennt sind. Wie es scheint, nimmt die Anzahl der Cluster bei diesem Potenzial mit der Zeit noch langsam zu, allerdings ist dies nur schwer zu beurteilen, da zwei verschiedene Bereiche der Oberfläche abgetastet wurden. Es wäre möglich, dass beim Transfer der Elektrode aus der H-Zelle wolframhaltige Lösung in die STM-Zelle gelangt ist. Dies würde zu einer Erhöhung der Wolframbedeckung in diesem Potenzialbereich führen. Die Analyse der Clusterhöhe bzw. -breite zeigt verschiedene Werte, die im Bereich einer Höhe von $0,3$ bis $0,6$ nm und einer Breite von 5 - 12 nm stark variieren. Allerdings gelang es nicht, die Cluster atomar aufzulösen. Der W-W Abstand in metallischem Wolfram beträgt $0,281$ nm und ist damit um ca. $1,4\%$ größer als der Pt-Pt Abstand von $0,277$ nm [54]. Der W-O Abstand beträgt nach Röntgenkristallografischen Daten für das Na_2WO_4 $d(\text{W-O}) = 0,178$ nm, was in etwa einem Radius der (Mono-)Orthowolframate von $0,3$ nm

entspricht. Die Höhe von 0,3 bis 0,6 nm entspricht in etwa einer Clusterhöhe von ein bis zwei Monolagen metallischem Wolfram, aber eben auch einer Monolagen Wolframat.

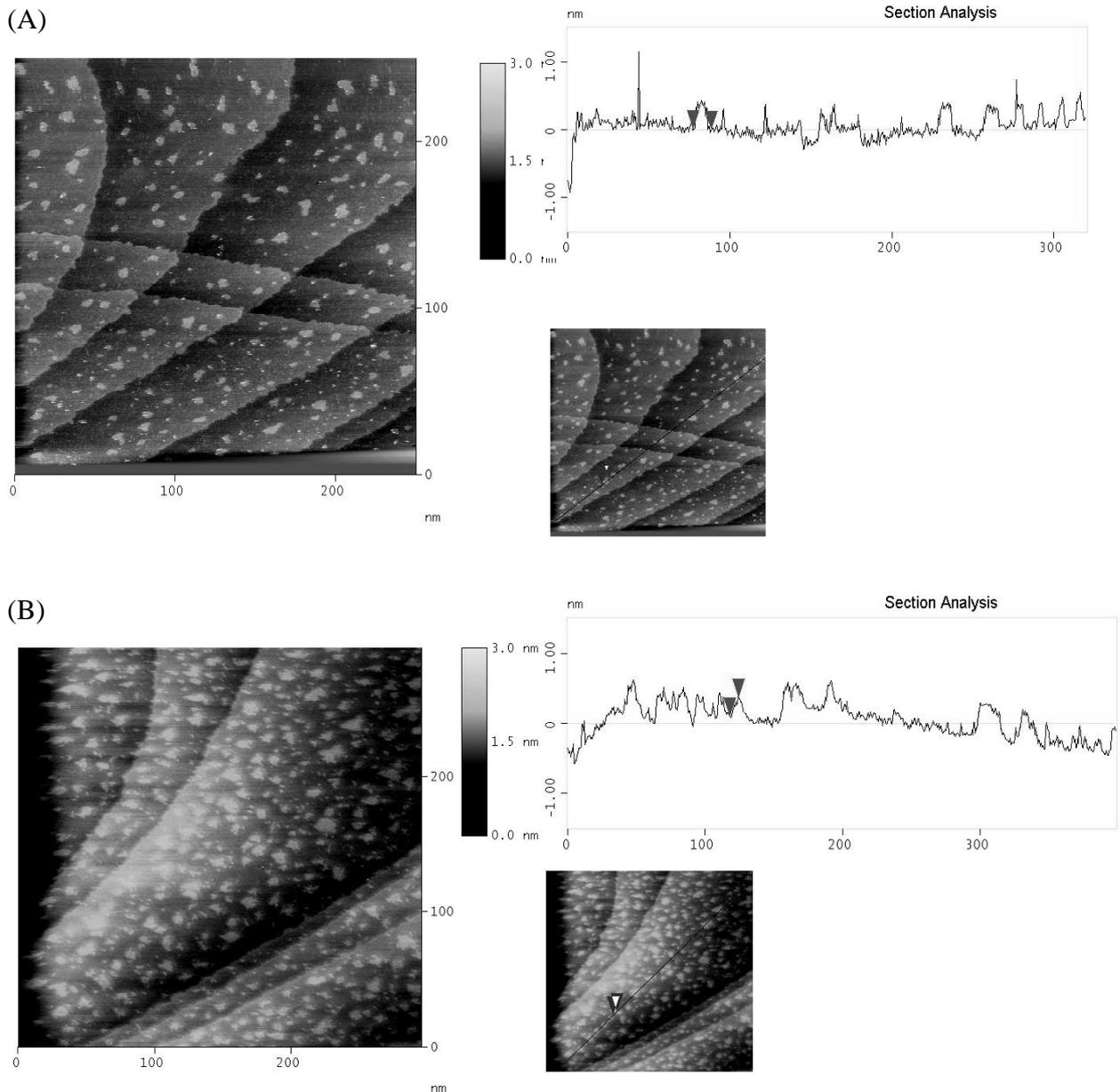


Abbildung 8-30: (A) und (B) nacheinander aufgezeichnete EC-STM Aufnahmen der W/Pt(111) Elektrode in 0,05 M H_2SO_4 nach Potenzialzyklen in der STM Zelle bei -790 mV und Querschnitt durch den Bildausschnitt (markiert durch eine schwarze Linie im verkleinerten Abbild der Oberfläche). $I_{\text{tip}} = 0,3$ bzw. -1 nA.

Anhand der Höhe lässt sich das metallische Wolfram nicht vom Wolframoxid unterscheiden. Für den Fall, dass das Wolfram als Wolframoxid abgeschieden wird, könnte durch die Kondensation einzelner Wolframate bei niedrigen Potenzialen Cluster von Polywolframat gebildet werden, die unregelmäßig auf der Oberfläche abgeschieden und die bei höheren Potenzialen wieder aufgelöst werden. Die Kondensationsreaktion müsste allerdings mit einem

Wechsel der Oxidationsstufe einhergehen, wie die Impedanzmessungen zeigen. Dabei könnte eventuell auch eine Koordination mit dem Platin über ein Sauerstoffatom stattfinden, wie es von Dohnálek *et al.* bei im UHV abgeschieden $(\text{WO}_3)_3$ Trimeren auf der Pt(111) Oberfläche beobachtet wurde [409, 410]. Leider konnten keine CO-Adsorptionsexperimente in der STM-Zelle durchgeführt werden, in denen über die CO-Oxidationsladung ein Wolframbedeckungsgrad ermittelt werden könnte.

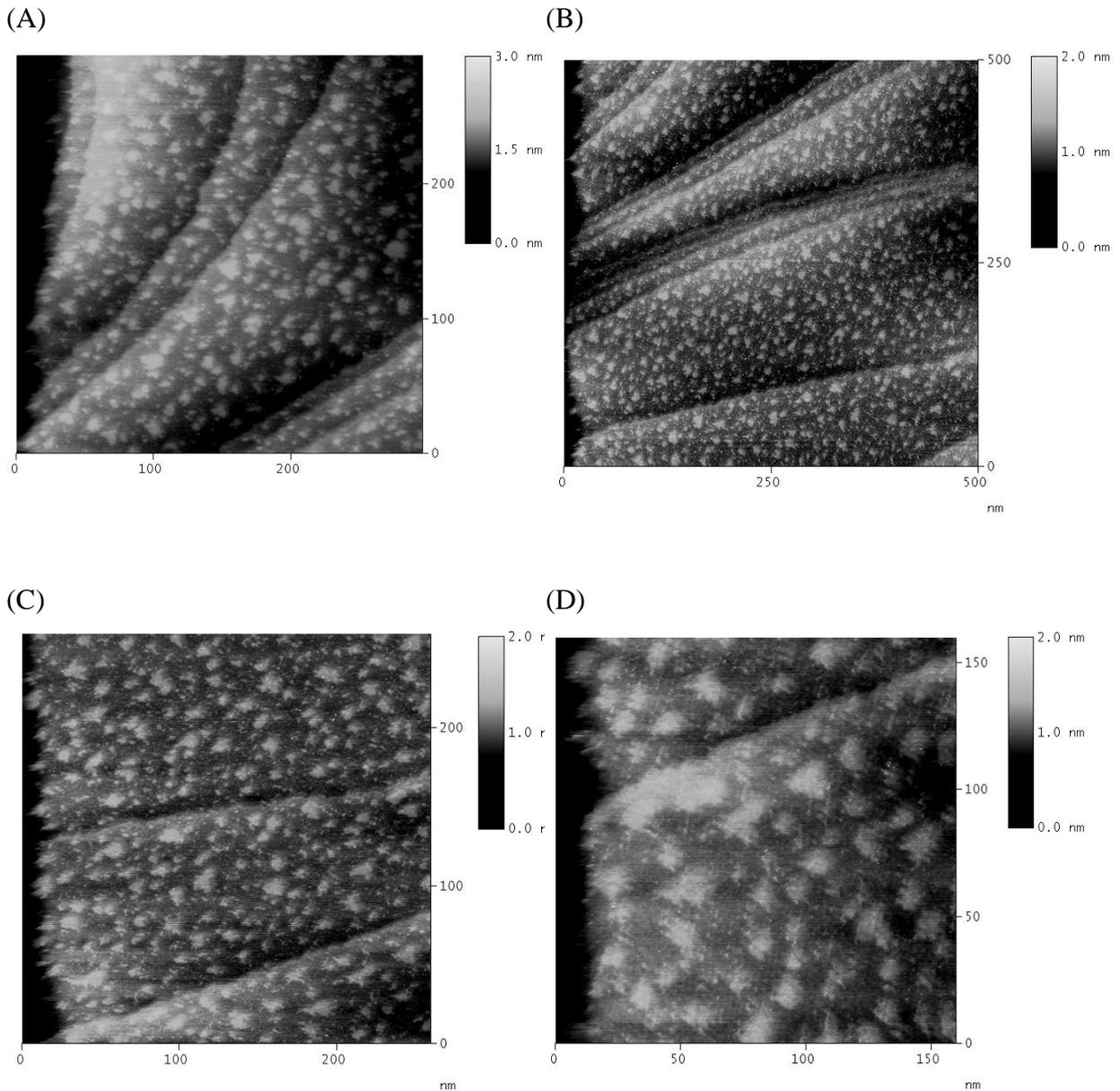


Abbildung 8-31: EC-STM Aufnahme der W/Pt(111) Elektrode in 0,05 M H_2SO_4 bei (A) und (B) -340 mV, (C) und (D) -100 mV vs. Pt/PtOx. (A) $I_{\text{tip}} = -1$ nA, (B) $I_{\text{tip}} = 1,1$ nA, (C) $I_{\text{tip}} = 1,3$ nA und (D) $I_{\text{tip}} = 1,1$ nA.

Abbildung 8-31 zeigt die STM-Aufnahmen der Elektrode bei einem Potenzial von -340 bzw. -100 mV (ca. 600 bzw. 850 mV vs. RHE, Sulfatbereich). Hier sind zusätzlich viele kleinere Spots erkennbar, die möglicherweise der Sulfatadsorption oder der OH-Adsorption zuzuordnen sind. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass nach der langen Verweilzeit der Elektrode im Elektrolyten eine Verunreinigung der Oberfläche stattgefunden hat.

Neben der Adsorption von Orthowolframaten wurde mit Hilfe des EC-STM auch die Struktur von adsorbierter 12-Dodewolframophosphorsäure auf der Pt(111) Oberfläche untersucht. Der Durchmesser des Keggin-Polyeders beträgt in etwa 1,1 nm [451] und ist damit wesentlich größer als das Orthowolfram-Anion. Die Adsorption von PW_{12} auf der Pt(111) Oberfläche erfolgt wie zuvor während Potenzialzyklen zwischen 50 und 800 mV, allerdings in 10^{-4} M $H_3PW_{12}O_{40}$ in 0,05 M H_2SO_4 . Nachdem sich ein stationärer Zustand im Voltammogramm eingestellt hat, wurde die Elektrode bei 50 mV vs. RHE aus dem Elektrolyten gezogen, mit Millipore-Wasser abgespült und in die STM Zelle transferiert. Abbildung 8-32 zeigt das stationäre Voltammogramm der $PW_{12}/Pt(111)$ Elektrode und die STM Aufnahme eines 300x300 nm großen Bereichs der Elektrodenoberfläche, die nach Transfer der Elektrode in die STM Zelle bei einem Potenzial von -790 mV aufgezeichnet wurde.

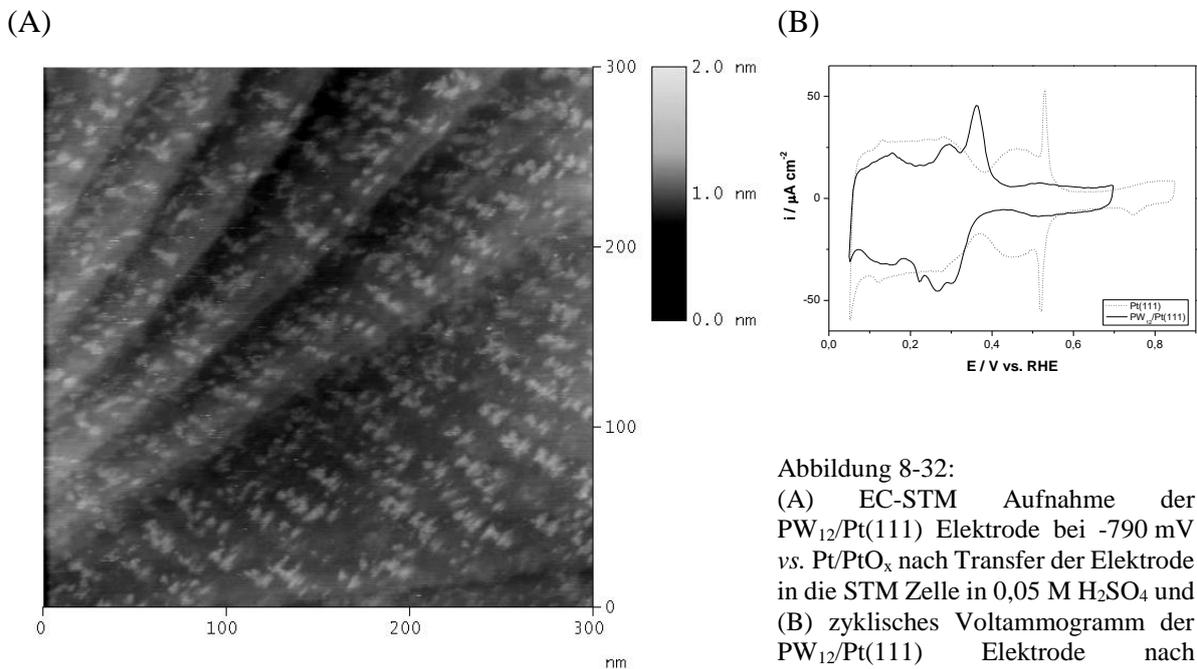


Abbildung 8-32:

(A) EC-STM Aufnahme der $PW_{12}/Pt(111)$ Elektrode bei -790 mV vs. Pt/PtO_x nach Transfer der Elektrode in die STM Zelle in 0,05 M H_2SO_4 und (B) zyklisches Voltammogramm der $PW_{12}/Pt(111)$ Elektrode nach Adsorption von PW_{12} aus 10^{-4} M $H_3PW_{12}O_{40}$ in 0,05 M H_2SO_4 in einer H-Zelle (letzter Zyklus). CV: $dE/dt = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $I_{ip} = 2,9 \text{ nA}$

Anders als bei den STM Aufnahmen der W/Pt(111) Elektrodenoberfläche sind hier mehr oder weniger senkrecht zur Stufenkante angeordnete Reihen ovaler Cluster für das Polyoxometalat zu erkennen. Der Abstand innerhalb der Reihe beträgt um die 5 nm, die Reihen sind etwa 11 nm voneinander entfernt. Die Höhe der ovalen Cluster beträgt etwa 0,15 - 0,25 nm, ihre Breite beträgt zwischen 5 und 7 nm und ihre Länge liegt meist um die 11 nm (siehe Abbildung 8-33).

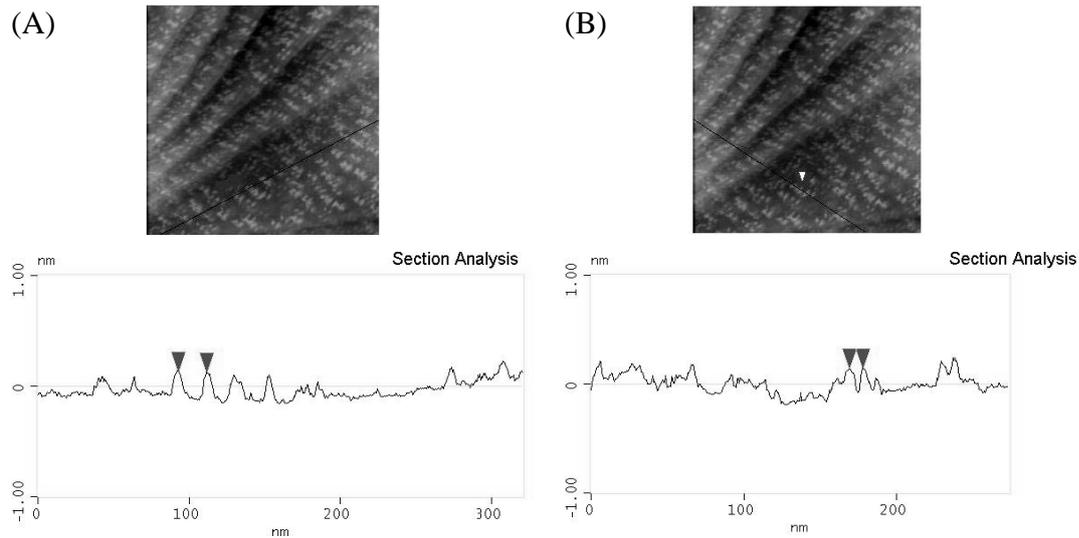
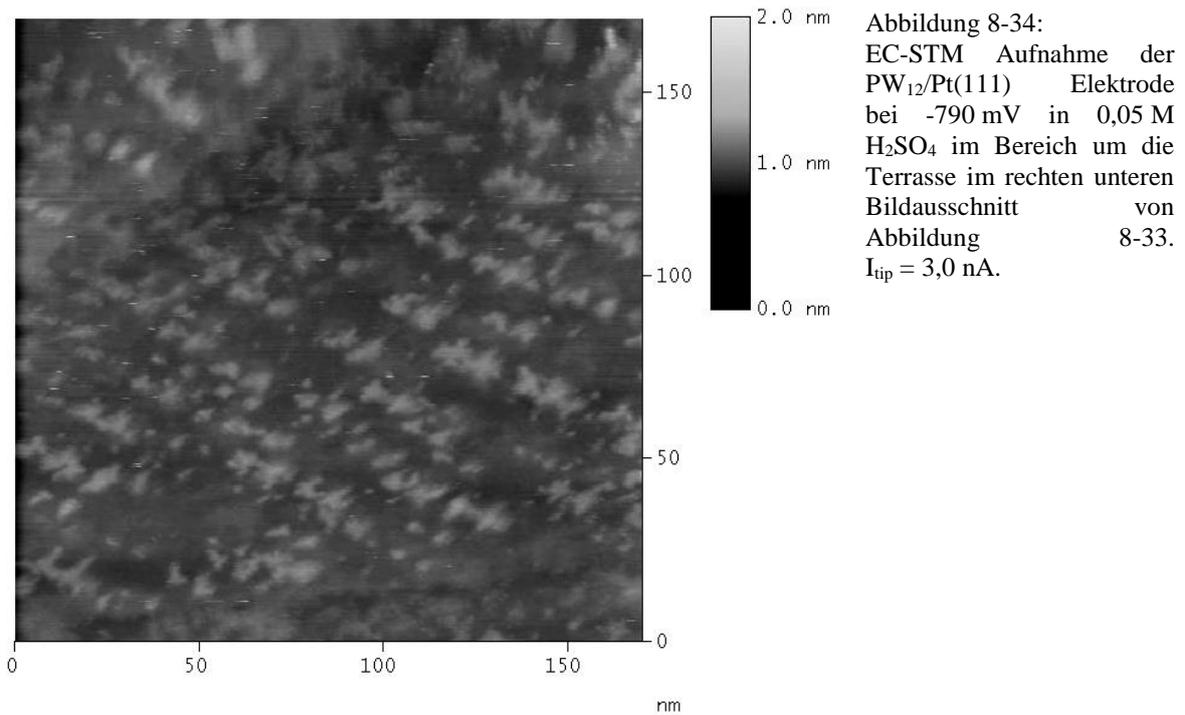


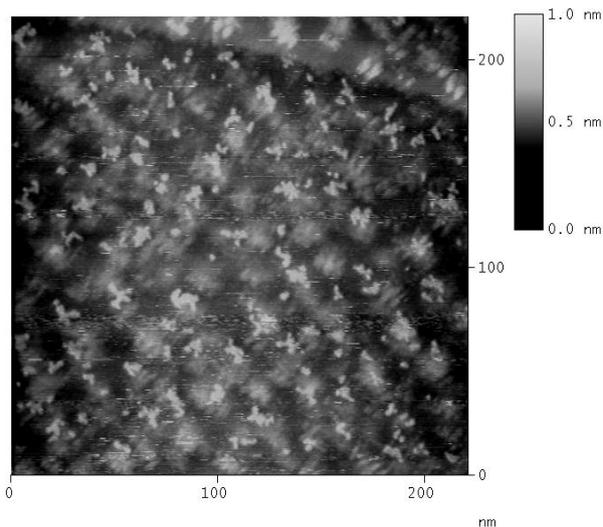
Abbildung 8-33: Querschnitt durch die STM Aufnahme in Abbildung 8-32 (markiert durch eine schwarze Linie im verkleinerten Abbild der Oberfläche). (A) Parallel zur Stufenkante und (B) Senkrecht an die Stufenkante.

Abbildung 8-34 zeigt hierzu eine verkleinerten Abtastbereich von 170x170 nm der breiten Terrasse im rechten unteren Bildausschnitt von Abbildung 8-33. Nach zurückziehen der Spitze wurde ein zyklisches Voltammogramm der $PW_{12}/Pt(111)$ Elektrode aufgenommen und das Potenzialprogramm bei -750 mV angehalten. Nach Wiederannäherung der Spitze wurden weitere STM Aufnahmen der Elektrodenoberfläche aufgenommen.

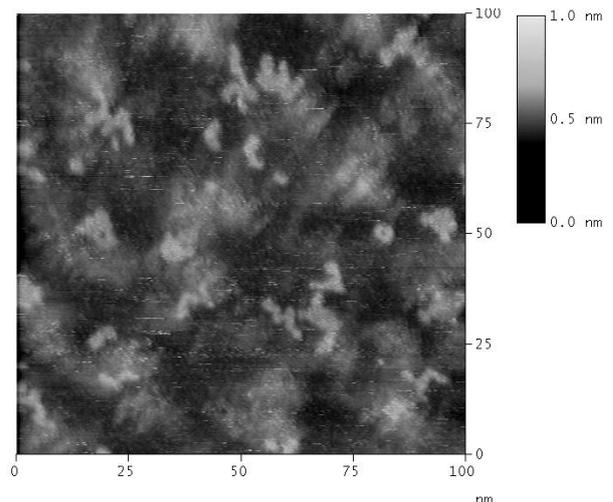


Die 220×220 nm, 100×100 nm bzw. 50×50 nm große STM Aufnahme der Oberfläche in Abbildung 8-35 zeigt eine deutlich veränderte Struktur des Wolframadsorbats nach der Aufnahme des Voltammogramms. Anstelle der ovalen Cluster werden nun wurmartige Strukturen beobachtet, deren Ränder sehr diffus abgebildet werden, und die auch nicht weiter aufgelöst werden können. Auch scheinen diese Cluster wesentlich ungeordneter auf der Oberfläche vorzuliegen.

(A)



(B)



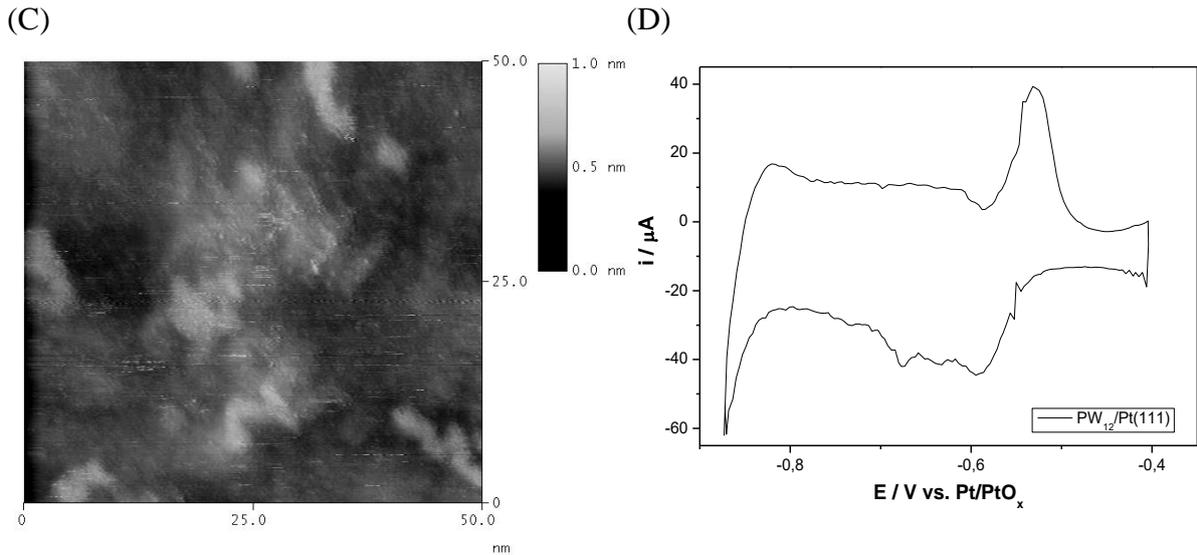
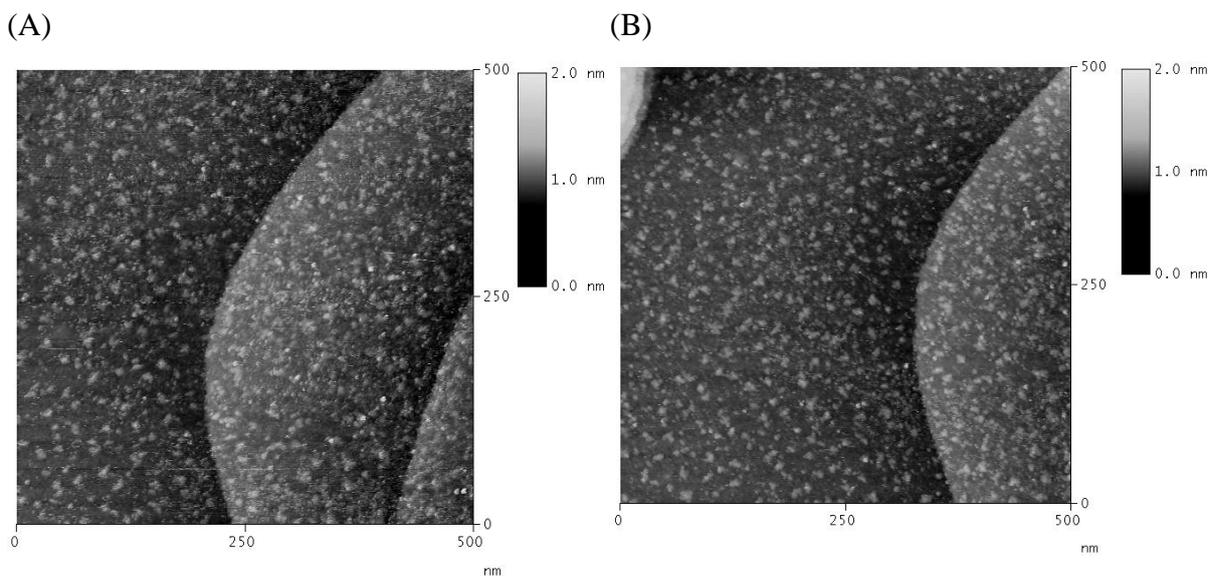


Abbildung 8-35: (A) – (C) EC-STM Aufnahmen der $\text{PW}_{12}/\text{Pt}(111)$ Elektrode nach Aufnahme des zyklischen Voltammogramms in 0,05 M H_2SO_4 und halten des Potenzialprogramms bei -750 V vs. Pt/PtO_x ($E_{\text{tip}} = -780$ mV) und (D) zyklisches Voltammogramm der $\text{PW}_{12}/\text{Pt}(111)$ Elektrode. $dE/dt = 50$ mV s^{-1} . (A) $I_{\text{tip}} = 1,3$ nA, (B) $I_{\text{tip}} = 2,2$ nA und (C) $I_{\text{tip}} = 3,5$ nA .

Es kann nur vermutet werden, dass während der Potenzialzyklen eine teilweise Auflösung des Wolframats stattgefunden hat. Möglich wäre auch eine Verdreckung der Oberfläche.

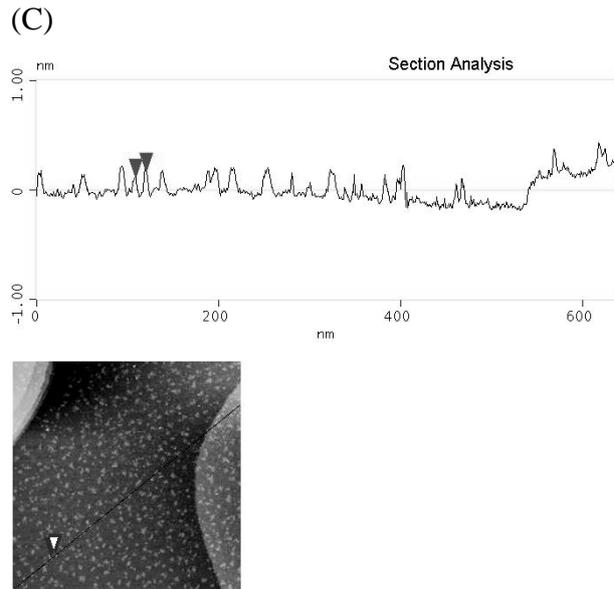
Abbildung 8-36 zeigt eine 500x500 nm großen Aufnahme der Elektrodenoberfläche bei -700 bzw. -45 mV. Abgesehen von etwas drift zwischen den beiden Abbildungen können keine große Unterschiede zwischen den beiden Potenzialen festgestellt werden. Eine vollständige Ablösung des Wolframadsorbats konnte nicht beobachtet werden.



192 - Abscheidung von Wolfram an Pt Einkristallen

Abbildung 8-36:

EC-STM Aufnahmen der PW12/Pt(111) Elektrodenoberfläche nach Potenzialzyklen und polarisieren der Elektrode bei (A) -700 mV und (B) -45 mV und (C) Querschnitt durch die Abbildung markiert durch eine schwarze Linie in (C). (A) $I_{\text{tip}} = 2,1 \text{ nA}$; (B) $I_{\text{tip}} = 1,8 \text{ nA}$.



8.8 Diskussion der Ergebnisse zur Wolframabscheidung an Platin

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter Zuhilfenahme verschiedener Untersuchungsmethoden versucht, offene Fragen aus den Ergebnissen der Diplomarbeit zu klären. Warum gibt es im zyklischen Voltammogramm zwei Wolframpeaks? Welche Prozesse stecken hinter den Ladungen? Was ist der Oxidationszustand des Wolframs bei niedrigen Potenzialen?

Die erste Frage konnte durch die Untersuchungen zur Adsorption von Wolfram an Pt Einkristallen aus Na_2WO_4 -haltiger Lösung mit unterschiedlicher Stufendichte eindeutig beantwortet werden. Durch die Variation der Terrassenbreite konnte gezeigt werden, dass das Auftreten von zwei Wolfram Adsorptions- bzw. Desorptionspeaks im schwefelsauren Elektrolyten auf das Vorhandensein unterschiedlicher Adsorptionsplätze zurückzuführen ist. Mit steigender Stufendichte nahm die Ladungsdichte unter dem ersten Wolframpeak W1 bei 310 mV vs. RHE ab, gleichzeitig wurde eine Zunahme der Ladungsdichte des Wolframpeaks W2 bei 360 mV vs. RHE verzeichnet. Dies bestätigt die in der Diplomarbeit getroffene Annahme, dass der erste Peak den Prozessen an den Terrassen, der zweite Peak den Prozessen an den Stufen zu zuordnen ist. Dies wird auch durch die geringere Austrittsarbeit des Wolframs von 4,2 eV gegenüber dem Platin (5,7 eV) unterstützt, was zu einer Bevorzugung der Adsorption von W an den Stufenkanten führt. Bei der Abscheidung von Wolfram an der Pt(755)

Elektrode wurde aber beobachtet, dass die Geometrie der Stufenkante einen starken Einfluss auf die Adsorption des Wolframs hat. Dies muss allerdings erst noch in Experimenten an Pt-Einkristallen mit Stufen- bzw. Terrassenplätzen mit lokaler (100) bzw. (110) Geometrie weiter untersucht werden.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Adsorption von Wolfram an Pt(111) mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zeigen, dass die Prozesse, die im Potenzialbereich der beiden Wolframpeaks im Voltammogramm ablaufen, nicht nur rein kapazitiv, sondern auch einer Faradayschen Reaktion (Elektronenübertragung) zugeordnet sind. In beiden Peaks findet also auch eine Oxidation bzw. Reduktion statt.

Für einen 6 Elektronen Prozess bei der Adsorption des Wolframs spricht die Zahl von 5,7 bzw. 5,9 Elektronen pro Platin Platz nach Adsorption von Wolfram aus salzsaurem Na_2WO_4 -Lösung, die beim Vergleich der Oxidationsladung mit dem Bedeckungsgrad für einen Platzbedarf n von 2 bzw. 3 Platinplätzen errechnet werden kann. Auch die Ergebnisse der Experimente zur CO-Adsorption an der mit Wolfram modifizierten Pt(111) Elektrode sprechen für eine Reduktion des Wolframs zu W^0 . Hier konnten sehr hohe relative Wolfram Bedeckungsgrade von bis zu 80% erreicht werden. Die aus der Oxidationsladung des Wolframs und der Unterdrückung der CO Oxidationsladung bestimmten Werte n_{eps} für die Anzahl der Elektronen pro CO Adsorptionsplatz lagen im Bereich von 1-2 Elektronen. Bei einer Reduktion des Wolframs zu W^0 und einem Austausch von 2 Elektronen pro Wolfram auf Platin entspräche der per XPS ermittelte Bedeckungsgrad von $\vartheta_{\text{W}} = 6,9\%$ in etwa einem 1/4 der max. möglichen Bedeckung von $\vartheta_{\text{W,max}} = 0,33$. Dies wiederum würde einen Platzbedarf von 3 CO-Adsorptionsplätzen ergeben. Ein ähnlicher Platzbedarf wurde auch aus den STM-Untersuchungen abgeschätzt. T. Nagel fand bei ihren Untersuchungen einen Wert für n_{eps} von 2,5. Bei einer Oxidation des Wolframs von W^0 zu W^{6+} entspricht dies einem Platzbedarf des Wolframats von 3-4 CO-Adsorptionsplätzen. Aus den STM-Untersuchungen wurde für den Platzbedarf des Wolframs ebenfalls ein Wert von 3 abgeschätzt.

Gegen einen 6 Elektronen Prozess sprechen am auffälligsten die XPS Untersuchungen nach der Adsorption von Wolfram aus salzsaurem Lösung. Hier konnte über die chemische Verschiebung sowohl Wolfram in der Oxidationsstufe +4/+5 als auch Wolfram in der Oxidationsstufe +6 eindeutig identifiziert werden. Sollte das Wolfram bei der Adsorption aus salzsaurem Lösung also tatsächlich als W^0 vorliegen, konnte dies durch die Lage der W4f-Peaks im XPS-Spektrum wiederum nicht bestätigt werden. Auffällig ist allerdings, dass auch bei dem Emersionspotenzial von 50 mV ein Teil des Wolframs als W^{6+} auf der Oberfläche vorliegt. Eine

Adsorbatoxidation beim Transfer kann daher nicht wie gehofft vollständig ausgeschlossen werden. Die ausgeführten Berechnungen setzen allerdings voraus, dass sowohl an den Terrassen als auch an den Stufen die gleichen Vorgänge stattfinden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass das Wolfram an den Stufenkanten, an denen es höher Koordiniert vorliegen kann, als W^0 vorliegt; an den Terrassen jedoch in der Oxidationsstufe +4 bzw. +5. Das bei niedrigen Potenzialen das Wolfram an den Terrassenplätzen reduziert wird, haben die Impedanzmessungen gezeigt.

Die immer noch offene Fragestellung zum Oxidationszustand des Wolframs auf Pt(111) Elektrode bei niedrigen Potenzialen könnte eventuell durch weitere Experimente geklärt werden. Interessant wäre in diesem Zusammenhang besonders die Durchführung von schwingungsspektroskopischen Untersuchungen an der mit Wolfram belegten Pt(111) Elektrode.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Adsorption von Wolfram Heteropolyanionen an der Pt(111) Oberfläche untersucht. Wie bei der Adsorption von Wolfram aus Na_2WO_4 -haltiger Lösung wurden auch für die Adsorption von 12-Dodecawolframophosphat an Pt(111) zwei anodische Peaks im zyklischen Voltammogramm beobachtet. Ob diese beiden Peaks ebenfalls Prozessen an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zuzuordnen sind, wurde hier allerdings nicht weiter untersucht. Nach Adsorption von 12-Molybdato-phosphat an Pt(111) dagegen konnte nur ein Peak im Voltammogramm beobachtet werden. Erstaunlicherweise sind die n_{eps} Werte von 1,4 bis 1,6 Elektronen, die für die Adsorption des 12-Dodecawolframophosphats an Pt(111) bzw. Ptpc mittels CO-Oxidation ermittelt wurden, ähnlich denen für die Adsorption von Wolfram aus Na_2WO_4 -haltiger Lösung. Aufgrund der Größe des $PW_{12}O_{40}^{3-}$ Ions wäre ein höherer Platzbedarf und damit einhergehend eine größere Anzahl blockierter CO-Adsorptionsplätze zu erwarten gewesen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei der Oxidation bzw. Reduktion des 12-Dodecawolframophosphats eine deutlich geringere Anzahl von Elektronen, z.B. nur ein Elektron ausgetauscht wird und in der Nähe der Sphäre eine CO-Adsorption möglich ist. Es kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil des 12-Dodecawolframophosphats bei der CO-Adsorption von der Oberfläche desorbiert. In den STM-Aufnahmen wurden für das PW_{12} -Adsorbat regelmäßige Strukturen beobachtet. Experimente von Gewirth bzw. Kaba *et al.* haben gezeigt, dass auch bei der Abscheidung von 12-Dodecawolframophosphorsäure bzw. 12-Dodecawolframokieselsäure auf Au(111), Ag(111) und Ag(100) bzw. HOPG regelmäßige Strukturen der Polyoxometalate auf der Oberfläche beobachtet werden können [418, 452, 453, 454, 455, 456, 457, 458].

9 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit waren Grundlagenuntersuchungen an modifizierten Ru und Pt Oberflächen als Modellsysteme für die bimetallicen Katalysatorsysteme Se/Ru, Ru/Pt und W/Pt, die in der Direktmethanolbrennstoffzelle Anwendung finden. Von besonderem Interesse waren hierbei die Mechanismen, die an diesen Modellkatalysatoren ablaufen bzw. deren Struktur. Hierzu wurden in dieser Arbeit sowohl verschiedene elektrochemische Methoden, wie die zyklische Voltammetrie, die rotierenden Ring-Scheibe Elektrode oder die Impedanzspektroskopie, aber auch spektroskopische Methoden, wie die Beugung niederenergetischer Elektronen und die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, sowie die differenzielle elektrochemische Massenspektrometrie und die elektrochemische Rastertunnelmikroskopie angewendet.

Die effektive kathodische Umsetzung von Sauerstoff zu Wasser in Gegenwart von Methanol stellt immer noch eine der wichtigsten Herausforderungen der Elektrokatalyse in der Direktmethanolbrennstoffzelle dar. Die Ru Selenide besitzen hierfür zwar eine geringere Aktivität als Pt, sie sind aufgrund ihrer Methanoltoleranz und den geringeren Kosten aber interessante Materialien für die kathodische Sauerstoffreduktion. Der Einfluss des Selens auf die ORR an Ruthenium ist bereits aus der Literatur bekannt, allerdings sind bei vielen der untersuchten RuSe Katalysatoren die wahre Ru Oberfläche und die Oberflächenbeschaffenheit nicht untersucht worden. In Kapitel 5 wurden Experimente zur Untersuchung des Einfluss der Se Modifikation auf die Sauerstoffreduktion an elektrochemisch auf Gold abgeschiedenen polykristallinen Ru Oberflächen an der rotierenden Ring-Scheibe Elektrode durchgeführt. Nach Normierung der kinetischen Ströme auf die wahre, mit Hilfe der Cu UPD bestimmte Ruthenium Oberfläche konnte ein fast linearer Anstieg der Aktivität für die ORR im Bereich von $\Theta_{\text{Se}} = 0 \dots 0,8$ mit steigender Se Bedeckung beobachtet werden. Nur bei sehr hoher Bedeckung der Ru Elektrode mit Se nahm diese stark ab. Da hier aber immer die gleichen, bekannten Oberflächen miteinander verglichen wurden, konnte erstmals gezeigt werden, dass die Wirkung des Selens nicht auf eine Erhöhung der Elektrodenoberfläche zurückgeführt werden kann.

Durch die Auswertung der Kinetik der Sauerstoffreduktion an den mit Se modifizierten polykristallinen Ru Oberflächen nach Damjanovic konnte eine starke Abhängigkeit der H_2O_2 Bildung vom Potenzial festgestellt werden. Diese unterscheidet sich von der für Pt in der Literatur berichteten Abhängigkeit. Dieses Verhalten konnte durch die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auf zwei mögliche Ursachen zurückgeführt werden. Zum einen

auf eine Hemmung der Adsorption von O_2 bzw. OH an der mit Se modifizierten Ru Elektrode. Die Tatsache, dass die H_2O_2 Bildung etwas mit zunehmender Se Bedeckung unterdrückt wird - was gleichzeitig die OH Adsorption an Ru unterdrückt - unterstützt diese Interpretation. Im Potenzialbereich von 0,2 – 0,5 V vs. RHE wurde mit steigender Se Bedeckung aber auch ein Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten k_1 bzw. k_2 beobachtet. Dies und die Tafelsteigung von 120 mV legen nahe, dass nicht nur (wie im Fall von Pt) der erste Elektronentransfer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, sondern auch die Spaltung des Sauerstoffmoleküls an der Ru Oberfläche.

Für PtRu Legierungen wäre es wünschenswert, könnte man nur die Ru Atome in dieser bimetallichen Legierung mit Se modifizieren, da die katalytische Aktivität des Pt für die ORR durch die Adsorption von Se abnimmt. Durch die Aufnahme von zyklischen Voltammogrammen während der langsamen, diffusionskontrollierten Abscheidung von Se auf mit unterschiedlichen Ru Bedeckungen modifizierten Pt(111) Elektroden und die Auswertung der Ladungen für die Wasserstoffdesorption bzw. der Sulfatadsorption konnte in Kapitel 6 gezeigt werden, dass dies nicht der Fall ist. Se wird nicht preferentiell auf Ru abgeschieden.

Attard *et al.* beschrieben als erste die Präparation quasi-einkristalliner Ru Filme auf Pt(111), Pt(100) und vizinalen Einkristalloberflächen durch erzwungene Ru Abscheidung nach Adsorption von Wasserstoff auf der Oberfläche. Der Vorteil dieser Prozedur ist - im Vergleich zur Präparation von Ru Einkristallen im UHV durch Sputtern und Glühen - dass eine einfachere Präparationsmethode, wie sie auch bei der Präparation von Pt Einkristallen angewendet wird, benutzt werden kann um definierte Ru Oberflächen zu erzeugen. Diese Ru Film Elektroden besitzen als Modellsysteme für katalytische Studien interessante Eigenschaften, insbesondere wenn sie mit Pt modifiziert werden. Bedauerlicherweise fehlen immer noch Informationen über die Struktur dieser Oberflächen. Entsprechende Untersuchungen zur Oberflächencharakterisierung mittels LEED oder STM konnten von der Arbeitsgruppe G. Attard nicht durchgeführt werden. Im Kapitel 7 wurden daher Experimente zur Charakterisierung der Ru Filmoberflächen mittels Kupfer UPD auf den niedrig indizierten Pt(100), Pt(110) und Pt(111) Oberflächen, gestuften Pt(S)-[n(100)x(111)] Oberflächen mit $n = 2..6$ und der Pt(533) Oberfläche durchgeführt. Für die Ru Filme auf der Pt(110) und der Pt(111) Oberfläche konnte trotz gelungener Präparation der Oberflächen keine signifikante Cu Desorptionsladung beobachtet werden, woraus geschlossen wurde, dass diese Oberflächen für die Cu UPD blockiert sind, wahrscheinlich durch eine Sauerstoffspezies wie OH. Ergebnisse der diffusionskontrollierten, progressiven Kupferabscheidung aus einem verdünnten

Elektrolyten zeigten aber, dass es bei niedrigen Potenzialen möglich ist, die Oberfläche zu reduzieren. Für die Cu UPD auf der Ru/Pt(100), den Ru/Pt(S)-[n(100)x(111) Oberflächen und der Ru/Pt(533) Oberfläche wurde für die Kupferdesorption ein Peak bei einem Potenzial um die +200 mV vs. Cu/Cu²⁺ beobachtet. Die für die Ru/Pt(100) Oberfläche ermittelte Ladungsdichte des Kupferdesorptionspeaks entsprach dabei in etwa der Ladungsdichte einer (100)(1x1) Cu Überstruktur. Mit steigender Stufendichte sank die Ladungsdichte dieses Peaks. Durch Vergleich der experimentell ermittelten Ladungen mit den nach dem Modell der harten Kugeln für vizinal gestufte Oberflächen zu erwartenden Ladungen konnte geschlussfolgert werden, dass die gefundenen Ladungsdichten für den Peak bei 200 mV den zu erwartenden Terrassenladungen entsprechen. Dabei werden wahrscheinlich die beiden Reihen unterhalb bzw. an der Stufe nicht oder nur unvollständig mit Kupfer belegt. Dies stellt ein weiteres Indiz dafür dar, dass nach der Adsorption des Rutheniums und dem anschließenden Heizen der mit Ru modifizierten Pt Elektrode ein epitaktischer, quasi-einkristalliner Ru Film auf dem Substrat entsteht. Neben dem Peak bei Potenzialen um die 200 mV wurde ein weiterer Peak im Potenzialbereich um die 70 mV beobachtet. Wie Experimente zur progressiven Kupferabscheidung zeigten, werden die Stufen der Ru/Pt(S)-[n(100)x(111)] Elektroden ebenfalls durch eine Spezies blockiert, die nur durch Reduktion bei niedrigem Potenzial entfernt werden kann. Die Potenziale, bei denen für die Cu Desorption von den Terrassen- bzw. Stufenplätzen das Peakmaximum beobachtet wird, unterscheiden sich aber stark von den Werten, wie sie z. B. an der Ru(0001) Elektrode für die Cu Desorption beobachtet werden. Dies hängt möglicherweise mit einem elektronischen Effekt des Pt Substrats zusammen. Als mögliche Erklärung für die Unterschiede der Peakpotenziale könnte auch angenommen werden, dass die Gitterkonstanten der Oberflächeneinheit zelle für Ru, das epitaktisch auf Pt abgeschieden wird, sich von einem reinen Ru Substrat unterscheidet. Auch gibt es keine quadratischen Oberflächeneinheitenzellen im hexagonalen Kristallsystem.

Bei allen Experimenten zur Cu UPD an den verschiedenen, gut präparierten Ru Film Elektroden wurden keine Peaks im Potenzialbereich beobachtet, in dem normalerweise die Cu UPD an den reinen, Ru freien Pt Oberflächen beobachtet wird. Erst nach reduktiver Abscheidung von Platin konnten entsprechende Peaks beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass auf den Ru Film Elektroden keine größeren Pt Domänen existieren. Ob allerdings beim Heizen der Elektroden die Bildung einer (geordneten) RuPt Legierung stattgefunden hat, konnte durch die Experimente nicht ausgeschlossen werden.

In der Literatur findet Wolfram in binären, aber auch in ternären Pt Katalysatoren für die Methanol- bzw. CO-Oxidation in der Brennstoffzellenanode bzw. Sauerstoffreduktion in der Brennstoffzellenkathode Anwendung. In der Diplomarbeit wurde die Adsorption von Wolfram an der (aufgerauten) Pt(111) Einkristalloberfläche über die zyklischen Voltammetrie, *ex situ* XPS und LEED untersucht. Dabei konnten Fragen zu den Adsorptionsplätzen, den ablaufenden Prozessen und den Oxidationszuständen des Wolframs nur teilweise beantwortet werden. Durch die Untersuchungen in Kapitel 8 zur Adsorption von Wolfram an Pt Einkristallen mit unterschiedlicher Stufendichte konnte das Auftreten der zwei Wolframadsorptions bzw. -desorptionspeaks im schwefelsauren Elektrolyten auf das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Adsorptionsplätze zurückgeführt werden. Mit steigender Stufendichte nahm die Ladungsdichte unter dem ersten Wolframpeak W1 bei 310 mV vs. RHE ab, gleichzeitig wurde eine Zunahme der Ladungsdichte des Wolframpeaks W2 bei 360 mV vs. RHE verzeichnet. Dies bestätigt die in der Diplomarbeit getroffene Annahme, dass der erste Peak den Prozessen an den Terrassen, der zweite Peak den Prozessen an den Stufen zuzuordnen ist. Bei der Abscheidung von Wolfram an der Pt(755) Elektrode wurde aber auch beobachtet, dass die Geometrie der Stufenkante einen starken Einfluss auf die Adsorption besitzt.

Die Ergebnisse zur Untersuchung der Adsorption von Wolfram an Pt(111) mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie zeigten, dass die Prozesse, die im Potenzialbereich der beiden Wolframpeaks im Voltammogramm ablaufen, nicht nur rein kapazitiv, sondern auch einer Faradayschen Reaktion (Elektronenübertragung) zugeordnet sind. In beiden Peaks findet also auch eine Oxidation bzw. Reduktion statt. Wie die Impedanzmessungen zeigten, hat das Wolfram allerdings auch einen großen Einfluss auf die Wasserstoffadsorption bzw. -desorption.

Für einen 6 Elektronen Prozess bei der Adsorption des Wolframs spricht die Zahl von 5,7 bzw. 5,9 Elektronen pro Platin Platz nach Adsorption von Wolfram aus salzsaurer Na_2WO_4 -Lösung, die beim Vergleich der Oxidationsladung mit dem Bedeckungsgrad für einen Platzbedarf n von 2 bzw. 3 Platinplätzen errechnet werden kann. Auch die Ergebnisse der Experimente zur CO-Adsorption an der mit Wolfram modifizierten Pt(111) Elektrode sprechen für eine Reduktion des Wolframs zu W^0 . Hier konnten sehr hohe relative Wolfram Bedeckungsgrade von bis zu 80% erreicht werden. Die aus der Oxidationsladung des Wolframs und der Unterdrückung der CO Oxidationsladung bestimmten Werte n_{eps} für die Anzahl der Elektronen pro CO Adsorptionsplatz lagen im Bereich von 1-2 Elektronen. Bei einer Reduktion des Wolframs zu W^0 und einem Austausch von 2 Elektronen pro Wolfram auf Platin entspräche der per XPS

ermittelte Bedeckungsgrad von $\vartheta_{\text{W}} = 6,9\%$ in etwa einem 1/4 der maximal möglichen Bedeckung von $\vartheta_{\text{W,max}} = 0,33$. Dies wiederum würde einen Platzbedarf von 3 CO Adsorptionsplätzen ergeben. Ein ähnlicher Platzbedarf wurde auch aus den STM Untersuchungen abgeschätzt.

Gegen einen 6 Elektronen Prozess sprachen am auffälligsten die XPS Untersuchungen nach der Adsorption von Wolfram aus salzsaurer Lösung. Hier konnte über die chemische Verschiebung sowohl Wolfram in der Oxidationsstufe +4/+5 als auch Wolfram in der Oxidationsstufe +6 eindeutig identifiziert werden. Sollte das Wolfram bei der Adsorption aus salzsaurer Lösung also tatsächlich als W^0 vorliegen, konnte dies durch die Lage der W4f-Peaks im XPS-Spektrum wiederum nicht bestätigt werden. Auffällig ist allerdings, dass auch bei dem Emersionspotenzial von 50 mV ein Teil des Wolframs als W^{6+} auf der Oberfläche vorliegt. Eine Adsorbatoxidation beim Transfer konnte daher nicht wie gehofft vollständig ausgeschlossen werden. Die ausgeführten Berechnungen setzten allerdings voraus, dass sowohl an den Terrassen als auch an den Stufen die gleichen Vorgänge stattfanden. Es kann aber nicht ausgeschlossen werden, dass das Wolfram an den Stufenkanten, an denen es höher koordiniert vorliegen kann, als W^0 vorliegt; an den Terrassen jedoch in der Oxidationsstufe +4 bzw. +5. Die Impedanzmessungen haben jedoch gezeigt, dass bei niedrigen Potenzialen das Wolfram an den Terrassenplätzen reduziert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Adsorption von Wolfram Heteropolyanionen an der Pt(111) Oberfläche untersucht. Wie bei der Adsorption von Wolfram aus Na_2WO_4 -haltiger Lösung wurden auch für die Adsorption von 12-Dodecawolframophosphat an Pt(111) zwei anodische Peaks im zyklischen Voltammogramm beobachtet. Ob diese beiden Peaks ebenfalls Prozessen an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zuzuordnen sind, wurde hier allerdings nicht weiter untersucht. Nach Adsorption von 12-Molybdato-phosphat an Pt(111) dagegen konnte nur ein Peak im Voltammogramm beobachtet werden. In den STM-Aufnahmen wurden für das PW_{12} -Adsorbat regelmäßige Strukturen beobachtet.

10 Anhang

10.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Deutsch	Englisch
AES	Auger-Elektronenspektroskopie	Auger electron spectroscopy
ASF	Atomarer Sensitivitätskoeffizient	Atomic sensitivity factor
CAE	Konstante Passenergie	Constant analyser energy
cts s⁻¹	Elektronenzählrate pro Sekunde	Electron counts per second
CV	Zyklisches Voltammogramm	Cyclic voltammogramm
DEMS	Differentielle elektrochemische Massenspektrometrie	Differential electrochemical mass spectrometry
DFT	Dichtefunktionaltheorie	Density functional theory
ECAL	Elektrochemische Atomlagenabscheidung	Electrochemical atomic layer epitaxy
EC-STM	Elektrochemische Rastertunnelmikroskopie	Electrochemical scanning tunneling-microscopy
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	Electrochemical impedance spectroscopy
EXAFS	EXAFS Spektroskopie, kantennahe Feinstruktur des Röntgenspektrums	Extended X-ray adsorption fine structure
FCC	Kubisch flächenzentriert	Face center cubic
FWHM	Halbwertsbreite	Full-width at half maximum
HCP	Hexagonal dichtgepackt	Hexagonal close packed
HOPG	Hochorientierter pyrolytischer Graphit	Highly oriented pyrolytic graphite
HOR	Wasserstoffoxidation	Hydrogen oxidation reaction
IRAS	Infrarot-Absorptionsspektroskopie	Infrared adsorption spectroscopy
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen	Low energy electron diffraction
MOR	Methanoloxidation	Methanol oxidation reaction
ORR	Sauerstoffreduktion	Oxygen reduction reaction
PEMFC	Polymerelektrolytbrennstoffzelle	Polymer electrolyte membrane fuel cell
PZC	Nullladungspotenzial	Potential of zero charge
RDE	Rotierende Ring-Elektrode	Rotating disc electrode
RHE	Reversible-Wasserstoffelektrode	Reversible hydrogen electrode
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion	Reflection high energy electron diffraction
RRDE	Rotierende Ring-Scheibe Elektrode	Rotating ring-disc electrode
SEM	Rasterelektronenmikroskopie	Scanning electron microscopy
STM	Rastertunnelmikroskopie	Scanning tunneling microscopy
SXS	Oberflächenstreuung von Röntgenstrahlen	Surface X-ray scattering
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie	Thermal desorption spectroscopy
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie	Transmission electron microscopy
UHV	Ultrahochvakuum	Ultra-high vacuum
UPD	Unterpotenzialabscheidung	Under potential deposition

WAXS	Weitwinkel-Röntgenstreuung	X-ray diffraction at wide angles
XAS	Röntgenadsorptionsspektroskopie	X-ray Adsorption spectroscopy
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	X-ray photoelectron spectroscopy
XRD	Röntgenbeugung	X-Ray diffraction

10.2 Liste der verwendeten Symbole

Symbol Bedeutung

ϕ	Austrittsarbeit
λ	Wellenlänge
π	Kreiszahl Pi: 3,14159...
ϑ	Absoluter Bedeckungsgrad
Θ	Relativer Bedeckungsgrad
I/i	Strom(-dichte) in Ampere (pro Fläche)
A, S	Fläche
B	Übertragungsfaktor
dE/dt	Potenzialvorschubgeschwindigkeit
E	Potenzial der Elektrode
e⁻	Elementarladung: $1,60219 \cdot 10^{-19}$ C
E⁰	Standardpotenzial
E_B	Bindungsenergie
E_{kin}	Kinetische Energie
eV	Elektronenvolt: $1,60219 \cdot 10^{-19}$ J
F	Faraday-Konstante: $96484,56$ C mol ⁻¹
f	Frequenz
h	Plank'sches Wirkungsquantum: $6,626 \cdot 10^{-34}$ J s
k	Geschwindigkeitskonstante
M	Konzentration in mol l ⁻¹
ML	Monolage
n	Anzahl der Adsorptionsplätze
Q/q	Ladung(-sdichte) in Coulomb (pro Fläche)
z	Anzahl der übertragenen Ladungen
N	Stufendichte oder Übertragungszahl
J	Teilchendichte
v	Kinematische Viskosität
ω	Winkelgeschwindigkeit
R	Allgemeine Gaskonstante: $8,31446 \cdot \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
T	Temperatur
Z	Impedanz

10.3 Literaturverzeichnis

- [1] W. Kleber, J. Bautsch, I. Bohm, *Einführung in die Kristallographie*, 17. Auflage ed., Verlag Technik GmbH, Berlin, **1990**.
- [2] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *107*, 205-209.
- [3] A. Hamelin, in *Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 16* (Eds.: B. E. Conway, R. E. White, J. O. M. Bockris), Plenum Press, **1985**, pp. 4-101.
- [4] V. Komanicky, W. R. Fawcett, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *556*, 109-115.
- [5] B. Voigtländer, V. Cherepanov, C. Elsaesser, U. Linke, *Rev. Sci. Instrum.* **2008**, *79*, 5.
- [6] B. Voigtlander, U. Linke, H. Stollwerk, J. Brona, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2005**, *23*, 1535-1537.
- [7] H. Ibach, *Physics of Surfaces and Interfaces*, Springer, Berlin, **2006**.
- [8] F. T. Wagner, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *150*, 141-164.
- [9] R. J. Nichols, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *313*, 109-119.
- [10] M. Hourani, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *227*, 259-264.
- [11] M. Hourani, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *244*, 147-161.
- [12] M. Hourani, M. Wasberg, C. Rhee, A. Wieckowski, *Croat. Chem. Acta* **1990**, *63*, 373-399.
- [13] M. Wasberg, M. Hourani, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *278*, 425-432.
- [14] L. J. Wan, S. L. Yau, K. Itaya, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9507-9513.
- [15] L. A. Kibler, *Preparation and Characterization of Noble Metals Single Crystal Electrodes*, University of Ulm, **2003**.
- [16] W. F. Lin, M. S. Zei, Y. D. Kim, H. Over, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6040 - 6048.
- [17] W. F. Lin, P. A. Christensen, A. Hamnett, M. S. Zei, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6642-6652.
- [18] M. S. Zei, G. Ertl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 3855-3859.
- [19] N. S. Marinkovic, J. X. Wang, H. Zajonz, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 388-394.
- [20] N. Ikemiya, T. Suzuki, M. Ito, *Surf. Sci.* **2000**, *466*, 119-126.
- [21] P. C. Lu, C. H. Yang, S. L. Yau, M. S. Zei, *Langmuir* **2002**, *18*, 754-762.
- [22] L. Y. O. Yang, S. L. Yau, K. Itaya, *Langmuir* **2004**, *20*, 4596-4603.
- [23] A. M. El-Aziz, L. A. Kibler, *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 866-870.
- [24] G. Ketteler, W. Ranke, in *51st AVS International Symposium*, A V S Amer Inst Physics, Anaheim, CA, **2004**, pp. 1055-1060.
- [25] G. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ltd., London, Ithaca and London, **1981**.
- [26] K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A. V. Zotov, M. Katayama, *Surface Science: An Introduction*, **2003**.
- [27] S. J. Jenkins, S. J. Pratt, *Surface Science Reports* **2007**, *62*, 373-429.
- [28] N. S. Marinkovic, M. B. Vukmirovic, R. R. Adzic, in *Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 42* (Eds.: C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco), Springer New York, **2008**, pp. 1-52.
- [29] R. Ku, N. A. Gjostein, H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* **1977**, *64*, 465-483.
- [30] A. Al-Akl, G. A. Attard, R. Price, B. Timothy, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 60-66.
- [31] M. Wakisaka, M. Sugimasa, J. Inukai, K. Itaya, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E81-E88.
- [32] N. M. Markovic, B. N. Grgur, C. A. Lucas, P. N. Ross, *Surf. Sci.* **1997**, *384*, L805-L814.

- [33] S. Horch, H. T. Lorensen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Norskov, F. Besenbacher, *Nature* **1999**, 398, 134-136.
- [34] D. M. Kolb, *Prog. Surf. Sci.* **1996**, 51, 109-173.
- [35] L. A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 484, 73-82.
- [36] G. Attard, C. Barnes, *Surfaces*, Oxford University Press Inc., New York, **1998**.
- [37] B. Lang, R. W. Joyner, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1972**, 30, 440-453.
- [38] S. J. Pratt, S. J. Jenkins, D. A. King, *Surf. Sci.* **2005**, 585, L159-L165.
- [39] J. Clavilier, K. El Achi, A. Rodes, *Chem. Phys.* **1990**, 141, 1-14.
- [40] G. Samjeské, X.-Y. Xiao, H. Baltruschat, *Langmuir* **2002**, 18, 4659-4666.
- [41] J. Tersoff, Y. H. Phang, Z. Y. Zhang, M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 75, 2730-2733.
- [42] S. Baier, H. Ibach, M. Giesen, *Surf. Sci.* **2004**, 573, 17-23.
- [43] H. Ibach, W. Schmickler, *Surf. Sci.* **2004**, 573, 24-31.
- [44] M. Moiseeva, E. Pichardo-Pedrero, G. Beltramo, H. Ibach, M. Giesen, *Surf. Sci.* **2009**, 603, 670-675.
- [45] A. Bartolini, F. Ercolessi, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, 63, 872-875.
- [46] A. Al-Akl, G. Attard, R. Price, B. Timothy, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, 3, 3261-3268.
- [47] A. Nakahara, M. Nakamura, K. Sumitani, O. Sakata, N. Hoshi, *Langmuir* **2007**, 23, 10879-10882.
- [48] J. Solla-Gullon, P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, 10, 1359-1373.
- [49] R. Francke, V. Climent, H. Baltruschat, J. M. Feliu, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **2008**, 624, 228-240.
- [50] P. Rodriguez, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Langmuir* **2006**, 22, 10329-10337.
- [51] P. Rodriguez, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, E. Herrero, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Anal. Chem.* **2005**, 77, 5317-5323.
- [52] N. Garcia-Araez, V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, *Surf. Sci.* **2004**, 560, 269-284.
- [53] K. Domke, E. Herrero, A. Rodes, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 552, 115-128.
- [54] D. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed., CRC Press, Boca Raton, **1999**.
- [55] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Vol. dritte Auflage*, VCh, Weinheim, **1987**.
- [56] E. Budevski, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [57] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig / Wiebaden, **1996**.
- [58] G. W. Tindall, B. S., *Electrochim. Acta* **1971**, 16, 245-253.
- [59] D. M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* **1974**, 54, 25-38.
- [60] D. Kolb, *Schering Lecture* **1991**, 1, 1-35.
- [61] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *Langmuir* **1997**, 13, 5974-5978.
- [62] S. R. Brankovic, J. McBreen, R. R. Adzic, *Surf. Sci.* **2001**, 479, L363-L368.
- [63] S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Surf. Sci.* **2001**, 474, L173-L179.
- [64] J. Zhang, F. H. B. Lima, M. H. Shao, K. Sasaki, J. X. Wang, J. Hanson, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 22701-22704.
- [65] M. Shao, K. Sasaki, N. S. Marinkovic, L. Zhang, R. R. Adzic, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 2848-2853.
- [66] Y. C. Xing, Y. Cai, M. B. Vukmirovic, W. P. Zhou, H. Karan, J. X. Wang, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3238-3242.

- [67] M. K. Mathe, S. M. Cox, B. H. Flowers, R. Vaidyanathan, L. Pham, N. Srisook, U. Happek, J. L. Stickney, *Journal of Crystal Growth* **2004**, 271, 55-64.
- [68] C. Thambidurai, Y.-G. Kim, J. L. Stickney, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6157-6164.
- [69] S. E. Huxter, G. A. Attard, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1806-1810.
- [70] F. J. Vidal-Iglesias, A. Al-Akl, D. Watson, G. A. Attard, *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 611, 117-125.
- [71] L. Fang, F. J. Vidal-Iglesias, S. E. Huxter, G. A. Attard, *J. Electroanal. Chem.* **2008**, 622, 73-78.
- [72] O. A. Hazzazi, S. E. Huxter, R. Taylor, B. Palmer, L. Gilbert, G. A. Attard, *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 640, 8-16.
- [73] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, **1980**.
- [74] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods and Applications*, Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [75] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Zweite Auflage ed., VCh, Weinheim, **1985**.
- [76] A. Frumkin, L. Nekrasov, B. Levich, J. Ivanov, *Journal of Electroanalytical Chemistry (1959)* **1959**, 1, 84-90.
- [77] R. R. Bruckenstein, J. Gadde, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 793.
- [78] O. Wolter, J. Heitbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2-6.
- [79] H. Baltruschat, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2004**, 15, 1693-1706.
- [80] H. Baltruschat, in *Interfacial Electrochemistry* (Ed.: A. Wieckowski), Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, **1999**, pp. 577 - 597.
- [81] O. Wolter, J. Heitbaum, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6-10.
- [82] H. Baltruschat, U. Schmiemann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 452-460.
- [83] G. Ertl, J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1985**.
- [84] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, JOHN WILEY & SONS, New York, **1983**.
- [85] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner-Studienbücher: Physik, Stuttgart, **1994**.
- [86] C. Edelmann, *Vakuumphysik: Grundlagen, Vakuumerzeugung und -messung, Anwendungen*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, **1998**.
- [87] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilensberg, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, **1979**.
- [88] NIST, Vol. 2003, National Institute of Standardization, **2003**.
- [89] D. A. Shirley, *Physical Review B* **1972**, 5, 4709-4714.
- [90] S. Tougaard, P. Sigmund, *Physical Review B* **1982**, 25, 4452-4466.
- [91] E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, John Wiley & Sons, **2005**.
- [92] B. A. Boukamp, *Solid State Ionics* **1986**, 20, 31-44.
- [93] M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (The ECS Series of Texts and Monographs)*, John Wiley & Sons, **2008**.
- [94] R. Oelgeklaus, J. Rose, H. Baltruschat, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 376, 127-133.
- [95] T. Langkau, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **1998**, 44, 909-918.
- [96] A. Lasia, in *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 32, 1 ed. (Ed.: J. B. B. E. Conway, and R.E. White), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, **1999**, pp. 143-248.
- [97] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Applied Physics Letters* **1982**, 40, 178-180.
- [98] R. H. Binnig G., *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 57.
- [99] Atkins, *Physikalische Chemie*, Dritte Auflage ed., Wiley-VCh, Weinheim, **2001**.
- [100] J. G. Simmons, *Journal of Applied Physics* **1963**, 34, 2581.

- [101] G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, D. M. Kolb, *Surf. Sci.* **1998**, *401*, L420-L424.
- [102] Z. X. Xie, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *481*, 177-182.
- [103] J. Clavilier, K. E. Achi, A. Rodes, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *272*, 253-161.
- [104] A. Rodes, K. El Achi, M. A. Zamakchardi, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *284*, 245-253.
- [105] N. Furuya, S. Koide, *Surf. Sci.* **1989**, *220*, 18-28.
- [106] J. M. Orts, A. Fernández-Vega, J. M. Feliu, A. Aldaz, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *327*, 261-278.
- [107] R. Gomez, V. Climent, J. M. Feliu, M. J. Weaver, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 597-605.
- [108] A. M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming, R. Vogel, *Surf. Sci.* **1995**, *324*, L343-L348.
- [109] A. M. Funtikov, U. Stimming, R. Vogel, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *428*, 147-153.
- [110] M. T. M. Koper, J. J. Lukkien, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *485*, 161 - 165.
- [111] J. A. Santana, C. R. Cabrera, Y. Ishikawa, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 9526-9534.
- [112] A. Comas-Vives, J. Bandlow, T. Jacob, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 992-997.
- [113] K.-Y. Yeh, N. A. Restaino, M. R. Esopi, J. K. Maranas, M. J. Janik, *Catalysis Today* **2013**, *202*, 20-35.
- [114] E. Herrero, J. M. Orts, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Surf. Sci.* **1999**, *440*, 259-270.
- [115] R. Michaelis, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *328*, 341-348.
- [116] J. Souza-Garcia, V. Climent, J. M. Feliu, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 1515-1518.
- [117] J. Clavilier, D. Armand, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 187-200.
- [118] D. Armand, J. Clavilier, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *233*, 251-265.
- [119] N. Hoshi, A. Sakurada, S. Nakamura, S. Teruya, O. Koga, Y. Hori, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 1985-1990.
- [120] N. M. Markovic, P. N. Ross, *Surface Science Reports* **2002**, *45*, 117-229.
- [121] D. A. Stern, H. Baltruschat, M. Martinez, J. L. Stickney, D. Song, S. K. Lewis, D. G. Frank, A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *217*, 101.
- [122] N. Markovic, P. N. Ross, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *330*, 499-520.
- [123] C. A. Lucas, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Phys. Rev. B-Condens Matter* **1997**, *55*, 7964-7971.
- [124] N. Li, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *491*, 95-102.
- [125] N. Garcia-Araez, V. Climent, E. Herrero, J. Feliu, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *576*, 33-41.
- [126] N. Garcia-Araez, V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, *582*, 76-84.
- [127] T. M. Arruda, B. Shyam, J. M. Ziegelbauer, S. Mukerjee, D. E. Ramaker, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 18087-18097.
- [128] A. T. Hubbard, J. L. Stickney, S. D. Rosasco, D. Song, M. P. Soriaga, *Surf. Sci.* **1983**, *130*, 326-347.
- [129] T. Solomun, A. Wieckowski, S. D. Rosasco, A. T. Hubbard, *Surface Science Letters* **1984**, *147*, A444.
- [130] A. Wieckowski, B. C. Schardt, S. D. Rosasco, J. L. Stickney, A. T. Hubbard, *Surf. Sci.* **1984**, *146*, 115-134.
- [131] H. Baltruschat, M. Martinez, S. K. Lewis, F. Lu, D. Song, D. A. Stern, A. Datta, A. T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *217*, 111.
- [132] F. Lu, G. N. Salaita, H. Baltruschat, A. T. Hubbard, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *222*, 305-320.
- [133] O. M. Magnussen, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 679-725.

- [134] N. S. Marinkovic, J. X. Wang, H. Zajonz, R. R. Adzic, *Electrochemical and Solid State Letters* **2000**, *3*, 508-510.
- [135] S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Journal of the Serbian Chemical Society* **2001**, *66*, 887-898.
- [136] J. X. Wang, N. S. Marinkovic, H. Zajonz, B. M. Ocko, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2809-2814.
- [137] S. R. Brankovic, J. X. Wang, Y. Zhu, R. Sabatini, J. McBreen, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *524*, 231-241.
- [138] H. Inoue, J. X. Wang, K. Sasaki, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554-555*, 77-85.
- [139] M. B. Vukmirovic, R. L. Sabatini, R. R. Adzic, *Surf. Sci.* **2004**, *572*, 269-276.
- [140] A. Böttcher, M. Rogozia, H. Niehus, H. Over, G. Ertl, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6267-6271.
- [141] W. B. Wang, M. S. Zei, G. Ertl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 3307-3311.
- [142] W. B. Wang, K. Liu, M. S. Zei, G. Ertl, *Chin. Chem. Lett.* **2002**, *13*, 1135-1137.
- [143] J. Lee, W. B. Wang, M. S. Zei, G. Ertl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4*, 1393-1397.
- [144] T. Lei, J. Lee, M. S. Zei, G. Ertl, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554*, 41-48.
- [145] M. S. Zei, T. Lei, G. Ertl, *Z. Phys. Chemie-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *217*, 447-458.
- [146] T. Lei, M. S. Zei, G. Ertl, *Surf. Sci.* **2005**, *581*, 142-154.
- [147] A. L. N. Pinheiro, M. S. Zei, G. Ertl, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 1300-1309.
- [148] M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 10645-10651.
- [149] V. D. Colle, M. J. Giz, G. Tremiliosi, *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, *14*, 601-609.
- [150] N. Yee, G. S. Chottiner, D. A. Scherson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5847-5850.
- [151] J. S. Spendelow, P. K. Babu, A. Wieckowski, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.* **2005**, *9*, 37-48.
- [152] F. Maillard, G. Q. Lu, A. Wieckowski, U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16230-16243.
- [153] J. C. Davies, B. E. Hayden, D. J. Pegg, *Surf. Sci.* **2000**, *467*, 118-130.
- [154] J. C. Davies, B. E. Hayden, D. J. Pegg, *Electrochim. Acta* **1998**, *44*, 1181-1190.
- [155] E. Herrero, J. M. Feliu, A. Wieckowski, *Langmuir* **1999**, *15*, 4944-4948.
- [156] G. Tremiliosi-Filho, H. Kim, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, B. Grzybowska, P. J. Kulesza, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 143-156.
- [157] A. Crown, I. R. Moraes, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 333-343.
- [158] H. Kim, I. R. d. Moraes, G. Tremiliosi-Filho, R. Haasch, A. Wieckowski, *Surf. Sci.* **2001**, *474*, L203-212.
- [159] A. Crown, A. Wieckowski, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2001**, *3*, 3290-3296.
- [160] A. Crown, C. Johnston, A. Wieckowski, *Surf. Sci.* **2002**, *506*, L268-L274.
- [161] K. A. Friedrich, K. P. Geyzers, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, *Z. Phys. Chemie-Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *208*, 137-150.
- [162] K. A. Friedrich, K.-P. Geyzers, U. Linke, U. Stimming, J. Stumper, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *402*, 123-128.
- [163] Z. D. Wei, L. L. Li, Y. H. Luo, C. Yan, C. X. Sun, G. Z. Yin, P. K. Shen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 26055-26061.
- [164] P. Waszczuk, G. Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R. I. Masel, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3637-3652.
- [165] M. S. Zei, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 3090-3101.

- [166] J. S. Spendelow, A. Wieckowski, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2004**, *6*, 5094-5118.
- [167] S. Cramm, K. A. Friedrich, K. P. Geyzers, U. Stimming, R. Vogel, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, *358*, 189-192.
- [168] W. F. Lin, M. S. Zei, M. Eiswirth, G. Ertl, T. Iwasita, W. Vielstich, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6968-6977.
- [169] H. Massong, H. S. Wang, G. Samjeske, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **2000**, *46*, 701-707.
- [170] F. B. de Mongeot, M. Scherer, B. Gleich, E. Kopatzki, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **1998**, *411*, 249-262.
- [171] P. Jakob, A. Schlapka, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 3556-3568.
- [172] A. Schlapka, U. Kasberger, D. Menzel, P. Jakob, *Surf. Sci.* **2002**, *502*, 129-135.
- [173] H. Hoster, B. Richter, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14780-14788.
- [174] A. K. Engstfeld, J. Klein, S. Brimaud, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **2015**, *631*, 248-257.
- [175] U. Kasberger, P. Jakob, *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 76-88.
- [176] P. J. Godowski, J. Onsgaard, Z. Ryszka, L. Rok, Z. S. Li, *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 465-469.
- [177] M. Lischka, C. Mosch, A. Groß, *Electrochimica Acta. Selection of papers from the Third Gerischer Symposium Berlin, Germany, 6-8 July 2005* **2007**, *52*, 2219-2228.
- [178] A. Kongkanand, S. Kuwabata, *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 23190-23195.
- [179] S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Electrochemical and solid-state letters* **2001**, *4*, A217-A220.
- [180] H. Inoue, S. R. Brankovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3777-3785.
- [181] R. R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. B. Vukmirovic, M. Shao, J. X. Wang, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, J. A. Valerio, F. Uribe, *Top. Catal.* **2007**, *46*, 249-262.
- [182] M. B. Vukmirovic, J. Zhang, K. Sasaki, A. U. Nilekar, F. Uribe, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Electrochimica Acta. Selection of papers from the Third Gerischer Symposium Berlin, Germany, 6-8 July 2005* **2007**, *52*, 2257-2263.
- [183] M. S. Zei, *Journal of Nanotechnology* **2010**, *6-7*, 1-12.
- [184] W. P. Zhou, A. Lewera, P. S. Bagus, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13490-13496.
- [185] S. Manandhar, J. A. Kelber, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5010-5017.
- [186] M. S. Rau, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Journal of Power Sources* **2012**, *216*, 464-470.
- [187] Y.-C. Hsieh, L.-C. Chang, P.-W. Wu, Y.-M. Chang, J.-F. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* **2011**, *103*, 116-127.
- [188] H. Gao, S. Liao, J. Zeng, Y. Xie, *Journal of Power Sources*, *196*, 54-61.
- [189] G. Horanyi, G. Vertes, *J. Electroanal. Chem.* **1973**, *45*, 295-299.
- [190] N. M. Markovic, P. N. Ross, *J. Vac. Sci. Technol. A-Vac. Surf. Films* **1993**, *11*, 2225 - 2231.
- [191] R. Gomez, H. S. Yee, G. M. Bommarito, J. M. Feliu, H. D. Abruna, *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 101-109.
- [192] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, C. A. Lucas, I. M. Tidswell, P. N. Ross, *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 91-100.
- [193] N. M. Markovic, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *Langmuir* **1995**, *11*, 4098-4108.
- [194] C. A. Lucas, N. M. Markovic, I. M. Tidswell, P. N. Ross, *Physica B* **1996**, *221*, 245-250.
- [195] N. M. Markovic, C. A. Lucas, H. A. Gasteiger, P. N. Ross, *Surf. Sci.* **1997**, *372*, 239-254.

- [196] H. Bludau, K. Wu, M. Zei, M. Eiswirth, H. Over, G. Ertl, *Surf. Sci.* **1998**, 402-404, 786-789.
- [197] L. J. Buller, E. Herrero, R. Gomez, J. M. Feliu, H. D. Abruna, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 5932-5939.
- [198] Z. L. Wu, S. L. Yau, *Langmuir* **2001**, 17, 4627-4633.
- [199] L.-W. H. Leung, T. W. Gregg, D. W. Goodman, *Langmuir* **1991**, 7, 3205-3210.
- [200] K. Varga, P. Zelenay, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 330, 453-467.
- [201] E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruña, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1897-1930.
- [202] C. A. Lucas, N. M. Markovic, P. N. Ross, *Phys. Rev. B-Condens Matter* **1997**, 56, 3651-3654.
- [203] Y. Shingaya, H. Matsumoto, H. Ogasawara, M. Ito, *Surf. Sci.* **1995**, 335, 23-31.
- [204] A. Alakl, G. Attard, R. Price, B. Timothy, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1995**, 91, 3585-3591.
- [205] R. Durand, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1977.
- [206] C. Nishihara, H. Nozoye, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 396, 139-142.
- [207] C. Nishihara, H. Nozoye, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 386, 75-82.
- [208] L. J. Buller, E. Herrero, R. Gomez, J. M. Feliu, H. D. Abruna, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92, 3757- 3762.
- [209] E. A. Abd El Meguid, P. Berenz, H. Baltruschat, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 467, 50-59.
- [210] K. Christmann, G. Ertl, H. Shimizu, *Thin Solid Films* **1979**, 57, 247-252.
- [211] D. W. Goodman, C. H. F. Peden, *J. Catal.* **1985**, 95, 321-324.
- [212] D. W. Goodman, J. T. Yates, C. H. F. Peden, *Surf. Sci.* **1985**, 164, 417-424.
- [213] M. A. Henderson, Y. Zhou, J. M. White, C. A. Mims, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3688-3694.
- [214] C. Ammer, K. Meinel, H. Wolter, A. Beckmann, H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **1997**, 375, 302-314.
- [215] C. Ammer, K. Meinel, H. Wolter, H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **1998**, 401, 138-152.
- [216] K. Meinel, H. Wolter, C. Ammer, H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **1998**, 401, 434-444.
- [217] K. Meinel, H. Wolter, C. Ammer, H. Neddermeyer, *Surf. Sci.* **1998**, 404, 299-303.
- [218] M. A. Quiroz, Y. Meas, E. Lamypitara, J. Barbier, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, 157, 165-174.
- [219] C. N. Nguyen Van Huong, M. J. Gonzalez-Tejera, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 244, 249-259.
- [220] C. L. Green, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 11446-11456.
- [221] C. L. Green, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1036-1047.
- [222] T. Nagel, N. Bogolowski, H. Baltruschat, *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 1297-1306.
- [223] L. D. Burke, N. S. Naser, R. Sharna, *J. Appl. Electrochem.* **2008**, 38, 377-384.
- [224] T. P. Moffat, M. Walker, P. J. Chen, J. E. Bonevich, W. F. Egelhoff, L. Richter, C. Witt, T. Aaltonen, M. Ritala, M. Leskela, D. Josell, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, C37-C50.
- [225] L. Guo, A. Radisic, P. C. Searson, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, C840-C847.
- [226] S. K. Cho, S. K. Kim, H. Han, J. J. Kim, S. M. Oh, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2004**, 22, 2649-2653.
- [227] D. Josell, D. Wheeler, C. Witt, T. P. Moffat, *Electrochemical and Solid State Letters* **2003**, 6, C143-C145.
- [228] E. M. Stuve, J. W. Rogers, D. Ingersoll, D. W. Goodman, M. L. Thomas, M. T. Paffett, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 149, 557-561.
- [229] K. R. Zavadil, D. Ingersoll, J. W. Rogers, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 318, 223-233.
- [230] J. Lei, S. Rudenja, N. Magtoto, J. A. Kelber, *Thin Solid Films* **2006**, 497, 121-129.
- [231] J. Liu, J. Lei, N. Magtoto, S. Rudenja, M. Garza, J. A. Kelber, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, 152, G115-G121.

- [232] J. Kelber, S. Rudenja, C. Bjelkevig, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3086-3090.
- [233] H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, *56*, 9-35.
- [234] K. L. Hsueh, D. T. Chin, S. Srinivasan, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *153*, 79-95.
- [235] A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O. M. Bockris, **1966**, *45*, 4057-4059.
- [236] H. S. Wroblowa, P. Yen Chi, G. Razumney, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *69*, 195-201.
- [237] A. J. Appleby, M. Savy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1978**, *92*, 15-30.
- [238] R. Zurilla, R. Sen, E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 1103.
- [239] V. S. Bagotskii, M. R. Tarasevich, V. Y. Filinovskii, *Elektrokhimiya* **1969**, *5*, 1218.
- [240] J. O. m. Bockris, H. Wroblowa, *J. Electroanal. Chem.* **1964**, *7*, 428-451.
- [241] S. L. Chen, A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3262-3276.
- [242] Y. E. Seidel, A. Schneider, Z. Jusys, B. Wickman, B. Kasemo, R. J. Behm, *Faraday Discuss.* **2008**, *140*, 167-184.
- [243] D. A. Scherson, Y. V. Tolmachev, *Vol. 13*, **2010**, pp. F1-F2.
- [244] M. K. Ravikumar, A. K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2601-2606.
- [245] K. M. McGrath, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2004**, *10*, 1063-1080.
- [246] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science* **2007**, *315*, 493-497.
- [247] V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. F. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 241-247.
- [248] T. S. Olson, S. Pylypenko, S. Kattel, P. Atanassov, B. Kiefer, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15190-15195.
- [249] B. N. Wanjala, J. Luo, R. Loukrakpam, B. Fang, D. Mott, P. N. Njoki, M. Engelhard, H. R. Naslund, J. K. Wu, L. C. Wang, O. Malis, C. J. Zhong, *Chem. Mat.* **2010**, *22*, 4282-4294.
- [250] K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8784-8789.
- [251] L. Xiao, L. Zhuang, Y. Liu, J. T. Lu, H. D. Abruna, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 602-608.
- [252] Z. Peng, H. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7542-7543.
- [253] P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2770-2778.
- [254] I. Herrmann, V. Bruser, S. Fiechter, H. Kersten, P. Bogdanoff, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2179-A2185.
- [255] M. Bron, S. Fiechter, M. Hilgendorff, P. Bogdanoff, *J. Appl. Electrochem.* **2002**, *32*, 211-216.
- [256] A. Serov, M. H. Robson, M. Smolnik, P. Atanassov, *Electrochim. Acta* **2012**, *80*, 213-218.
- [257] D. B. Sepa, V. Vojnovic, A. Damjanovic, *Electrochim. Acta* **1981**, *26*, 781.
- [258] S. Strbac, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1597-1604.
- [259] M. N. Markovic, P. N. Ross, in *Interfacial Electrochemistry* (Ed.: A. Wieckowski), Marcel Dekker, Inc., New York, **1999**, pp. 821-841.
- [260] R. R. Adzic, N. A. Anastasijevic, Z. M. Dimitrijevic, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2730-2731.
- [261] N. A. Anastasijevic, Z. M. Dimitrijevic, R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *199*, 351-364.
- [262] N. A. Anastasijevic, Z. M. Dimitrijevic, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1125-1130.
- [263] N. Anastasijevic, Z. M. Dimitrijevic, R. R. Adzic, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 457-464.

- [264] M. W. Breiter, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie Neue Folge* **1988**, *160*, 183-190.
- [265] J. Prakash, H. Joachin, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2289-2296.
- [266] M. Metikos-Hukovic, R. Babic, F. Jovic, Z. Grubac, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 1157-1164.
- [267] J. Zhang, B. V. Miomir, X. Ye, M. Manos, R. R. Adzic, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2170-2173.
- [268] Y. B. Mo, D. A. Scherson, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E39-E46.
- [269] M. C. Santos, S. A. S. Machado, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *567*, 203-210.
- [270] R. Venkataraman, H. R. Kunz, J. M. Fenton, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A710-A715.
- [271] B. Xu, I.-S. Park, Y. Li, D.-J. Chen, Y. J. Tong, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 52-56.
- [272] Y. Feng, A. Gago, L. Timperman, N. Alonso-Vante, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1009-1022.
- [273] R. Heindl, R. Parsons, A. M. Redon, H. Tributsch, J. Vigneron, *Surf. Sci.* **1982**, *115*, 91-103.
- [274] W. Jaegermann, H. M. Kuhne, *Appl. Surf. Sci.* **1986**, *26*, 1-11.
- [275] W. Jaegermann, H. Tributsch, *Prog. Surf. Sci.* **1988**, *29*, 1-167.
- [276] H. Colell, N. Alonsovante, H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *324*, 127-144.
- [277] N. A. Alonso-Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Honle, K. Yvon, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3251-3257.
- [278] O. Solorza-Feria, K. Ellmer, M. Giersig, N. Alonso-Vante, *Electrochimica Acta*, Vol. **39** **1994**, *39*, 1647-1653.
- [279] C. Fischer, N. Alonso-Vante, S. Fiechter, H. Tributsch, *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 1004-1008.
- [280] N. Alonso-Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 567-576.
- [281] V. S. Saji, C.-W. Lee, *RSC Advances* **2013**, *3*, 10058-10077.
- [282] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Hilgendorff, J. Radnik, I. Dorbandt, H. Schulenburg, H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *517*, 85-94.
- [283] V. Le Rhun, N. Alonso-Vante, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2000**, *3*, 331-336.
- [284] S. Duron, R. Rivera-Noriega, M. A. Leyva, P. Nkeng, G. Poillerat, O. Solorza-Feria, *J. Solid State Electrochem.* **2000**, *4*, 70-74.
- [285] R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett, K. Scott, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 4237-4250.
- [286] W. Vogel, P. Kaghazchi, T. Jacob, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3908-3913.
- [287] J. M. Ziegelbauer, V. S. Murthi, C. O'Laoire, A. F. Guila, S. Mukerjee, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 5587-5596.
- [288] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Dorbandt, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *500*, 510-517.
- [289] M. Neergat, D. Leveratto, U. Stimming, *Fuel Cells - From Fundamentals to systems* **2002**, *2*, 25-30.
- [290] A. C. Boucher, V. Le Rhun, F. Hahn, N. Alonso-Vante, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *554*, 379-384.
- [291] L. Colmenares, Z. Jusys, R. J. Behm, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1273-1283.
- [292] H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joußen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1344-1343.
- [293] H. Bönemann, K. S. Nagabhushana, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2004**, *7*, 93-108.

- [294] M. Hilgendorff, K. Diesner, H. Schulenburg, P. Bogdanoff, M. Bron, S. Fiechter, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2002**, *5*, 71-81.
- [295] V. I. Zaikovskii, K. S. Nagabhushana, V. V. Kriventsov, K. N. Loponov, S. V. Cherepanova, R. I. Kvon, H. Bonnemann, D. I. Kochubey, E. R. Savinova, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 6881-6890.
- [296] D. Leveratto, A. Racz, E. R. Savinova, U. Stimming, *Fuel Cells* **2006**, *6*, 203-207.
- [297] D. Cao, A. Wieckowski, J. Inukai, N. Alonso-Vante, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A869-A874.
- [298] H. Schulenburg, M. Hilgendorff, I. Dorbandt, J. Radnik, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Bron, H. Tributsch, *Journal of Power Sources* **2006**, *155*, 47-51.
- [299] C. Zhang, H. Tao, Y. Dai, X. He, K. Zhang, *Progress in Natural Science: Materials International* **2014**, *24*, 671-675.
- [300] K.-T. Jeng, N.-Y. Hsu, C.-C. Chien, *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 3997-4006.
- [301] C. M. Johnston, D. Cao, J.-H. Choi, P. K. Babu, F. Garzon, P. Zelenay, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 257-266.
- [302] R. Wang, H. Da, H. Wang, S. Ji, Z. Tian, *Journal of Power Sources* **2013**, *233*, 326-330.
- [303] T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2620-2624.
- [304] F. Dassenoy, W. Vogel, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 12152-12157.
- [305] L. Colmenares, Z. Jusys, R. J. Behm, *Langmuir* **2006**, *22*, 10437-10445.
- [306] K. N. Loponov, V. V. Kriventsov, K. S. Nagabhushana, H. Boennemann, D. I. Kochubey, E. R. Savinova, *Catalysis Today* **2009**, *147*, 260-269.
- [307] A. Lewera, J. Inukai, W. P. Zhou, D. Cao, H. T. Duong, N. Alonso-Vante, A. Wieckowski, *Electrochimica Acta. Surface Imaging/Spectroscopy at Solid/Liquid Interface (ISSIS) - Selection of papers from the International Symposium on Surface Imaging/Spectroscopy at Solid/Liquid Interface (ISSIS) , May 28 to June 1, 2006, Krakow, Poland* **2007**, *52*, 5759-5765.
- [308] J. Inukai, D. Cao, A. Wieckowski, K.-C. Chang, A. Menzel, V. Komanicky, H. You, *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 16889-16894.
- [309] P. K. Babu, A. Lewera, J. H. Chung, R. Hunger, W. Jaegermann, N. Alonso-Vante, A. Wieckowski, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15140-15141.
- [310] A. Bonakdarpour, C. Delacote, R. Yang, A. Wieckowski, J. R. Dahn, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 611-615.
- [311] H. Tributsch, M. Bron, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, I. Dorbandt, V. Eyert, P. Bogdanoff, S. Fiechter, *J. Appl. Electrochem.* **2001**, *31*, 739-748.
- [312] N. Alonso-Vante, P. Bogdanoff, H. Tributsch, *J. Catal.* **2000**, *190*, 240-246.
- [313] G. A. Tritsarlis, J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 9783-9788.
- [314] S. Stolbov, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 7173-7179.
- [315] Z. Sebastian, S. Sergey, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, *24*, 345303.
- [316] S. Iqbal, L. Zan, E. Nardi, H. Baltruschat, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20*.
- [317] S. Iqbal, H. Baltruschat, *Electrocatalysis* **2017**, *9*, 1-7.
- [318] S. Iqbal, C. Bondue, H. Baltruschat, *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 150731165514000.
- [319] S. R. Kelemen, T. E. Fischer, *Surf. Sci.* **1979**, *87*, 53-68.
- [320] D. Jurgens, G. Held, H. Pfnur, *Surf. Sci.* **1994**, *303*, 77-88.
- [321] D. Heuer, T. Muller, H. Pfnur, U. Kohler, *Surf. Sci.* **1993**, *297*, L61-L67.
- [322] T. Mueller, D. Heuer, H. Pfnuer, U. Koehler, *Surf. Sci.* **1996**, *347*, 80-96.

- [323] J. Hrbek, S. Y. Li, J. A. Rodriguez, D. G. vanCampen, H. H. Huang, G. Q. Xu, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 267, 65-71.
- [324] Y. Berthier, Perderea.M, J. Oudar, *Surf. Sci.* **1973**, 36, 225-241.
- [325] W. Heegemann, K. H. Meister, E. Bechtold, K. Hayek, *Surf. Sci.* **1975**, 49, 161-180.
- [326] H. A. Yoon, N. Materer, M. Salmeron, M. A. VanHove, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **1997**, 376, 254-266.
- [327] M. P. Kiskinova, A. Szabo, J. T. Yates, *Surf. Sci.* **1990**, 226, 237-249.
- [328] G. E. Gdowski, R. J. Madix, *Surf. Sci.* **1982**, 115, 524-540.
- [329] J. M. Feliu, R. Gomez, M. J. Llorca, A. Aldaz, *Surf. Sci.* **1993**, 289, 152-162.
- [330] M. J. Llorca, E. Herrero, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 373, 217-225.
- [331] E. Herrero, M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 383, 145-154.
- [332] E. Herrero, M. J. Llorca, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 394, 161-167.
- [333] E. Herrero, A. Rodes, J. M. Pérez, J. M. Feliu, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 412, 165-174.
- [334] E. Herrero, V. Climent, J. M. Feliu, *Electrochem. Commun.* **2000**, 2, 636-640.
- [335] W. P. Zhou, L. A. Kibler, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 4501-4510.
- [336] C. K. Rhee, D. K. Kim, *J. Electroanal. Chem.* **2001**, 506, 149-154.
- [337] M. Shibata, O. Takahashi, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 249, 253-264.
- [338] N. Batina, J. W. McCargar, G. N. Salaita, F. Lu, L. Lagurendavidson, C. H. Lin, A. T. Hubbard, *Langmuir* **1989**, 5, 123-128.
- [339] C. Quijada, J. L. Vazquez, A. Aldaz, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 414, 229-233.
- [340] Y. E. Sung, W. Chrzanowski, A. Zolfaghari, G. Jerkiewicz, A. Wieckowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 194-200.
- [341] Y. E. Sung, T. Chrzanowski, A. Wieckowski, A. Zolfaghari, S. Blais, G. Jerkiewicz, *Electrochim. Acta* **1998**, 44, 1019-1030.
- [342] A. Zolfaghari, G. Jerkiewicz, W. Chrzanowski, A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 4158-4165.
- [343] V. Trapp, P. Christensen, A. Hamnett, *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* **1996**, 92, 4311-4319.
- [344] N. Alonso-Vante, I. V. Malakhov, S. G. Nikitenko, E. R. Savinova, D. I. Kochubey, *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 3807-3814.
- [345] I. V. Malakhov, S. G. Nikitenko, E. R. Savinova, D. I. Kochubey, N. Alonso-Vante, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A-Accel. Spectrom. Dect. Assoc. Equip.* **2000**, 448, 323-326.
- [346] I. V. Malakhov, S. G. Nikitenko, E. R. Savinova, D. I. Kochubey, N. Alonso-Vante, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1670-1676.
- [347] S. Fiechter, I. Dorbandt, P. Bogdanoff, G. Zehl, H. Schulenburg, H. Tributsch, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 477-487.
- [348] D. Evecan, Ş. S. Kaplan, M. Ş. Sönmez, S. Yıldırım, M. Okutan, H. Deligöz, E. Zayim, *Microelectronic Engineering* **2019**, 215, 110989.
- [349] J. Wang, E. Khoo, P. S. Lee, J. Ma, *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113, 9655-9658.
- [350] X. G. Wang, Y. S. Jang, N. H. Yang, Y. M. Wang, L. Yuan, S. J. Pang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 63, 197-205.
- [351] Q. Guo, X. Wu, E.-H. Han, W. Ke, *J. Electroanal. Chem.* **2016**, 782, 91-97.
- [352] A. Lale, A. Tsopela, A. Cívelas, L. Salvagnac, J. Launay, P. Temple-Boyer, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, 206, 152-158.
- [353] Y. Wen, X. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, 714-715, 45-50.

- [354] M. Götz, H. Wendt, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 3637-3644.
- [355] F. Maillard, E. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chainet, R. Faure, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 1958-1967.
- [356] L. G. S. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1992-1998.
- [357] V. M. Nikolic, I. M. Perovic, N. M. Gavrilov, I. A. Pašti, A. B. Saponjic, P. J. Vulic, S. D. Karic, B. M. Babic, M. P. Marceta Kaninski, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 11175-11185.
- [358] E. Antolini, E. R. Gonzalez, *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *96*, 245-266.
- [359] A. J. Martín, A. M. Chaparro, L. Daza, *Journal of Power Sources* **2011**, *196*, 4187-4192.
- [360] J. L. Bott-Neto, W. Beck, L. C. Varanda, E. A. Ticianelli, *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 20677-20688.
- [361] C.-L. Lin, C.-C. Wang, *Applied Energy* **2016**, *164*, 1043-1051.
- [362] A. C. Garcia, E. A. Ticianelli, *Electrochim. Acta* **2013**, *106*, 453-459.
- [363] C. K. Poh, S. H. Lim, J. Lin, Y. P. Feng, *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 13525-13538.
- [364] Z. Li, Z. Liu, B. Li, Z. Liu, D. Li, H. Wang, Q. Li, *Electrochim. Acta* **2016**, *221*, 31-40.
- [365] Y. Luo, N. Alonso-Vante, *Electrochim. Acta* **2015**, *179*, 108-118.
- [366] M. L. Hernández-Pichardo, R. G. González-Huerta, P. del Angel, M. Tufiño-Velazquez, L. Lartundo, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 17371-17379.
- [367] W. Wu, X. D. Xiang, Y. L. Lin, W. S. Li, *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11080-11084.
- [368] J. Polásek, V. Johánek, A. Ostroverkh, K. Mašek, *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *228*, 147-159.
- [369] J. Rajeswari, B. Viswanathan, T. K. Varadarajan, *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *106*, 168-174.
- [370] X. Wang, Q. Huang, X. Chen, W. Wu, X. Xiang, Z. Fu, W. Li, *Electrochim. Acta* **2014**, *147*, 527-534.
- [371] Y. Chen, R. Ren, Z. Wen, S. Ci, J. Chang, S. Mao, J. Chen, *Nano Energy* **2018**, *47*, 66-73.
- [372] S. Emin, C. Altinkaya, A. Semerci, H. Okuyucu, A. Yildiz, P. Stefanov, *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *236*, 147-153.
- [373] Y.-J. Ko, J.-M. Cho, I. Kim, D. S. Jeong, K.-S. Lee, J.-K. Park, Y.-J. Baik, H.-J. Choi, W.-S. Lee, *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *203*, 684-691.
- [374] G. M. Abd El-Hafez, N. H. Mahmoud, A. Walcarius, A. M. Fekry, *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 16487-16496.
- [375] C. Tang, D. Wang, Z. Wu, B. Duan, *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 3229-3237.
- [376] X. Wei, N. Li, *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *463*, 1154-1160.
- [377] K. Jiang, Q. Jia, M. Xu, D. Wu, L. Yang, G. Yang, L. Chen, G. Wang, X. Yang, *Journal of Power Sources* **2012**, *219*, 249-252.
- [378] J. Zhang, J. Chen, Y. Jiang, F. Zhou, G. Wang, R. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *389*, 157-164.
- [379] U. A. do Rêgo, T. Lopes, J. L. Bott-Neto, A. A. Tanaka, E. A. Ticianelli, *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *810*, 222-231.
- [380] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100 ed., Walter de Gruyter, Berlin, **1985**.
- [381] P. J. Kulesza, K. Karnicka, K. Miecznikowski, M. Chojak, A. Kolary, P. J. Barczuk, G. Tsirlina, W. Czerwinski, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 5155-5162.

- [382] P. J. Kulesza, M. Skunik, B. Baranowska, K. Miecznikowski, M. Chojak, K. Karnicka, E. Frackowiak, F. Beguin, A. Kuhn, M. H. Delville, B. Starobrzynska, A. Ernst, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2373-2379.
- [383] M. I. Borzenko, G. N. Botukhova, G. A. Tsirlina, O. A. Petrii, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3854-3861.
- [384] B. Palys, M. I. Borzenko, G. A. Tsirlina, K. Jackowska, E. V. Timofeeva, O. A. Petrii, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 1693-1702.
- [385] T. Wei, M. I. Borzenko, G. A. Tsirlina, O. A. Petrii, *Russian Journal of Electrochemistry* **2002**, *38*, 1250-1255.
- [386] G. Tsirlina, E. Mishina, E. Timofeeva, N. Tanimura, N. Sherstyuk, M. Borzenko, S. Nakabayashi, O. Petrii, *Faraday Discuss.* **2008**, *140*, 245-267.
- [387] E. D. Mishina, G. A. Tsirlina, E. V. Timofeeva, N. E. Sherstyuk, M. I. Borzenko, N. Tanimura, S. Nakabayashi, O. A. Petrii, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17096-17105.
- [388] L. W. Niedrach, H. I. Zeliger, *J. Electrochem. Soc.* **1969**, *116*, 152-153.
- [389] P. J. Kulesza, L. R. Faulkner, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 707-713.
- [390] P. J. Kulesza, L. R. Faulkner, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *259*, 81-98.
- [391] A. C. C. Tseung, K. Y. Chen, *Catalysis Today* **1997**, *38*, 439-443.
- [392] A. K. Shukla, M. K. Ravikumar, A. S. Arico, G. Candiano, V. Antonucci, N. Giordano, A. Hamnett, *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 528-532.
- [393] L. X. Yang, C. Bock, B. MacDougall, J. Park, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 427-438.
- [394] S. Jayaraman, T. F. Jaramillo, S.-H. Baeck, E. W. McFarland, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 22958-22966.
- [395] M. Stolze, B. Camin, F. Galbert, U. Reinholz, L. K. Thomas, *Thin Solid Films* **2002**, *409*, 254-264.
- [396] T. Nagel, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (Bonn/Germany), **2007**.
- [397] G. Samjeské, H. Wang, T. Löffler, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 3681 - 3692.
- [398] L. Colmenares, Z. Jusys, S. Kinge, H. Bonnemann, R. J. Behm, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* **2006**, *9*, 107-120.
- [399] P.-Y. Olu, T. Ohnishi, Y. Ayato, D. Mochizuki, W. Sugimoto, *Electrochem. Commun.* **2016**, *71*, 69-72.
- [400] N. P. Lebedeva, V. Rosca, G. J. M. Janssen, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7659-7668.
- [401] S. Ker-Jar, R. A. Demmin, D. Chengzhi, E. Garfunkel, T. E. Madey, *Surf. Sci.* **1990**, *227*, L79-L85.
- [402] J. Guan, R. A. Campbell, T. E. Madey, *Surf. Sci.* **1995**, *341*, 311-327.
- [403] T. E. MADEY, J. GUAN, C.-H. NIEN, C.-Z. DONG, H.-S. TAO, R. A. CAMPBELL, *Surface Review and Letters* **1996**, *03*, 1315-1328.
- [404] M. K. El Jawad, B. Gilles, F. Maillard, *Electrocatalysis* **2015**, *6*, 398-404.
- [405] M. El-Jawad, B. Gilles, F. Maillard, *Stability of Nanopyramids of Pt/W(111) in Sulfuric Acid Medium, Vol. 735*, **2017**.
- [406] F. Micoud, F. Maillard, A. Bonnefont, N. Job, M. Chatenet, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 1182-1193.
- [407] L. Timperman, A. Lewera, W. Vogel, N. Alonso-Vante, *Electrochem. Commun.* **2010**, *12*, 1772-1775.
- [408] A. Lewera, L. Timperman, A. Roguska, N. Alonso-Vante, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 20153-20159.
- [409] Z. Li, Z. Zhang, Y. K. Kim, R. S. Smith, F. Netzer, B. D. Kay, R. Rousseau, Z. Dohnálek, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 5773-5783.
- [410] B. Šmíd, Z. Li, A. Dohnáková, B. W. Arey, R. S. Smith, V. Matolín, B. D. Kay, Z. Dohnálek, *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116*, 10649-10655.
- [411] B. Keita, L. Nadjo, *Surface Science Letters* **1991**, *254*, L443-L447.

- [412] B. Keita, A. Belhouari, R. Contant, L. Nadjo, *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II C* **1998**, *1*, 333-342.
- [413] I. K. Song, M. S. Kaba, G. Coulston, K. Kourtakis, M. A. Barteau, *Chem. Mat.* **1996**, *8*, 2352-2358.
- [414] M. S. Kaba, I. K. Song, D. C. Duncan, C. L. Hill, M. A. Barteau, *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 398-406.
- [415] M. S. Kaba, I. K. Song, M. A. Barteau, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 2337-2342.
- [416] M. Ge, B. Zhong, W. G. Klemperer, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5812-5813.
- [417] M. Ge, A. A. Gewirth, W. G. Klemperer, C. G. Wall, in *Pure Appl. Chem.*, Vol. 69, **1997**, p. 2175.
- [418] J. Kim, L. Lee, B. K. Niece, J. X. Wang, A. A. Gewirth, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7927-7933.
- [419] M. Pourbaix, *Atlas d'Équilibres Électrochimiques*, Paris (Gauthier-Villars & Cie), **1963**.
- [420] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, R. A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *487*, 37 - 44.
- [421] K.-P. Geyzers, Dissertation thesis, Universität Bonn (Bonn), **1997**.
- [422] T. Löffler, Diplom / Master thesis thesis, Universität Bonn (Bonn), **1997**.
- [423] Z. Jusys, H. Massong, H. Baltruschat, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1093.
- [424] B. Lanova, Ph.D. thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn, Germany **2009**.
- [425] T. Löffler, PhD thesis, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2003**.
- [426] I. Villegas, M. J. Weaver, *Journal of Chemical Physics* **1994**, *101*, 1648-1660.
- [427] N. Bogolowski, Diplom / Master thesis thesis, Universität Bonn (Bonn), **2003**.
- [428] G. Samjeské, PhD thesis, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität (Bonn), **2003**.
- [429] Omicron GmbH, *Omicron EA 125 HR Technical Manual*, Taunusstein/Germany, **2005**.
- [430] T. Langkau, H. Baltruschat, *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 1595 - 1599.
- [431] F. Hernandez, Ph.D. Thesis thesis, Rheinische-Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (Bonn), **2006**.
- [432] T. Nagel, N. Bogolowski, G. Samjeske, H. Baltruschat, *J. Solid State Electrochem.* **2003**, *7*, 614-618.
- [433] N. Bogolowski, T. Nagel, B. Lanova, S. Ernst, H. Baltruschat, K. Nagabhushana, H. Boennemann, *J. Appl. Electrochem.* **2007**, *37*, 1485 - 1494.
- [434] G. A. Attard, O. Hazzazi, P. B. Wells, V. Climent, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *568*, 329-342.
- [435] R. Michaelis, M. S. Zei, R. S. Zhai, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *339*, 299 - 310.
- [436] H. Ogasawara, J. Inukai, M. Ito, *Surf. Sci.* **1994**, *311*, L665-L670.
- [437] P. Rodriguez, E. Herrero, J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, A. Aldaz, J. M. Feliu, *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 4308-4317.
- [438] A. A. Abd-El-Latif, Rheinische-Friedrich-Wilhelms Universität Bonn (Bonn/Germany), **2011**.
- [439] A. Berkó, A. Bergbreiter, H. E. Hoster, R. J. Behm, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 2556-2563.
- [440] A. Bergbreiter, A. Berkó, P. M. Erne, H. E. Hoster, R. J. Behm, *Vacuum* **2009**, *84*, 13-18.
- [441] J. Clavilier, K. El Achi, A. Rodes, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, *272*, 253-261.
- [442] A. Rodes, K. E. Achi, M. A. Zamakhchari, J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *284*, 245-253.
- [443] H. Kita, H. Nakajima, K. Shimazu, *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *248*, 181-191.

- [444] M. Sadakane, E. Steckhan, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 219-237.
- [445] J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 107, 211-216.
- [446] O. N. GmbH, Vol. 2.4.17, Taunusstein/Germany, **2005**.
- [447] P. Biloen, G. T. Pott, *J. Catal.* **1973**, 30, 169-174.
- [448] J. Haber, J. Stoch, L. Ungier, *Journal of Solid State Chemistry* **1976**, 19, 113-115.
- [449] R. J. Colton, J. W. Rabalais, *Inorganic Chemistry* **1976**, 15, 236-238.
- [450] A. Kolics, A. Wieckowski, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2588-2595.
- [451] G. M. Brown, M. R. Noespirlet, W. R. Busing, H. A. Levy, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.* **1977**, 33, 1038-1046.
- [452] J. Kim, A. A. Gewirth, *Langmuir* **2003**, 19, 8934-8942.
- [453] L. Lee, A. A. Gewirth, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, 522, 11-20.
- [454] L. Lee, J. X. Wang, R. R. Adzic, I. K. Robinson, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8838-8843.
- [455] M. H. Ge, A. A. Gewirth, W. G. Klemperer, C. G. Wall, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 2175-2178.
- [456] M. H. Ge, B. X. Zhong, W. G. Klemperer, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5812-5813.
- [457] I. K. Song, M. S. Kaba, M. A. Barteau, W. Y. Lee, *Catalysis Today* **1998**, 44, 285-291.
- [458] M. S. Kaba, M. A. Barteau, W. Y. Lee, I. K. Song, *Appl. Catal. A-Gen.* **2000**, 194, 129-136.

10.4 Eigene Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation

- T. Nagel, N. Bogolowski, G. Samjeske, H. Baltruschat, *On the effect of tungsten on CO oxidation at Pt electrodes*. J. Solid State Electrochem. **2003**, 7(9), 614-618
- T. Nagel, N. Bogolowski, H. Baltruschat, *Towards a determination of the active surface area of polycrystalline and nanoparticle electrodes by Cu upd and CO oxidation*. J. Applied Electrochem. **2006**, 36, 1297-1306
- N. Bogolowski, T. Nagel, B. Lanova, S. Ernst, H. Baltruschat, K. Nagabhushana, H. Boennemann, *Activity of selenium modified ruthenium-electrodes and determination of the real surface area*. J. Applied Electrochem. **2007**, 37, 1485 - 1494
- N. Bogolowski, S. Huxter, G. Attard, H. Baltruschat, *Copper underpotential deposition on Ru quasi single-crystal films*. J. Electroanal. Chem. **2010**, 646, 68–74
- H. Baltruschat, S. Ernst, N. Bogolowski, *Electrocatalysis at Bimetallic Surfaces Obtained by Surface Decoration*, IN *Catalysis in Electrochemistry: From Fundamentals to Strategies for Fuel Cell Development*, First Edition. Edited by Elizabeth Santos and Wolfgang Schmickler. John Wiley & Sons, Inc., **2011**
- A. A. Abd-El-Latif, J. Xu, N. Bogolowski, P. Königshoven, H. Baltruschat, *New Cell for DEMS Applicable to Different Electrode Sizes*, *Electrocatal.* **2012**, 3, 39–47
- Posterbeiträge auf nationalen und internationalen Tagungen:
 - T. Nagel, N. Bogolowski and H. Baltruschat, *The influence of W on the CO oxidation*. 1st Euregio Workshop on Modern Trends in Interfacial Electrochemistry - Theory meets Experiment, Kerkrade, Niederlande, **2004**
 - N. Bogolowski, S. Ernst, B. Lánová, T. Nagel and H. Baltruschat, *Catalytic activity of Pt based alloy catalyst for Methanol oxidation*, DFG-Tagung Pommersfelden, **2005**
 - T. Nagel, N. Bogolowski and H. Baltruschat, *Towards a determination of the active surface area of polycrystalline and nanoparticle electrodes by Cu upd and CO oxidation*. 2nd Euregio Workshop on Modern Trends in Interfacial Electrochemistry - Theory meets Experiment, Kerkrade, Niederlande, **2006**
 - N. Bogolowski, T. Nagel, B. Lanova, S. Ernst, H. Baltruschat, K. S. Nagabhushana and H. Boennemann, *Determination of the active surface area of polycrystalline and nanoparticle RuSe electrodes by Cu upd and CO oxidation and activity for ORR*. ISE international conference on Electrified Interface, Sahoro, Hokkaido, Japan, **2007**.

- N. Bogolowski, T. Nagel, B. Lanova, S. Ernst, H. Baltruschat, S. Huxter and G. Attard, *The surface activity of Se modified Ru electrodes for the ORR and characterization of Ru and Se modified Ru surfaces with Cu-UPD*. 4. Gerisher Symposium, Berlin, **2008**
- N. Bogolowski, T. Nagel, B. Lanova, S. Ernst, H. Baltruschat, S. Huxter and G. Attard, *The surface activity of Se modified Ru electrodes for the ORR and characterization of Ru and Se modified Ru surfaces with Cu-UPD*. 59th Annual ISE Meeting, Sevilla, Spanien, **2008**
- N. Bogolowski, R. Francke and H. Baltruschat, *Bimetallische Katalysatoren an vicinal gestufen Einkristalloberflächen*. Doktorandenworkshop SFB 624, Bad Honnef, **2008**
- H. Wang, N. Bogolowski and H. Baltruschat, *Determination of rate determining step and activation volume for CO oxidation on Pt*. 7th ISE Spring Meeting, Szczyrk, Polen, **2009**.

10.5 **Lebenslauf**

10.6 Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Baltruschat möchte ich für die interessante Themenstellung, anregende und hilfreiche Diskussionen, seine Geduld und die stete Unterstützung und Hilfsbereitschaft sowie seine Korrekturen meiner Schwäche im Bereich der substantivierten Verben danken.

Herrn Prof. Dr. T. Bredow danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit sowie die Übernahme des Koreferats. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Siegfried R. Waldvogel und Frau Priv.-Doz. Dr. Soergel für die Übernahme des Dritt- bzw. Viertgutachtens bedanken.

Herrn Prof. Dr. G. Attard sowie S. Huxter danke ich für die Möglichkeit, Messungen in Cardiff durchzuführen und das unvergessliche „traditional english breakfast“.

Ohne nette und hilfsbereite Kollegen ist eine Promotion nicht zu schaffen. Danken möchte ich deshalb für ihre Hilfe Ali, Barbora, Christine, Christoph, Fernando, Gabor, Ingrid, Katrin, Kolja, Mehdi, Michael, Nicole, Peter, Rainer, Ralf, Reinhard, Sigg, Tatjana, Thomas und Tina. Ich hoffe ich habe keinen vergessen...

Den Mitarbeitern der Werkstätten und der EDV des Instituts möchte ich für ihre schnelle Hilfe bei der Lösung der vielen kleinen und großen Probleme danken. Ohne Ihr Engagement und ihre Kreativität wären viele Dinge nicht möglich gewesen.

Meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern danke ich für die großartige Unterstützung während all der vielen Jahre der Promotion und dafür, daß sie nie an mir Gezweifelt haben. Ohne meine Frau wäre die Fertigstellung der Arbeit nicht möglich gewesen ... danke für deine Geduld mit mir während all der dunklen Stunden am Schreibtisch und das Du mir seit so vielen Jahren liebevoll zur Seite stehst. Auch meinen Kindern möchte ich dafür danken, dass sie so oft meine Sichtweise auf verschiedene Gegebenheiten gerade rücken.