

**Untersuchungen der Metall-Unterpotentialabscheidung
und der Wasserstoffadsorption mittels
elektrochemischer Mikrokalorimetrie**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) - Universitätsbereich

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Kai Daniel Etzel

aus

München

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster

Korreferent: Priv. Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 19.10.2012

Inhaltsverzeichnis

Abstract	XI
Kurzfassung.....	XIII
Liste der verwendeten Symbole	XVII
1. Einleitung.....	1
2. Theorie.....	7
2.1 Thermodynamische Grundlagen zur Wärmeentwicklung bei Elektrodenreaktionen	7
2.2 Der elektrochemische Peltier-Effekt	10
2.2.1 Betrachtung der Peltier-Wärme einer einfachen Elektrodenreaktion	13
3. Experimentelles	15
3.1 Mechanischer Aufbau	18
3.1.1 Zellenblock.....	18
3.1.2 Temperatursensor	18
3.1.3 Elektrochemische Zelle.....	22
3.2 Elektronischer Aufbau.....	24
3.2.1 Potentiostat.....	24
3.2.2 Temperaturmessung	25
3.3 Temperaturantwort des Elektroden-Sensor-Aufbaus.....	26
4. Ablauf der Messung und Kalibrierung.....	33
4.1 Abläufe einer Messung	33
4.2 Experimentelle Modi.....	34
4.2.1 Pulsexperimente	34
4.2.2 Experimente mit periodischer Anregung.....	37
4.3 Kalibrierung.....	40
4.3.1 Kalibrierung durch eine Reaktion mit bekannter Peltier-Wärme	41

4.3.2	Vergleich mit der Peltier-Wärme der Metallabscheidung von Silber	44
4.4	Bestimmung der Polarisationswärme durch Variation des Überpotentials.....	47
4.5	Einfluss der Konzentration der elektroaktiven Spezies auf die gemessene Peltier-Wärme	50
5.	Kalorimetrische Untersuchungen verschiedener Stadien der Kupfer- und Silberabscheidung	53
5.1	Kupferabscheidung aus schwefelsauren Kupfersulfatlösungen.....	55
5.1.1	Zyklovoltammogramm und exemplarische Transienten	55
5.1.2	Vergleich der verschiedenen Abscheidungsprozesse des Kupfers.....	61
5.1.3	Diskussion der Ergebnisse für das System Kupfer/Sulfat	63
5.2	Silberabscheidung aus perchlorsauren Lösungen	71
5.2.1	Zyklovoltammogramm und exemplarische Transienten	71
5.2.2	Vergleich der verschiedenen Abscheidungsprozesse des Silbers	77
5.2.3	Diskussion der Ergebnisse für das System Silber/Perchlorat.....	80
6.	Kalorimetrie am System der Wasserstoffadsorption an Platin	85
6.1	Charakterisierung der experimentellen Methode mit periodischer Potentialmodulation.....	87
6.1.1	Einfluss der Modulationsfrequenz auf die thermische Antwort.....	87
6.2	Untersuchungen am System der Wasserstoffadsorption an Platin	98
6.2.1	Experimentelle Parameter und elektrochemische Systeme	98
6.2.2	Modulationsexperimente gekoppelt mit Potentialrampen.....	100
6.3	Messungen in perchlorsauren Elektrolyten	101
6.3.1	Konzentrationsabhängigkeit der Entropieänderung der Wasserstoffadsorption	104
6.3.2	Beiträge durch Ionen transport zur Entropieänderung der Wasserstoffadsorption	107
6.3.3	Einfluss experimenteller Parameter auf die gemessenen Entropieänderungen	111
6.4	Messungen in schwefelsauren Elektrolyten	115

Inhaltsverzeichnis

6.4.1	Konzentrationsabhängigkeit der Entropieänderung der Wasserstoffadsorption	116
6.4.2	Beiträge durch Ionentransport zur Entropieänderung der Wasserstoffadsorption	118
6.5	Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten	122
6.6	Einfluss der experimentellen Modi auf die Messwerte.....	125
6.7	Diskussion der Ergebnisse.....	129
6.8	Einsatz von Platinelektroden mit verschiedenen Oerflächenmorphologien	133
7.	Zusammenfassung	141
A	Literaturverzeichnis.....	145
B	Lebenslauf	153
C	Veröffentlichungen	155
D	Danksagung	156

Abstract

This thesis focuses on the study of heat effects upon electrode reactions with submonolayer conversions. Heat effects give valuable information about the entropy change at the electrode/electrolyte interface, during the electrochemical surface reaction under study. In order to measure these minute heat effects a calorimeter was developed in our group and improved during the course of this work. The calorimeter allowed the detection of temperature changes due to the reduction/oxidation of a few nanomols per square centimetre electrode surface. Sensitivity was achieved by combining pyroelectric temperature detection of thin electrodes combined with the application of pulsed electrochemistry. Typical measured temperature changes at the electrode were in the range of a few μK .

The heat transport characteristics of the calorimetric setup were tested by applying laser pulses. Afterwards calibration was carried out in-situ by measuring the Peltier heat of the electron transfer reaction of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in a potassium ferrocyanide solution. The calibration method was verified by measuring a second electrode reaction, of which the Peltier heat is also known from literature. Furthermore the dependency of the heat effects on experimental parameters such as concentration and overpotential was checked. Subsequently the setup allowed the study of heat effects upon copper and silver underpotential deposition on polycrystalline gold and hydrogen adsorption on various platinum electrodes.

By studying different processes of copper deposition from sulphate containing electrolytes it was shown that charge neutral deposition of copper due to sulphate coadsorption results in a strong entropy increase. This contributes significantly to the stabilization of the underpotentially deposited copper phase on gold, compared to the copper bulk deposition. About 1/3 of the difference in the Nernst potential and hence in the Gibbs free energy of the copper bulk deposition and the equilibrium potential of the underpotentially deposited copper are due to the coadsorption process. On the contrary underpotential deposition of silver in perchloric acid solutions showed no significant anion contribution. Thus for silver deposition processes at different equilibrium potentials entropic contributions are of minor importance. Hence the silver-gold interaction occurring in the underpotentially deposited phase is mostly of enthalpic nature.

Abstract

Furthermore the experimental method was improved by applying a lock-in-technique for temperature signal detection. After thoroughly testing the new measurement method, it was possible to study hydrogen adsorption on polycrystalline platinum and on platinum nanoparticles. First of all general thermodynamic relations were studied on polycrystalline platinum. This includes the dependency of the measured entropy changes on proton concentration and occurring transport effects. For perchloric acid, the obtained results coincided with the theoretical treatments and the values given in the literature. For sulphuric acid the dependencies were more complex, due to the diprotic nature. The entropies measured on carbon supported platinum nanoparticles and on platinum nanoparticles deposited on gold show a significant dependence on the morphology. In general, smaller platinum particles exhibited larger entropy changes than flat platinum surfaces.

In conclusion, this work shows that by applying the developed microcalorimetric method one can directly obtain thermodynamic information about electrochemically induced surface reactions, without making use of models. From direct comparison of the measured entropy changes conclusions can be drawn on reaction paths of the electrode reactions. This includes all accompanying processes, like coadsorption or structural changes in the inner Helmholtz layer. In consequence this knowledge may shed light on the influence of coadsorbing species or the solvent itself on the electrochemical reaction and furthermore help to understand the catalytic activity of different electrode materials.

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Wärmeeffekte von elektrochemischen Elektrodenreaktionen mit Submonolagenumsätzen untersucht. Diese Wärmeeffekte geben direkten Aufschluss über die an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt auftretende Gesamtentropieänderung während der jeweiligen Reaktion. Zur Messung der Wärmeeffekte wurde in unserer Arbeitsgruppe ein Mikrokalorimeter entwickelt und im Verlauf dieser Arbeit verbessert. Das Kalorimeter ermöglichte es Temperaturänderungen zu detektieren, welche durch die Reduktion/Oxidation von wenigen Nanomol pro Quadratzentimeter Elektrodenfläche entstanden. Erzielt wurde diese Sensitivität durch hochempfindliche, pyroelektrische Temperaturmessung dünner Elektroden, kombiniert mit dem Einsatz von gepulster Elektrochemie. Die Größenordnung der gemessenen Temperaturänderungen der Elektrode lag dabei im Bereich von wenigen μK .

Die Wärmetransporteigenschaften des Kalorimeters wurden zuerst durch Experimente mit Laserbestrahlung getestet. Im Anschluss wurde über die Messung der Peltier-Wärme der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Elektronentransferreaktion aus dem Hexacyanidokomplex eine in-situ Methode zur Kalibrierung des Sensors entwickelt und deren Gültigkeit verifiziert. Einerseits wurde die Güte der Kalibrierungsmessung durch direkte Vergleichsmessung mit einem Elektrolyten mit literaturbekannter Peltier-Wärme, andererseits durch die Abhängigkeit der Wärmetönung von experimentellen Parametern, wie Konzentration und Überpotential überprüft. In der Folge ermöglichte der Aufbau das Studium der Thermochemie der Kupfer- und Silberunterpotentialabscheidung auf polykristallinem Gold, sowie der Wasserstoffadsorption auf verschiedenen Platinelektroden.

Durch Untersuchung und Vergleich verschiedener Stadien der Metallabscheidung von Kupfer aus sulfatsauren Lösungen konnte gezeigt werden, dass, durch Koadsorption von Anionen verursachte, ladungsneutrale Abscheidung von Kupfer mit einer starken Zunahme der Entropie einhergeht. Dieser Entropiegewinn trägt wesentlich zur Stabilisierung der Unterpotentialphase auf polykristallinem Gold bei, verglichen zur Kupfervolumenphase. Etwa ein Drittel des Potentialunterschieds bzw. Unterschieds in der freien Reaktionsenthalpie von Unterpotentialabscheidung und Volumenabscheidung des

Kupfers, sind auf die Entropieänderung durch den Koadsorptionsprozess zurück zu führen. Im Gegensatz hierzu zeigen die Messungen für Silber in perchlorsauren Elektrolyten bei Unterpotentialabscheidung auf Gold keine wesentliche Beteiligung von Anionen. Für die unterschiedlichen Abscheidungsstadien des Silbers an verschiedenen Potentialen spielen entropische Effekte folglich eine untergeordnete Rolle. Dort sind die auftretenden Potentialdifferenzen fast ausschließlich auf die enthalpische Begünstigung der Goldsubstrat-Silberadsorbat-Wechselwirkung zurück zu führen.

Eine weitere Verbesserung der Methode wurde durch Messung der Temperatursignale mit Hilfe der Lock-in Technik erreicht. Nach gründlicher Charakterisierung der neuen Messmethode war es möglich, die Wärmetönung und damit die Entropieänderung der Wasserstoffadsorption auf Platinelektroden und auf mit Platinnanopartikeln belegten Elektrodenoberflächen zu messen. Für die Wasserstoffadsorption auf polykristallinem Platin wurden zuerst thermodynamische Zusammenhänge zwischen Gesamtentropieänderung der Adsorptionsreaktion und Protonenkonzentration, sowie Entropieeffekte durch Transportphänomene überprüft. Im Falle von perchlorsauren Elektrolyten waren die experimentellen Beobachtungen hinsichtlich dieser Punkte im Einklang mit den theoretischen Überlegungen und den Ergebnissen aus der Literatur, welche durch temperaturabhängige Zyklovoltammetrie erhalten wurden. Für schwefelsaure Elektrolyte waren die Zusammenhänge komplizierter, da hier lokale Verschiebungen des Dissoziationsgleichgewichts deutliche Auswirkungen auf die gemessenen entropischen Effekte hatte. Die Ergebnisse der auf Goldoberflächen abgeschiedenen und kohlenstoffgeträgerten Platinnanopartikel zeigten eine deutliche Abhängigkeit der gemessenen Entropieänderungen von der Oberflächenmorphologie. Kleinere Platinpartikel bewirkten dabei eine Zunahme der gemessenen Entropieänderungen während der Wasserstoffadsorption, verglichen zu flachen, polykristallinen Platinoberflächen.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die hier angewendete Mikrokolorimetrie einen direkten, nicht modellbehafteten Zugang zur Messung der Entropieänderung von elektrochemisch induzierten Oberflächenreaktionen erlaubt. Über die thermodynamisch wichtige Größe der Entropieänderung können Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen, einschließlich begleitender Nebenreaktionen der an der Grenzfläche ablaufenden Prozesse gezogen werden. In der Folge können Erkenntnisse über den Einfluss koadsorberender Spezies oder des Lösungsmittels selbst

auf den Ablauf der elektrochemischen Reaktion gewonnen werden. Durch dieses Wissen kann ein Beitrag zum Verständnis der katalytischen Aktivität verschiedener Elektrodenoberflächen geleistet werden.

Liste der verwendeten Symbole

A	Fläche
A_{cur}	Stromamplitude eines Rechteckpulses
A_{pot}	Potentialamplitude eines Rechteckpulses
α	Temperaturleitfähigkeit
c	spezifische Wärmekapazität
C	Kapazität
d	Dicke
E	Potential
E_0	Amplitude des periodisch modulierten Potentials
f	Modulationsfrequenz des Lock-in-Verstärkers
F	Faraday Konstante
G	Freie Enthalpie
$\Delta_R G$	freie Reaktionsenthalpieänderung eines Prozesses
$\Delta_R G^0$	freie standard Reaktionsenthalpieänderung eines Prozesses
H	Enthalpie
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpieänderung eines Prozesses
$\Delta_R H^0$	standard Reaktionsenthalpieänderung eines Prozesses
j	Stromdichte
s^0	absolute Standardentropie
S	absolute Entropie
S^*	absolute ionische Transportentropie
$S_{e^-}^*$	Transportentropie des Elektrons im Metall
ΔS	Gesamtentropieänderung eines Prozesses
$\Delta_R S$	Reaktionsentropieänderung eines Prozesses
$\Delta_R S^0$	standard Reaktionsentropieänderung eines Prozesses
$\Delta\phi_{Galvani}$	Galvanispannung
φ	Phasenwinkel

Liste der verwendeten Symbole

I	elektrischer Strom/Ionenstärke
I_0	Amplitude des Wechselstroms
I_{pyro}	pyroelektrischer Strom
I_{para}	parasitärer Strom
λ_{Diode}	Wellenlänge der Diodenstrahlung
λ	Wärmeleitfähigkeit
n	Stoffmenge
p	Druck
P	Polarisation
P_S	spontane Polarisation
q	Wärme
q^*	Transportwärme
q_{Joule}	Joulesche Wärme
$q_{Phasengrenze}$	An der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt entstehende Wärmemenge
q_{Pol}	Polarisationswärme
$q_{\Delta S}$	reversible Wärme
q_{Umg}	Mit der Umgebung ausgetauschte Wärme
w	Arbeit
w_{Vol}	Volumenarbeit
w_{el}	elektrische Arbeit
ξ	Reaktionslaufzahl
η	Überspannung
Q	elektrische Ladung
Q_{pyro}	pyroelektrische Ladung
Q_0	Amplitude des periodisch modulierten Ladungssignals
π	Peltier-Wärme pro umgesetztem Mol Elektronen
Π	Peltier-Wärme
ρ	Dichte
R_{el}	elektrischer Widerstand
t	Zeit
$t^{+/-}$	Hittorfsche Überführungszahl
τ	Reaktionszeit
T	Temperatur

Liste der verwendeten Symbole

U	innere Energie
v_{scan}	Potentialvorschubgeschwindigkeit
V	Volumen
$\Delta_R V$	Änderung des Reaktionsvolumens eines Prozesses
ω_0	Kreisfrequenz
z	Ladungszahl

1. Einleitung

Der Bereich der Oberflächenchemie hat in den letzten drei Dekaden einen enormen Zuwachs an zur Verfügung stehenden Analyse- und Präparationsmethoden zu verzeichnen. Ein Meilenstein diesbezüglich war zum Beispiel das Erreichen atomarer Auflösung mikroskopischer Methoden, durch die Entwicklung von Tunnel- und Rasterkraftmikroskopie [BIN82][BIN86]. Auch trugen Routinetechniken zur Herstellung einkristalliner Metalloberflächen[CLA79] zum schnellen Fortschritt dieses Gebiets bei. Das gesteigerte Interesse in diesem Feld der Physikalischen Chemie hat seine Ursache unter anderem darin, dass oberflächenkatalysierte Reaktionen von immenser Bedeutung für die industrielle Produktion sind. Zu den heterogen katalysierten Verfahren zählen unter anderem großtechnische Prozesse, wie Abgasreinigungsverfahren, oder das Haber-Bosch Verfahren zur Ammoniaksynthese. Die katalytischen Eigenschaften sind dabei sehr eng mit den geometrischen und elektronischen Eigenschaften der Oberfläche verknüpft. Elektrochemische Methoden stellen eine bequeme und leistungsstarke Möglichkeit dar, um die Oberflächen von elektrisch leitfähigen Materialien hinsichtlich Struktur und Zusammensetzung zu modifizieren. Ein Beispiel dafür ist die Bildung von Zwei-Dimensionalen Strukturen auf Elektrodenoberflächen durch Adsorbate, zum Beispiel durch Unterpotentialabscheidung. Das Phänomen der Unterpotentialabscheidung beinhaltet die Formation einer (Sub-)Monolage adsorbierter Metallatome, welche bei positiveren Potentialen als dem Nernst-Potential der zugehörigen Volumenabscheidung dieses Metalls eintritt. Solche Adsorbatschichten beeinflussen sehr stark den Ablauf von Reaktionen an der jeweiligen Grenzfläche. Dazu gehören auch solche Reaktionen, die für die zukünftige Energieumwandlung und -speicherung von größtem Interesse sind, wie etwa die Sauerstoffreduktion und Wasserstoffentwicklung aus wässrigen Lösungen, oder die Oxidation organischer Kraftstoffe[KOK85].

Um die physikochemischen Hintergründe dieser Aktivitätssteigerung zu ergründen, ist die Kenntnis von Thermodynamik und Kinetik der an der Oberfläche ablaufenden Reaktion unerlässlich. Dieses Wissen erlaubt mitunter die gezielte Suche nach verbesserten Elektrodenmaterialien zur Lithiuminterkalation, zur Effizienzsteigerung von Batterien oder nach katalytisch hochaktiven Oberflächenmorphologien für Wasserstoffbrennstoffzellen. Auch im Bereich biologisch relevanter Prozesse, wie der Bildung von Membranen und deren Funktionalität ist die Thermochemie von großer Bedeutung, um die dabei ablaufenden Prozesse zu verstehen und mit Hilfe der Biochemie gezielt zu modifizieren.

Das Verfahren der Kalorimetrie kann dabei einen wertvollen Beitrag zur Bestimmung thermodynamischer Größen bei elektrochemischen Reaktionen liefern. Schon 1903 erkannte Ostwald in den auftretenden Temperaturänderungen der Elektroden während der Kupfer-/Silberabscheidung einen Zusammenhang mit dem thermoelektrischen Koeffizienten, also der Entropieänderung der entsprechenden elektrochemischen Reaktion[OST03]. Einige Jahre vorher wurde von Bouty die Analogie dieses Phänomens zum Peltier-Effekt festgestellt, der zuvor nur an bimetallicen Kontakten bekannt war[BOU79]. Daraufhin wurde die eintretende Temperaturänderung an stromdurchflossenen Elektroden als „elektrochemischer Peltier-Effekt“ und die dabei ausgetauschten Wärmemengen als „Peltier-Wärmen“ bezeichnet. Dabei entspricht die Peltier-Wärme am Gleichgewichtspotential genau der Entropieänderung, die durch die ablaufende Elektrodenreaktion verursacht wird.

Ziel dieser Arbeit ist die Messung der Wärmetönung elektrochemisch induzierter Oberflächenreaktionen. Aus diesen Messungen sollen thermodynamische Größen extrahiert werden, die im Zusammenhang mit den an der Grenzfläche ablaufenden Prozessen stehen. Generell setzt sich die entstehende Wärme aus einem reversiblen und einem irreversiblen Anteil zusammen. Der reversible Anteil beinhaltet die Gesamtentropieänderung an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt, verursacht durch Ablauf der elektrochemischen Reaktion und der Migration der Ionen in Lösung. Irreversible Wärmeeffekte entstehen unter anderem dadurch, dass die Reaktionen außerhalb des Gleichgewichts durchgeführt werden, also eine sogenannte Überspannung anliegt. Ein weiterer irreversibler Wärmebeitrag ist die Joulesche Wärme, die überall auftritt, wo Strom entlang eines Leiters mit endlichem Widerstand fließt. Im Zentrum des

Interesses stehen in dieser Arbeit die reversiblen Wärmetönungen, welche durch die Gesamtentropieänderung der jeweiligen Reaktion verursacht werden. Über den Vergleich der Gesamtentropieänderungen verschiedener Reaktionen können Aussagen über die beteiligten Spezies und in der Folge Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus gezogen werden. Zu diesem Zweck werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Stadien der Kupfer- und Silberabscheidung untersucht und unter anderem Unterschiede zwischen den Mechanismen der Volumen- und der Unterpotentialabscheidung des jeweiligen Metalls diskutiert. Das zweite Anwendungsfeld der Mikrokolorimetrie in dieser Arbeit ist die Adsorption von Wasserstoff an Platinelektroden. Hier steht als Ziel die Fragestellung im Vordergrund, welchen Einfluss verschiedene Morphologien des Platins auf die Entropieänderung während der Wasserstoffadsorption haben.

Da sich die genannten Reaktionen alle im Monolagenbereich abspielen, liegen die umgesetzten Stoffmengen im Bereich von etwa einem Nanomol pro Quadratzentimeter Elektrodenfläche. Demzufolge sind die entstehenden Wärmetönungen durch diese Reaktionen sehr gering. Es musste also ein spezielles Kalorimeter entwickelt werden, das in der Lage ist, durch solch kleine Wärmetönungen verursachte Temperaturänderungen zu detektieren. Generell haben sich bis heute zwei experimentelle Ansätze etabliert, die es erlauben, Wärmeeffekte elektrochemischer Reaktionen zu messen:

Messung der auftretenden Temperaturdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt. Die Temperaturänderung entsteht dabei durch die Wärmetönung der Elektrodenreaktion und den begrenzten Wärmeabfluss in den Elektrolyten.

Messung der Temperaturänderung einer Halbzelle, z.B. mit einem adiabatischen Kalorimeter. Die Halbzelle beinhaltet dabei die Elektrode sowie die umgebende Elektrolytlösung.

Der zweite Ansatz wurde von Lange et al. entwickelt[LAN30][LAN32] und später von Sherfey und Brenner adaptiert und verbessert[SHE58][SHE63]. Generell ermöglicht dieser Ansatz eine sehr präzise Bestimmung der Wärmeeffekte. Aufgrund der großen Wärmekapazität einer vollständigen Halbzelle, inklusive Elektrode und umgebendem Elektrolyt, erfordern messbare Temperaturänderungen aber den Umsatz vieler Monolagen, bezogen auf die Anzahl der Oberflächenatome der Elektrode. Hinsichtlich der Zielsetzung dieser Arbeit ist dieser Ansatz somit ungeeignet.

Der erste Ansatz wurde schon von Bouty[BOU79] mittels metallbeschichteter Thermometer realisiert. An diesen führte er Metallabscheidung durch und maß die dadurch auftretenden Temperaturänderungen. Heute kommen hauptsächlich Thermoelemente oder Thermoketten zum Einsatz um die Temperaturänderung der Elektrode zu bestimmen. Trotz dieser Verbesserungen war es bisher nicht möglich die geforderte Sensitivität im Bereich von Umsätzen unterhalb einer Monolage zu erreichen.

Das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Mikrokalorimeter erreicht diese Empfindlichkeit durch Einsatz sehr dünner Elektroden (100 μm - 50 μm Dicke), kombiniert mit hochsensitiver, pyroelektrischer Temperaturmessung, mittels einer ebenfalls sehr dünnen Polyvinylidenfluoridfolie (9 μm Dicke). Durch das besondere Design des freistehenden Temperatursensors werden Elektrodenrückseite und pyroelektrische Folie fest aneinandergespresst, was einen hervorragenden thermischen Kontakt zur Folge hat. Durch die niedrige Wärmekapazität, sowie gleichzeitig hohe Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Elektrodenmaterialien, ist der Elektroden-/Sensoraufbau auf der Zeitskala von Mikrosekunden im thermischen Gleichgewicht. Auf Grund der um fast zwei Größenordnungen kleineren Wärmeleitfähigkeit des Elektrolyts findet auf dieser Zeitskala nahezu kein Wärmeaustausch zwischen Elektrode und Lösung statt. Die elektrochemischen Reaktionen werden auf der Zeitskala von einigen Millisekunden durch Pulse oder Potentialmodulation induziert und die entstehende Temperaturänderung wird gemessen[SCH07][ETZ10a].

Um den Bezug der gemessenen Temperaturänderung, bzw. der an der Elektrode eingetragenen Wärme zur Entropieänderung der an der Phasengrenze ablaufenden Reaktion, herzustellen, findet in Kapitel 2 zunächst eine theoretische Behandlung der bei elektrochemischen Prozessen auftretenden Wärmeeffekte statt. Es werden die schon erwähnten reversiblen und irreversiblen Beiträge dieser Wärmetönungen separiert und erläutert. Anschließend wird mit diesem Wissen die Verbindung zum elektrochemischen Peltier-Effekt hergestellt.

In Kapitel 3 wird die experimentelle Umsetzung des Mikrokalorimeters beschrieben. Dies beinhaltet sowohl mechanische, als auch elektronische Feinheiten, die zum Erreichen der benötigten Sensitivität von Nöten waren. Im Anschluss werden Experimente mit

Laserpulsen beschrieben, die durchgeführt wurden, um die Temperaturantwort des Kalorimeters, bzw. des Sensor-/Elektrodenaufbaus zu charakterisieren.

Kapitel 4 beinhaltet eine Beschreibung der zur Bestimmung von Wärmeeffekten elektrochemischer Reaktionen angewandten Messabläufe. Dazu gehören potentiostatische und galvanostatische Pulsexperimente und die Anregung durch periodische Potentialmodulation. Im Anschluss wird eine Methode zur Kalibrierung vorgestellt und mittels der in Kapitel 2 beschriebenen, thermodynamischen Zusammenhänge auf ihre Belastbarkeit überprüft.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Kalorimetrie am Beispiel der Kupfer- und Silberabscheidung. Es werden für beide Metalle jeweils die Prozesse der Unterpotentialabscheidung auf Gold, der Volumenabscheidung auf einer voll ausgebildeten Unterpotentialschicht und der Volumenabscheidung auf der Volumenphase untersucht. Der Vergleich der gemessenen Entropieänderungen erlaubt Rückschlüsse auf die beteiligten Spezies bei Volumen- und Unterpotentialabscheidung des jeweiligen Metalls. Des Weiteren sind Aussagen in Bezug auf die thermodynamische Stabilisierung der Unterpotentialphase möglich[ETZ10b].

Die Wasserstoffadsorption an Platinoberflächen steht im Zentrum von Kapitel 6. Dazu wird zuerst die angewandte experimentelle Technik genau charakterisiert, in der modulierte Spannungssignale mit gekoppelten Potentialrampen zum Einsatz kommen. Da die Messung der Temperatursignale in diesem Fall mittels Lock-in-Verstärker erfolgt, wird eine weitere Steigerung der Sensitivität gegenüber Pulsexperimenten erreicht. Mit dieser Methode wird die Wasserstoffadsorption an polykristallinen Platinelektroden in perchlor- und schwefelsauren Lösungen untersucht. Aus den gemessenen Wärmetönungen der Wasserstoffadsorption wird der Einfluss von Konzentrations- und Transporteffekten berechnet und diskutiert. Die Ergebnisse für die gemessenen Entropieänderungen während der Wasserstoffadsorption werden anschließend mit den Standardentropien aus der Literatur verglichen. Abschließend werden Platinelektroden mit verschiedenen Oberflächenmorphologien untersucht. In der Folge wird sowohl der Einfluss der Platinmorphologie, als auch des eventuell enthaltenen Trägermaterials der Platinpartikel auf die Entropieänderung der Wasserstoffadsorptionsreaktion diskutiert.

2. Theorie

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen beschrieben, die den Grundstein zur Interpretation der mikrokalorimetrischen Messungen bilden. Zuerst wird eine rigorose Herleitung der auftretenden Wärmetönungen für Reaktionen durchgeführt, bei denen elektrische Arbeit geleistet wird. Dabei werden einzelne Teilbeiträge dieser Wärmetönung identifiziert, quantifiziert und näher erläutert. Anschließend findet eine Verknüpfung dieser Grundlagen mit der historisch geprägten Größe der elektrochemischen Peltier-Wärme statt. Zum Abschluss werden zur Verdeutlichung der theoretischen Grundlagen die geschilderten thermodynamischen Sachverhalte exemplarisch auf eine Elektrodenreaktion angewandt.

2.1 Thermodynamische Grundlagen zur Wärmeentwicklung bei Elektrodenreaktionen

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Änderung der inneren Energie dU eines Systems die Summe aus der entstehenden Wärme δq und der verrichteten Arbeit δw :

$$dU = \delta q + \delta w \quad 2.1$$

Die geleistete Gesamtarbeit der elektrochemischen Halbzellenreaktion ergibt sich aus der Summe der Volumenarbeit δw_{Vol} und der elektrischen Arbeit δw_{el} :

$$\delta w = \delta w_{Vol} + \delta w_{el} \quad 2.2$$

Bei konstantem Druck wird die Volumenarbeit über das Reaktionsvolumen $\Delta_R V$ multipliziert mit dem äußeren Druck p und der Reaktionslaufzahl ξ berechnet. Unter reversiblen Bedingungen ergibt sich die elektrische Arbeit δw_{el} aus der Reaktionslaufzahl ξ und der molaren freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ der elektrochemischen Halbzellenreaktion.

Diese entspricht gleichzeitig dem Produkt aus Ladungszahl z_i , der Faradaykonstante F und der Galvani-Spannung $\Delta\phi_{Galvani}$

$$\delta w_{Vol} = -pdV = -p\Delta V_R d\xi \quad 2.3$$

$$\delta w_{el} = -z_i \cdot F \Delta\phi_{Galvani} d\xi = \Delta_R G d\xi \quad 2.4$$

Die bei Ablauf der Halbzellenreaktion entstehende Gesamtwärme δq kann in drei Teilbeträge aufgeteilt werden:

$$\delta q = \delta q_{Pol} + \delta q_{Umg} + \delta q_{Joule} \quad 2.5$$

δq_{Pol} steht für den Wärmebeitrag, der durch irreversible Reaktionsführung entsteht. Da ein Nettoumsatz, bzw. ein messbarer Stromfluss einer elektrochemischen Reaktion nur abseits des Gleichgewichts stattfinden kann, weicht für diesen Fall auch die Zellspannung von der Gleichgewichtsspannung ab. In der Elektrochemie wird die Differenz der Zellspannung zur Gleichgewichtsspannung allgemein als Überspannung η bezeichnet. Durch die teilweise irreversible Reaktionsführung entsteht ein positiver Beitrag zur Wärme, δq_{Pol} . Dieser ist das Produkt aus an der Phasengrenze anliegender Überspannung und geflossener Ladung.

$$\delta q_{Pol} = |\eta \cdot dQ| = |\eta \cdot z_i| \cdot F d\xi \quad 2.6$$

δq_{Joule} bezeichnet die Joulesche Wärme. Beim Transport elektrischer Ladung entlang eines Leiters mit endlichem Widerstand R_{el} entstehen Verluste durch Energiedissipation, die so genannte Joulesche Wärme. Fließt ein konstanter Strom I über ein Zeitintervall Δt ergibt sich die gesamte Wärmeentwicklung, verteilt über das ganze Volumen des elektrischen Leiters, zu:

$$\delta q_{Joule} = R_{el} \cdot I^2 dt \quad 2.7$$

Der Wärmebeitrag durch Joulesche Wärme ist ebenfalls irreversibler Natur. Er trägt, analog zur Polarisationswärme, immer zu einer Wärmeentwicklung bei und dies unabhängig von der Richtung der Reaktionsführung.

δq_{Umg} ist die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme. Die Umgebung ist im Falle einer elektrochemischen Reaktion an der Phasengrenze (entspricht dem thermodynamischen System) die Elektrode, sowie der umgebende Elektrolyt. Konventionsgemäß erhält sie ein

negatives Vorzeichen, wenn ein Wärmeabfluss aus dem System stattfindet. Setzt man Gl. 2.3 - 2.7 in Gleichung 2.1 ein, erhält man folgenden Ausdruck:

$$dU = |\eta \cdot z_i| \cdot Fd\xi - pdV + \Delta_R Gd\xi + \delta q_{Joule} + \delta q_{Umg} \quad 2.8$$

Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ setzt sich zusammen aus der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ und der Reaktionsentropie $\Delta_R S$:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S \quad 2.9$$

Für die Änderung der Enthalpie dH gilt:

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad 2.10$$

$$dH = \Delta_R Hd\xi \quad 2.11$$

Setzt man die Gleichungen 2.8-2.10 in Gleichung 2.11 ein und berücksichtigt, dass der Druck unter den experimentellen Rahmenbedingungen als konstant angenommen werden kann, erhält man folgenden Ausdruck:

$$\Delta_R Hd\xi = |\eta \cdot z_i| \cdot Fd\xi - pdV + \Delta_R Hd\xi - T\Delta_R Sd\xi + \delta q_{Joule} + \delta q_{Umg} + pdV \quad 2.12$$

Kürzen und umstellen nach δq_{Umg} ergibt:

$$\delta q_{Umg} = \underbrace{T\Delta_R Sd\xi}_{\delta q_{\Delta_R S}} - \underbrace{|\eta \cdot z_i| \cdot Fd\xi}_{\delta q_{Pol}} - \delta q_{Joule} \quad 2.13$$

Nach Gl. 2.13 setzt sich unter isothermen und isobaren Bedingungen die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme δq_{Umg} bei einer elektrochemischen Halbzellenreaktion aus drei Beiträgen zusammen:

Der erste Term der rechten Seite von Gl. 2.13 beschreibt die reversible Wärmetönung, die durch die Entropieänderung $\delta q_{\Delta_R S}$ an der Phasengrenze während des Ablaufs der elektrochemischen Reaktion zustande kommt.

Der zweite Term gibt den durch Polarisation der Elektrode, also durch die anliegende Überspannung, entstehenden Wärmebeitrag δq_{Pol} wieder.

Der dritte Beitrag ist die Joulesche Wärme δq_{Joule} , welche bei Stromfluss durch den Elektrolyten mit endlichem Widerstand entlang des Strompfads entsteht.

Sowohl δq_{Pol} als auch $\delta q_{\Delta_R S}$ können gemäß ihrem Entstehungsort den jeweiligen Halbzellenprozessen zugeordnet werden. Entsprechend der an den jeweiligen Elektroden anliegenden Überpotentiale teilt sich δq_{Pol} auf die beiden Halbzellen auf. Der reversible Anteil der Wärmetönung $\delta q_{\Delta_R S}$ teilt sich gemäß der Reaktionsentropieänderung an den jeweiligen Elektroden auf.

2.2 Der elektrochemische Peltier-Effekt

1879 setzte Bouty kupferbeschichtete Thermometer als Elektroden für die elektrochemische Kupferabscheidung/-auflösung ein und maß dabei Temperaturänderungen an selbigen (Abb. 2.1). Die während des Ablaufs der Elektrodenreaktion auftretenden Temperaturänderungen deutete Bouty als das elektrochemische Analogon des Peltier-Effekts. Dementsprechend bezeichnete er die bei diesem Phänomen auftretenden Wärmetönungen als elektrochemische Peltier-Wärmen [BOU79].

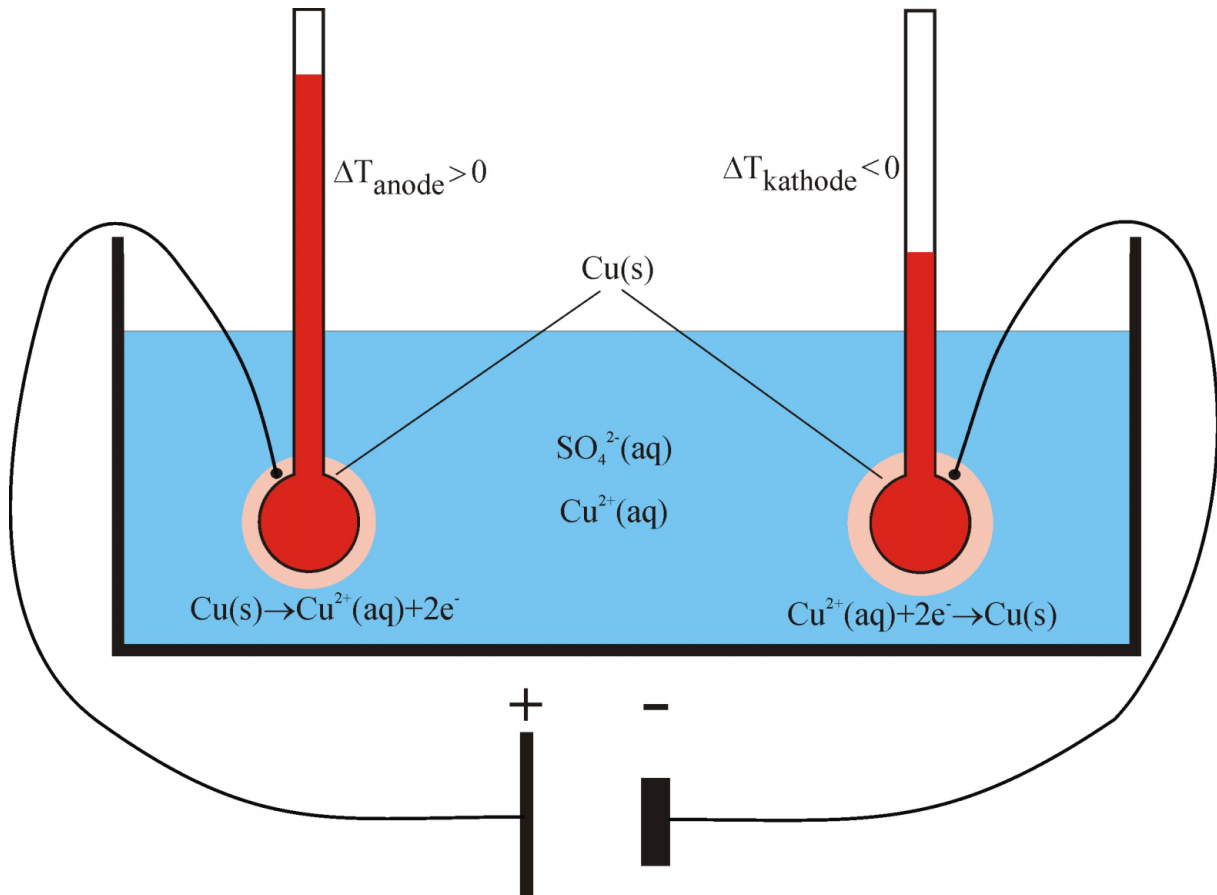


Abbildung 2.1: Schematische Skizze der von Bouty als Kalorimeter eingesetzten metallbeschichteten Thermometer. Mit diesem Aufbau konnten erstmalig Temperaturdifferenzen an Anode und Kathode während der Cu-Auflösung und -Abscheidung gemessen werden [SCH08].

Etwas später konnten Lange et al. [LAN30][LAN32] mit Hilfe eines Differentialkalorimeters eine Abhängigkeit der Peltier-Wärme von den elektroinaktiven Leitsalzen nachweisen. Sie kamen daraufhin zu dem Schluss, dass die ausgetauschte Wärme an einer stromdurchflossenen Elektrode nicht alleine von der Reaktionsentropie der ablaufenden elektrochemischen Reaktion bestimmt sein kann. Auf Grund des Stromflusses muss ein weiterer entropischer Beitrag berücksichtigt werden, welcher durch die Migration der Ionen im Elektrolyt entsteht.

Diese ionischen Transportwärmen, bzw. -entropien, wurden schon zuvor von Eastman eingeführt, um die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft in Thermozellen von den inaktiven Leitsalzen zu beschreiben[EAS28]. Ihm zu Ehren wird für die Transportentropie eines Ions in der Literatur auch häufig der Terminus „Eastman Entropie“ verwendet.

Unter Berücksichtigung dieser Erkenntnisse ist die Peltier-Wärme abhängig von der gesamten Zusammensetzung des Elektrolyten, inklusive den an der elektrochemischen Reaktion unbeteiligten Ionen. Bei einer im Gleichgewicht befindlichen Elektrodenreaktion addiert sich zur Wärmetönung, verursacht durch Reaktionsentropie, ein ebenfalls reversibler Wärmebeitrag, entstehend durch den Transport der Ionen im Elektrolyten. Dieser Wärmebeitrag wird als Transportwärme q^* bezeichnet.

$$\Pi = -T\Delta_R S - \Delta q^* \quad 2.14$$

Somit konnten Lange [LAN30] und Agar [AGA63] die Peltier-Wärme Π präzise als die Wärmemenge definieren, welche bei Durchtritt eines Mols Ladungsträger unter reversiblen Bedingungen durch die Phasengrenze bei konstantem Druck und Temperatur entsteht.

Gl. 2.15 und 2.16 beschreiben den generellen Zusammenhang zwischen der Transportwärmeänderung Δq^* , Transportentropieänderung ΔS^* und den Transportentropien S^* der einzelnen Ionen.

$$\frac{\Delta q^*}{T} = \Delta S^* \quad 2.15$$

$$\Delta S^* = \left(z_i \left(\sum t_i^{+/-} S_i^* / z_i + S_{e^-}^* \right) \right) \quad 2.16$$

In Gleichung 2.16 steht $t^{+/-}$ für die Hittorfsche Überföhrungszahl des Ions i , S_i^* für die molare Eastman-Entropie des Ions i und $S_{e^-}^*$ repräsentiert die molare Eastman-Entropie des Elektrons im Metall. Die Summe in Gl. 2.16 läuft über alle in der Lösung enthaltenen Ionen, inklusive deren des Leitsalzes. Durch Einsetzen von Gl. 2.15 und Gl. 2.16 in Gl. 2.14 erhält man den folgenden Ausdruck für die Peltier-Wärme an einer Elektrode [OZE83]:

$$\Pi = -T \left(\Delta_R S + \left(z_i \sum t_i^{+/-} S_i^* / z_i + S_{e^-}^* \right) \right) \quad 2.17$$

Die Peltier-Wärme beinhaltet also einerseits die Entropieänderung durch Ablauf der Elektrodenreaktion $\Delta_R S$, sowie die durch Migration der Ionen im Elektrolyt verursachte Transportentropieänderung ΔS^* . Sie gibt somit die durch die Gesamtentropieänderung ΔS entstandene Wärmetönung bei Ablauf einer Elektrodenreaktion an (Gl. 2.18).

$$\Pi = -T\Delta S \quad 2.18$$

Konventionsgemäß bezieht sich das Vorzeichen der Peltier-Wärme immer auf den Prozess der Oxidation. Ein negatives Vorzeichen der Peltier-Wärme bedeutet eine Abnahme der Entropie bei kathodischer Reaktionsführung und eine Zunahme der Entropie bei anodischer Reaktionsführung. Für ein positives Vorzeichen der Peltier-Wärme gilt demnach genau der umgekehrte Sachverhalt.

2.2.1 Betrachtung der Peltier-Wärme einer einfachen Elektrodenreaktion

Betrachtet man beispielhaft die reversible Metallabscheidung eines einfach geladenen Ions $Ox + e^- \rightarrow Red$, erhält man unter Verwendung von Gl. 2.14 und Gl. 2.15 folgenden Term:

$$\Pi = -T(\Delta_R S + \Delta S^*) \quad 2.19$$

Die in Gl. 2.19 enthaltene Reaktionsentropie $\Delta_R S$ setzt sich zusammen aus der Summe aller molaren Entropien s_i der an der Reaktion beteiligten Ionen, gewichtet mit den stöchiometrischen Koeffizienten. Für den Verlauf der Reduktion der obigen Beispielreaktion bedeutet dies:

$$\Delta_R S^{Red} = -s_{Ox} - s_{e^-} + s_{Red} \quad 2.20$$

Dabei ist s_{Ox} die molare Entropie des zu reduzierenden Ions Ox , s_{e^-} die molare Entropie des Elektrons und s_{Red} die molare Entropie des reduzierten Zustandes Red .

Liegt die Ionenart i mit einer Konzentration c_i vor, dann gilt im Falle einer idealen Lösung Gl. 2.21:

$$s_i = s_i^0 - R \ln \frac{c_i}{c^0} \quad 2.21$$

In Gl. 2.21 stehen s_i^0 für die absolute Standardentropie des Ions und c^0 für die Standardkonzentration von 1 M. Die molare Entropie des elektroaktiven Ions hängt also von seiner Konzentration im Elektrolyten ab. Diese Erkenntnis wird in Kapitel 4 noch einen wichtigen Beitrag zur Überprüfung der Kalibrierung des pyroelektrischen Sensors leisten.

Für das obige Beispiel der Reduktion $Ox + e^- \rightarrow Red$ erhält man, in Abwesenheit eines zusätzlichen Leitsalzes, nach Berücksichtigung der beteiligten Anionenspezies für die Transportentropie Gl. 2.22.:

$$\Delta S^* = t_{Ox^+}^+ S_{Ox^+}^* - t_{A^-}^- S_{A^-}^* + S_{e^-}^* \quad 2.22$$

Zusammenfassend ergibt sich durch Einsetzen von Gl. 2.20 und 2.22 in Gl. 2.19 für den Fall der Reduktion folgende gesamte Peltier-Wärme:

$$\Pi = -T \left((-s_{Ox} - s_{e^-} + s_{Red}) + (t_{Ox^+}^+ S_{Ox^+}^* - t_{A^-}^- S_{A^-}^* + S_{e^-}^*) \right) \quad 2.23$$

3. Experimentelles

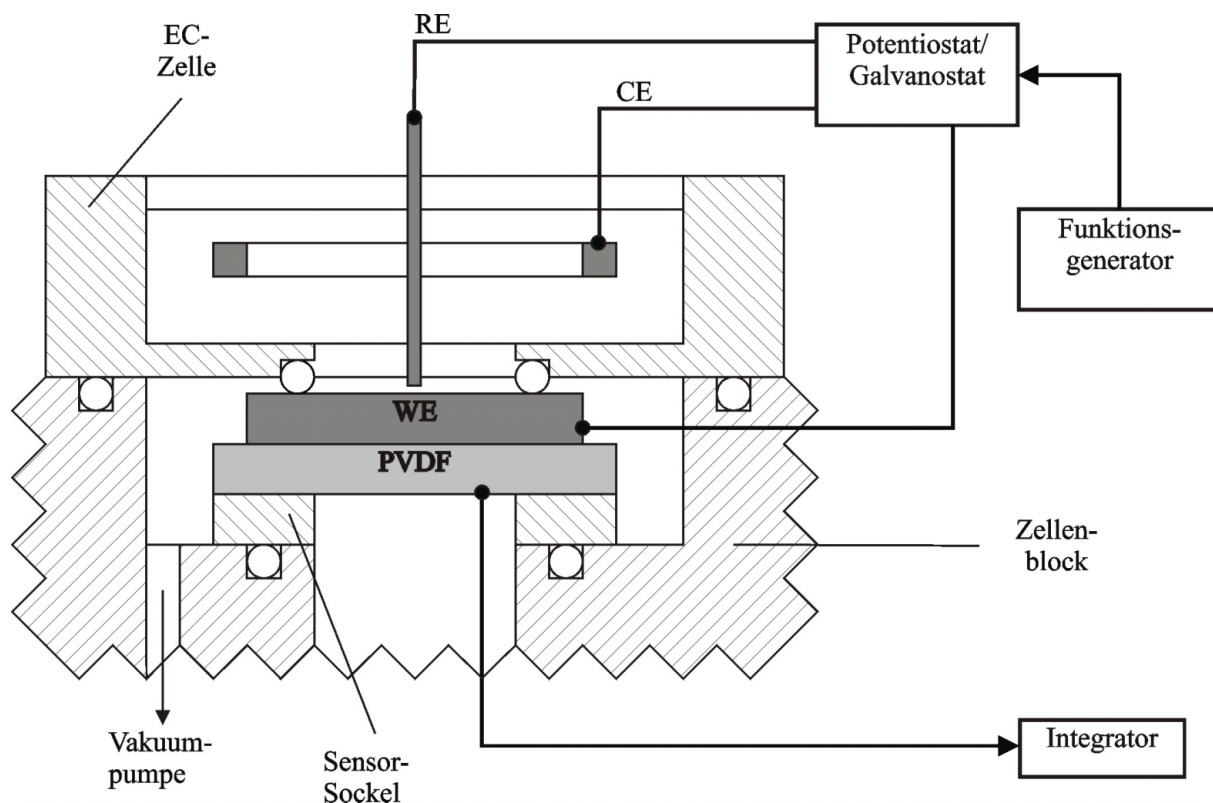


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau zur elektrochemischen Mikrokalorimetrie. Die elektrochemische Zelle besteht aus einem Drei-Elektroden Aufbau mit Arbeitselektrode (WE), Gegenelektrode (CE) und Referenzelektrode (RE). Die WE liegt dabei direkt auf dem pyroelektrischen Sensor auf und wird mittels O-Ring zur EC-Zelle hin abgedichtet. Zur Optimierung des Kontakts herrscht ein Unterdruck zwischen Rückseite der WE und der pyroelektrischen Folie.

Der in dieser Arbeit verwendete Aufbau der elektrochemischen Mikrokalorimetrie ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt und auf den Fotos in Abbildung 3.2 und 3.3 gezeigt. Die elektrochemische Zelle (EC-Zelle), sowie der freistehende pyroelektrische Sensor sind in einem Zellenblock montiert, welcher mit einem Überwurf abgedeckt werden kann und der der thermischen Abschirmung des Aufbaus dient.

Über eine Referenzelektrode kann das elektrochemische Potential an der Gegenelektrode in Bezug auf die Arbeitselektrode mit einem in unserer Arbeitsgruppe eigens dafür konzipierten und hergestellten Potentiostaten geregelt werden. Selbiger erzeugt auch die kurzen Spannungspulse, die zwischen Gegen- und Arbeitselektrode angelegt werden. Der pyroelektrische Sensor befindet sich direkt hinter der Arbeitselektrode. Der Sensorraum wird beidseitig durch O-Ringe zur elektrochemischen Zelle, sowie zum Rest der Apparatur abgedichtet. Durch eine Drehschieberpumpe kann die Luft im Sensorraum abgepumpt werden. Durch das entstandene Vakuum wirkt der Außendruck auf Oberseite der Elektrode und Unterseite der PVDF-Folie und presst beide fest zusammen. In der Folge entsteht ein ausgezeichneter thermischer Kontakt.

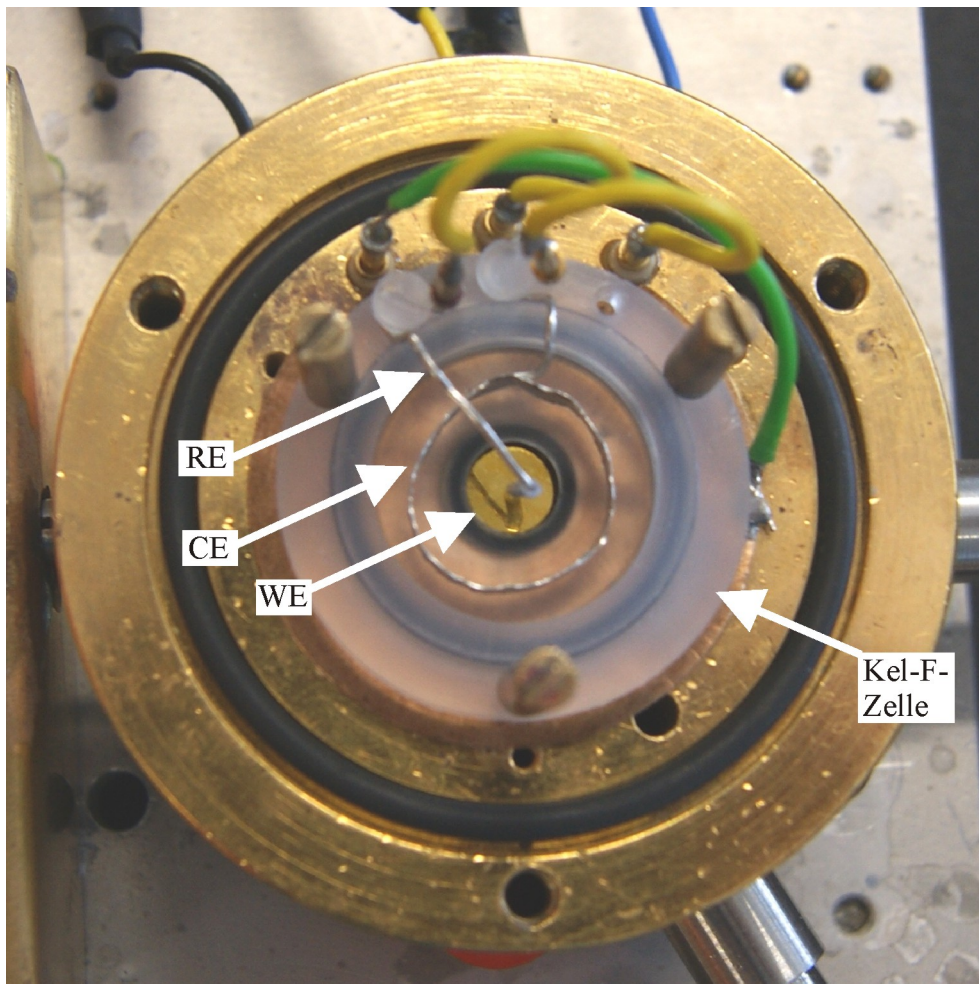


Abb. 3.2: Foto des Zellenblocks mit montierter EC-Zelle.

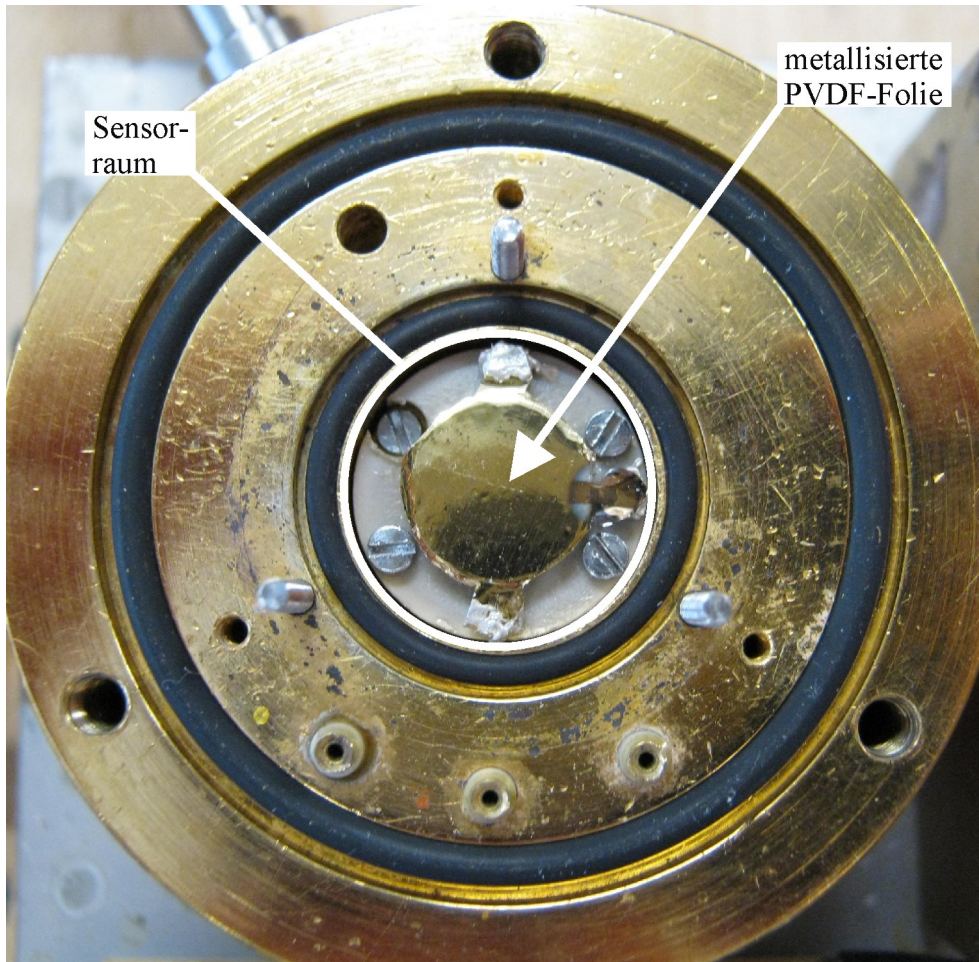


Abb. 3.3: Foto des im Sockel montierten Sensors. Zu sehen ist die metallbeschichtete Oberseite der PVDF-Folie und deren Kontakte. Der innere O-Ring trägt anschließend zur Abdichtung des Sensorraums bei, der äußere dient zur Abdichtung des Überwurfs (Überwurf nicht gezeigt).

Im Folgenden soll auf die Details des Aufbaus, die Regelung des Zellpotentials, die Präparation der Elektroden und Sensoren, sowie auf die genaue Durchführung eines Kalorimetrieexperiments näher eingegangen werden.

3.1 Mechanischer Aufbau

3.1.1 Zellenblock

Der in Abb. 3.1 skizzierte Zellenblock besteht aus vergoldetem Messing. In ihm ist mittig eine Vertiefung für den Sensor-/Elektroden-Aufbau, bestehend aus Sensorsockel, pyroelektrischer Folie und Arbeitselektrode, eingelassen. Um die Wärmekapazität des Teils der PVDF-Folie, an dem die Temperaturmessung stattfindet, zu minimieren, ist es von Vorteil wenn dieser freistehend ist. Das bedeutet, die Kontaktfläche zu Bauteilen mit sehr großen Wärmekapazitäten, wie Sensorsockel oder anderen Kalorimeterbauteilen, muss so klein wie möglich sein. Um dies zu erreichen befindet sich zentrisch in dieser Vertiefung eine weitere Bohrung (Abb. 3.1 unten Mitte). Diese gewährleistet, dass die Rückseite der PVDF-Folie offen liegt. Des Weiteren befinden sich in der Vertiefung für den Sensor-/Elektrodenaufbau eine Durchführung zur Vakuumpumpe (s. Skizze Abb. 3.1 unten links), sowie eine Kabeldurchführung für das pyroelektrische Signal (in Abb. 3.1 nicht gezeigt).

Auf der Oberseite des Messingsockels befinden sich die drei Kabeldurchführungen für die Signale von WE, CE und RE, sowie zwei in den Messingsockel eingelassene O-Ringe. Der innere O-Ring dichtet nach Montage der EC-Zelle den äußeren Rand des Sensorraums zur Umgebung hin ab. Der äußere dient zur Abdichtung des Überwurfs (Überwurf nicht gezeigt)

3.1.2 Temperatursensor

Das Pyroelektrikum nimmt, als zentraler Bestandteil des in dieser Arbeit eingesetzten Temperatursensors, eine außerordentlich wichtige Stellung ein. Pyroelektrische Materialien sind im Allgemeinen elektrische Nichtleiter, welche ein lokales, permanentes Dipolmoment aufweisen. Ein solches entsteht, wenn in einem Kristall im Ruhezustand die Schwerpunkte für negative und positive Ladungen nicht übereinstimmen. Diese Voraussetzung schließt das Vorhandensein einer Inversionssymmetrie in den Kristallstrukturen von Pyroelektrika aus. Alle pyroelektrischen Materialien sind gleichzeitig auch piezoelektrisch. Die Pyroelektrizität beruht auf der Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation P_S . Diese entsteht durch das

Wechselspiel von thermischer Bewegung und spontaner Ausrichtung der Dipolmomente im Kristall. Die elektrische Polarisation erzeugt auf der Oberfläche A des Kristalls eine Ladungsdichte Q/A . Stellt man auf beiden Seiten senkrecht zur Polarisationsrichtung des Mediums einen elektrischen Kontakt her und schließt diese kurz fließt ein Strom. Ist die Temperatur konstant, versiegt der Strom nach kurzer Zeit. Tritt nun wieder eine Änderung der Temperatur um dT ein, bewirkt diese eine Änderung der Polarisation um dP , was wiederum eine Änderung der Ladungsdichte auf der Oberfläche des Materials zur Folge hat. In der Folge kann die Ladungsverschiebung zwischen den beiden Seiten als pyroelektrischer Strom I_{pyro} gemessen werden (Abb. 3.4).

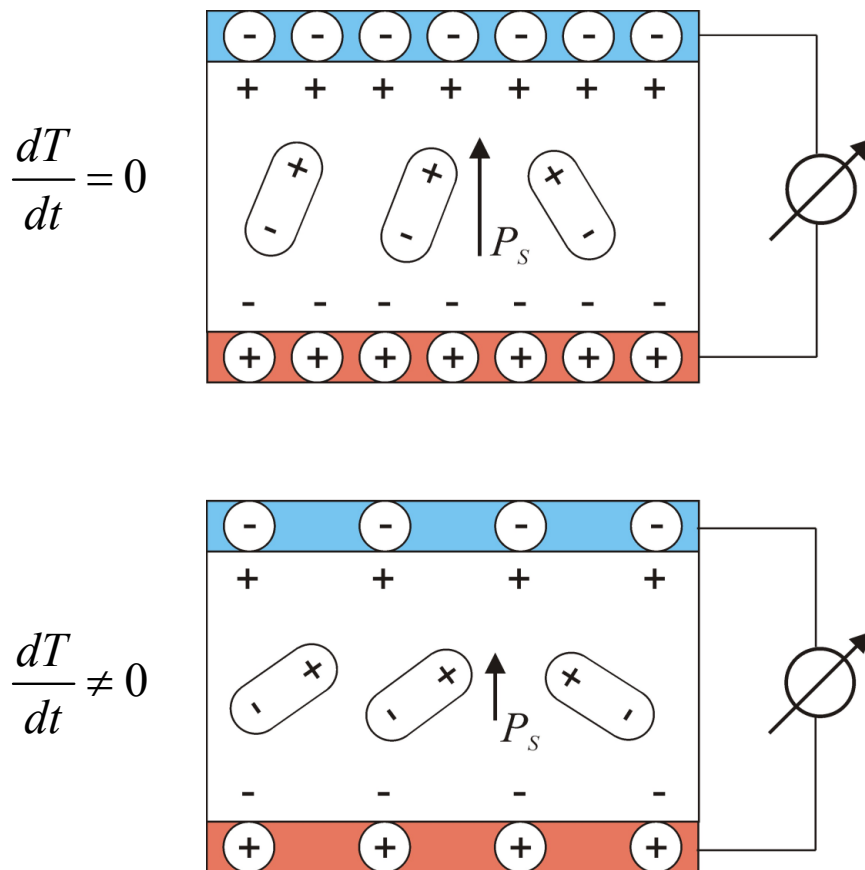


Abb. 3.4: Schematische Skizze der Funktionsweise des pyroelektrischen Temperatursensors (in Anlehnung an [WIE04]). Bei Temperaturänderung ändert sich die spontane Polarisation durch die Bewegung der Dipole. Die Ladungsdichte an der Oberfläche variiert somit mit der Temperatur. Durch Aufbringen zweier Elektroden (blau/orange) senkrecht zur Polarisationsrichtung kann der Ausgleich dieser Ladungsdichteänderungen als pyroelektrischer Strom gemessen werden.

Bei kleinen Temperaturänderungen ist die Änderung der Oberflächenladungsdichte in guter Näherung direkt proportional. Folglich ist auch die als pyroelektrischer Strom geflossene Gesamtladung Q_{pyro} direkt proportional zur Temperaturänderung des Pyroelektrikums.

Das in dieser Arbeit verwendete pyroelektrische Medium ist eine 9 μm dicke Polyvinylidenfluorid-Folie (PVDF-Folie, Goodfellow). Polyvinylidenfluorid ist ein teilkristallines, thermoplastisches Fluoropolymer, bestehend aus $[\text{CH}_2\text{-CF}_2]$ Grundbausteinen. Die Anordnung dieser Makromoleküle ist im Wesentlichen durch eine sog. „Kopf-Schwanz-Struktur“ gegeben, d. h. $\text{CH}_2\text{-CF}_2\text{-(CH}_2\text{-CF}_2)_n\text{-CH}_2\text{-CF}_2$. Die kristalline Phase besteht aus einer unpolaren *alpha*-Phase und einer hochpolaren *beta*-Phase. In der α -Phase liegt eine *trans-gauche*-Konformation, in der β -Phase ausschließlich eine *trans*-Konformation der PVDF-Moleküle vor. Gleiche Ausrichtung aller Wasserstoff- und Fluoratome durch die *trans*-Konformation sorgt für ein maximales Dipolmoment der Einheitszelle. Zur Veranschaulichung sind die Einheitszellen beider Modifikationen in Abb. 3.5 dargestellt. Nach Polymerisation sind die auftretenden Dipolmomente willkürlich orientiert, was eine anschließende elektrische Polarisierung notwendig macht. Dazu wird das Polymer erst mechanisch in die gewünschte Ausgangsform gebracht und im Anschluss einem starken elektrischen Feld ausgesetzt. Das Feld induziert eine Rotation der Dipole um die Achse der Kohlenstoffkette und die Polymerketten im Kristall richten sich entlang der Feldlinien aus. Das Material wird somit „permanent“ polarisiert (Anm.: Bei entsprechend großen Temperaturen kann eine thermische Überwindung der Aktivierungsbarriere für die Rotation der Dipole stattfinden. Dadurch kann die Polarisierung wieder aufgehoben werden). Die Orientierung der Polarisierung kann sowohl uni- als auch biaxial sein, was sich in unterschiedlichen Verhältnissen der einzelnen Piezo-Koeffizienten und des pyroelektrischen Koeffizienten auswirkt.

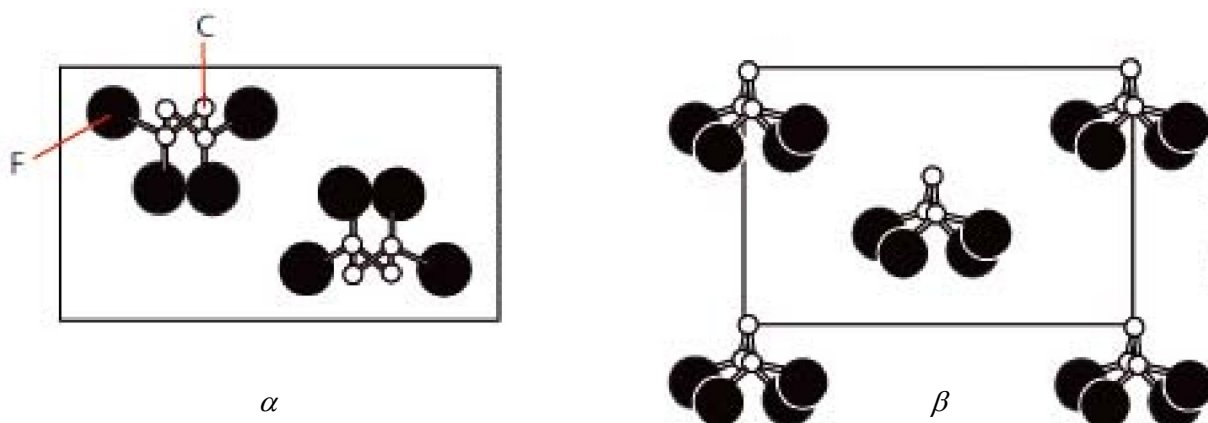


Abb. 3.5: Einheitszellen der α - und β -Modifikation des Polyvinylidenfluorids. Die Wasserstoffatome sind in der Skizze nicht dargestellt. Übernommen von [WHA86].

Zum Aufbringen der Elektroden wird ein Stück PVDF-Folie beidseitig durch Sputtern mit etwa 100 nm Gold beschichtet. Auf die der Arbeitselektrode abgewandten Seite der PVDF-Folie wird mit Hilfe einer Schablone ein Kreis aufgesputtert, der etwas kleiner ist ($\varnothing = 4$ mm) als die elektrochemisch aktive Fläche der darüberliegenden Elektrode. Kontaktiert wird die kreisförmige Fläche durch einen schmalen Steg, der ebenfalls gesputtert wird. Die Folie wird anschließend in die passende Form geschnitten und mit der Unterseite auf einen Sockel aus Polyetheretherketon (PEEK) geklebt, wobei ein Zweikomponenten-Epoxidkleber zum Einsatz kommt. Der Steg wird mittels Silberleitpaste mit einer im Sockel eingebrachten Schraube kontaktiert, die die Verbindung zum nachgeschalteten Integrator herstellt. Als elektrischer Kontakt zur oberen Folienseite dienen zwei weitere Schrauben, die ebenfalls mit Silberleitpaste kontaktiert werden. Da beim Auflegen metallischer Arbeitselektroden ein direkter elektrischer Kontakt mit der Vorderseite der PVDF-Folie vorliegt, werden sowohl die Oberseite der PVDF-Folie, als auch die Arbeitselektrode auf Masse gelegt.

Wenn Sensor, Arbeitselektrode und elektrochemische Zelle montiert sind, trennen drei O-Ringe den Sensorraum ab:

- i) Zwischen Sensor und Zellblock.
- ii) Zwischen Sensor und elektrochemischer Zelle.
- iii) Zwischen elektrochemischer Zelle und Zellblock.

Somit beinhaltet der Sensorraum das Volumen zwischen der Sensoroberseite und der Arbeitselektrodenrückseite. Mit einer Drehschieberpumpe kann anschließend in diesem Bereich der Apparatur der Druck auf weniger als 1 mbar reduziert werden.

3.1.3 Elektrochemische Zelle

Die Zelle besteht aus Kel-F, einem Kunststoff aus Polychlortrifluorethen, der leicht zu reinigen und chemisch extrem resistent ist, sowie gute mechanische Eigenschaften hinsichtlich der Bearbeitung aufweist. Die runde Zelle hat einen Außendurchmesser von 25 mm, ein Fassungsvermögen von etwa 0,8 ml und besitzt zentrisch im unteren Bereich eine Bohrung mit dem Durchmesser 5 mm als Fenster zur Arbeitselektrode.

Die etwa 8 x 8 mm große und 10-100 µm dicke Arbeitselektrode liegt direkt auf dem pyroelektrischen Sensor auf und schließt dabei bündig mit der Oberkante des unteren Messingsockels ab, auf dem die Kel-F Zelle montiert wird. Die Abdichtung erfolgt durch einen O-Ring aus Fluorelastomeren (Viton[®], Kalrez[®]). Kontaktiert wird die Arbeitselektrode am äußeren Rand durch eine dünne Kupferspange, die sich direkt unter der Zelle befindet.

Die Gegenelektrode bestand in allen Experimenten aus einer Ringelektrode aus dünnem Pt-Blech mit einer Fläche von etwa 1,7 cm².

Die Referenzelektrode bestand immer aus einem Metalldraht (Ø 0.5 mm). Teilweise wurde die Referenzelektrode mit einem Schlauchstück aus Polytetrafluorethylen (PTFE) ummantelt, damit nur die der Arbeitselektrode zugewandte Spitze des Drahtes freilag. Je nach durchgeführter Messung kamen verschiedene Materialien als Referenzelektrode zum Einsatz. In Experimenten, in denen Wasserstoff untersucht wurde, diente beispielsweise ein mit Wasserstoff beladener Palladiumdraht als Referenzelektrode. Bei Metallabscheidungsexperimenten wurde hingegen ein Draht des betreffenden Metalls oder ein Platindraht verwendet.

Elektroden

Die als Arbeitselektroden eingesetzten Materialien waren sehr vielfältig: Es kamen verschiedene Metallfolien zum Einsatz, darunter Gold (99,999 Wieland, Advent), Platin (99,99, Advent), Silber (99,95, Advent) und Kupfer (99,9995, Advent), mit Stärken zwischen 12,5 µm und 50 µm. Aus diesen Folien wurden Ronden mit Ø 9 mm ausgestanzt, die dann als Arbeitselektroden dienten. Für die Herstellung möglichst einkristalliner Goldoberflächen wurden in einer UHV-Aufdampfkammer rechteckige,

8x8 mm große und 50 µm dicke Saphirplättchen (Kyburz) zuerst mit einer 2 nm dicken Haftsicht aus Chrom und anschließend mit 200 nm Gold bedampft. Dabei herrschte während des Bedampfvorgangs in der Apparatur ein Vakuum von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ mbar und die Temperatur betrug ca. 250 °C. Vor jedem Experiment wurde die verwendete Elektrode in einer 2:1 Mischung aus 96% Schwefelsäure und 30% Wasserstoffperoxid (beides Merck, Reinheitsklasse „p. a.“) gesäubert und anschließend mit ultrapurem Wasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Sartorius, Arium) gründlich gespült. Zum Verbessern der Oberflächenqualität und zur Oxidation eventuell vorhandener Verschmutzungen wurden die Gold- und Platinelektroden mehrere Minuten in einer Butangasflamme getempert. Der elektrische Kontakt wurde in der Kalorimetrieapparatur über eine vergoldete Kupferspange hergestellt. Nachdem die Arbeitselektrode auf dem Sensor platziert war, wurde die Spange darüber gelegt und der mechanische Kontakt durch Anschrauben der EC-Zelle hergestellt.

Elektrolyte

Bei den verwendeten Elektrolyten handelte es sich um wässrige Lösungen, die mit ultrapurem Wasser ($\rho \geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, Sartorius, Arium) angesetzt wurden. Die verwendeten Chemikalien entsprachen, wenn nicht gesondert angegeben, alle der Reinheitsklasse „suprapur“ (Merck).

3.2 Elektronischer Aufbau

Abb. 3.6 skizziert den elektronischen Aufbau zur EC-Mikrokalorimetrie.

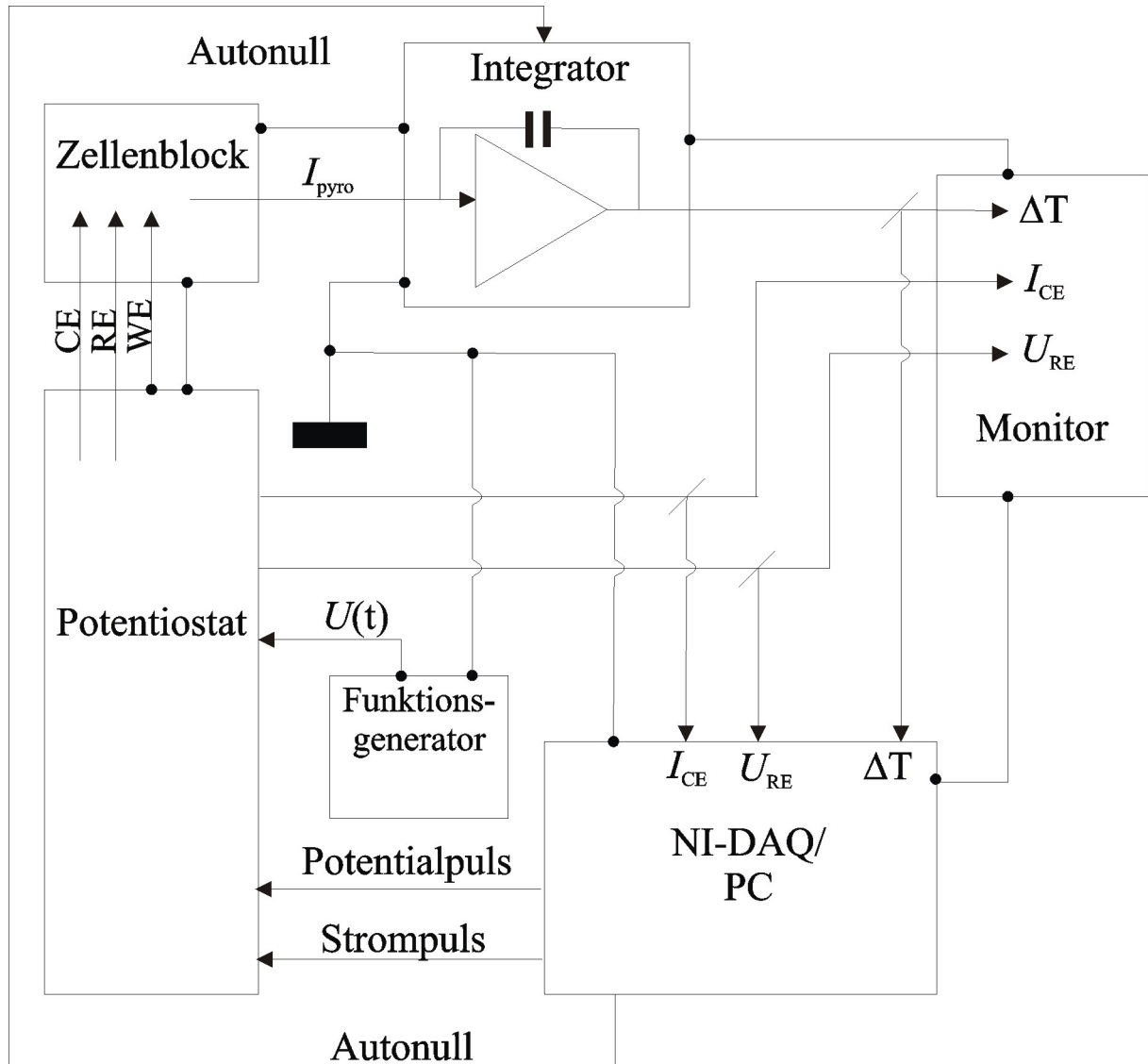


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des elektrischen Aufbaus.

3.2.1 Potentiostat

Der Potentiostat regelte das elektrische Potential der Gegenelektrode, bezogen auf das Potential der Referenzelektrode bzw. der Arbeitselektrode. Da die Arbeitselektrode in unmittelbarem Kontakt mit der Goldbeschichtung der PVDF-Folie stand, lag ihr Potential auf Masse, um die Messung der pyroelektrischen Ladung nicht zu beeinflussen.

Dementsprechend erfolgte die Messung des elektrochemischen Stroms an der Gegenelektrode. Der Potentiostat erlaubte zusätzlich einen galvanostatischen Betrieb, mit dem es möglich war, anstelle des Potentials den Strom an der Arbeitselektrode beliebig einzustellen. Um elektrochemische Reaktionen kontrolliert abbrechen konnte die Gegenelektrode durch einen computergesteuerten Schalter abgeklemmt werden. Somit war der äußere Stromkreis unterbrochen und ein Stromfluss durch Gegen- und Arbeitselektrode unterbunden. Die Ansteuerung des Potentiostaten, sowie die Datenaufnahme, erfolgte softwareseitig mit Hilfe des Programms IGORpro 6.02[®] (Wavemetrics, NI-DAQ) und eigens dafür entwickelter Makros. Hardwareseitig wurden die Signale der drei Elektroden sowie des Integrators und eventuell zusätzliche Signale über den Eingang einer ADC/DAC-Karte (National Instruments, PCI 6251) eingelesen. Die Zeitauflösung der Datenaufnahme betrug 10 μ s, die Zeitkonstante des Potentiostaten zum Einstellen des Potentials lag etwa bei 10-100 μ s, abhängig von der Amplitude und den auftretenden Strömen.

3.2.2 Temperaturmessung

Der durch Temperaturänderung entstehende pyroelektrische Strom wurde an der rückseitigen Metallelektrode der PVDF-Folie abgegriffen und einem Integrator zugeführt. Das vom Integrator ausgegebene Spannungssignal war direkt proportional zur geflossenen Ladung im pyroelektrischen Strom, welche wiederum direkt proportional zur entstandenen Temperaturänderung der PVDF-Folie war. Alternativ könnte auch über einen konventionellen Strom-Spannungs-Wandler der pyroelektrische Strom umgewandelt und anschließend das Spannungssignal integriert werden. Allerdings waren die auftretenden pyroelektrischen Ströme sehr klein, typischerweise in der Größenordnung von 10^{-12} A. Damit keine merkliche Verzögerung der Temperaturtransiente zu den elektrochemischen Transienten (Potential, Strom) auftritt, müssten diese Ströme mit einer Zeitauflösung besser als 1 ms gemessen werden. Auftretende Streukapazitäten, vor allem in den Widerständen der Rückkopplungsschleife und am Eingang des Operationsverstärkers des Strom-Spannungs-Wandlers, begrenzen jedoch die Zeitauflösung bei hoher Sensitivität. Demzufolge kann bei der Messung schneller Stromtransienten mit einem Strom-Spannungs-Wandler eine Verzerrung auftreten, die zu signifikanten Fehlern der gemessenen Temperatur führt. Somit wurde in dieser Arbeit der pyroelektrische Strom

direkt in der Rückkoppelkapazität ($C = 47 \text{ pF}$) des Ladungsverstärkers integriert, um eine genaue Messung schneller Temperaturtransienten zu ermöglichen. Die Ansprechzeit des Integrators lag im Bereich von ca. $10 \text{ }\mu\text{s}$, sodass Ladungstransienten mit einer Zeitauflösung bis in den μs Bereich erfasst werden konnten. Parallel zur Messkapazität war ein $100 \text{ G}\Omega$ Widerstand geschaltet. Damit betrug die Zeitkonstante für das Entladen des Messkondensators etwa 5 s und lag weit über der Zeitdauer von 1 s , in der die Transiente aufgenommen wurde. Die Entladung der Messkapazität über den Widerstand hatte somit keinen Einfluss auf den Verlauf der Temperaturtransiente, welche üblicherweise im Bereich der ersten $20\text{-}50 \text{ ms}$ zur Auswertung herangezogen wurde. Das Ausgangssignal des Integrators wurde im Anschluss noch zweimal jeweils um den Faktor zehn verstärkt. Vor dem Start jeder Messung wurde das Ausgangssignal der ersten Verstärkerstufe für die Dauer von $0,1 \text{ s}$ „genullt“, erst danach starteten Messung und Datenaufnahme.

3.3 Temperaturantwort des Elektroden-Sensor-Aufbaus

Ein Schlüsselaspekt des hier vorgestellten Experiments ist die thermische Antwort des Elektroden-Sensor-Aufbaus. Der Aufbau sollte schnellstmöglich ein thermisches Gleichgewicht erreichen, um die Temperaturänderung während einer elektrochemischen Reaktion an der Vorderseite der Arbeitselektrode ohne Verzögerung messen zu können. Des Weiteren sollte die Temperaturmessung nicht durch Wärmeabfluss in Aufbau und Elektrolyt, sowie durch Aufnahme Joulescher Wärme aus dem Elektrolyten, beeinflusst werden.

Um die thermische Antwort des Aufbaus zu testen, wurde die Zelle mit Wasser befüllt und die Arbeitselektrode mit einer Laserdiode (ADL-650055TL, LaserKomponents; $\lambda_{\text{Diode}} = 650 \text{ nm}$) bestrahlt. Um eine möglichst gleichmäßige Erwärmung der Arbeitselektrodenfläche zu erzielen, war die Laserdiode stark defokussiert, wodurch nur ein Teil des Strahlprofils die Arbeitselektrode traf. Gleichzeitig wurde die Leistung der Diode durch den Einsatz eines Strahlteilers und einer Photodiode überwacht. Abbildung 3.7 zeigt den durch 10 ms Bestrahlung auf eine $50 \text{ }\mu\text{m}$ dicke Goldfolie erhaltenen Temperaturtransienten. Die Leistung der Diode betrug dabei ca. 5 mW . Der Sensor

registrierte mit Beginn der Bestrahlung ($t = 0$ s) einen Anstieg der Temperatur, die Verzögerung war dabei nur minimal und betrug etwa $100 \mu\text{s}$. Der nahezu lineare Anstieg der Temperatur während der Beleuchtungsdauer spiegelt den zeitlich konstanten und kontinuierlichen Energieeintrag durch den Laser in die Arbeitselektrode wider. Nach Beendigung des Laserpulses stieg das Temperatursignal noch weiter an, bis es etwa 2 ms nach Abschalten der Laserdiode seinen Maximalwert erreichte. Anschließend war ein Temperaturabfall über die folgenden 100 ms zu beobachten, welcher die Rückkehr ins thermische Gleichgewicht mit dem Elektrolyten und dem Rest der Apparatur signalisierte. Der Temperaturabfall war anfänglich sehr schnell, wobei das Signal etwa 25 ms nach Pulsende auf die Hälfte seines Maximalwerts relaxierte. Bis der Ausgangswert der Temperatur vor Pulsbeginn erreicht wurde dauerte es noch etwa weitere 300 ms. Wurde die Elektrode auf gleiche Weise ohne Elektrolyt bestrahlt, führte das nur zu einem geringfügig verzögerten Relaxationsverhalten. Dies zeigt, dass der Großteil der durch den Laserpuls absorbierten Wärme über die $50 \mu\text{m}$ Au-Elektrode in die Apparatur abgeführt wurde, z.B. in die kupferne Kontaktspanne und nicht in den Elektrolyten.

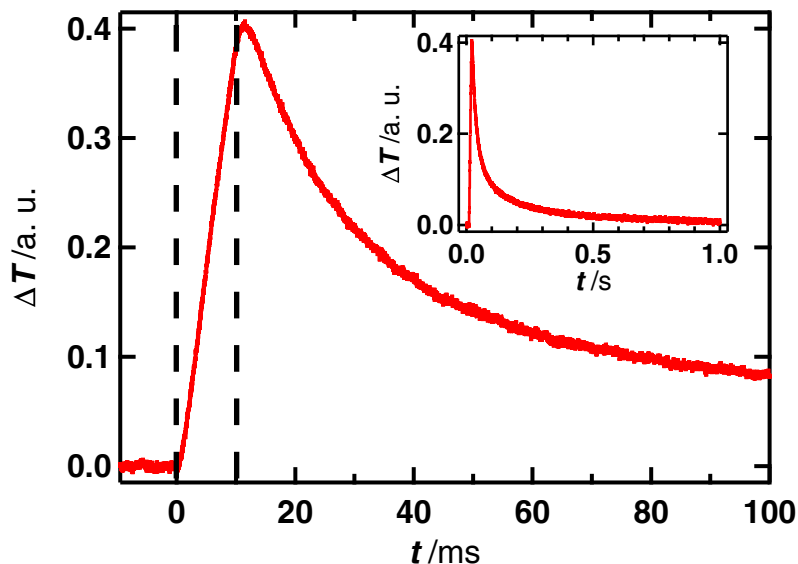


Abbildung 3.7: Temperaturantwort des Elektroden-Sensor-Aufbaus auf einen 10 ms langen Laserpuls. Die Leistung der Laserdiode betrug 5 mW, die Wellenlänge der Strahlung lag bei 650 nm. Pulsstart und -ende sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Der eingeschobene Graph zeigt die vollständige, über eine Zeitspanne von 1 s aufgezeichnete, Transiente.

In Anbetracht der geringen Dicke und der ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeit der Goldelektrode ist die schnelle Ansprechzeit des Sensors von ca. 100 μs plausibel. Um die Zeitabhängigkeit der Temperaturverteilung über die Dicke der Goldfolie rechnerisch abzuschätzen, wurde als Modell eine unendlich große Platte mit der Dicke $d = 50 \mu\text{m}$ herangezogen und die Zeit zur Equilibrierung der Temperatur zwischen Vorder- und Rückseite berechnet. Auf dieser unendlich ausgedehnten Platte herrsche beim Zeitpunkt $t = 0$ an der Vorderseite eine andere Temperatur als auf der Rückseite. Das Temperaturprofil über die Dicke der Platte sollte sich, im Rahmen von 10% Abweichung, innerhalb einer Zeit von $\tau = d^2 \cdot \alpha^{-1}$ angleichen [TAU71], wobei α für die Temperaturleitfähigkeit steht und sich aus $\alpha = \lambda \cdot (\rho c)^{-1}$ berechnet. Hierbei steht λ für die Wärmeleitfähigkeit, ρ die Dichte und c die spezifische Wärmekapazität des Materials. Für polykristallines Gold ist $\lambda = 3.17 \text{ W} \cdot (\text{cm} \cdot \text{K})^{-1}$, $\rho = 19,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und $c = 0,129 \text{ J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$ [LID04], daraus resultiert $\tau \approx 20 \mu\text{s}$ für eine 50 μm starke Folie.

Unbekannt ist der Wärmeübergangswiderstand der Kontaktstelle zwischen Goldfolie und PVDF-Folie. Wegen des mechanisch engen Kontakts, der geringen Dicke der PVDF-Folie ($d = 9 \mu\text{m}$), sowie seiner Dichte ($\rho = 1,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) und der daraus resultierenden kleinen Wärmekapazität ($c = 1,9 \text{ J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$; Goodfellow, Datenblatt) wird angenommen, dass der Sensor quasi instantan die Temperatur der Elektrodenrückseite annimmt.

Zusammenfassend kann angenommen werden, dass für die über eine Dauer von 10 ms gemessenen Temperaturtransienten nur vernachlässigbar kleine Temperaturunterschiede zwischen Elektrodenvorder und -rückseite auftreten und somit der Sensor-/Elektrodenaufbau quasi immer im thermischen Gleichgewicht ist. Der lineare Anstieg des Temperatursignals bei Bestrahlung mit konstanter Laserleistung demonstriert, dass das Temperatursignal in guter Näherung direkt proportional zur absorbierten Wärmemenge während des Pulses ist. Das System ist auf dieser Zeitskala weit entfernt von einem stationären Zustand, in dem ein Gleichgewicht zwischen Wärmeaufnahme der Elektrode und Wärmeabfluss in die Umgebung herrscht. Trotzdem ist durch den raschen Abfall der Temperatur nach Pulsende davon auszugehen, dass auch während des Pulses ein Wärmeabfluss in die Umgebung stattfindet und die gemessene Temperaturänderung vermindert. Deshalb sollte die gemessene Temperatur am Pulsende eine leichte Abhängigkeit von der Leistung des Lasers während des Pulses zeigen, auch wenn die gesamt eingetragene Wärmemenge über angepasste Bestrahlungsdauer konstant bleibt.

Um die Größenordnung dieser Temperaturvariationen abzuschätzen, wurden Experimente durchgeführt, bei denen die Länge des Laserpulses variiert wurde. Durch Anpassung der an der Laserdiode anliegenden Spannung wurde die Leistung dahingehend beeinflusst, dass die Energie im Puls konstant blieb. Abbildung 3.8(a) zeigt die gemessenen Temperaturtransienten für Pulse mit einer Länge von 2,5 ms, 5 ms und 10 ms und gleicher Gesamtenergiemenge. Alle drei Transienten zeigen 10 ms nach Pulsbeginn etwa den gleichen Temperaturanstieg ($\pm 5\%$), was den Schluss zulässt, dass der Temperaturanstieg näherungsweise proportional zur eingetragenen Energie ist. Zu beachten ist aber, dass die Übereinstimmung der verschiedenen Pulse z.T. aus der zeitlichen Verzögerung bis zum Erreichen des Temperaturmaximums resultiert. Allgemein beträgt die zeitliche Verzögerung von Pulsende und Temperaturmaximum ca. 2 ms, das bedeutet für Pulse < 10 ms ist die zusätzliche Temperaturänderung nach Pulsende im Messwert nach 10 ms mit inbegriffen, wohingegen diese Wärmemenge beim 10 ms Puls nicht enthalten ist. Dieser Umstand kompensiert teilweise Wärmeverluste während des Pulses. Tatsächlich liegt der gemessene Wert für das Temperaturmaximum des 10 ms Pulses etwa 15% über den gemessenen Temperaturen der kürzeren Pulse am jeweiligen Ende dieser Pulse.

Um den Ursprung der zeitlichen Verzögerung des Temperaturmaximums zu ergründen, wurde die Goldfolie durch ein $120\ \mu\text{m}$ dickes, mit $200\ \text{nm}$ Gold bedampftes, Siliziumplättchen ausgetauscht. Die Verzögerung betrug bei diesen Experimenten ca. 5 ms, also mehr als doppelt so viel wie auf der $50\ \mu\text{m}$ Goldfolie. Folglich besteht ein enger Zusammenhang zwischen den thermischen Eigenschaften des Elektrodenmaterials und der beobachteten zeitlichen Verzögerung im Temperaturtransienten. Die berechnete Temperaturleitfähigkeit des Siliziumplättchens ist etwa halb so groß wie die der Goldfolie, was sich direkt in der größeren Verzögerung durch die längere Dauer der Equilibrierung zwischen Temperatur an der Vorder- und Rückseite äußert.

Der Temperatúrausgleich über die Dicke der Goldfolie erfolgt also auf einer Zeitskala von ca. $100\ \mu\text{s}$. Der laterale Temperatúrausgleich, also die Ableitung der Wärme in die Ränder der Elektrode und den Probenhalter, bzw. die kontaktierende Kupferspange, findet auf der Längenskala von einigen wenigen Millimetern statt. Dies ist um den Faktor 20-40 größer als die Dicke der Goldfolie. Wendet man obige Näherung für den eindimensionalen Temperatúrausgleich einer unendlich ausgedehnten Platte für das laterale Problem an, erwartet man den Ausgleich der Temperaturunterschiede innerhalb von wenigen Millisekunden, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen.

Folglich kann die Verzögerung des Temperaturmaximums dem Ausgleich des lateralen Temperaturgradienten zugeschrieben werden.

Abbildung 3.8(b) zeigt die Temperaturtransienten für Laserpulse mit einer Dauer bis zu 40 ms. Auch hier war die eingestrahelte Gesamtenergie, bzw. die von der Elektrode aufgenommene Wärme, bei allen Pulsen konstant. Die Gesamtenergie wurde im Vergleich zu den in Abb. 3.8(a) dargestellten Pulsen um den Faktor vier erhöht, was sich auch in einem besseren Signal-zu-Rausch-Verhältnis niederschlägt. Die Anwendung von 20 ms- und 40 ms-Pulsen resultierte in einem nichtlinearen Anstieg der Temperatur, was einen merklichen Wärmeabfluss in die Umgebung auf dieser Zeitskala signalisiert. Wird die Bestrahlungsdauer auf 1 s erhöht, beobachtet man eine Sättigung des Signals, was einem stationären Zustand, also dem Gleichgewicht zwischen Wärmeaufnahme und -abfluss entspricht. Vergleicht man die gemessene Temperaturänderung nach 40 ms, entspricht diese immer noch weniger als 10% der nach 1 s erreichten, stationären Temperaturänderung. Das gemessene Maximum der Temperaturänderung zwischen Pulsende und -beginn variierte um ca. 40%, abhängig von der Länge der Laserpulse.

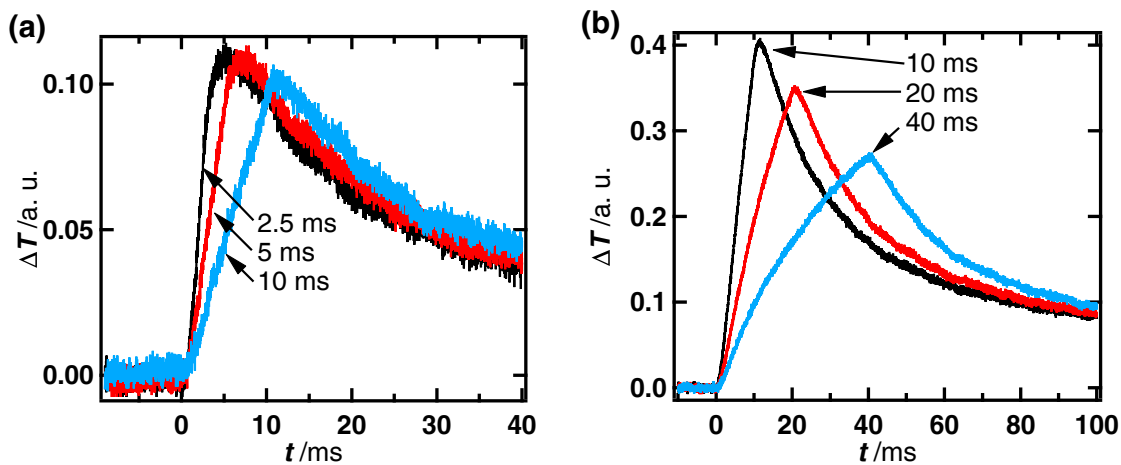


Abb. 3.8a/b: Temperaturantwort auf Laserpulse mit variabler Länge. Die Leistung wurde bei jedem Puls so angepasst, dass eingestrahelte Gesamtenergie für alle Pulse gleich war. (a) 2.5 ms, 5 ms und 10 ms Pulse, ca. $12.5 \mu J$ pro Puls. (b) 10 ms, 20 ms und 40 ms, ca. $50 \mu J$ pro Puls.

Zusammenfassend kann diesen Experimenten entnommen werden, dass die optimale Dauer eines Pulsexperimentes etwa 10 ms beträgt. Bei dem gewählten Aufbau spiegelt die gemessene Temperaturänderung auf dieser Zeitskala sehr gut die an der Elektrode aufgenommene Wärme wider, nahezu unabhängig von zeitlich veränderlicher

3 Experimentelles

Wärmeentstehung, die z.B. durch einen zeitlich veränderlichen elektrochemischen Strom entstehen kann. Prinzipiell könnte die Wärme, die während länger andauernder EC-Reaktionen an der Elektrode freigesetzt wird, auch aus längeren Temperaturtransienten rekonstruiert werden. Um dies zu erreichen, wären aber eine minutiöse Kenntnis der thermischen Eigenschaften und Transportvorgänge von Elektrode und Zelle, sowie aufwendige Simulationen der Sensortemperatur nötig.

4. Ablauf der Messung und Kalibrierung

Kapitel 4 widmet sich der Beschreibung der unterschiedlichen experimentellen Messmodi und der Kalibrierung der gemessenen Temperaturtransienten. Zuerst wird der generelle Ablauf einer Messung zusammengefasst. Anschließend werden die verschiedenen experimentellen Modi der Messung klassifiziert und näher erläutert, die in dieser Arbeit mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie zur Anwendung kamen. Daraufhin wird die Methode zur Kalibrierung der gemessenen Temperaturtransienten vorgestellt. Um die Güte der Kalibrierungsmethode zu überprüfen, werden einerseits Elektrolyte mit literaturbekannten Peltier-Wärmen untersucht und verglichen. Andererseits wird überprüft, ob die Abhängigkeit der Wärmetönung von direkt beeinflussbaren Parametern der Messung wie Überpotential und Konzentration der elektroaktiven Spezies die in Kapitel 2 dargestellten thermodynamischen Zusammenhänge wiedergibt.

4.1 Abläufe einer Messung

Nach Reinigung und anschließender Montage von Arbeitselektrode und elektrochemischer Zelle wurde das Volumen zwischen Sensor und Arbeitselektrode auf typischerweise 10^{-1} mbar evakuiert.

Vor dem Start jeder Versuchsreihe wurde ein Zyklovoltammogramm mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v_{scan} = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ aufgenommen, um einen Überblick über das elektrochemische Fenster, die Reinheit des Systems und die Qualität der Oberfläche zu erhalten. Nach Befüllen der Zelle mit dem gewünschten Elektrolyten betrug die Zeit zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts im Kalorimeter etwa 10 min.

Im Anschluss konnten mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie verschiedene Messmodi realisiert werden, die im Folgenden einzeln beleuchtet werden.

4.2 Experimentelle Modi

4.2.1 *Pulsexperimente*

Pulsexperimente konnten sowohl galvanostatisch, als auch potentiostatisch von einem zuvor eingestellten Startpotential aus durchgeführt werden. Zu Beginn jedes Experiments wurde das Temperatursignal über eine Dauer von 0,1 s „genullt“ (s. Kap 3.2.2), um Signale des Integrators zu kompensieren, die aus Temperaturschwankungen folgen. In den ersten 10 ms nach Start der Datenaufnahme erfolgte eine „Startwertmessung“ aller Signale. Dies geschah um die Größen für Strom, Potential und Temperatur vor dem Start des eigentlichen elektrochemischen Pulsexperiments zu bestimmen. Diese Startwerte dienten einerseits beim Strom als Offset-Korrektur vor der Ladungsbestimmung durch die Auswertungsroutine, andererseits wurde der Startwert der Temperatur zur Bestimmung der Temperaturdifferenz zwischen Pulsanfang und -ende benötigt. Anschließend wurde ein Potential- oder Strompuls mit gewünschter Amplitude und Dauer (typischerweise 10 ms) aufgeprägt. Nach Pulsende gab es mehrere Möglichkeiten die Zelle weiter zu betreiben:

Potentiostatische Regelung auf das Ausgangspotential vor Pulsbeginn. Entsprach jedoch das Startpotential nicht dem Nernst-Potential der zu untersuchenden Reaktion, oder trat eine Änderung des Oberflächenpotentials durch die Reaktion auf, hatte dies zur Folge, dass nach Pulsende eine Rückreaktion stattfand, verbunden mit einem unkontrollierten Wärmefluss. Es ist zweckdienlich nach Pulsende jeden Wärmefluss, entstehend durch Ladungsdurchtritt, zu unterbinden, da das Relaxationsverhalten der Temperatur Indizien über eventuell nachgelagerte Wärmeeffekte enthalten kann.

Die zweite Möglichkeit war das Betreiben der Zelle im „Offenen Zellpotential-Modus“. Dies wurde durch gezieltes Abklemmen der Gegenelektrode mittels eines computergesteuerten, elektrischen Schalters erreicht. Dadurch wurde jede Reaktion an der Elektrode, verbunden mit externem Stromfluss, sofort unterbrochen. Dieser Modus wird im Folgenden als OCP-Modus (engl. **o**pen **c**ell **p**otential) bezeichnet, in Anlehnung an das offene Zellpotential, welches sich unter diesen Bedingungen einstellt.

Die Gesamtdauer der Datenaufnahme betrug 1 s. Nach Ende dieser Zeitspanne wurde das Zellpotential wieder auf das Startpotential vor Pulsbeginn geregelt, bevor ein weiteres Pulsexperiment begonnen werden konnte.

Abbildung 4.1 zeigt exemplarische Transienten für die Elektronentransferreaktion des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in einer $0,1 \text{ M K}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]/0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ Lösung. Die Arbeitselektrode bestand aus einer $50 \mu\text{m}$ dicken Goldfolie. Das Potential wurde vor Beginn des Pulsexperiments auf das Gleichgewichtspotential des $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ Redox-Paares eingestellt.

Abbildung 4.1(a) zeigt den Reduktionspuls mit einer Stromamplitude von $A_{cur} = -0,2 \text{ mA}$ und 10 ms Dauer. Zur besseren Vergleichbarkeit werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit, wenn nicht anders angegeben, alle Werte bezüglich Strom und Ladung auf die Fläche der Arbeitselektrode normiert. Bei einer Elektrodenfläche von $A_{WE} = 0,2 \text{ cm}^2$, betrug die Stromdichte während des Pulses folglich $j = -1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und die Ladungsdichte $-10 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Dies entspricht einer Anzahl von etwa $6,2\cdot 10^{13}$ Eisenkomplexen pro Quadratcentimeter Elektrodenfläche, die während des Pulses reduziert wurden. Die Anzahl der Goldatome auf einer ideal glatten Au(111) Oberfläche beträgt ca. $1,39\cdot 10^{15}$ Atome pro Quadratcentimeter. Bezogen auf diese Anzahl beträgt der Umsatz etwa 5% einer Monolage. Über die Dauer des Pulses änderte sich das Elektrodenpotential nur um ca. $-1,5 \text{ mV}$, bezogen auf das vor Pulsbeginn eingestellte Startpotential. Während die Elektronentransferreaktion ablief, wurde eine Temperaturzunahme beobachtet, was eine Aufnahme von Wärme an der Elektrodenoberfläche durch die Reduktion von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ zu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ bedeutet. Die näherungsweise lineare Zunahme der Temperatur ist dabei direkt auf den konstanten Faradayschen Strom und somit konstanten Umsatz zurück zu führen. Nachdem die Zelle in den OCP-Modus geschaltet wurde, versiegt der Strom instantan, während Potential und Wärme ein Relaxionsverhalten aufwiesen. Der zuerst steile Potentialabfall nach Pulsende ist höchstwahrscheinlich auf den durch Stromfluss entstehenden Spannungsabfall im Elektrolyten zurückzuführen. Das dem steilen Potentialabfall anschließende Relaxationsverhalten in der Potentialtransiente, hin zum in dieser Lösung herrschenden Nernst-Potential des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, ist durch die Entladung der polarisierten Doppelschicht, sowie Diffusionsprozesse vor der Elektrode nach Ende des Pulses, erklärbar. In der hier gezeigten Potentialtransiente fand die Einstellung des offenen Zellpotentials binnen weniger Millisekunden statt. Gleichzeitig

strebt die Temperatur der Gleichgewichtstemperatur entgegen, die im Kalorimeter herrschte. Aufgrund der sehr kleinen Wärmetönung durch die elektrochemische Reaktion und der vergleichsweise großen Wärmekapazität des Kalorimeters entsprach diese der Temperatur vor Pulsbeginn. Der Temperatúrausgleich geschah typischerweise auf einer Zeitskala von etwa 200 ms, in guter Übereinstimmung mit den bei Laserexperimenten (s. Kapitel 3) beobachteten Relaxationszeiten. Um nun die Temperaturänderung zu bestimmen, wurden die Datenpunkte in der Temperaturtransiente jeweils vor Pulsbeginn und –ende über 200 μs gemittelt und die Differenz gebildet. Diese Temperaturdifferenz betrug im Falle der Reduktion ca. 13 willkürliche Einheiten (a. u.). Abbildung 4.1(b) zeigt den korrespondierenden Oxidationspuls mit einer Amplitude von +0.2 mA und ebenfalls 10 ms Dauer. Die auftretende Potentialänderung von ca. +1.5 mV ist betragsmäßig gleich dem Überpotential des Reduktionspulses. Durch die Oxidation des Fe^{2+} zu Fe^{3+} wurde eine Abkühlung der Elektrode, respektive eine Wärmeabgabe, beobachtet.

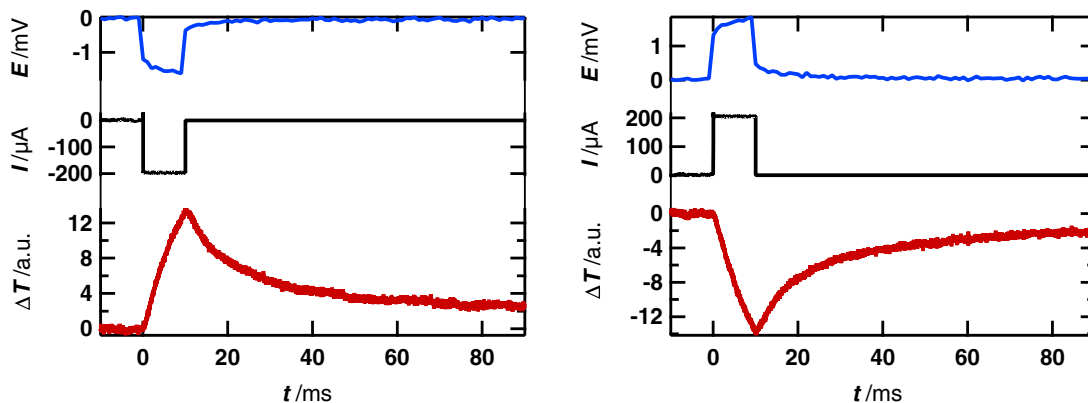


Abbildung 4.1: Transienten für Potential (E), Temperatur (ΔT) und elektrochemischen Strom (I) für die Reduktion (a), bzw. Oxidation (b) des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Redox-Paares in einer jeweils 0.1 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Lösung. Arbeitselektrode war eine 50 μm dicke Goldfolie. Vor Beginn des Strompulses wurde das Zellpotential auf das $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Gleichgewichtspotential eingestellt ($E = 0$ V). Bei $t = 0$ s wurde ein Strompuls mit der Amplitude -0,2 mA (a), bzw. +0,2 mA (b) aufgeprägt. Nach 10 ms wurde der Strom unterbrochen, indem die Zelle in den OCP-Modus geschaltet wurde.

4.2.2 Experimente mit periodischer Anregung

Als Alternative zur Pulsmethode wurden in dieser Arbeit Experimente mit periodischer Modulation des Potentials durchgeführt. Der Einsatz von Lock-in-Verstärkern (LI) erlaubt die unabhängige Messung der Amplitude und der Phase der durch Potentialmodulation angeregten periodischen Signale von elektrochemischem Strom und Temperaturänderung. Die Modulationsfrequenz ω_0 kann dabei in einem großen Bereich frei gewählt werden. Der besondere Vorteil der Lock-in-Methode ist, dass alle Störungen mit einer Frequenz ungleich $\omega_0 \pm \delta\omega$ herausgefiltert werden. Dabei entspricht $\delta\omega$ der am Lock-in-Verstärker eingestellten Bandbreite. Die Modulationsfrequenz und Amplitude der Potentialmodulation wurden von LI 1 erzeugt und in den Potentiostaten eingespeist. Amplitude und Phasenwinkel des in der Zelle entstandenen elektrochemischen Wechselstroms wurden ebenfalls mit LI 1 (EG&G 5209) gemessen. Von LI 1 wurde die Modulationsfrequenz auch in LI 2 als Referenzfrequenz eingespeist. LI 2 (Stanford Research Systems SR 830 DSP) maß, bezogen auf diese Referenzfrequenz, Amplitude und Phasenwinkel des Temperatursignals. Die Signale für Amplituden und Phasenwinkel beider Lock-in-Verstärker wurden über die National Instruments-Karte ausgelesen und auf dem PC zur weiteren Datenverarbeitung abgespeichert. Der elektronische Aufbau für diesen Betriebsmodus ist schematisch in Abb. 4.2 skizziert. Abbildung 4.3 zeigt zu exemplarischen Zwecken aufgenommene Transienten für Potential, Strom und Temperaturänderung während der periodischen Potentialmodulation.

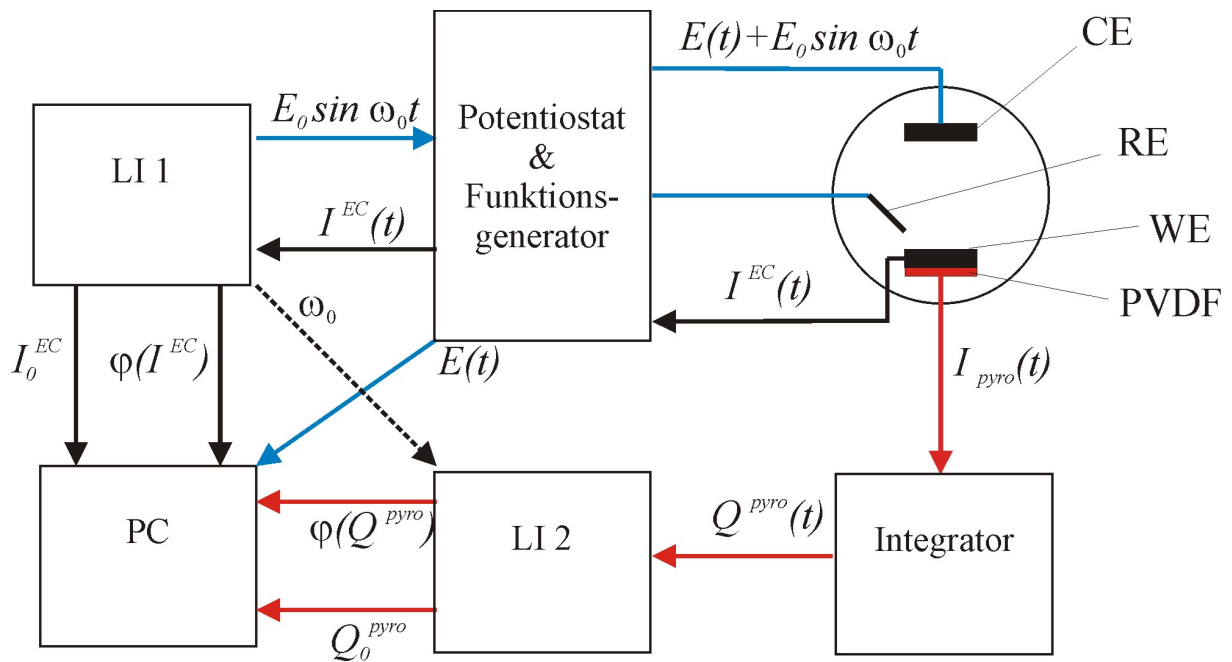


Abb. 4.2: Schematische Skizze des Aufbaus zur Durchführung von Modulationsexperimenten. Der ursprüngliche Aufbau wurde um zwei Zweikanal-Lock-in-Verstärker erweitert. Zusätzlich zur periodischen Modulation des Potentials wurden die Lock-in-Verstärker auch zur Bestimmung der Amplituden und Phasenwinkel der Messsignale eingesetzt, welche anschließend auf dem PC aufgezeichnet wurden. Zur besseren Übersicht sind die Signalwege farblich kodiert. Blau: Potential; schwarz: Strom und rot: Temperaturänderung.

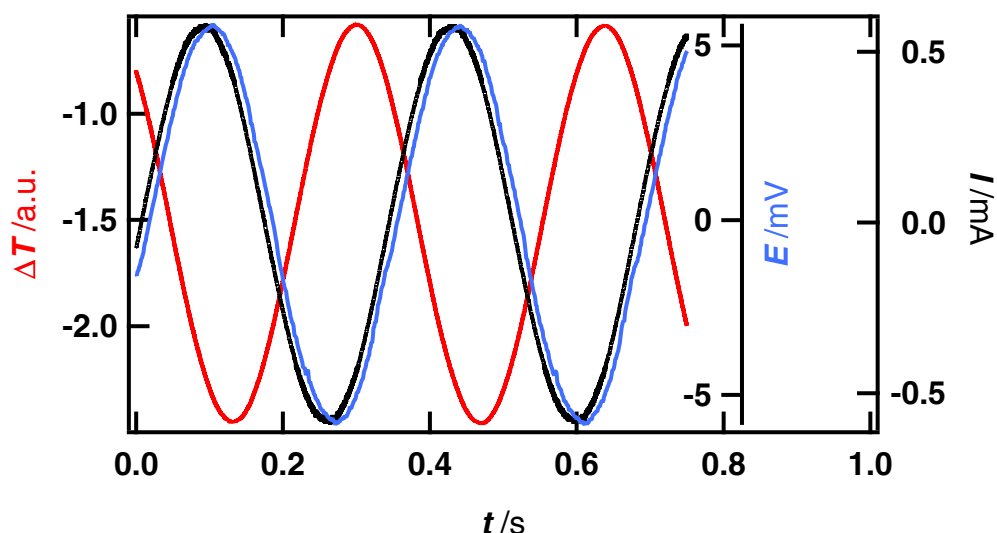


Abb. 4.3: Exemplarische Transienten für Temperatur (rot), elektrochemischen Strom (schwarz) und Potential (blau) der periodischen Reduktion/Oxidation des Fe^{2+}/Fe^{3+} im Hexacyanidokomplex an einer $50 \mu m$ dicken Goldelektrode. Die Modulationsfrequenz betrug 3 Hz, die Amplitude etwa 5 mV.

Jiang gibt die an der Elektrode produzierte Wärmemenge durch ablauf einer Elektrodenreaktion mit folgender Gleichung an (Gl. 4.1):

$$\delta q_{\text{Phasengrenze}} = \frac{\Pi \cdot I}{z_i F} dt + I \cdot \eta dt + I^2 \cdot R_{el} dt \quad 4.1$$

Befindet man sich am Gleichgewichtspotential einer reversiblen elektrochemischen Reaktion, führt eine periodische, sinusförmige Anregung des Potentials der Form $E(t) = E_0 \sin \omega_0 t$, mit der Amplitude E_0 und der Frequenz ω_0 , zu einem Wechselstrom $I(t) = I_0 \sin(\omega_0 t + \varphi')$. Dabei entspricht I_0 der Amplitude des Wechselstroms und φ' dem Phasenwinkel in Bezug auf das vom Lock-in-Verstärker generierte Modulationssignal. Die dem Strom direkt proportionale Wärmemenge $q_{\Delta S}$, verursacht durch die Gesamtentropieänderung der Elektrodenreaktion, variiert folglich an der Elektrodenvorderseite ebenfalls mit der Frequenz $\sin(\omega_0 t + \varphi')$.

$$\delta q_{\Delta S} = \frac{\Pi}{z_i F} I_0 \cos(\omega_0 t + \varphi') dt \quad 4.2$$

Die Polarisationswärme q_{Pol} und die Joulsche Wärme q_{Joule} können wie folgt ausgedrückt werden [JIA99]:

$$\delta q_{\text{Pol}} = \frac{1}{2} I_0 \eta_0 \cos \varphi' dt + \frac{1}{2} I_0 \eta_0 \cos(2\omega_0 t + \varphi') dt \quad 4.3$$

$$\delta q_{\text{Joule}} = \frac{1}{2} I_0^2 R_{el} dt + \frac{1}{2} I_0^2 R_{el} \cos(2\omega_0 t + 2\varphi') dt \quad 4.4$$

Die Wärmetönungen durch Polarisation und Joulesche Wärme sind durch gleiches Vorzeichen bei sowohl kathodischer wie auch anodischer Überspannung proportional $\sin(2\omega_0 t + \varphi')$. Dies führt dazu, dass ein Lock-in-Verstärker, der mit der Referenzfrequenz ω_0 operiert, nur die durch den Peltier-Effekt verursachte Temperaturänderung detektiert.

Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die erhöhte Sensitivität. Unter anderem beeinflusst das Rauschen des pyroelektrischen Signals die Messung nicht mehr, sofern es nicht eine markante Komponente mit gleicher Frequenz wie die der Potentialmodulation besitzt. Mit diesem experimentellen Modus konnten Signalamplituden bis in den Bereich von < 1 mV problemlos detektiert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit das Modulationssignal

mit einer langsamen Potentialrampe zu überlagern, sodass eine modulierte Anregung während eines konstanten Potentialvorschubs möglich wird.

Nachteile gegenüber der Pulsmethode sind die begleitenden Ströme durch den Potentialvorschub. Diese können durch niedrige Vorschubgeschwindigkeiten nur minimiert werden. Auch ist die Definition des Start- und Endpotentials eines vom Lock-in-Verstärker ausgegebenen Messpunkts im Vergleich zu einem Pulsexperiment nicht exakt bestimmt. Die Werte für beide Potentiale verbreitern sich auf ein Potentialfenster, dessen Größe abhängig von der eingestellten Zeitkonstante am Verstärker und der Potentialvorschubgeschwindigkeit ist. Des Weiteren ist die dargestellte mathematische Behandlung in Gl. 4.1 - Gl. 4.4 nur für den Fall einer am Gleichgewichtspotential befindlichen, ideal reversiblen Elektrodenreaktion gültig. Treten dagegen Asymmetrien in der I - U -Kennlinie der Reaktion auf, sind die Beträge der Summen der einzelnen Wärmebeiträge nach Gl. 4.1 für den anodischen und kathodischen Halbzyklus nicht mehr gleich und Gl. 4.2 – Gl. 4.3 sind nicht mehr exakt gültig. Somit eignet sich dieser experimentelle Modus nicht um irreversible Prozesse zu untersuchen.

4.3 Kalibrierung

Die Kalibrierung des Kalorimeters nimmt eine zentrale Stelle in dieser Arbeit ein. Wie schon in Kapitel 3 beschrieben sind die thermischen Eigenschaften des Kalorimeters, vor allem die der Wärmetransportvorgänge, von vielen Parametern abhängig, die zum Großteil unbekannt sind. Dieser Umstand schließt somit eine Kalibrierung mit Hilfe des im Datenblatt von Goodfellow angegebenen, pyroelektrischen Koeffizienten ($-27 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) der PVDF-Folie aus. Generell könnte die Kalibrierung durch Aufnahme einer wohl definierten Energiemenge, z. B. durch einen Laserpuls, durchgeführt werden. Diese Vorgehensweise wurde schon von Borroni-Bird und King [BOR91] zur Kalibrierung ihres UHV-Kalorimeters eingesetzt. Allerdings erfordert dieser Ansatz eine genaue Bestimmung der Reflektivität der Elektrode, sowie die Berücksichtigung von Streulicht, verursacht durch eine unvermeidbare Rauigkeit der Oberfläche.

Zur Kalibrierung des hier vorgestellten Mikrokalorimeters wurde eine in-situ Methode angewendet. Dazu wurde die Wärmetönung einer Reaktion mit bekannter Peltier-Wärme

bestimmt und diese direkt mit den Wärmetönungen der zu untersuchenden Reaktionen verglichen. Die Umsätze der in dieser Arbeit untersuchten elektrochemischen Reaktionen lagen meist im Bereich unter einer Monolage. Die Referenzreaktion zur Kalibrierung musste folglich mit Bedacht gewählt werden, da bei solch geringen Umsätzen eventuell begleitende Koadsorption von Anionen, Phasenübergänge in abgeschiedenen Schichten, oder Änderungen der Kristallisationskinetik Einfluss auf die gemessenen Wärmetönungen haben können. In der Literatur angegebene Peltier-Wärmen wurden häufig durch Umsatz von mehreren 100 Monolagen bestimmt, was z.B. bei Metallabscheidung geringfügige Veränderungen der Elektrodenoberfläche irrelevant machte. Unter diesem Gesichtspunkt wurde die Elektronentransferreaktion des Redox-Paars $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ausgewählt. Die gewählte Elektronentransferreaktion bietet dabei folgende Vorteile:

Sie sollte keine begleitenden Effekte, sowie Nebenreaktionen auf der Elektrodenoberfläche verursachen, abgesehen vom Umladen der Doppelschicht.

Die Peltier-Wärme der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ist sehr groß und wurde sorgfältig von mehreren Autoren bestimmt [BOD94][WAN95].

Die Austauschstromdichte der Reaktion ist selbst bei kleinen Überpotentialen groß, was den Beitrag der Polarisationswärme minimiert.

Die Güte dieser Kalibrierungsmethode wurde anschließend durch direkten Vergleich mit einer weiteren Reaktion mit bekannter Peltier-Wärme, sowie durch die in Kapitel 2 geschilderten, thermodynamischen Zusammenhänge der gemessenen Gesamtwärme mit dem Überpotential und der Konzentration der elektroaktiven Spezies überprüft.

4.3.1 Kalibrierung durch eine Reaktion mit bekannter Peltier-Wärme

Die Umsatzvariable $d\xi$ kann auch durch die geflossene Ladungsmenge dQ ausgedrückt werden, wobei die geflossene Ladung bei der Oxidation positiv angesetzt wird:

$$\frac{dQ}{z_i \cdot F} = d\xi \quad 4.5$$

Bezieht man die molare Peltier-Wärme Π auf die geflossene Ladung bei Umsatz eines Mols Elektronen, so erhält man den Peltier-Koeffizienten π .

$$\pi = \frac{\Pi}{z_i} \quad 4.6$$

Durch Kombinieren von Gleichung 4.5 und 4.6 erhält man für die Wärmetönung an der Phasengrenze Gl. 4.7:

$$\delta q_{\text{Phasengrenze}} = \frac{\pi}{F} \cdot dQ \quad 4.7$$

Die an der Phasengrenze ausgetauschte Wärme $\square q_{\text{Phasengrenze}}$ wird durch Messung der Temperaturdifferenz zwischen Pulsanfang und -ende zugänglich. Trägt man gemäß Gl. 2.24 die durch Anregung mit verschiedenen Stromamplituden gemessene Wärmemenge, respektive Temperaturänderung, gegen den elektrochemischen Umsatz auf, sollte sich bei Vernachlässigung irreversibler Beiträge eine Gerade ergeben. Die Steigung entspricht der Peltier-Wärme, geteilt durch die Faradaykonstante. Die Peltier-Wärme der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Elektronentransferreaktion in einer 0,1 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0,1 \text{ M } \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Lösung wird von Wang et al. mit $-41,48 \pm 2,39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [WAN95] und von Boudeville mit $-45,35 \pm 1,79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [BOD94] angegeben.

Betrachtet man die beiden exemplarischen Pulse aus Abb. 4.1 betrug die Polarisationswärme hier $q_{\text{Pol}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot 96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Selbst bei den größten Pulsamplituden von 10 mA betrug das gemessene Überpotential nur ca. $\pm 30 \text{ mV}$, woraus ein Betrag der irreversiblen Wärme von $2,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ resultiert und somit nur 6,4% der Peltier-Wärme beträgt. Die bei Gl. 4.7 getroffene Vernachlässigung der Polarisationswärme ist somit vernünftig.

Berücksichtigt man zusätzlich, dass die Joulsche Wärme entlang des gesamten Strompfads entsteht und direkt proportional zum Widerstand der auf diesem Weg durchflossenen Medien ist, wird deutlich, dass in der dünnen, metallischen Elektrode, auf Grund der kurzen Strecke, aber vor allem wegen des geringen Widerstands, nur ein winziger Bruchteil dieser Wärme generiert wird. Der größte Anteil entsteht im Elektrolyten, da hier der größte Widerstand vorliegt. Wie in Kapitel 3 beschrieben, ist eine Folge der kurzen Pulsexperimente, sowie der sich um etwa zwei Größenordnungen unterscheidenden Wärmeleitfähigkeiten von Gold und Wasser, dass nur minimaler Wärmeaustausch zwischen Elektrode und Elektrolyt auf der Zeitskala der durchgeführten Pulse stattfindet. Folglich kann der Term für die Joulsche Wärme komplett ebenfalls in guter Näherung vernachlässigt werden.

Abb. 4.4 zeigt eine so gewonnene typische Kalibriergerade. Zusätzlich ist zum Vergleich eine zweite Kalibriergerade dargestellt, die durch ein im Anschluss durchgeführtes potentiostatisches Experiment (rote Dreiecke) erhalten wurde. Die sehr gute Übereinstimmung beider Geraden zeigt deutlich, dass das Ergebnis der Kalibrierungsmessung unabhängig vom Pulsmodus ist.

Um die Sensitivität der Temperaturmessung hervorzuheben, wurde der elektrochemische Umsatz auf die Ladung bezogen, die für die Abscheidung einer Monolage eines einwertigen Ions auf einer idealen Au(111)-Oberfläche gemessen wird. Über die Gitterkonstante von Au berechnet sich die theoretisch zu messende Ladung für die Abscheidung einer Monolage in einer kommensurablen Struktur zum Au(111)-Substrat zu $224 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, bzw. zu $45 \mu\text{C}$ für eine Arbeitselektrodenfläche von $0,2 \text{ cm}^2$. Wie aus dem Einschub von Abb. 4.4 erkenntlich wird, erlaubt der hier eingesetzte Aufbau die durch elektrochemische Umsätze im Bereich von 0,05 Monolagen verursachten Temperaturänderungen zu detektieren.

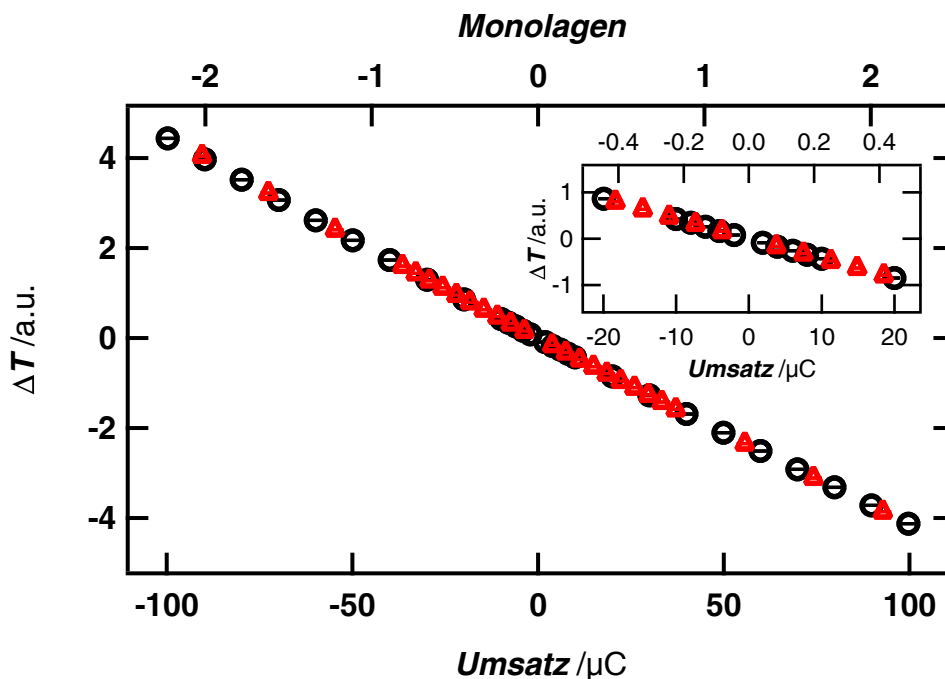


Abb. 4.4: Temperaturänderung (ΔT) bei unterschiedlichen elektrochemischen Umsätzen der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ Elektronentransferreaktion, gemessen 10 ms nach Beginn des Pulses. Elektrolyt war eine $0,1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0,1 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Lösung, Arbeitselektrode war ein 200 nm dicker Goldfilm auf einem $50 \mu\text{m}$ dicken Saphirplättchen. Kreise: galvanostatische Pulse; Dreiecke: potentiostatische Pulse. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung der Messwerte bei kleinen Umsätzen.

4.3.2 Vergleich mit der Peltier-Wärme der Metallabscheidung von Silber

Um die Qualität der zuvor beschriebenen Kalibrierung mit Hilfe des Hexacyanidoferrat-Systems zu überprüfen, wurden Pulsexperimente an einer Metallsalzlösung mit ebenfalls literaturbekannter Peltier-Wärme durchgeführt. Die experimentellen Ergebnisse wurden im Anschluss mit denen des Hexacyanido-Systems kalibriert und mit dem Literaturwert verglichen. Als Vergleichssystem wurde eine 20 mM AgClO_4 /1 M HClO_4 Lösung verwendet. Um die Silberabscheidung/-auflösung zu untersuchen, wurden auf der Goldelektrode vor Beginn der Pulsexperimente ca. 300 ML Silber abgeschieden, so dass die Oberfläche komplett mit Silber bedeckt war. Anschließend wurde das Ag/Ag^+ Gleichgewichtspotential dieser Lösung eingestellt. Analog den Experimenten mit Eisen wurden die Wärmetönungen durch Silberabscheidung und -auflösung ebenfalls in galvanostatischen, sowie potentiostatischen Pulsexperimenten bestimmt. Die Dauer der Pulse betrug 10 ms. Abbildung 4.5 zeigt die umsatznormierten Temperaturänderungen als Funktion des elektrochemischen Umsatzes. Analog zur Oxidation des Eisens trat bei Auflösung des Silbers durch positive Potentialpulse eine Abkühlung der Elektrode auf. Der elektrochemische Umsatz, gemessen in Coulomb, erhält bei anodischen Pulsen ein positives Vorzeichen. Normieren der negativen Temperaturänderung auf den positiven Umsatz ergibt ein negatives Vorzeichen für die umsatznormierte Temperaturänderung. Die umsatznormierten Temperaturänderungen für anodische Pulse finden sich also im 4. Quadranten in Abb 4.5. Für den umgekehrten Fall der Silberabscheidung durch kathodische Polarisation trat eine Erwärmung ein. Der elektrochemische Umsatz ist für diesen Prozess negativ. Folglich ergibt die Normierung der positiven Temperaturänderung auf den negativen Umsatz ebenfalls ein negatives Vorzeichen der umsatznormierten Temperaturänderung. Die Werte für kathodische Pulse befinden sich somit im 3. Quadranten in Abb. 4.5. Gleiches gilt für die umsatznormierten Temperaturänderungen bei der Eisenreduktion/-oxidation. Dies ist eine direkte Konsequenz des Umstandes, dass sowohl die Elektronentransferreaktion des Eisens, als auch die Ionendurchtrittsreaktion des Silbers, in den eingesetzten Elektrolyten ein negatives Vorzeichen der Peltier-Wärme aufweisen.

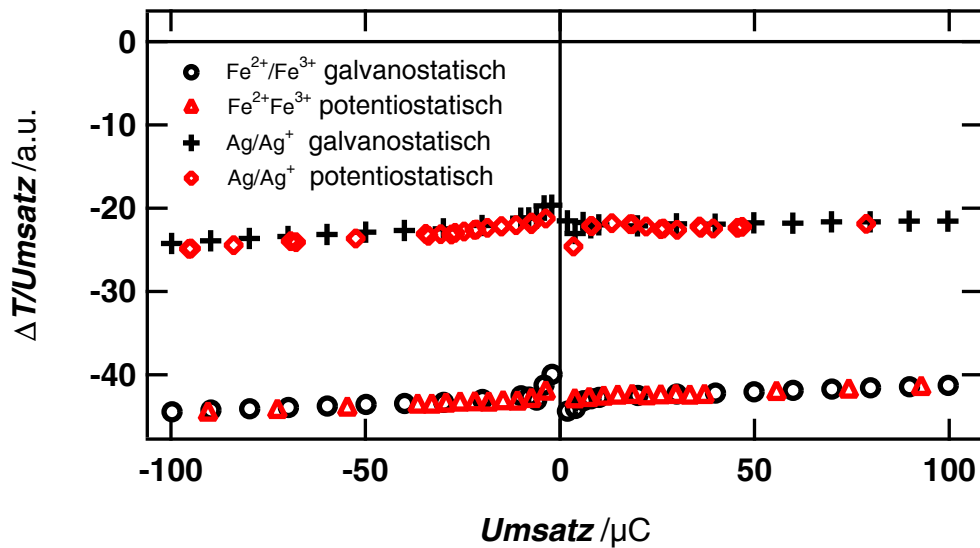


Abb. 4.5: Umsatznormierte Temperaturänderung ($\Delta T/\text{Umsatz}$), gemessen mit Potentialpulsen (rot), sowie Strompulsen (schwarz) von 10 ms Dauer. Elektronentransferreaktion des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ aus einer 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0,1 \text{ M } \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Lösung (Kreise; Dreiecke); Ag/Ag^+ Ionentransferreaktion aus einer 20 mM $\text{AgClO}_4/1 \text{ M } \text{HClO}_4$ Lösung (Kreuze; Diamanten).

In Abb. 4.5 fällt auf, dass die normierte Temperaturänderung eine geringfügige Abhängigkeit vom Umsatz aufweist. Dies ist eine Folge des steigenden Überpotentials bei größeren Stromdichten und der dadurch entstehenden irreversiblen Wärme. Diese führt dazu, dass die Elektrode bei der Oxidation (3. Quadrant) weniger kalt wird als durch einen linearen Zusammenhang zwischen Wärmetönung und Umsatz angenommen. Auf der anderen Seite wird mehr Wärme bei großen Reduktionströmen zugeführt (4. Quadrant). Dies zeigt, dass zusätzlich eingetragene irreversible Wärme unabhängig von der Richtung der Reaktionsführung ist und immer zu einer Temperaturzunahme führt.

Um die Peltier-Wärme aus dieser Auftragung zu extrahieren, muss die normierte Temperaturänderung in Abbildung 4.5 auf einen Nettoumsatz von Null interpoliert werden. Diese Interpolation liefert für das Hexacyanoferrat Redox-Paar einen Wert von $-42,7 \pm 0,15 \text{ a.u.}$ und für das Silber $-22,1 \pm 0,17 \text{ a.u.}$. Akzeptiert man den Wert von Boudeville, entspricht der Wert von $-42,7 \text{ a.u.}$ einer Peltier-Wärme von $\Pi = -45,35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} [\text{BOD94}]$, bzw. $\Pi = -45,35 \text{ kJ} \cdot \text{eq}^{-1}$. Ein Equivalent (eq) entspricht einem Mol Elektronen, das durch den Ablauf der Elektrodenreaktion geflossen ist. Somit ergibt sich die Kalibrierungskonstante zu $1,06 \text{ kJ} \cdot (\text{mol} \cdot \text{a.u.})^{-1}$ und folglich die Peltier-

Wärme für Ag/Ag^+ zu $-23,4 \pm 0,18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ozeki gibt die Peltier-Wärme der Silber Ionendurchtrittsreaktion aus dem gleichen Silberelektrolyt mit $-28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an [OZE83]. Die Reproduzierbarkeit der Temperaturtransienten innerhalb einer Messreihe, d. h., ohne Veränderung des Zellaufbaus, war ausgezeichnet. Unter konstanten elektrochemischen Bedingungen betrug die Variationen der gemessenen, umsatznormierten Wärme weniger als $0,5 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ im Bereich mittlerer elektrochemischer Umsätze von etwa 0,5 ML. Bei kleineren Umsätzen nahm die Reproduzierbarkeit durch das sinkende Signal-zu-Rausch-Verhältnis im Temperatursignal ab. Bei Umsätzen im Bereich von 5% einer Monolage wurden innerhalb einer Messreihe Schwankungen von etwa $2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beobachtet. Nach Ab- und Wiederaufbau der Zelle, ohne Austausch des Sensors, betrug die Reproduzierbarkeit der Peltier-Wärme von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ etwa $2,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese geringen Schwankungen weisen auf die gute Reproduzierbarkeit des thermischen Kontakts zwischen Sensor und Arbeitselektrode hin. Um den Fehler durch Schwankungen des thermischen Kontakts zu umgehen, wurde im Anschluss an jede Messung eine Kalibrierung durch Messung der Peltier-Wärme des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Redox-Paares durchgeführt.

4.4 Bestimmung der Polarisationswärme durch Variation des Überpotentials

Unter Berücksichtigung des Terms für die Polarisationswärme in Gl. 4.7 erhält man Gl. 4.8[KUZ88]:

$$\delta q_{\text{Phasengrenze}} = \frac{\pi}{F} \cdot dQ + |\eta \cdot dQ| \quad 4.8$$

Bei einer anodischen Polarisierung ist die geflossene Ladung nach der hier verwendeten Konvention positiv. Analog ist die geflossene Ladung bei kathodischer Polarisierung negativ. η und Q haben daher stets das gleiche Vorzeichen, wodurch ihr Produkt positiv ist und die Betragsstriche entfallen können.

Nach Gleichung 4.8 erhält man nach Durchführung der Reaktion bei verschiedenen Überpotentialen und anschließender Auftragung des Quotienten aus Temperaturänderung und geflossener Ladung gegen das Überpotential eine Gerade. Die Ionendurchtrittsreaktion des Kupfers in den hier untersuchten Elektrolyten weist, im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt untersuchten Eisenhexacyanido- und Silberelektrolyten, ein positives Vorzeichen der Peltier-Wärme auf. Ein positives Vorzeichen der Peltier-Wärme bedeutet eine Zunahme der Entropie an der Phasengrenze während der Cu-Abscheidung und eine Abnahme bei Auflösung. Dies scheint im ersten Moment kontraintuitiv zu sein, sollte doch ein hydratisiertes Ion in Lösung eine höhere Entropie als ein Atom auf einer zwei-dimensionalen Fläche besitzen. Das relativ kleine, zweifach positiv geladene Kupferion hat eine Hydratationszahl von etwa zehn H_2O -Molekülen[MAR85] und reduziert damit stark die Gesamtentropie im umgebenden Elektrolyt. Betrachtet man nun das Hydratwasser ergibt sich für die Cu-Abscheidung folgende Reaktionsgleichung: $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 10 \text{H}_2\text{O}$. Die Gesamtentropieänderung dieser Reaktion wird dominiert von der Entropiezunahme, verursacht durch die Freisetzung des Hydratwassers. Dies zeigt sich auch in der stark negativen absoluten molaren Entropie des Cu^{2+} in Wasser $s^0(\text{Cu}^{2+}) = -144 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ (unter Annahme von $s^0(\text{H}^+) = -22,2 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ [MAR85]). Durch Umsatznormierung treten folglich bei Erwärmung der Elektrode durch positive Pulsamplituden Werte im 1. Quadrant auf. Erwärmung fand ebenfalls für Datenpunkte im 3. Quadranten statt, hier trat also eine positive Temperaturänderung auf, verursacht durch eine negative Ladung. Im

Umkehrschluss hat eine Abkühlung der Elektrode in den zwei verbleibenden Quadranten stattgefunden (Abb. 4.6).

Nach Kalibrierung und Umrechnung auf molare Einheiten entspricht der Schnittpunkt mit der Ordinate in Abb. 4.6 dem Peltier-Koeffizienten der Cu-Ionendurchtrittsreaktion in dieser Lösung. Die Steigung spiegelt den Beitrag der Polarisationswärme q_{Pol} wider, für ein Mol Elektronen, welche ein Potentialdifferenz von 1 V durchlaufen. Dieser Betrag beläuft sich auf $96 \text{ kJ} \cdot (\text{eq} \cdot \text{V})^{-1}$, wenn die Pulsamplitude idealerweise der anliegenden Überspannung entspricht. Abbildung 4.6 zeigt diese Auftragung der kalibrierten Ergebnisse für drei verschiedene Kupfersulfat Konzentrationen zwischen 1 mM und 0,1 M. Zusätzlich enthielten alle drei Elektrolyte Schwefelsäure in 1 M Konzentration, um die Leitfähigkeit zu verbessern. Arbeitselektrode war eine $50 \mu\text{m}$ dicke Goldfolie, welche vor Beginn der Pulsexperimente elektrochemisch mit Kupfer bedeckt wurde. Anschließend wurde das Cu/Cu^{2+} Gleichgewichtspotential eingestellt und potentiostatische Pulse von 10 ms Dauer mit variierender Amplitude ausgeführt.

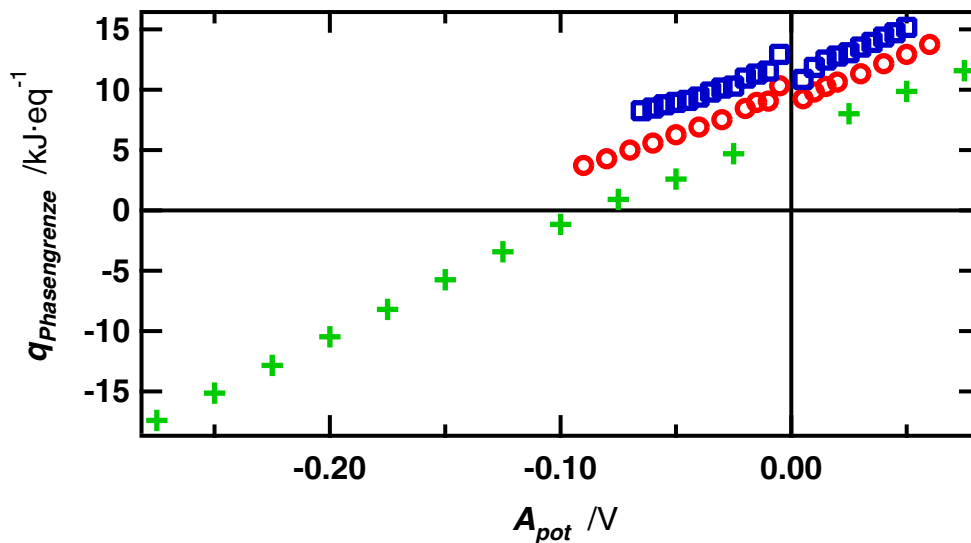


Abb. 4.6: Wärmetönungen pro Mol geflossener Elektronen ($q_{\text{Phasegrenze}}$) bei der Cu-Auflösung und -abscheidung, gemessen bei verschiedenen Pulsamplituden (A_{Pot}). Die einzelnen Kupfersulfatkonzentrationen betragen: 0,1 M (blaue Vierecke), 10 mM (rote Kreise) und 1 mM (grüne Kreuze). Elektrode war ein $50 \mu\text{m}$ dickes Goldplättchen, welches zuvor elektrochemisch mit Kupfer bedeckt wurde.

In Abbildung 4.6 ist deutlich die Abhängigkeit der gemessenen Wärmetönung von der Amplitude des eingesetzten Potentialpulses zu erkennen. Durch lineare Regression der

gemessenen Wärmen bei verschiedenen Pulsamplituden einer Kupferkonzentration wird der jeweilige Peltier-Koeffizient und die Polarisationswärme ermittelt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 4.1, die angegebenen Fehler sind die Fehler der Ausgleichsgeraden.

Tab. 4.1: Peltier-Wärmen und molare Polarisationswärmen für drei verschiedene CuSO_4 -Konzentrationen in jeweils 1 M H_2SO_4 .

$c(\text{CuSO}_4)$ [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]	Π / $\text{kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$	$q_{\text{Pol}}(\text{F}\cdot\text{V})^{-1}$ / $\text{kJ}\cdot(\text{eq}\cdot\text{V})^{-1}$
0,001	$6,2\pm 0,2$	$93,3\pm 1,6$
0,01	$9,6\pm 0,1$	$65,2\pm 1,9$
0,1	$11,9\pm 0,1$	$57,5\pm 2,8$

Für eine 1 mM Cu^{2+} Konzentration entspricht der irreversible Beitrag etwa dem erwarteten von $96,5 \text{ kJ}\cdot(\text{eq}\cdot\text{V})^{-1}$. Bei steigenden Konzentrationen nimmt er deutlich ab, was darauf hindeutet, dass nur bei sehr niedriger Konzentration die Pulsamplitude auch die real anliegende Triebkraft der Reaktion widerspiegelt. Eine Fehlerquelle ist der Spannungsabfall, entstehend durch den Stromfluss im Elektrolyten mit endlichem Widerstand. Bei steigender Konzentration werden im Allgemeinen deutlich höhere Stromdichten bei gleicher Potentialpulsamplitude erzielt. Damit steigt auch das Produkt $I\cdot R$ und der relative Anteil des Spannungsabfalls zur Pulsamplitude nimmt zu. Dies bedeutet, dass nur ein Teil der Pulsamplitude als Potentialdifferenz an der Phasengrenze anliegt. Bei bekanntem Spannungsabfall und Korrektur der Potentialamplituden würden somit die Werte in der Auftragung von Abb. 4.6 bei kleineren Potentialen liegen. Damit wäre auch die Steigung größer und der Beitrag der irreversiblen Wärme würde dem erwarteten Wert von $96,5 \text{ kJ}\cdot(\text{eq}\cdot\text{V})^{-1}$ entgegenstreben.

4.5 Einfluss der Konzentration der elektroaktiven Spezies auf die gemessene Peltier-Wärme

Eine weitere Möglichkeit die Kalibrierung zu überprüfen ergibt sich durch die Konzentrationsabhängigkeit der Peltier-Wärme. In Kapitel 2.5 wurde die Abhängigkeit der Reaktionsentropie $\Delta_R S$ einer Elektrodenreaktion von der ionischen Entropie s_i der elektroaktiven Spezies i beschrieben.

Erhöht man die Konzentration des elektroaktiven Ions um den Faktor zehn, bezogen auf die Ausgangskonzentration, ändert sich s_i nach Gl. 2.21 um $-19,1 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$. Da die Standardentropie des $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ negativ ist, bedeutet diese Änderung eine betragsmäßige Vergrößerung der molaren Entropie. Diese Betragsvergrößerung pflanzt sich in die Reaktionsentropie der Abscheidungsreaktion fort und folglich auch in die Peltier-Wärme der Elektrodenreaktion, welche beide ebenfalls betragsmäßig zunehmen. Im Fall idealer Lösungen beträgt der dadurch entstehende Unterschied der Peltier-Wärmen zwischen beiden Konzentrationen $5,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Um dies zu überprüfen, wurden in Abb. 4.7 die molaren Peltier-Wärmen der drei zuvor untersuchten CuSO_4 -Lösungen mit Konzentrationen zwischen 1 mM und 0,1 M gegen den Logarithmus der Konzentration aufgetragen.

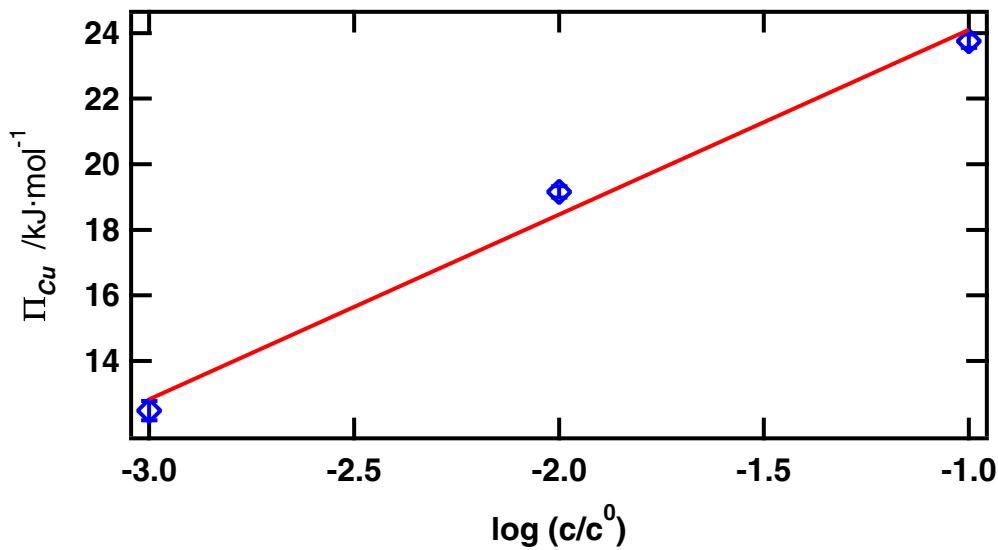


Abbildung 4.7: *Abhängigkeit der Peltier-Wärme der Ionentransferreaktion des Kupfers (Π_{Cu}) vom dekadischen Logarithmus der Kupferkonzentration. Die beobachtete Zunahme der Peltier-Wärme von $5,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro Dekade Konzentrationsunterschied ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $5,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, berechnet für die Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsentropie eines ideal verdünnten Elektrolyten.*

Lineare Regression der molaren Peltier-Wärmen ergab eine Geradensteigung von $5,6 \pm 0,6 \text{ kJ/mol}$ pro Dekade Konzentrationsunterschied des Kupferions. Die Abweichungen sind sehr gering, in Anbetracht dessen, dass es sich nicht um ideal verdünnte Lösungen handelt. Nicht berücksichtigt wurden außerdem Einflüsse durch Transporteffekte. Da die Hittorfschen Überführungszahlen der Ionen ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit aufweisen, beeinflusst eine Änderung der Konzentration die Transportwärme. Die absoluten Transportentropien der einzelnen Spezies betragen $S_{Cu^{2+}}^* = 1,8 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ [OZE83], $S_{SO_4^{2-}}^* = -13,5 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ und $S_{H^+}^* = -43,1 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$, bezogen auf die kathodische Reaktionsführung[AGA63]. Der Beitrag des Cu zur Transportentropie ist also im Vergleich sehr gering. Aufgrund der sehr hohen Konzentration an Protonen in allen Elektrolyten und deren außergewöhnlich hohen Leitfähigkeit, wird der Strom vom Transport von Protonen dominiert. Somit sollte die Verschiebung der Cu-Konzentration im Bereich von 0,1 M bis 10 mM sich nur geringfügig auf die Transportzahlen auswirken und damit Effekte auf die Transportwärme im Vergleich zur Änderung der Reaktionsentropie klein ausfallen.

5. Kalorimetrische Untersuchungen verschiedener Stadien der Kupfer- und Silberabscheidung

Die Elektrochemie wässriger Kupfer- und Silberelektrolyte ist seit mehr als einem Jahrhundert Gegenstand der Forschung und dient als Modell für fundamentale Fragestellungen der Metallabscheidung/-auflösung. Die Abscheidung bzw. Auflösung beider Metalle ist in vielen wässrigen Elektrolytzusammensetzungen vollständig reversibel und es tritt keine Passivierung von abgeschiedenen Metallfilmen ein. Die positiven Standardpotentiale beider Metalle erlauben das Arbeiten in sauren Medien, ohne spontane Auflösung vorhandener Metallphasen. Somit stellen die Durchtrittsreaktionen von Kupfer und Silber ideale Testsysteme für die Anwendung der hier vorgestellten elektrochemischen Mikrokalorimetrie dar.

Eine weitere Besonderheit beider Systeme ist das Auftreten einer Unterpotentialabscheidung (UPD) auf Fremdmetalloberflächen, bei Potentialen positiv des Nernst-Potentials der jeweiligen Volumenabscheidung des Metalls. Mit Hilfe mannigfaltiger Methoden wurde diese besonders für Kupfer auf poly-, sowie einkristallinen Goldoberflächen untersucht, darunter Rastertunnelmikroskopie (STM), Rasterkraftmikroskopie (AFM), und Röntgenexperimente (XPS, EXAFS) [ADZ84][KOL78][KOL91][MEL88]. Insbesondere die Rastertunnelmikroskopie leistete einen großen Beitrag zur Strukturaufklärung besagter UPD-Schichten auf verschiedenen Gold-Einkristallflächen [HAC91][MAG90]. Ein entscheidender Einfluss von Anionenadsorption auf die Struktur der UPD wurde für den Fall der Cu-UPD in sulfathaltigen Elektrolyten auf einer Au(111)-Oberfläche nachgewiesen [NAK84]. Für dieses System wurde die Anionenbedeckung unter anderem durch chronocoulometrische Messungen [SHI94][SHI95] und mit Hilfe von Markierungsexperimenten mit radioaktivem Sulfat aufgeklärt [RIC91][SMO99][ZEL91]. Daraus konnte ein 2D Modell der atomaren Struktur und der vom Bedeckungsgrad abhängigen Phasenübergänge entwickelt werden [HUC91][ZHA96].

Im Gegensatz zur Cu-UPD erstreckt sich die Silber-UPD auf Gold über etwa zwei Monolagen. Experimentelle Befunde aus Ladungsmessungen und STM deuten daraufhin, dass nach Vollendung der ersten Ag-Monolage epitaktisch eine zweite aufwächst, bevor anschließend ein dreidimensionales Wachstum eintritt. Der Einfluss der Anionen im Verlauf der Ag-UPD wird noch kontrovers diskutiert, was im Übersichtsartikel von Herrero dargestellt wurde[HER01].

In dieser Arbeit soll nun mit Hilfe der Kalorimetrie ein thermochemischer Ansatz angewandt werden, um so die Beiträge der Anionenadsorption in verschiedenen Stadien der Metallabscheidung bestimmen zu können. Da die gemessene Wärmetönung direkt durch die Entropieänderung an der Phasengrenze entsteht und diese wiederum die Summe aller Entropieänderungen der einzelnen, an der jeweiligen Reaktion beteiligten, Spezies ist, können Rückschlüsse auf die beteiligten Spezies gezogen werden. Dabei werden drei generelle Stadien der Metallabscheidung von Kupfer und Silber unterschieden:

- i) Unterpotentialabscheidung auf einem Fremdmetallsubstrat
- ii) Volumenabscheidung auf einer zuvor hergestellten UPD Monolage
- iii) Volumenabscheidung auf der Eigenmetallphase

Diese Abscheidungsprozesse sind in Abbildung 5.1 zur Verdeutlichung schematisch skizziert.

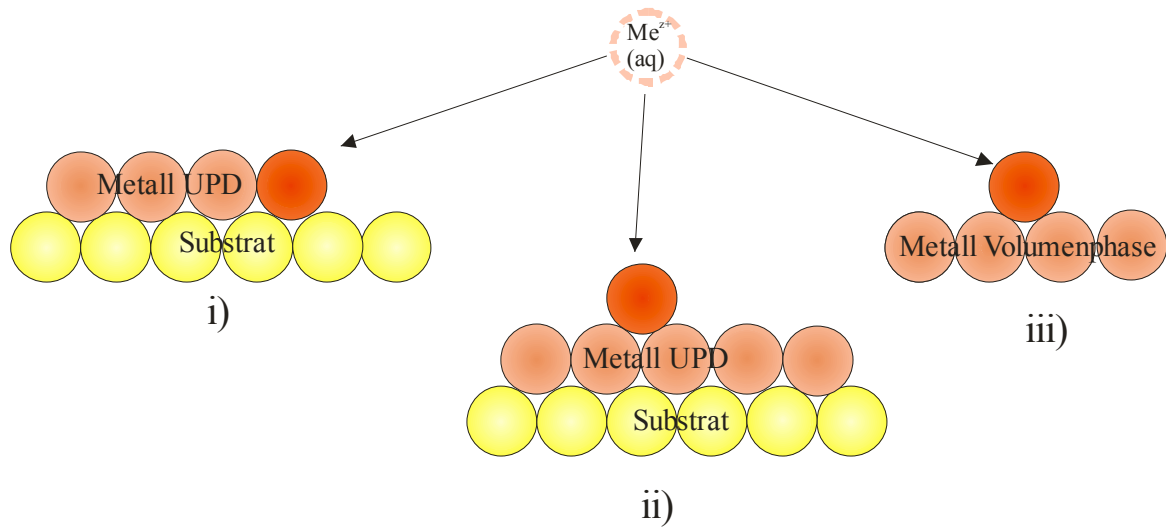


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der mit der elektrochemischen Mikrokolorimetrie untersuchten Abscheidungsprozesse: i) Metall-UPD auf einem Fremdmetallsubstrat, ii) Abscheidung auf einer zuvor vollständig hergestellten Metall-UPD, iii) Abscheidung des Metalls auf der eigenen Volumenphase.

Diese Untersuchungen werden jeweils an den Systemen $CuSO_4/H_2SO_4$ und $AgClO_4/HClO_4$ auf Gold durchgeführt.

5.1 Kupferabscheidung aus schwefelsauren Kupfersulfatlösungen

5.1.1 Zyklovoltammogramm und exemplarische Transienten

Abbildung 5.2 zeigt das Zyklovoltammogramm einer $12,5 \mu m$ dicken polykristallinen Goldfolie in einer $10 \text{ mM } CuSO_4/0,1 \text{ M } H_2SO_4$ Lösung. Das Potential wurde gegen das Cu/Cu^{2+} Gleichgewichtspotential dieser Lösung gemessen. Wird das Potential vom positiven Umkehrpunkt in negative Richtung gefahren, beginnt bei einem Potential von etwa $0,35 \text{ V}$ die UPD von Cu auf dem Goldsubstrat. Die erste Stufe dieses UPD-Prozesses ist bei etwa $0,15 \text{ V}$ abgeschlossen. Die im Vergleich zu einkristallinen Goldsubstraten[SCW99] sehr breite Stromspitze weist auf eine ungeordnete Struktur der Cu-UPD auf der polykristallinen Goldoberfläche hin. Die Schulter im CV bei etwa $0,02 \text{ V}$ deutet auf die beginnende Bildung einer neuen UPD Phase hin. Diese überlappt teilweise

mit dem Beginn der Cu-Volumenabscheidung. Nach Umkehr des Potentialschubs ist die Auflösung der UPD etwa bei 0,35 V abgeschlossen. Ähnliche CVs für sulfathaltige Kupferelektrolyte auf polykristallinem Gold sind auch in der Literatur zu finden[ZEL91]. Die hier vorgestellten Experimente wurden alle in Anwesenheit von Sauerstoff durchgeführt. Dies äußert sich im CV durch ein leichtes Abknicken der Basislinie bei negativen Potentialen. Die Messung wurde auch mit sauerstofffreien Elektrolyten wiederholt, dies zeigte jedoch keine Beeinflussung der hier vorgestellten kalorimetrischen Ergebnisse. Auf Grund der hohen Säurekonzentration wird auch die Bildung von Oxiden auf der Oberfläche als sehr unwahrscheinlich angesehen[ZEL91].

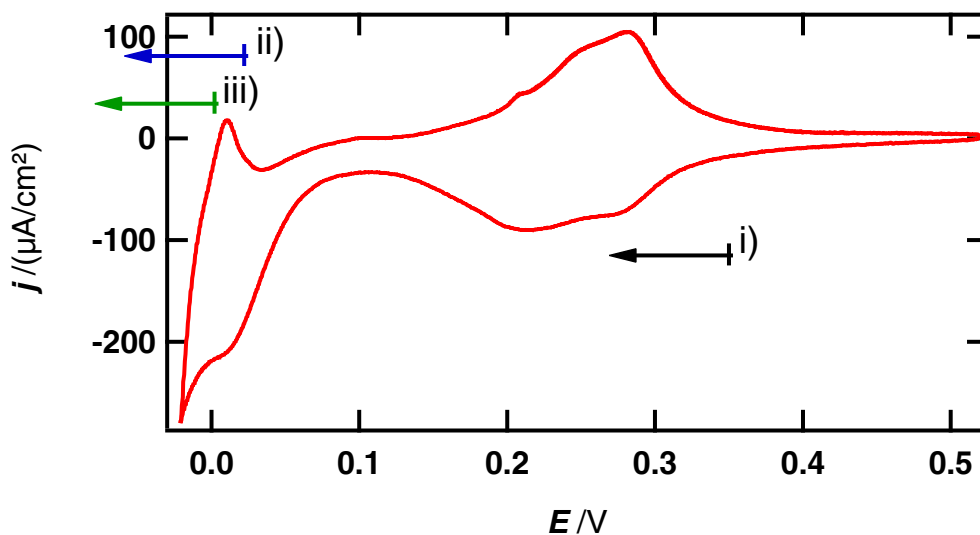


Abbildung 5.2: Zyklovoltammogramm einer polykristallinen Goldfolie in einer 10 mM $\text{CuSO}_4/0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung. Das Potential wurde gegen das Gleichgewichtspotential der Cu/Cu^{2+} Reaktion in dieser Lösung gemessen. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Startpotentiale für die im Anschluss kalorimetrisch untersuchten Kupferabscheidungsprozesse sind mit Pfeilen gekennzeichnet. i) Cu-UPD, ii) Cu-Abscheidung auf einer vollständigen Cu-UPD und iii) Cu-Abscheidung auf einem vorher abgeschiedenen Cu-Film.

Abbildung 5.3 zeigt repräsentative Transienten für (i) Cu-UPD Bildung, (ii) Cu-Abscheidung auf einer vollständigen Cu-UPD Schicht und (iii) Cu-Volumenabscheidung auf einem zuvor abgeschiedenen, ca. 300 ML dicken Cu-Film. Des Weiteren sind in den Abbildungen die Transienten für Potential und Stromdichte dargestellt. Die Pulsamplitude

betrug in allen Fällen $-0,2$ V. Vor Beginn jeder Pulsexperimentserie wurde solange am jeweiligen Startpotential verharrt, bis sich Gleichgewichtsbedingungen eingestellt hatten und folglich kein messbarer, externer Stromfluss bei Beginn des Pulsexperimentes vorlag. Auf Grund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von Cu ($361,5$ pm) und Au ($407,8$ pm) und Ladungsumverteilung an der Grenzfläche durch Adsorption von Cu tritt bei der Cu-UPD Elektrostriktion auf[STA05][SEO07]. Dies kann auf makroskopischer Ebene mechanische Deformation der Goldfolie zur Folge haben, was wiederum zu einem piezoelektrischen Signal an der PVDF-Folie führt. Der so entstehende piezoelektrische Strom addiert sich zum pyroelektrischen Strom, ebenfalls entstehend durch den Adsorptionsprozess. Somit gilt es piezoelektrische Signale unter allen Umständen zu vermeiden, um die Aussagefähigkeit des Signals über die Temperaturänderung an der Elektrode zu gewährleisten. Zur mechanischen Entkopplung von Arbeitselektrode und Sensorfolie wurde deshalb ein ca. 120 μm starkes Plättchen aus Silizium zwischen Au-Folie und Sensor platziert.

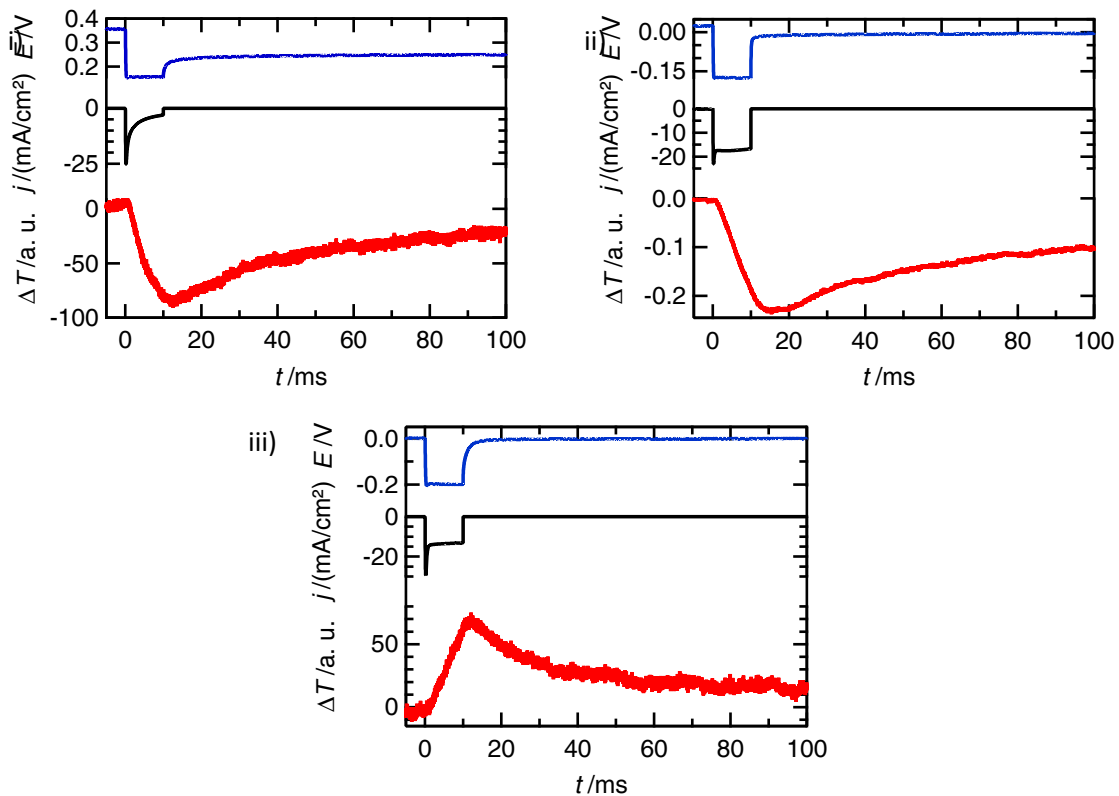


Abb. 5.3: Transienten für Potential (E), elektrochemische Stromdichte (j) und Temperaturänderung (ΔT) für: i) die Cu-UPD; ii) Cu-Abscheidung auf einer vollständigen Cu-UPD-Schicht; iii) Cu-Abscheidung auf einem ca. 300 ML dicken Cu-Film. Elektrode war eine 12,5 μm dicke, polykristalline Goldfolie in einer 10 mM $\text{CuSO}_4/0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung. Zur mechanischen Stabilisierung befand sich zwischen Au-Folie und Sensor ein 120 μm dickes Siliziumplättchen. Das Startpotential betrug im Fall der UPD 0,35 V, für die Abscheidung von Cu auf der Cu-UPD 0,02 V und für die Volumenabscheidung von Cu auf einem Cu-Film 0 V. Die Pulsamplitude betrug in allen dargestellten Experimenten -0,2 V.

Cu-Unterpotentialabscheidung auf polykristallinem Gold

Für den Fall der Cu-UPD (Abb. 5.3(i)) wurde das Startpotential auf 0,35 V eingestellt. Nach Anlegen des Potentialsprungs bildete sich die Cu-UPD, was am negativen Stromfluss zu erkennen ist. Die Integration der Stromtransiente im Zeitintervall des Potentialpulses ergab eine Ladung von $-67 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Zum direkten Vergleich: Zelenay et al. geben eine Gesamtladung von $-450 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die Abscheidung einer vollständigen Monolage Cu-UPD aus einer $0,05 \text{ M KClO}_4/5\cdot 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{SO}_4/5\cdot 10^{-4} \text{ M Cu}(\text{ClO}_4)_2$ Lösung

an[ZEL91]. Aus der von Zelenay angegebenen und der in der Transiente gemessenen Ladungsmenge folgt, dass die UPD-Schicht zu etwa 15% abgeschlossen war.

Nach 10 ms wurde die Zelle in den OCP Modus geschaltet, woraufhin der Strom sofort komplett versiegte und das Potential zügig auf einen Wert von 0,25 V relaxierte. Damit lag das Potential nach Pulsende etwa 0,1 V negativer als das Startpotential vor Pulsbeginn. Die Temperatur des Elektroden-Sensor-Aufbaus beginnt unmittelbar mit dem Start der Cu-UPD abzunehmen. Die Rate der Abkühlung nimmt dann aber mit voranschreitender Pulsdauer ab. Diese Beobachtung ist im Einklang mit dem abnehmenden Strom durch die Cu-UPD, zu dem der entstehende Wärmefluss proportional sein sollte. Nach Pulsende relaxierte die Temperatur mit einer leichten Verzögerung von etwa 2 ms gegen ihren Ausgangswert vor Pulsbeginn. Nach etwa 400 ms befindet sich der Elektroden-Sensor-Aufbau wieder im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung (in Abb. 5.3(i) nicht gezeigt).

Cu-Abscheidung auf einer Cu-UPD-Schicht

Sehr ähnliche Strom- und Temperaturtransienten wurden für die Abscheidung von Cu auf einer zuvor hergestellten Cu-UPD-Schicht beobachtet (Abb. 5.3(ii)). Das Startpotential war in diesem Experiment 20 mV positiver als das Gleichgewichtspotential der Cu/Cu^{2+} Reaktion in dieser Lösung. Die Stromtransiente weist in diesem Fall zu Pulsbeginn eine scharfe Ladespitze auf, wonach ein Plateaubereich mit nahezu konstantem Stromfluss folgt. Nachdem die Zelle in den OCP Betrieb geschaltet wurde, fiel das Potential im Verlauf von etwa 50 ms auf einen konstanten Wert von etwa 0,045 V ab. Dies lag 15 mV negativer als das Startpotential und änderte sich bis zum Ende der Datenaufnahme bei 1 s nicht weiter. Die während des Pulses geflossene Ladung betrug im Falle der Cu-Abscheidung auf einer Cu-UPD $-150 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ und war damit betragsmäßig deutlich größer als die bei der Cu-UPD gemessene Ladung bei gleicher Pulsamplitude. Zum Vergleich: Für den Aufbau einer dicht gepackten Monolage Cu(111) durch die Abscheidung von Cu^{2+} Ionen, ohne Beiträge koadsorberender Anionen, erwartet man eine Ladung von $-570 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Falls Anionenkoadsorption auftritt, steigt die auf die Elektrode gebrachte Menge an Kupfer pro im externen Stromkreis gemessene Ladungseinheit, es werden also bei zwei geflossenen Elektronen mehr als ein Cu^{2+} auf der Elektrode abgeschieden. Dies ist möglich, weil ein Teil der positiven Ladung des Cu^{2+} Ions durch die negative Ladung des

koadsorbierenden Anions kompensiert wird. Auch unter Berücksichtigung eventueller Anionenkoadsorption ist die Gesamtkupfermenge aus Abb. 5.3(ii) weit unter einer Monolage. Bei diesem Pulsexperiment trat ebenfalls eine Temperaturabnahme an der Elektrode auf. Während des Pulses ist die Temperaturänderung nahezu linear, was in Übereinstimmung mit dem fast konstanten Abscheidungsstrom ist. Es ist bemerkenswert, dass das Temperaturminimum erst 5 ms nach dem Versiegen des elektrochemischen Stroms auftritt und etwa 15% tiefer liegt als die am Pulsende gemessenen Temperaturänderungen. Im Vergleich zur Temperaturtransiente der Cu-UPD (Abb. 5.3 (i)) ist das Minimum sehr breit und die folgende Relaxation scheinbar verzögert. Da alle hier vorgestellten Ergebnisse für die Cu-Abscheidung in einer Messreihe erhalten wurden, d. h. insbesondere der Zellaufbau nicht verändert wurde, müssen die Unterschiede im Relaxationsverhalten der Temperatur auf Wärmetönungen zurückzuführen sein, die, nachdem die Zelle in den OCP Betrieb geschaltet wurde, auftraten. Ordnungsprozesse im abgeschiedenen Kupfer, sowie Equilibrierung einer an der Reaktion beteiligten Cu-Adatom Konzentration oder eine transiente Sulfatspezies könnten hierfür mögliche Erklärungen liefern. Eine genauere Analyse solcher Beiträge erfordert allerdings eine gezielte Untersuchung des Relaxationsverhaltens und setzt ein präzises Wissen über Wärmetransport in der Apparatur voraus, was außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt. Festzuhalten ist, dass die relative Temperaturänderung für die Abscheidung von Cu auf einer Cu-UPD bei -0,2 V Pulsamplitude etwa um den Faktor 2,6 größer war als die bei der Bildung der Cu-UPD mit gleicher Pulsamplitude, bei der gleichzeitig die Ladung um einen Faktor 2,5 geringer war. Folglich sind die ladungsnormierte Temperaturänderung und somit auch die Wärmetönung pro Equivalent für beide Cu-Abscheidungsprozesse bei dieser Pulsamplitude etwa gleich.

Cu-Abscheidung auf der Cu-Volumenphase

Um die Cu-Abscheidung auf einer Kupfervolumenphase zu untersuchen wurde vor Beginn des Experiments eine etwa 300 ML dicke Kupferschicht auf der Goldfolie abgeschieden. Anschließend wurde das Potential auf das Nernst-Potential der Cu/Cu^{2+} Reaktion in dieser Lösung geregelt. Die Temperaturtransiente für die Abscheidung auf dem Kupferfilm, ausgelöst durch einen -0,2 V Puls, unterscheidet sich grundlegend von den vorher beobachteten: Bei nahezu konstantem Abscheidungsstrom während des Potentialpulses steigt die Temperatur etwa linear mit der Zeit an. Nach 10 ms wird die

Zelle in den OCP Betrieb geschaltet und die Temperatur nimmt ohne zeitliche Verzögerung ab. Es ist bemerkenswert, dass sich die Elektrode bei Cu-Abscheidung auf einer Volumenphase aus Cu erwärmt, während sie sich bei den vorher beschriebenen UPD-Prozessen abkühlt. Das Potential relaxierte sehr schnell auf den Wert vor Beginn des Potentialpulses, was ein Hinweis darauf ist, dass sich das Oberflächenpotential durch die zusätzliche Kupferabscheidung nicht messbar veränderte.

5.1.2 Vergleich der verschiedenen Abscheidungsprozesse des Kupfers

Um die Peltier-Wärme der unterschiedlichen Abscheidungsprozesse zu bestimmen, wurden die Experimente bei verschiedenen Pulsamplituden durchgeführt und die ladungsnormierten Temperaturänderungen wie in Kapitel 4 vorgestellt, kalibriert. In Abbildung 5.4 sind die auf ein Mol Elektronen normierten Wärmetönungen für Cu-UPD (Quadrate), Cu Abscheidung auf einer Cu-UPD (Dreiecke) und Cu auf einem 300 ML dicken Cu-Film (Kreise) gegen die Amplitude des Potentialpulses dargestellt. Zusätzlich sind die Daten für die Auflösungsprozesse der Cu-UPD (Quadrate), sowie der Auflösung von Cu von einem Cu-Film (Kreise) im Bereich positiver Potentialamplituden dargestellt. Für die Auflösung der Cu-UPD-Schicht betrug das Startpotential der Pulsexperimentserie 0,15 V. Bildung der Cu-UPD, sowie Abscheidung von Cu auf einer vollständigen Cu-UPD-Schicht führten selbst bei Pulsamplituden von mehr als -0,2 V zu einer Abkühlung (2. Quadrant), wohingegen bei der Cu-Volumenabscheidung eine Abnahme der Temperatur nur bis zu Pulsamplituden von etwa -0,12 V zu verzeichnen war. Schlussendlich wird bei ausreichend hohen Überpotentialen für alle Prozesse eine Erwärmung beobachtet (3. Quadrant). Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Abscheidungsprozessen des Cu führen die Auflösung der Cu-UPD, sowie die der Cu-Volumenphase, bei allen Pulsamplituden zur Erwärmung der Elektrode. Der Verlauf der ladungsnormierten Wärmen als Funktion der Pulshöhe ist bei beiden Prozessen nahezu linear. Die stete Zunahme irreversibler Wärmeeffekte mit steigender Pulsamplitude äußert sich in einer nahezu linearen Steigung der normierten Wärme für die UPD-Prozesse, sowie die Volumenabscheidung. Die ladungsnormierten Wärmen für die Cu-UPD waren immer um etwa $10 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ größer, als die entsprechenden Werte für die Cu-Volumenabscheidung.

Die Abscheidung von Cu auf einer Cu-UPD weist jedoch ein vollkommen anderes Verhalten auf: Für geringe Umsätze bzw. kleine Pulsamplituden ist die normierte Wärme mit ca. $35 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ sehr groß, nimmt dann rapide mit steigender Pulsamplitude ab und erreicht bei großen Pulsamplituden Werte, die mit der Volumenabscheidung des Cu vergleichbar sind. Die Fehlerbalken in Abbildung 5.4 spiegeln die Unsicherheiten bei der Temperaturbestimmung durch Signalrauschen wider. Diese Fehler machen sich besonders bei kleinen Pulsamplituden und den daraus folgenden sehr kleinen Umsätzen und Temperaturänderungen bemerkbar. Für die Berechnung der ladungsnormierten Wärmetönung wurden kapazitive Beiträge, entstehend durch Umladen der Doppelschicht, vernachlässigt. Tatsächlich sind die hier untersuchten Durchtrittsreaktionen des Kupfers sehr schnell und somit tragen Ladeströme sehr wenig zur gesamten Ladung bei. Nimmt man beispielsweise eine Doppelschichtkapazität von $20\text{-}30 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [HAM69] und eine Umladezeit von etwa $300 \mu\text{s}$ an, führt die Korrektur der normierten Wärme durch die kapazitiv bereinigte Ladung für den Großteil der Pulse zu Werten, die innerhalb der verwendeten Symbole der Datenpunkte in Abb. 5.4 liegen. Bei der Cu-Volumenabscheidung auf einer Cu-UPD-Schicht, sowie bei der UPD selbst, sind die korrigierten Werte bei Pulsamplituden kleiner 75 mV um etwa $10\text{-}30\%$ höher als die im Graphen dargestellten. Die Stromdichten bei Auflösung der Cu-UPD waren noch etwas geringer im Vergleich zu den anderen Prozessen, was zu Abweichungen der Größenordnung von $7\text{-}20\%$ bei Pulsamplituden bis $0,2 \text{ V}$ führte. Insgesamt ist aber eine Trennung zwischen dem Laden der Doppelschicht und der Cu-UPD eher kritisch zu beurteilen, da die Adsorption von Ionen Bestandteil der UPD ist.

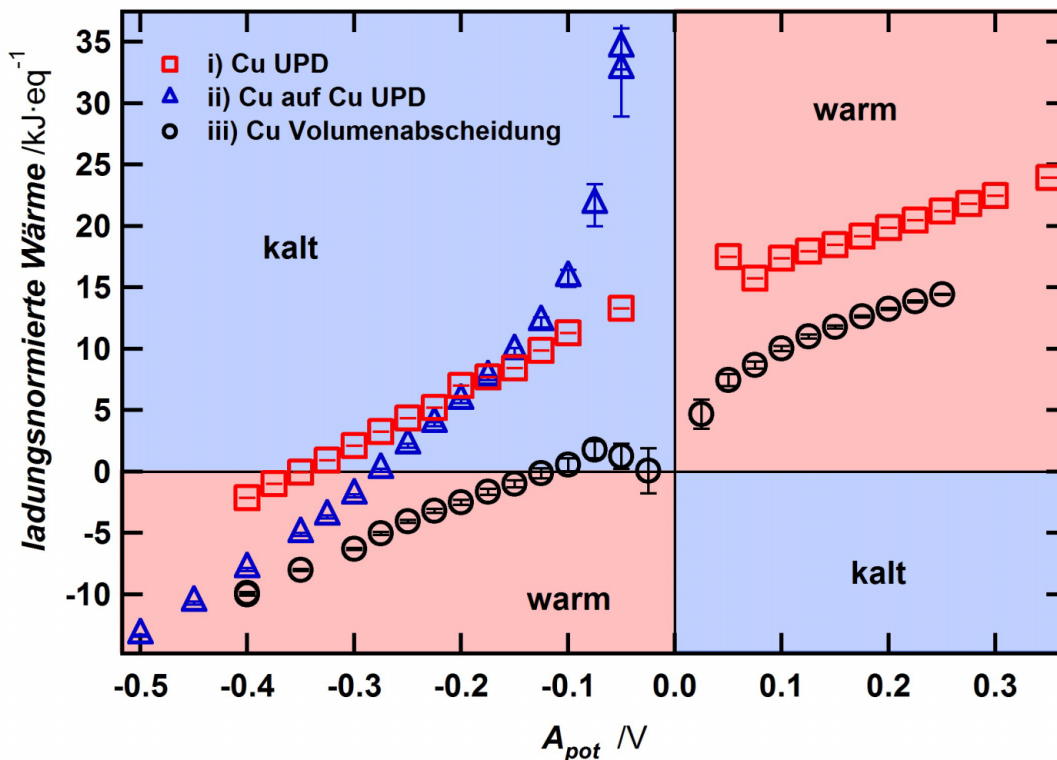


Abb 5.4: Gemessene Wärmen, normiert auf die im jeweiligen Puls geflossene Ladung, aufgetragen gegen die Pulsamplitude (A_{pot}). Kreise: Cu-Abscheidung und -Auflösung auf einem zuvor abgeschiedenen, ca. 300 ML dicken Cu-Film (Startpotential: 0 V). Quadrate: Cu-UPD-Abscheidung (Startpotential 0,35 V), -Auflösung (Startpotential 0,15 V). Dreiecke: Cu-Abscheidung auf einer vollständigen Cu-UPD-Schicht (Startpotential: 0,02 V).

5.1.3 Diskussion der Ergebnisse für das System Kupfer/Sulfat

Die durch die elektrochemische Reaktion verursachte Entropieänderung ΔS an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt beinhaltet die molaren Entropien aller beteiligten Spezies, inklusive eventueller koadsorbierender Anionen. Es sollte angemerkt werden, dass bei elektrochemischen Reaktionen mit endlichem Umsatz gravierende Veränderungen an der Elektrodenoberfläche entstehen können, was in der Folge zu Änderung des Gleichgewichtspotentials führt. Betrachtet man als Beispiel die Potentialtransiente für die Cu-UPD in Abbildung 5.3(i), stellt man fest, dass das Potential während des OCP Betriebs der Zelle ($10 \text{ ms} < t < 100 \text{ ms}$) nicht auf seinen Ausgangswert von vor Beginn des Pulses relaxiert. Dies zeigt, dass sich durch Cu-UPD die Oberfläche signifikant verändert hat. Im Gegensatz dazu verändert sich die Oberfläche eines dicken Cu-Films bei zusätzlicher Cu-Abscheidung nicht messbar und das Potential relaxiert nach

dem Umschalten der Zelle in den OCP Modus binnen weniger Millisekunden auf seinen Ausgangswert. Durch lineare Interpolation der Messwerte auf eine Pulsamplitude von null erhält man für die Cu-Abscheidung auf dem etwa 300 ML dicken Cu-Film eine Peltier-Wärme von ca. $6 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$. Dies korreliert sehr gut mit dem von Ozeki et al. angegebenen Wert von $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $5,5 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$, die in einer $10 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ M HClO}_4$ Lösung mit typischen Umsätzen von mehreren 100 ML gemessen wurden[OZE83].

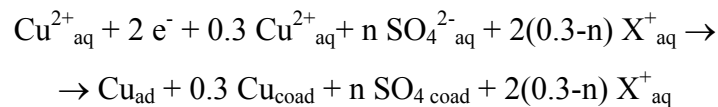
Es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass alle Ionen in Lösung mit ihrer jeweiligen Transportentropie zur gesamten Entropieänderung beitragen (s. Gl. 2.23). Da alle hier dargestellten Experimente mit gleicher Elektrolytzusammensetzung gemessen wurden, ist auch der Beitrag durch Transport zur Entropie pro geflossener Ladung gleich! Also können die gemessenen Unterschiede der Peltier-Wärmen in Hinblick auf die verschiedenen in Cu-Abscheidungsprozesse involvierten Spezies diskutiert werden.

Die Extrapolation der ladungsnormierten Wärme für die Cu-UP-Abscheidung und -Auflösung ergibt eine normierte Wärmetönung von $13 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$. Dies ist beträchtlich mehr als bei der Cu-Abscheidung und -Auflösung auf einer Cu-Volumenphase und ein deutlicher Indikator für die Existenz von Nebenreaktionen, welche zur Entropieänderung bei der UPD beitragen. Im Falle der Cu-UPD aus sulfathaltigen Elektrolyten ist es naheliegend die zusätzliche Entropie der Koadsorption von Anionen und der damit einhergehenden, ladungsneutralen Abscheidung von Kupfer zuzurechnen. Auf Au(111) wurden die Cu-UPD und die damit verbundenen Bedeckungsänderungen von Cu^{2+} und SO_4^{2-} aus schwefelsauren Elektrolyten im Detail von Shi und Lipkowski untersucht. Diese kamen durch chronocoulometrische Messungen zu dem Ergebnis, dass pro abgeschiedenem Cu-Atom während der Bildung der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ Phase wegen der begleitenden Sulfatkoadsorption nur etwa 1,4 bis 1,8 Elektronen durch die Grenzfläche treten[SHI95]. Dem entsprechend werden zwischen 1,4 und 1,1 Cu-Atome pro zwei gemessene Elektronen auf der Oberfläche während der Cu-UPD abgeschieden. Das Verhältnis zwischen Sulfat- und Kupferbedeckung entsprach im Bereich einer Cu-Belegung zwischen 0,25 ML und 0,7 ML etwa eins zu zwei.

In der folgenden Diskussion wird davon ausgegangen, dass es sich bei der koadsorbierten Spezies um Sulfat handelt und nicht um das in der Lösung vorherrschende Hydrogensulfat. Obwohl ein Teil der Ladung des Cu^{2+} durch das SO_4^{2-} ausgeglichen wird, werden Kationen generell über das Laden der Doppelschicht zum Ausgleich aller durch die Grenzfläche geflossenen Ströme beitragen. Die Summe aller Ströme sind die im

externen Stromkreis gemessenen Elektronen. Die Sulfatkoadsorption bei der Cu-UPD wurde auch für polykristalline Goldoberflächen in Cu-haltigen, neutralen K_2SO_4 Elektrolyten mittels radioaktiver Markierungsexperimente nachgewiesen[ZEL91]. Jedoch finden sich keine expliziten Daten für die geflossene Ladung pro abgeschiedenem Cu auf diesem polykristallinen Substrat.

Um die zusätzliche Entropieentwicklung bei der Cu-UPD durch Koadsorption auf polykristallinem Gold abzuschätzen, werden in Anlehnung an die Ergebnisse von Shi[SHI95] 0,3 „zusätzlich“ abgeschiedene Cu-Atome pro zwei Elektronen angenommen, die im äußeren Stromkreis flossen. Der Reaktionsmechanismus der Cu-UPD kann damit wie folgt formuliert werden:



Die durch den Koadsorptionsprozess „zusätzlich“ abgeschiedenen Cu-Atome und das adsorbierte SO_4^{2-} sind mit dem Index „koad“ versehen. Ad- bzw. Desorption von Kationen $X_{(aq)}^+$ in der Doppelschicht gleicht die Ladungsbilanz aus.

Der Unterschied der ladungsnormierten Wärmen zwischen Cu-Abscheidung auf der Cu-Volumenphase und der Abscheidung der Cu-UPD-Schicht beträgt $7 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$. Es wird angenommen, dass er vollständig durch den bei der UPD parallel ablaufenden Koadsorptionprozess entstanden ist. Aus diesem Wert kann nun die „zusätzliche“ für diesen Prozess entstandene Entropieänderung zu $\Delta S_{koad} \approx 7 \text{ kJ}\cdot(\text{eq}\cdot 300 \text{ K})^{-1} \approx 23 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{eq})^{-1} \approx 46 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}_{Cu\ ad})^{-1}$ berechnet werden. Die $46 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}_{Cu\ ad})^{-1}$ beziehen sich auf ein Mol Cu, welches ohne begleitende Koadsorption abgeschieden wurde. Rechnet man diese Entropie jetzt aber den „zusätzlichen“ $0,3 Cu_{koad}$ zu, die je zwei gemessenen Elektronen abgeschieden werden, erhält man eine „zusätzliche“ Entropieänderung von $(46 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}) / 0.3 \text{ mol}_{Cu\ coad} \approx 153 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol}_{Cu\ coad})^{-1}$. Die absolute Entropie des Cu^{2+} in Lösung wird in der Literatur mit $-144 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$ angegeben[MAR85]. Somit kann die zusätzliche Adsorption von $0,3 Cu^{2+}$ pro zwei geflossenen Elektronen während des UPD-Prozesses als Ursache für die beobachtete zusätzliche Entropie gegenüber der reinen Cu-Abscheidung in Betracht gezogen werden. Eine detaillierte Berechnung müsste natürlich die durch alle beteiligten Spezies verursachten Entropieänderungen beinhalten. An dieser Stelle wären das Sulfat, bzw. das Hydrogensulfat, sowie Protonen zu nennen, die zum Erhalt der Ladungsbilanz beitragen.

Über die gemessenen Entropieänderungen können in Verbindung mit den Gleichgewichtspotentialen der jeweiligen Prozesse Rückschlüsse auf die Enthalpie gezogen werden. Dem CV in Abb. 5.2 ist zu entnehmen, dass das Potential für eine Cu-UPD bedeckte Oberfläche etwa 0,25 V positiver als das Nernst-Potential der Cu-Volumenabscheidung ist. Folglich ist die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ für die Cu-UPD bei diesem Potential um etwa $24 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ negativer, als die der Volumenabscheidung. Der gemessene Unterschied der Entropieänderung zwischen beiden Prozessen beträgt $23 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{eq})^{-1}$. Damit ergibt sich der Enthalpieunterschied zwischen UPD- und Volumenabscheidung zu $\Delta H_{\text{coads}} = \Delta G_{\text{coads}} + T\Delta S_{\text{coads}} \approx -24 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1} + 23 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{eq})^{-1} \cdot 300 \text{ K} \approx -17 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$. Folglich sind ein Drittel des Potentialunterschieds zwischen UPD- und Volumenabscheidung auf den Entropiegewinn zurückzuführen. Dessen Ursprung liegt in der zusätzlichen, ladungsneutralen Koadsorption von Cu und SO_4^{2-} .

Für die Cu-Abscheidung auf der Cu-UPD Lage wird ein komplexeres Verhalten der normierten Wärmen beobachtet, verglichen mit den vorherigen Prozessen. Für kleine Pulsamplituden, respektive kleine Umsätze, beträgt die normierte Wärme mehr als $30 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$. Sie nimmt mit steigender Pulsamplitude ab und erreicht Werte vergleichbar mit denen der Cu-Volumenabscheidung. Dieses Verhalten legt auch hier die zusätzliche Adsorption von Cu und Sulfat während der Cu-Abscheidung auf der Cu-UPD nahe, analog zur Cu-UPD. In den ersten Stadien der Abscheidung könnte zusätzliches Sulfat und somit ladungsneutral weiteres Cu koadsorbiert werden, was die vermehrte Entropiezunahme erklären könnte. Mit steigendem Umsatz wird sich voraussichtlich eine gleichbleibende Sulfatexzesskonzentration auf der Oberfläche einstellen und der Anteil des koadsorbierten Kupfers wird immer kleiner im Vergleich zur restlichen Cu-Menge, welche ohne begleitende Koadsorption von Sulfat abgeschieden wurde. Dies wäre ein Erklärungsansatz für das Annähern der normierten Wärme an die der Cu-Abscheidung auf einer Cu-Volumenphase.

Um nun die absolute Menge des ladungsneutral abgeschiedenen Cu zu berechnen, muss die Abhängigkeit der Entropieänderung vom Umsatz betrachtet werden. Aufgrund der teilweise großen Pulsamplituden sind irreversible Anteile bei den gemessenen Wärmen nicht zu vernachlässigen und die normierten Wärmen müssen um diese irreversiblen Beträge bereinigt werden. Erst danach können Aussagen über die Entropieänderung in Abhängigkeit des Umsatzes gemacht werden. Angenommen, der angelegte

Potentialsprung würde der realen Triebkraft der jeweilig induzierten EC Reaktion entsprechen und irreversible Wärme generieren, so müsste dieser irreversible Anteil der Wärme sich gemäß Gl. 4.8 in einer Geraden mit der Steigung $96 \text{ kJ} \cdot (\text{eq} \cdot \text{V})^{-1}$ äußern. Die in Abb 5.4 beobachteten Steigungen für die Cu-Volumenabscheidung und die Cu-UPD belaufen sich aber etwa beide auf $40 \text{ kJ} \cdot (\text{eq} \cdot \text{V})^{-1}$, was darauf hindeutet, dass nur ein Teil der Pulsamplitude zur Generierung irreversibler Wärme beiträgt. Im Prinzip gibt es für diese Beobachtung fünf Erklärungen:

- i) Der angelegte Potentialpuls wird durch Spannungsabfall im Elektrolyten abgeschwächt und spiegelt somit nicht die reale Potentialdifferenz an der Phasengrenze bzw. in der Doppelschicht wider.
- ii) Das Potential der Oberfläche ändert sich während der Reaktion signifikant und somit auch die effektive wirkende Triebkraft.
- iii) Parallel-/Nebenreaktionen, wie z.B. Anionenad-/desorption zeigen eine Abhängigkeit vom angelegten Überpotential.
- iv) Die Freisetzung der irreversiblen Wärme erfolgt nicht vollständig binnen der 10 ms andauernden Pulsperiode und wird, bedingt durch die Auswertungsroutine, in den Daten von Abb. 5.4 nicht berücksichtigt.
- v) Fehlerhafte Kalibrierung des Kalorimeters um einen Faktor 2,5.

Auszuschließen ist nur Punkt v), da die Kalibrierung auch hier direkt im Anschluss an die Cu-Experimente, nach der in Kapitel 4 beschriebenen Methode mit dem Hexacyanidoferrat(II/III) Redox-Paar erfolgte und ein Faktor 2,5 als Fehler in der Kalibrierungskonstante unwahrscheinlich ist. Folglich wird vermutet, dass die Ursache für die Beobachtung verminderter, irreversibler Wärmebeiträge eine Kombination der ersten vier Erklärungen ist. Für die weitere Diskussion wird nun vorausgesetzt, dass die direkt zur Amplitude des Potentialpulses proportionale Steigung von $40 \text{ kJ} \cdot (\text{eq} \cdot \text{V})^{-1}$, eine Folge der durch das Überpotential entstandenen, irreversiblen Wärme ist. Mit dem Wissen über die Größe der irreversiblen Wärmen können nun die gemessenen, nicht normierten Wärmen um diese Beiträge korrigiert werden und gegen die jeweilig geflossene Ladung während des Potentialpulses aufgetragen werden (Abbildung 5.5). Zum Vergleich wurde die geflossene Ladung auch in Kupfermonolagen umgerechnet. Als Referenzwert diente die nötige Ladungsmenge um eine Monolage Cu auf einer Cu(111)-Oberfläche abzuscheiden, wobei zwei geflossene Elektronen pro abgeschiedenem Cu^{2+} Ion angenommen wurden. Nach Bereinigung der irreversiblen Beiträge zur gemessenen

Wärme sollten die in Abb. 5.5 gezeigten Werte die Wärmetönung aufgrund der Entropieänderung bei der jeweiligen Reaktion wiedergeben.

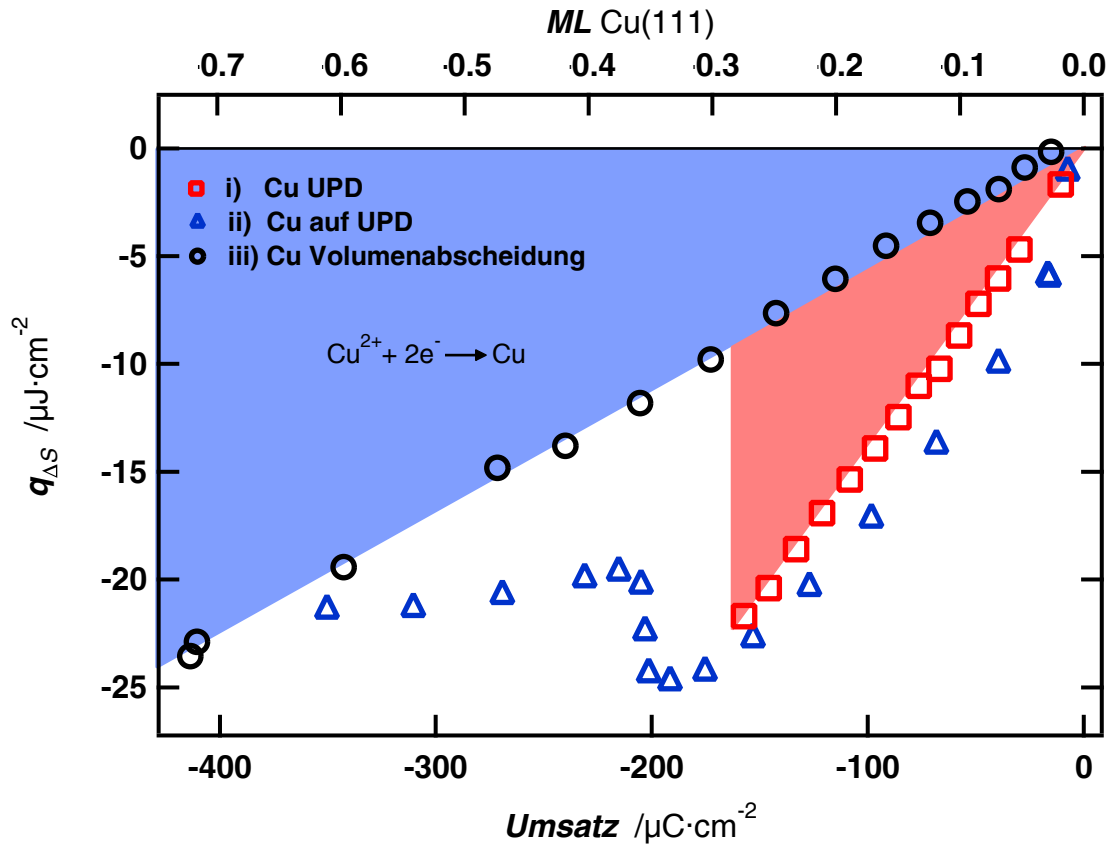


Abb. 5.5: Wärmetönung durch Entropieänderung ($q_{\Delta S}$) für drei verschiedene Cu-Abscheidungsprozesse, aufgetragen gegen den elektrochemischen Umsatz. Die Werte wurden erhalten, indem die gemessenen Wärmen in Abb. 5.4 um die irreversiblen Beiträge bereinigt wurden (s. Text). Vierecke: Cu-UPD auf Gold; Dreiecke: Cu-Abscheidung auf einer vollständigen Cu-UPD; Kreise: Cu-Abscheidung auf einem zuvor abgeschiedenen, ca. 300 ML dicken Cu-Film.

Für die Cu-Volumenabscheidung, sowie Cu-UPD Bildung variiert die Wärme linear mit dem Umsatz, die Steigung entspricht der Peltier-Wärme der jeweiligen Reaktion. Für die Cu-Abscheidung auf der Cu-UPD weicht das Verhalten deutlich von einem linearen Verlauf ab. Bis zu Umsätzen von $-200 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, was etwa einem Drittel einer Cu(111)-Monolage entspricht, ist der Verlauf der Werte vergleichbar mit denen der UPD Messung. In Analogie zur Cu-UPD signalisiert dieses Verhalten eine merkliche Koadsorption von Sulfat und damit einhergehende, zusätzliche Cu-Abscheidung. Wenn der Koadsorptionsmechanismus dem der UPD ähnelte, könnte auch hier die Abscheidung von 1,3 Cu-Atomen pro gemessenen zwei Elektronen für die zusätzliche Entropiezunahme, bis zu Umsätzen von $-200 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\approx 0,3 \text{ ML}$), eine Erklärung liefern. Bei Umsätzen von etwa $-200 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ nimmt die Wärme mit steigender Pulsamplitude stark ab, wohingegen der Umsatz fast konstant bleibt. Dieses Verhalten deutet auf eine signifikante Änderung des Abscheidungsprozesses in Richtung abnehmender Koadsorption von Sulfat und Cu hin. Anschließend, bei Umsätzen $> |-200 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}|$ nimmt die Wärme nur noch schwach mit steigendem Umsatz zu und scheint sich der Cu-Volumenabscheidung anzunähern. Damit sollte sich auch die Ladungsbilanz auf zwei Elektronen pro abgeschiedenem Cu^{+2} annähern.

Die Interpretation, dass die beobachteten Wärmeeffekte bei den ersten Stadien der Cu-Abscheidung auf der Cu-UPD auf die Koadsorption von Sulfat und zusätzlicher Abscheidung von Cu herrühren, ist in Übereinstimmung mit den Untersuchungen der Cu-Abscheidung auf polykristallinem Gold aus einer $0,05 \text{ M KClO}_4/5\cdot 10^{-4} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ und $5\cdot 10^{-4} \text{ M Cu}(\text{ClO}_4)_2$ Lösung[ZEL91]. Zelenay et al. schlossen aus CV Aufnahmen, dass der Beginn der Cu-Volumenabscheidung zusammen mit der finalen Stufe der UPD Bildung stattfindet. In Experimenten mit radioaktiv markiertem Sulfat fanden sie des Weiteren eine komplizierte Abhängigkeit der Sulfatbedeckung vom Potential, welche drei Maxima aufweist: Eines bei Potentialen kurz vor Beginn der UPD, ein zweites bei beginnender Volumenabscheidung und ein drittes bei Potentialen, die schon deutlich negativer sind als das des Nernst-Potentials von Cu/Cu^{2+} . Die kalorimetrischen Befunde decken sich somit qualitativ sehr gut mit den Ergebnissen zur Sulfatbedeckung von Zelenay. Geordnete Sulfatstrukturen wurden auch auf einkristallinen Cu(111)-Oberflächen beobachtet[ARE01][BRO99]. Experimente mit radioaktivem ^{35}S markiertem Sulfat ergaben eine maximale Sulfatbedeckung in der Größenordnung von $0,2 \text{ ML}$ für Cu(111), bezogen auf die oberste Cu-Schicht[SMO99]. Der absolute Oberflächenüberschuss von

Sulfat ist ähnlich dem auf einer Cu(1x1)-Struktur auf einem Gold(111)-Substrat und ist etwas niedriger als die Sulfatexzesskonzentration in einer Cu($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Phase auf Au(111)[SHI95]. Mit Hilfe von oberflächenverstärkter Raman-Streuung konnte mit beginnender Cu-Abscheidung eine verstärkte, transiente Sulfatadsorption nachgewiesen werden[HOP04].

Eine eindeutige Bestimmung des Reaktionsmechanismus der Cu-Abscheidung auf der Cu-UPD auf Basis der gemessenen Wärmeeffekte benötigt ein detaillierteres Wissen über die beteiligten Spezies, ihrer Entropien in Lösung und ihrer Entropien im adsorbierten Zustand. Die Daten in Abb. 5.5 zeigen jedoch deutlich, dass der Cu-Abscheidungsprozess auf polykristallinem Gold stark abhängig ist von der abgeschiedenen Menge Cu und, dass bei geringen Umsätzen Nebenreaktionen einen starken Einfluss haben.

5.2 Silberabscheidung aus perchlorsauren Lösungen

5.2.1 Zyklovoltammogramm und exemplarische Transienten

Abbildung 5.6 zeigt das CV eines 200 nm Goldfilms in einer 20 mM $\text{AgClO}_4/1 \text{ M HClO}_4$ Lösung, welche zuvor ca. 20 min mit Ar Gas (99,999%) gespült wurde. Der Goldfilm wurde durch Bedampfen eines 50 μm dicken Saphirplättchens erzeugt, auf welches zuvor eine 2 nm dicke Haftschrift aus Chrom aufgedampft wurde. Das Potential wurde gegen das Ag/Ag^+ Gleichgewichtspotential dieser Lösung gemessen. Es treten insgesamt drei charakteristische Stromspitzen auf, die mit der Ag-UPD Bildung zusammenhängen und entsprechend in Abb. 5.6 nummeriert sind (I-III).

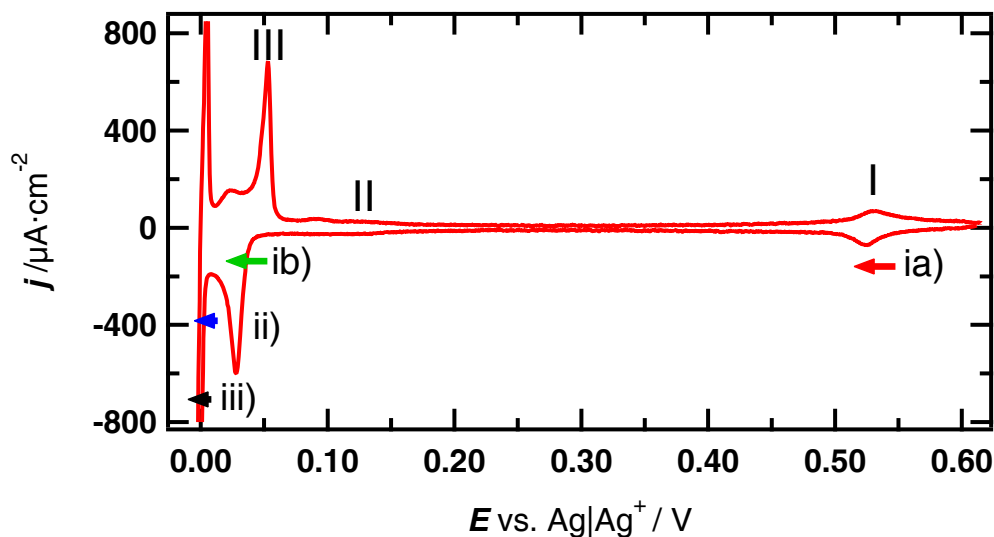


Abb. 5.6: Zyklisches Voltammogramm für eine (111)-texturierte Au-Elektrode in 20 mM $\text{AgClO}_4/1 \text{ M HClO}_4$ Lösung. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Das Potential ist gegen das Ag/Ag^+ -Gleichgewichtspotential in dieser Lösung gemessen. Die Ag-UPD beginnt bei etwa 0,570 V und weist drei markante Stromspitzen (I, II und III) auf. Die Startpotentiale für die im Anschluss kalorimetrisch untersuchten Silberabscheidungsprozesse sind mit Pfeilen gekennzeichnet. ia) erste Stufe der Ag-UPD, ib), dritte Stufe der Ag-UPD, ii) Ag-Abscheidung auf einer vollständigen Ag-UPD und iii) Ag-Abscheidung auf einem vorher abgeschiedenen Ag-Film.

Das CV entspricht etwa dem von Ogaki et al. auf einer Au(111)-Oberfläche in 1 mM AgClO₄/0,1 M HClO₄ Lösung beobachteten Strom-Spannungsverlauf[OGA95]. Der Beginn der Ag-UPD startet bei etwa 0,57 V mit einer kleinen Stromspitze ((I) in Abb. 5.6). In Richtung des negativen Potentialverlaufs folgt zwischen 0,5 V und ca. 0,15 V ein verbreiteter Doppelschichtbereich, in dem die Silberbedeckung nur langsam ansteigt. Zwischen 0,15 V und 0,05 V wird eine Verbreiterung beobachtet, die in der Literatur als zweite Stromspitze der Ag-UPD beschrieben wird[OGA95]. Eine dritte, markante Stromspitze tritt zwischen 0,05 V und 0 V auf. Bei Potentialen $E < 0$ tritt schließlich die Volumenabscheidung des Silbers ein. In anodischer Potentialvorschubrichtung tritt zuerst die Auflösung des zuvor abgeschiedenen Silbers auf. Anschließend wird vor der mit III markierten Stromspitze im Potentialbereich zwischen 0,02 V und 0,05 V eine flache Stromspitze beobachtet, welche im kathodischen Verlauf kein entsprechendes Pendant hat. Die starke Verbreiterung der Stromspitze II, sowie eine Schulterbildung an der Stromspitze III im anodischen Zyklus wird auch von Snyder et al. für Ag-UPD aus sulfathaltigem Elektrolyt berichtet. Als Ursache dafür geben die Autoren eine defektreiche Au(111)-Oberfläche an[SNY09]. Der restliche Stromverlauf in anodischer Richtung ist nahezu symmetrisch zum kathodischen Verlauf und spiegelt die hohe Reversibilität des Ag-UPD-Prozesses wider. Die Integration des CV-Stroms im dargestellten Potentialbereich ergab eine Ladung von $-360 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis zum Abschluss der dritten UPD-Stufe.

STM Messungen offenbarten zwischen erster und zweiter UPD-Stufe eine (4x4)-Struktur des Silbers auf dem Au(111)-Substrat [OGA95][GAC98]. Die theoretische Ladungsmenge für die Abscheidung einer Ag(4x4)-Struktur beträgt ca. $-125 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Durchgeführte Ladungsbestimmungen ergaben eine Ladung von $-60 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die Komplettierung der ersten Stufe der Ag-UPD. Die Beobachtung einer offenen (4x4)-Struktur, sowie die gemessene Ladungsdiskrepanz veranlasste Ogaki zu dem Vorschlag, dass eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen in der UPD adsorbiertem Perchlorat und Silber vorliegen muss, analog der Koadsorption von Sulfat bei der Cu-UPD auf Au(111). Zwischen zweiter und dritter Stufe der UPD konnte bisher keine geordnete Struktur nachgewiesen werden. Nach Abschluss der dritten Stufe zeigten Rastertunnelmikroskopiemessungen eine kompakte (1x1)-Struktur der vollständigen Ag-UPD auf dem Goldsubstrat[HER01][OGA95]. Aus dieser kommensurablen Struktur resultiert eine theoretische Ladungsmenge von $-222 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die Ag-UPD auf einer

flachen Au(111)-Oberfläche, wenn ein Elektron pro abgeschiedenem Ag zur Elektrode fließt. Ogaki et al. gibt die Ladungsmenge für das Abscheiden einer Ag-UPD auf Au(111) aus einer 1 mM AgClO₄/0,1 M HClO₄ Lösung mit $-270 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ an[OGA95]. Bezogen auf die Ladungsmenge für eine Ag(1x1)-Struktur auf einem Au(111)-Substrat entspricht diese Ladungsmenge einer Ag-Belegung von ca. 1,2 ML. Integration des in Abb. 5.6 dargestellten CV im Potentialbereich von $600 \text{ mV} > E > 10 \text{ mV}$ ergab eine Ladungsmenge von $-360 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Die Differenz von $-90 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ zur von Ogaki angegebenen Ladungsmenge wird seine Ursache hauptsächlich in der Oberflächenbeschaffenheit der verwendeten Elektrode haben. Diese ist, im Gegensatz zu den von Ogaki untersuchten Oberflächen, nicht einkristallin und weist dementsprechend eine Rauigkeit auf. Auch ist die geometrische Fläche der Arbeitselektrode nicht präzise begrenzt. Die Begrenzung stellt der innere O-Ring dar, der einen Durchmesser von 5 mm und eine Dicke von 1 mm aufweist. Je nach Anpressdruck kann die Fläche der Arbeitselektrode A_{WE} zwischen $(3 \text{ mm})^2\cdot\pi$ und $(2,5 \text{ mm})^2\cdot\pi$ variieren. Folglich können, bezogen auf die angenommene Grundfläche der Arbeitselektrode von $0,2 \text{ cm}^2$, durch unterschiedliche Anpressdrücke Abweichungen der elektrochemisch aktiven Oberfläche um bis zu 40% entstehen! Zur genauen Bestimmung der Bedeckung des Silbers auf der Elektrode müsste die Rauigkeit der Elektrode bestimmt werden, z.B. durch Adsorption einer kompletten Monolage Cu-UPD und Vergleich mit der gemessenen Ladungsmenge für diesen Prozess auf einem Au(111)-Einkristall.

Aktuelle EQCM Messungen mit simultaner Impedanzspektroskopie der Ag-UPD-Bildung auf polykristallinen Au-Oberflächen aus perchlorsauren Lösungen zeigen eine deutliche positive Abweichung der erwarteten Massenzunahme pro gemessenem Elektron. Diese Beobachtung verbinden die Autoren mit der spezifischen Koadsorption von ClO₄⁻. Ihr Vergleich der Adsorptionskapazitäten zeigte ein Verhältnis zwischen Ag⁺ und ClO₄⁻ von 6:1 für den Beginn der Ag-UPD. Dieses Verhältnis nimmt mit voranschreitender Ag-UPD zu und beträgt bei Potentialen von ca. 0,2 V positiv des Ag/Ag⁺ Nernst-Potentials 4:1 [10]. Hin zu Potentialen $< 0,2 \text{ V}$ nimmt die ClO₄⁻ Adsorption stetig ab und stoppt mit Beginn der Ag-Volumenabscheidung. Da auf den von Berkes eingesetzten defektreichen, polykristallinen Au-Flächen die Stromspitzen sehr breit sind, kann hier über den Vergleich der CVs bzw. der Potentiale nicht eindeutig geklärt werden, bei welchem Ag⁺/ClO₄⁻-Adsorptionsverhältnis die hier vorgestellten Experimente zur Ag-UPD-Bildung stattfinden. Für die Silbervolumenabscheidung ergaben EQCM Messungen keine

Abweichung des Masse- Ladungsverhältnisses[GIL00]. Somit ist hier eine spezifische Koadsorption von Perchlorat, verbunden mit einer ladungsneutralen Silberabscheidung für diesen Prozess, auszuschließen

In Abb. 5.6 sind zusätzlich die Startpotentiale der im Folgenden durchgeführten Experimente gekennzeichnet. Abb. 5.7 zeigt repräsentative Transienten für Pulsexperimente im Bereich von (ia) Stromspitze I der Ag-UPD, (ib) Stromspitze III der Ag-UPD, (ii) der Ag-Abscheidung auf einer vollständigen Ag-UPD-Schicht und (iii) der Ag-Volumenabscheidung auf einem zuvor auf dem Au-Substrat abgeschiedenen, ca. 300 ML dicken, Ag-Film. Des Weiteren sind in den Abbildungen die Transienten für Potential und Stromdichte dargestellt. Die Pulsamplitude betrug für die Abscheidungen innerhalb des UPD-Bereichs -30 mV, für die zwei weiteren Prozesse jeweils -10 mV. Analog den Experimenten mit Cu wurden vor jedem Experiment Gleichgewichtsbedingungen eingestellt, d. h. es floss vor Beginn der Pulsexperimente kein messbarer Strom. Im Folgenden wird auf die verschiedenen Prozesse und deren Transienten und Ergebnisse im Einzelnen eingegangen.

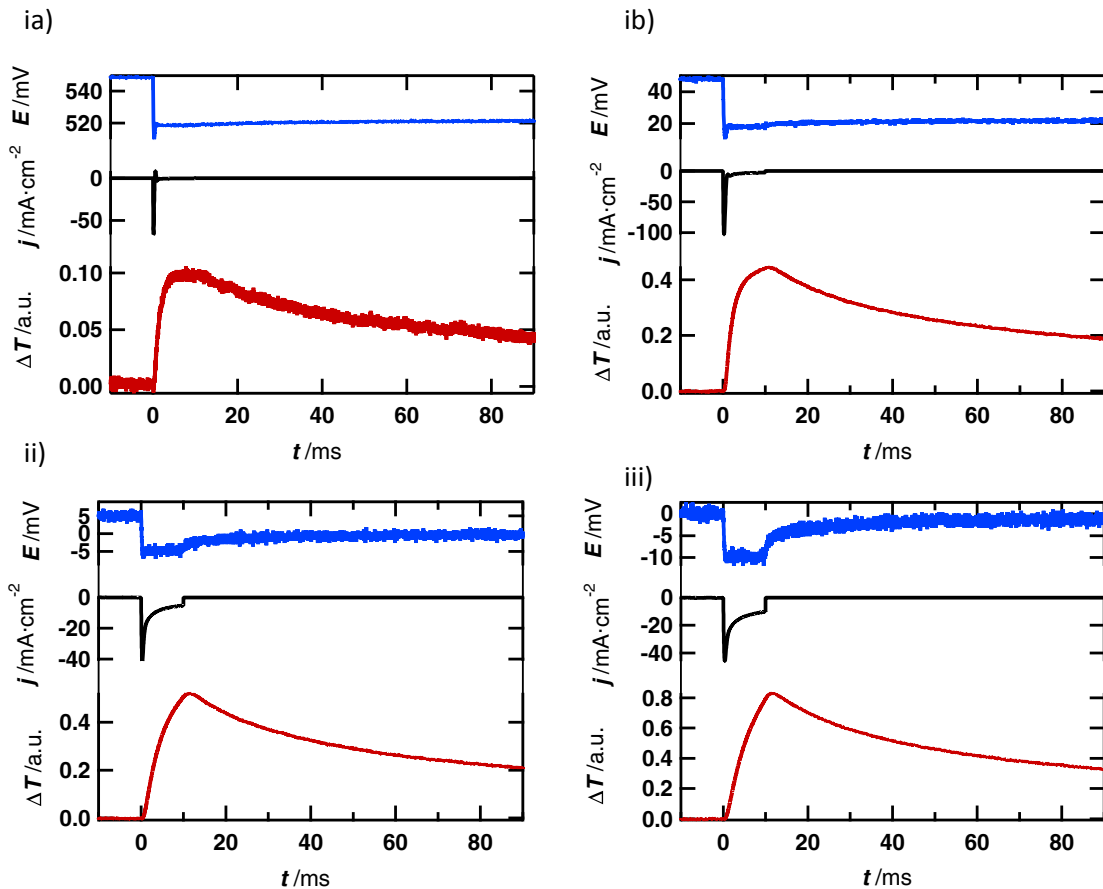


Abb. 5.7: Transienten für Potential (E), elektrochemische Stromdichte (j) und Temperaturänderung (ΔT) für: ia) erste Stufe der Ag-UPD; ib) dritte Stufe der Ag-UPD ii) Ag-Abscheidung auf einer Ag-UPD; iii) Ag-Abscheidung auf einem ca. 300 ML dicken Ag-Film, angeregt jeweils mit einem 10 ms andauernden Potentialpuls. Elektrode war ein mit Gold bedampftes, 50 μm dickes Saphirplättchen. Als Elektrolyt diente eine 20 mM AgClO_4 /1 M HClO_4 Lösung. Das Startpotential betrug im Fall der ersten Stufe der UPD 0,55 V, für die dritte UPD Stufe 0,05 V, für die Abscheidung von Ag auf der Ag-UPD 5 mV und für die Volumenabscheidung von Ag auf einem Ag-Film 0 V.

ia) Erste Stufe der Ag-Unterpotentialabscheidung

Das Startpotential lag bei 0,55 V. Anschließend wurde ein 10 ms langer Potentialpuls mit einer Amplitude von -30 mV durchgeführt. In der Stromtransiente wurde in der ersten Millisekunde des Potentialpulses eine große Stromspitze beobachtet, gefolgt von einer raschen Abnahme des Stroms. Im OCP Betrieb nach Pulsende erlosch der Strom und das Potential verharrte nahezu auf dem Wert, den es während des Potentialpulses erreichte.

Somit hat sich das Oberflächenpotential durch die Ag-UPD um -30 mV verändert. Die Temperaturzunahme ist zu Pulsbeginn besonders stark und schwächt sich, aufgrund des nach der Ladespitze deutlich abnehmenden Stroms, gegen Pulsende ab. Die Relaxation der Temperatur begann etwa 1 ms nach Ende des Potentialpulses und erreichte nach 0,5 s den Ausgangswert vor Beginn des Pulsexperimentes. Die Integration der Stromtransiente über die Zeit der Pulsdauer ergab eine Ladung von $-19 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, verursacht durch die Bildung der ersten Stufe der Ag-UPD. Bei $-222 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ für eine (1x1)-Struktur des Silbers auf einer Au(111)-Oberfläche entspräche dies der Abscheidung von etwa 10% einer ML Ag-UPD. Bezogen auf die im STM nachgewiesene (4x4)-Struktur[OGA95], welche bei vollständiger Ausbildung eine Silberbedeckung von 0,56 ML aufweist, war die erste Stufe der Ag-UPD zu etwa 20% abgeschlossen. Impliziert man eine Doppelschichtkapazität von etwa $30 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, wie sie von Berkes bei beginnender Ag-UPD auf polykristallinem Au gemessen wurde[BER10], ergibt sich bei diesem Puls eine Doppelschichtladung von $0,9 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$. Somit entstehen etwa 5% der im Puls gemessenen Ladung durch Laden der Doppelschicht.

ib) Dritte Stufe der Ag-Unterpotentialabscheidung

Das Startpotential für dieses Pulsexperiment lag bei 0,05 V. Anschließend wurde ein 10 ms langer Potentialpuls mit einer Amplitude von -30 mV aufgeprägt. Die Transienten sind den zuvor beschriebenen Transienten zur Bildung der ersten Stufe der Ag-UPD sehr ähnlich. In der Stromtransiente tritt ein kleiner Buckel nach Beendigung der Ladespitze auf (in Abb. 5.7(ib) nicht zu erkennen), welcher auf einen Nukleations- und Wachstumsprozess hindeutet. Die Integration der Stromtransiente über die Pulsdauer ergab eine Ladung von $-91 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\approx 0,4$ ML, bezogen auf eine ideale Ag(111)-Oberfläche).

Ag-Abscheidung auf einer Ag-UPD-Schicht

Die Transienten für die Ag-Abscheidung auf einer zuvor hergestellten, kompletten Ag-UPD unterscheiden sich deutlich von den bei der UPD Bildung beobachteten. Das Startpotential für das Pulsexperiment war 5 mV, die Pulsamplitude betrug in diesem Fall -10 mV. Die Stromspitze in der Stromtransiente war deutlich breiter und der anschließende Abfall des Stroms wesentlich geringer. Das Potential relaxierte nach Abschalten des Stroms innerhalb von 100 ms auf das in dieser Lösung herrschende Nernst-Potential der Ag/Ag^+ -Reaktion und liegt somit etwa 5 mV negativ des Startpotentials. Die im Zeitraum des Potentialpulses geflossene Ladung beträgt $-105 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ und entspricht der Abscheidung von ca. 0,5 Monolagen Ag, bei einer angenommenen Ladungsmenge von $-226 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ für die Abscheidung einer vollständigen Monolage Ag auf einer flachen Ag(111)-Oberfläche und einem gemessenen Elektron im äußeren Stromkreis pro abgeschiedenem Ag^+ -Ion. Durch diesen Prozess findet ebenfalls eine Erwärmung der Elektrode statt.

Ag-Abscheidung auf der Ag-Volumenphase

Nach in-situ Abscheidung eines etwa 300 ML dicken Ag-Films auf der Au-Oberfläche wurde das Potential auf das Ag/Ag^+ -Nernst-Potential geregelt. Die Abscheidung auf dem Silberfilm wurde induziert durch einen Potentialpuls mit einer Amplitude von -10 mV. Es flossen über die Dauer von 10 ms ca. $-166 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, entsprechend etwa 0,7 ML Silber, die abgeschieden wurden. Das Potential relaxiert binnen 30 ms auf das in der Lösung herrschende Ag/Ag^+ -Nernst-Potential. Die Temperatur der Elektrode nahm auch hier zu, die zugehörige Transiente ähnelt stark derjenigen, die bei der Ag-Abscheidung auf Ag-UPD erhalten wurde. Dies deutet darauf hin, dass die Abscheidungsprozesse auf der Ag-Monolagenschicht und einem dicken Ag-Film kaum Unterschiede aufweisen und somit, im Gegensatz zum Kupfer, keine zusätzliche Anionenbeteiligung vorliegt.

5.2.2 Vergleich der verschiedenen Abscheidungsprozesse des Silbers

Wie im Detail schon für das System $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ beschrieben (s. Kap. 5.1.2), wurde für jeden Abscheidungsprozess eine Pulssequenz mit variierender Amplitude durchgeführt und die jeweils gemessene Temperaturänderung auf die während des Pulses geflossene

Ladung normiert und anschließend kalibriert. In Abbildung 5.7 wurden die normierten Wärmen gegen die Pulsamplitude aufgetragen. Die Fehlerbalken in Abbildung 5.7 spiegeln die Unsicherheiten bei der Temperaturbestimmung durch Signalrauschen wider. Extrapolation der Messwerte, bzw. Interpolation im Falle der Ag-Volumenabscheidung, durch lineare Regression auf eine Pulsamplitude von Null ergibt die Peltier-Wärme für den jeweiligen Prozess. Ein Vergleich mit Abb. 5.4 offenbart, dass im Gegensatz zur Kupferabscheidung die gemessenen Peltier-Wärmen bei den unterschiedlichen Stadien der Silberabscheidung nur geringe Unterschiede aufweisen. Die größte Differenz von $3 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ tritt zwischen Ag-Volumenabscheidung und erster Stufe der Ag-UPD auf. Die Differenzen der Wärmetönung zwischen zweiter Ag-UPD Stufe, Ag-Abscheidung auf einer Ag-UPD-Schicht und Ag-Volumenabscheidung liegen im Bereich von $1 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$. Dieses Ergebnis deutet für diese drei untersuchten Prozesse auf eine einheitliche Stöchiometrie der Abscheidungsreaktion hin. Im Gegensatz zu den Beobachtungen am Cu-System bedeutet dies keinen signifikanten Unterschied der Anionenbeteiligung zwischen den unterschiedlichen Stadien der Silberabscheidung. Es wird bei der Ag-Abscheidung auf der Ag-UPD keine Abweichung vom linearen Verlauf der Wärme mit dem Überpotential beobachtet, wie es bei der Cu-Abscheidung auf einer zuvor hergestellten Cu-UPD Schicht der Fall war.

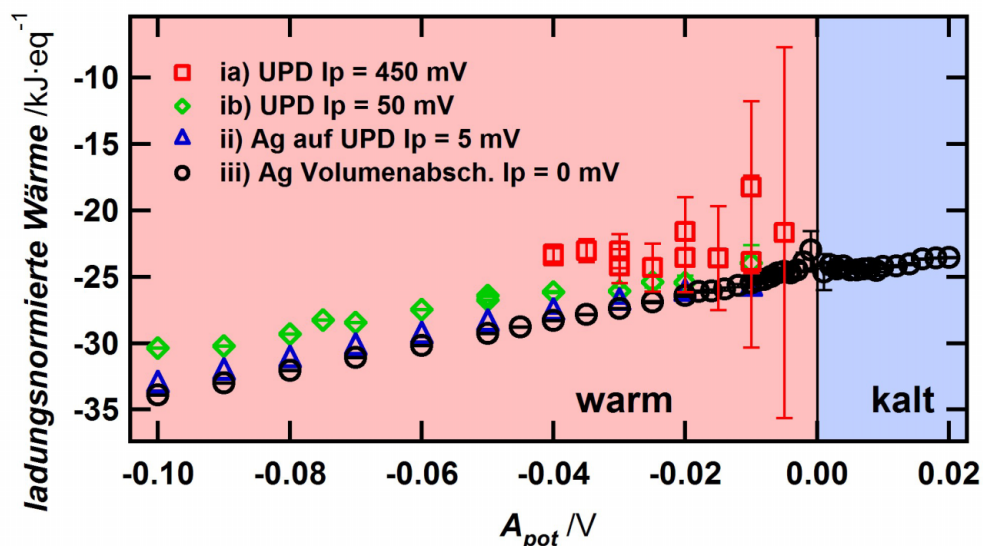


Abb 5.7: Ladungsnormierte Wärmen, aufgetragen gegen die Pulsamplitude für vier verschiedene Stadien der Ag-Abscheidung. Gemessen auf einer Au-Oberfläche in $20 \text{ mM AgClO}_4/1 \text{ M HClO}_4$ Lösung.

Die Peltier-Wärme der Ag-Abscheidung auf einer vollständigen Ag-UPD (Dreiecke in Abb. 5.7) beträgt $-24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und entspricht somit nahezu der in dieser Lösung gemessenen Peltier-Wärme der Ag-Volumenabscheidung von $-25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Kreise). Die Steigung beider Geraden beträgt etwa $90 \text{ kJ}(\text{eq}\cdot\text{V})^{-1}$, entsprechend etwa 90% der aus den Pulsamplituden erwarteten Polarisationswärme. Für die erste Stufe der Ag-UPD beträgt die Peltier-Wärme $-21 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$, die Steigung der ladungsnormierten Wärme mit der Pulsamplitude etwa $62 \text{ kJ}\cdot(\text{eq}\cdot\text{V})^{-1}$. Die dritte Stufe der Ag-UPD zeigt eine Peltier-Wärme von $-24 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$, und einer Steigung von $64 \text{ kJ}\cdot(\text{eq}\cdot\text{V})^{-1}$. Die Ergebnisse der Peltier-Wärmen sind zur Übersicht für alle Prozesse noch einmal in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die in Tab. 5.1 angegebenen Fehler entsprachen dabei den Fehlern der Regressionsgeraden.

Die Temperaturmaxima der in Abb. 5.6 gezeigten Temperaturtransienten treten alle etwa 1-2 ms nach Inbetriebnahme des OCP-Modus auf, analog der Verzögerung, die auch bei den Laserexperimenten in Kapitel 3 beobachtet wurden. Somit gibt es keine Anzeichen in den Transienten für nachgelagerte, ladungsneutrale Prozesse, die einhergehen mit einer Wärmetönung.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Peltier-Wärmen und irreversiblen Wärmebeiträge für die verschiedenen Stadien der Ag-Abscheidung.

Prozess	$\Pi / \text{kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$	$q_{\text{Pol}}\cdot(\text{F}\cdot\text{V})^{-1} / \text{kJ}\cdot(\text{eq}\cdot\text{V})^{-1}$
Ag-UPD I	$-21,4\pm 1$	62 ± 4
Ag-UPD III	$-23,6\pm 0,2$	$68\pm 3,8$
Ag auf Ag-UPD	$-24,4\pm 0,1$	$88 \pm 1,9$
Ag Volumenabscheidung	$-24,7\pm 0,1$	$90 \pm 2,1$

Berücksichtigung der Fehlerbalken bei der linearen Regression, im Falle der Bildung der ersten Stufe der UPD in Abb. 5.7, führt zu einer Steigerung der Peltier-Wärme dieses Prozesses auf $-23,1 \pm 2,11 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$.

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse für das System Silber/Perchlorat

Ozeki gibt die Peltier-Wärme der Ag-Volumenabscheidung aus dem gleichen Elektrolyten mit $-28 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ an, jedoch finden sich zu diesem Wert keine direkten Angaben zum Messfehler[OZE83]. In früheren Arbeiten von Ozeki mit gleichem experimentellen Aufbau gibt er den Fehler der Peltier-Wärmen für drei Cu-haltige Elektrolyte zwischen $2-4 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ an[OZE79]. Der in Kapitel 4 ermittelte Fehler der Kalibrierung für die in dieser Arbeit angewandte Methode liegt im Bereich von $2 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$, somit liegen die Differenzen zwischen Literaturwert im Fehlerbereich der beiden kalorimetrischen Methoden.

Typische Umsätze bei Ozeki lagen im Bereich von 20-200 ML, wohingegen der Umsatz in den hier vorgestellten Experimenten maximal 2 ML betrug und damit um 1-2 Größenordnungen geringer war. Durch diese deutlich geringeren Umsätze können Effekte durch transiente Oberflächenreaktionen, welche nicht zur Reaktion der Volumenabscheidung gehören oder der Volumenabscheidung vorausgehen, einen Beitrag zur gemessenen Wärmetönung haben. Als erster Schritt der Silberabscheidung ist die Bildung einer stationären Ag-Adatomkonzentration[GER58][MEH57] auf der Silberoberfläche denkbar, die sich im Bereich von μs einstellt und über die 10 ms der Abscheidung etwa konstant bleibt. Ein Ag-Adatom sollte eine höhere Entropie als ein vollständig immobilisiertes, im Kristall eingebautes Ag-Atom aufweisen. Unter diesem Gesichtspunkt scheint es folgerichtig zu sein, dass bei kurzen Pulsen im Millisekunden Bereich und geringen Umsätzen im Bereich von einer Monolage eine kleinere Entropieabnahme beobachtet wird, als bei einer langfristigen Volumenabscheidung von Silber. Damit könnte auch der Einfluss der transienten Adatombildung auf die Peltier-Wärme einen merklichen Einfluss haben.

Um diese These zu prüfen, wurde ein zusätzliches Experiment durchgeführt, in dem galvanostatische Pulsexperimente mit einer Pulsdauer zwischen 10 ms und 900 ms durchgeführt wurden. Für jede Pulslänge wurde die übliche Pulsserie durchgeführt, im galvanostatischen Fall mit steigender Stromamplitude. Die Stromamplitude variierte in jeder Serie zwischen 0,25 mA und 10 mA. Die maximalen Umsätze der experimentellen Serien erreichten dadurch Größenordnungen zwischen ca. 2-180 ML. Da durch längere Pulsdauer der Wärmeverlust durch Wärmetransport in den Elektrolyt zunimmt, ist eine individuelle Kalibrierung zu jeder Pulsdauer nötig. Dazu wurden im Anschluss analoge experimentelle Serien für die $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Elektronentransferreaktion aus dem

Hexacyanidokomplex durchgeführt. Der Vergleich der experimentell bestimmten Peltier-Wärmen $\Pi^{\text{Ag}}/\Pi^{\text{Fe}}$ lieferte bei Pulslängen von 900 ms ein Verhältnis von 0,56, sehr nahe am Verhältnis 0,62, was sich aus den Literaturwerten der Peltier-Wärmen beider Redox-Paare ergibt[OZE83][BOD94]. Bei kürzeren Pulslängen nimmt Π^{Ag} ab, bis das Verhältnis bei 10 ms Pulsen 0,52 beträgt.

Die maximale Ag-Adatom-Konzentration auf der Silberoberfläche sollte in der Größenordnung $< 1 \text{ ML}$ liegen und im Verlauf der Abscheidung konstant bleiben, vorausgesetzt, die Anzahl der Oberflächenatome ändert sich nicht signifikant durch dreidimensionales Wachstum der Ag-Volumenphase. Der entropische Effekt, verursacht durch die Adatombildung, sollte mit steigendem Umsatz relativ zur Gesamtentropieänderung zunehmend kleiner werden, da ein Großteil der Gesamtentropieänderung nun durch die Reaktion $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$ erzeugt wird. Die gemessenen Verhältnisse bei steigender Pulsdauer unterscheiden sich zwar nur geringfügig, die Tendenz ist nichtsdestotrotz im Einklang mit der These einer transienten Ag-Adatombildung bei einsetzender Ag-Abscheidung. Allerdings muss beachtet werden, dass diese gemessenen Änderungen in der Nähe der in Kapitel 3 ermittelten Schwankungen der hier angewandten Kalibriermethode liegen und somit nur als Indiz gewertet werden sollten.

Unter Berücksichtigung des angegebenen relativen Fehlers ist die maximale Differenz der Peltier-Wärmen von Ag-Volumenabscheidung und Bildung der ersten Stufe der Ag-UPD $3,3 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$. In Anbetracht der für das Kupfer erhaltenen Ergebnisse ist es geradlinig, diese Differenz auf die Beteiligung von Anionen während des UPD-Prozesses zurück zu führen. Betrachtet man eine Koadsorption von Perchlorationen während der ersten Stufe der Ag-UPD-Bildung, würden diese, analog zur Cu-UPD, zwei entropische Effekte nach sich ziehen:

- i) Entropieänderung durch begleitende, ladungsneutrale Ag-Abscheidung
- ii) Entropieänderung durch Adsorption des Anions selbst

Eine ladungsneutrale Abscheidung würde, bedingt durch die positive Entropie des Silbers in Lösung von s^0 ($\text{Ag}^+(\text{aq}) = 50,1 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ [MAR85] und durch Normierung der gemessenen Wärme auf die geflossene Ladung, eine Vergrößerung des Betrags der Peltier-Wärme nach sich ziehen. Somit kann die ladungsneutrale Silberabscheidung nicht die Tendenz einer betragsmäßig kleineren Peltier-Wärme der UPD-Bildung im Vergleich zur Volumenabscheidung erklären.

Zieht man den Adsorptionsprozess des Perchlorations in Betracht, wobei die absolute Entropie der solvatisierten Spezies $\text{ClO}_4^-(\text{aq})$ mit $204 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ tabelliert ist [MAR85], wird deutlich, dass der entropische Effekt für die Adsorption das analoge Vorzeichen zur Silberabscheidung aufweist. Auch wenn die Entropie der adsorbierten $\text{ClO}_4^-(\text{ad})$ -Spezies nicht bekannt ist, ist diese auf Grund der eingeschränkten Mobilität, sowie der wahrscheinlich teilweisen Desolvatisierung bei spezifischer Adsorption, geringer als die des in Lösung befindlichen $\text{ClO}_4^-(\text{aq})$. Damit kann die geringere Peltier-Wärme der Bildung der ersten Stufe der Ag-UPD nicht auf einen „Kompensationseffekt“ durch den Entropiebeitrag des koadsorbierten Perchlorations zurückzuführen sein.

Geht man umgekehrt von einer Desorption von vorher auf dem Au-Substrat adsorbierten Perchlorationen aus, drehen sich die beiden entropischen Effekte um. Es wird pro gemessenem Elektron im äußeren Stromkreis weniger als ein Ag^+ -Ion reduziert, da ein Teil der zur Elektrode geflossenen Elektronen zur Desorption von Perchlorationen beiträgt. Durch Ladungsnormierung der gemessenen Wärme sinkt so der Betrag der Peltier-Wärme. Auch führt die Desorption von Perchlorationen selbst zu einer Entropiezunahme, welche der Entropieabnahme durch Silberabscheidung entgegen wirkt. Beide Effekte führen also zu einer betragsmäßigen Verminderung der Peltier-Wärme des UPD-Prozesses, wie es auch experimentell beobachtet wird. Im Folgenden findet eine Abschätzung statt, wie groß die Änderungen in den Bedeckungen der jeweiligen Spezies sein müssen, um die beobachtete Differenz von $3,7 \text{ kJ} \cdot \text{eq}^{-1}$ zu erzielen.

Die Peltier-Wärmen für den UPD-Prozess Π^{UPD} , sowie für den Prozess der Volumenabscheidung des Silbers Π^{Vol} können mit Gl. 5.1 und 5.2 beschrieben werden.

$$\Pi^{\text{UPD}} = -T(\Delta_R S^{\text{Vol}} + n\Delta_R S^{\text{Des}}) - \Delta q^* \quad 5.1$$

$$\Pi^{\text{Vol}} = -T(\Delta_R S^{\text{Vol}}) - \Delta q^* \quad 5.2$$

Dabei steht $\Delta_R S^{\text{Vol}}$ in beiden Gleichungen für die Reaktionsentropieänderung durch Abscheidung des Silbers. Da beide Messungen im gleichen Elektrolyten durchgeführt wurden, sind die Transportwärmeänderungen Δq^* gleich und die Differenz beider Gleichungen ergibt $n\Delta_R S^{\text{Des}}$. In $\Delta_R S^{\text{Des}}$ ist die Summe der Entropieänderungen durch Desorption der Perchlorationen und verminderter Silberabscheidung enthalten. Die Entropie eines adsorbierten Ions ist dabei niedriger als die eines in Lösung befindlichen Ions. Zur Übersichtsrechnung wird der extremfall angenommen - die absolute Entropie

des adsorbierten Perchlorations beträgt dabei null. Damit ergibt sich $\Delta_R S = 204 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ für den reinen Desorptionsprozess des Perchlorats. Hinzu kommt, dass für diesen Prozess ein Elektron benötigt wird, parallel also ein Silberatom weniger auf der Elektrode abgeschieden wurde. Bei $0,02 \text{ M Ag}^+$ Konzentration beträgt $s(\text{Ag}^+(\text{aq}))$ nach Gl. 2.21 $83 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$, dadurch vergrößert sich die Entropieänderung durch den Desorptionsprozess (begleitet von der ladungsneutralen Adsorption des Silbers) auf $\Delta_R S^{\text{Des}} = 287 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Mit diesem Zahlenwert kann die Änderung in der Perchloratbedeckung n berechnet werden. Gleichzeitig entspricht n auch der Menge an Silber, die aufgrund der Ladungserhaltung nicht abgeschieden wurde. Die so berechnete Bedeckungsänderung ergibt sich zu $0,04$ Monolagen (bezogen auf die Anzahl der Au-Atome auf einer Au(111)-Oberfläche). Betrachtet man die auf Goldsubstraten gefundenen Perchloratbedeckung von $0,25$ - $0,2 \text{ ML}$ [UCH97], würden durch die Ausbildung der ersten Stufe der Ag-UPD etwa 16 - 20% dieser adsorbierten Ionen desorbiert werden.

Zum Vergleich: Uchida bestimmte mit Hilfe von ECQM Messungen in sulfatsauren Elektrolyten die Bedeckungsänderung von Silber und Sulfat während der Abscheidung der ersten Stufe der Ag-UPD. Nach Ausbildung einer abgeschlossenen Ag $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur betrug die Ag-Bedeckung $0,33 \text{ ML}$. Parallel nahm die Sulfatbedeckung von anfänglichen $0,33 \text{ ML}$ auf dem reinen Au-Substrat durch die Bildung der Ag $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur auf $0,3 \text{ ML}$ ab[UCH95]. Die hier aus den Entropieänderungen berechneten Änderungen in der Perchloratbedeckung durch Bildung der ersten Ag-UPD-Stufe liegen also in der Größenordnung der von Ogaki beobachteten Änderungen der Sulfatbedeckung während der Bildung der Ag $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Struktur aus sulfatsauren Elektrolyten. Unter Berücksichtigung, dass die absolute Entropie der adsorbierten Perchloratspezies $s(\text{ClO}_4(\text{ad})) > 0$ ist, würde die Abnahme in der Perchloratbedeckung noch größer ausfallen. Trotzdem handelt es sich im Falle der Ag-UPD um mindere Änderungen in der absoluten Anionenbedeckung. Verglichen zur Cu-UPD, bei der ein Adsorptionsverhältnis von $2:1$ zwischen Cu^{2+} und SO_4^{2-} während der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Phase vorliegt und die Sulfatbedeckung durch Bildung dieser Phase um etwa 33% einer Monolage ansteigt[SHI94].

Mit dem Wissen, dass entropische Effekte einen geringen Beitrag zur Stabilisierung der ersten Stufe der Ag-UPD leisten, muss die attraktive Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung hauptsächlich enthalpischer Natur sein. Der Potentialunterschied zwischen Silberabscheidung auf einer Silberoberfläche und der Silberabscheidung in der ersten

Phase der Ag-UPD beträgt etwa 0,545 V. Der Entropieunterschied ergibt sich aus der Peltier-Wärmendifferenz von $3,7 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ zu etwa $12 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ und folglich beträgt die Enthalpiedifferenz $\Delta H = -(96485,3 \text{ C}\cdot\text{eq}^{-1}\cdot 0,545 \text{ V}) + 298 \text{ K}\cdot 12 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1} = -49 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$.

Für die Prozesse der dritten Stufe der Ag-UPD-Bildung, sowie Ag-Abscheidung auf der kompletten Ag-UPD sind die Differenzen in den Peltier-Wärmen im Vergleich zur Volumenabscheidung mit etwa $1 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ so klein, dass hier für alle drei Prozesse von einem einheitlichen Reaktionsmechanismus, folglich auch einer einheitlichen Stöchiometrie aller Prozesse, ausgegangen wird.

Bedingt durch die geringen Unterschiede in den Peltier-Wärmen der Ag-UPD-Prozesse und der Ag-Volumenabscheidung muss der Potentialunterschied für die Bildung der dritten UPD-Phase ebenfalls ihren Ursprung in der Reaktionsenthalpie haben. Bei etwa 50 mV Potentialdifferenz zwischen Stromspitze III der UPD und dem Nernst-Potential der Ag/Ag^+ -Reaktion entspricht $\Delta_{\text{R}}G = -4,8 \text{ kJ}/\text{eq}^{-1}$. Berücksichtigt man den Unterschied in den gemessenen Entropieänderungen beider Prozesse von $T\Delta S = 1 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ beträgt nach $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ die Differenz in freien Enthalpie gleich $\Delta H = 3,8 \text{ kJ}/\text{eq}^{-1}$.

6. Kalorimetrie am System der Wasserstoffadsorption an Platin

Für die Zukunft gilt Wasserstoff als ein großer Hoffnungsträger zur Erzeugung und Speicherung von Energie. Die gezielte und möglichst effiziente Umwandlung chemischer in elektrische Energie wird dabei in Zukunft eine vitale Rolle bei der lokalen Energieerzeugung spielen, z.B. für den Antrieb von Kraftfahrzeugen. In diesem Bereich liegen die Probleme vor allem bei der Entwicklung effizienter Brennstoffzellen. Dort gilt es, die meist großen Aktivierungsenergien, die benötigt werden um die chemische Energie freizusetzen, durch den Einsatz von geeigneten Elektrodenmaterialien zu senken.

Die Entwicklung solcher Elektroden nimmt folglich einen großen Stellenwert bei industriell geförderter Forschung ein. Ziel ist es, katalytisch aktive Materialien zu entwickeln oder bereits vorhandene so zu optimieren, dass sie einen größtmöglichen Wirkungsgrad bei der Umwandlung der Energie erzielen, sollte gleichzeitig gut verfügbar und billig sind. Trotz der Vielzahl an inzwischen bekannten, katalytisch aktiven Materialien, besitzen auf Platin basierende Katalysatoren immer noch den Status eines Modellsystems für die Elektrokatalyse von Reaktionen, an denen Wasserstoff, in molekularer oder ionischer Form, beteiligt ist. Oft ist das Ziel der Forschung an diesem Modellsystem ein tieferes Verständnis der zur katalytischen Aktivität beitragenden Prozesse auf molekularer Ebene zu gewinnen. Dieses Verständnis spielt eine entscheidende Rolle für die gezielte Optimierung bestehender Katalysatormaterialien, oder der Entwicklung zukünftiger aktiver Materialien. Zum Verständnis einer heterogen katalysierten Reaktion auf molekularer Ebene ist einerseits die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Phasengrenze vorausgesetzt, an der die katalysierte Reaktion abläuft, und andererseits benötigt man das Wissen über den physikochemischen Zustand der involvierten Spezies.

An Platin tritt das Phänomen der Wasserstoffadsorption auf. Diese findet bei Potentialen positiv des der gasförmigen Wasserstoffentwicklung statt. Aufgrund dieser Ähnlichkeit zu den Metalladsorbatschichten der Unterpotentialabscheidung, wird die Wasserstoffadsorption im Folgenden als Wasserstoff-Unterpotentialabscheidung (H-UPD) bezeichnet. Die H-UPD wurde eingängig mit einer Vielzahl an elektrochemischen und spektroskopischen Methoden sowohl in-situ als auch ex-situ im UHV untersucht (z. B.: [SUM92][BEW82]). Sie soll in dieser Arbeit als Beispielsystem dienen, um thermodynamische Daten zur Wasserstoffadsorption durch Einsatz der Mikrokalorimetrie zu erhalten.

Zur experimentellen Untersuchung der H-UPD wird vor allem die in Kapitel 4.2.2 beschriebene periodische Modulationsmethode angewandt. Deshalb widmet sich der erste Abschnitt dieses Kapitels ausführlich der Charakterisierung dieses experimentellen Modus. Ziel dieser Charakterisierung ist die Bestimmung der optimalen experimentellen Betriebsparameter dieser Methode, die in den späteren Messungen der H-UPD Anwendung finden.

Der zweite Abschnitt widmet sich der H-UPD aus schwefel- und perchlorsauren Elektrolyten. An diesen Systemen soll überprüft werden, ob die in Kapitel 2 vorgestellten thermodynamischen Zusammenhänge auch für diesen Adsorptionsprozess uneingeschränkt gültig sind. Abschließend wird ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den Ergebnissen anderer Methoden durchgeführt und diskutiert.

Im letzten Abschnitt wird der Einfluss der Platinmorphologie auf die Wärmetönung während der H-UPD bestimmt. Daraus sollen Rückschlüsse auf den entropischen Beitrag zur katalytischen Aktivität dieser Substrate gezogen werden.

6.1 Charakterisierung der experimentellen Methode mit periodischer Potentialmodulation

Zur Untersuchung der H-UPD soll zusätzlich zur Pulsmethode die Modulationsmethode angewendet werden. Bevor kalorimetrische Untersuchungen mit Hilfe der Modulationsmethode durchgeführt werden konnten, mussten zuerst die optimalen Versuchsparameter für Größen wie z.B. Frequenz und Amplitude der Potentialmodulation gefunden werden. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, die im Folgenden genauer beleuchtet werden.

6.1.1 Einfluss der Modulationsfrequenz auf die thermische Antwort

Um den Einfluss der Modulationsfrequenz f auf die thermische Antwort des Sensors zu untersuchen, wurden an drei unterschiedlichen elektrochemischen Systemen Messungen im Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 10 kHz durchgeführt. Über die Informationen aus den gemessenen Amplituden der Temperaturänderung, Stromamplituden, sowie deren jeweiliger Phasenwinkel wurde abschließend die optimale Modulationsfrequenz ermittelt, die in den späteren Experimenten zur Untersuchung der H-UPD auf Platin verwendet wurde.

Elektronentransferreaktion des Fe²⁺/Fe³⁺

Als erstes wurde die Elektronentransferreaktion des Fe²⁺/Fe³⁺ aus einer äquimolaren Lösung der beiden Hexacyanidoferratkomplexe untersucht. Die Konzentration des jeweiligen Komplexsalzes betrug $c = 0,1$ M. Arbeitselektrode war eine 50 μm dicke Goldfolie, die Amplitude der Potentialmodulation betrug $A_{mod} \approx \pm 5$ mV.

Abb. 6.1a zeigt die gemessene Stromamplitude I_0 auf der linken Ordinate. Die zugehörige Phasenverschiebung φ , bezogen auf die Potentialmodulation, ist auf der rechten Ordinate abgebildet. Der Anstieg der Stromamplitude bis zu einer Modulationsfrequenz von 100 Hz ist auf eine Transportlimitierung der elektroaktiven Spezies zurückzuführen. Bei kleinen Modulationsfrequenzen treten große Ladungsumsätze auf, was zur Folge hat, dass eine signifikante Verarmung des Elektrolyten in der unmittelbaren Umgebung der Elektrode auftritt und der Strom abnimmt. Im Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 1000 Hz tritt

keine Limitierung durch Massentransport auf und die Amplitude des Stroms ist etwa konstant. Die gemessene Abnahme zu größeren Frequenzen hin hat ihre Ursache in der Zeitkonstante des Potentiostaten. Diese lag im Bereich von mehreren 100 μs , womit das gezielte Regeln des Zellpotentials auf die gewünschte Amplitude durch den Potentiostaten bei $f > 1000$ Hz unmöglich war. Die reale Amplitude des Potentials an der Arbeitselektrode verringerte sich und in der Folge sank der Strom. Die Phasenverschiebung des Stroms gegenüber der Potentialmodulation an der Arbeitselektrode liegt für alle Frequenzen im Bereich von null Grad, charakteristisch für eine elektrochemische Reaktion, die vom Durchtrittswiderstand dominiert wird.

Aus der Stromamplitude wird die Ladung einer halben Periodendauer über die Beziehung $Q = I_0 \cdot \omega^{-1}$ berechnet. Dabei ist ω die Kreisfrequenz, zugänglich über $\omega = f \cdot 2 \cdot \pi$. Auch hier muss davon ausgegangen werden, dass in dieser Gesamtladung ein kapazitiver Anteil enthalten ist, entstehend durch Umladen der Doppelschicht. Da mit steigender Frequenz die Umladegeschwindigkeit dE/dt zunimmt, sollten demzufolge auch kapazitive Ströme, bzw. Ladungsanteile mit steigender Frequenz zunehmen. Das verstärkte Auftreten kapazitiver Effekte sollte zudem in einer progressiven Phasenverschiebung des Stroms hin zu 90° resultieren. Wie in Abb. 6.1(a) ersichtlich, wird diese Phasenverschiebung nicht beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die kapazitiven Ströme, im Vergleich zum Faradayschen Strom sehr klein sind. Zur späteren Größtfehlerabschätzung der ladungsnormierten Temperaturänderung wurde eine typische Größenordnung der Doppelschichtkapazität von $C_{DL} = 30 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ für die Goldoberfläche gewählt und der kapazitive Anteil der Ladung abgeschätzt. Dieser beträgt $3 \cdot 10^{-8}$ C bei einer Umladung von 5 mV und einer Elektrodenfläche von $0,2 \text{ cm}^2$. Zum Vergleich: Die berechneten Gesamtladungen der Halbzyklen liegen zwischen $8 \cdot 10^{-5}$ C (bei $f = 1$ Hz) bis $3 \cdot 10^{-8}$ C (bei $f = 3000$ Hz).

In Abb. 6.1(b) ist die umsatznormierte Amplitude der Temperaturänderung $\Delta T_0/Q$ auf der linken Ordinate abgebildet, die rechte Ordinate zeigt die Phasenwinkeldifferenz $\Delta\varphi$ zwischen Temperatur- und Stromsignal. Alle Messwerte sind gegen die Modulationsfrequenz f aufgetragen. Die Fehlerbalken ergeben sich durch eine Größtfehlerabschätzung, in welcher der oben berechnete kapazitive Anteil der Gesamtladung als Fehler eingeht. Durch Subtrahieren der berechneten kapazitiven Ladung von der gemessenen Gesamtladung erhält man die durch die Elektronentransferreaktion entstandene Ladung. Diese ist folglich immer kleiner als die Gesamtladung. Bedingt durch die Normierung der Temperaturamplitude auf die gemessene Gesamtladung ergeben sich demnach nur positive Fehlerbereiche. Der Fehlerbalken des Messwerts bei $f=10$ kHz liegt im Bereich 120 a.u. bis ca. 1000 a.u. und ist zugunsten der Übersichtlichkeit von Abb. 6.1(b) nicht dargestellt. Fehler durch Wärmeeffekte, entstehend durch Umladen der Doppelschicht, sowie Unsicherheiten bei der Bestimmung der Temperaturamplitude sind nicht berücksichtigt!

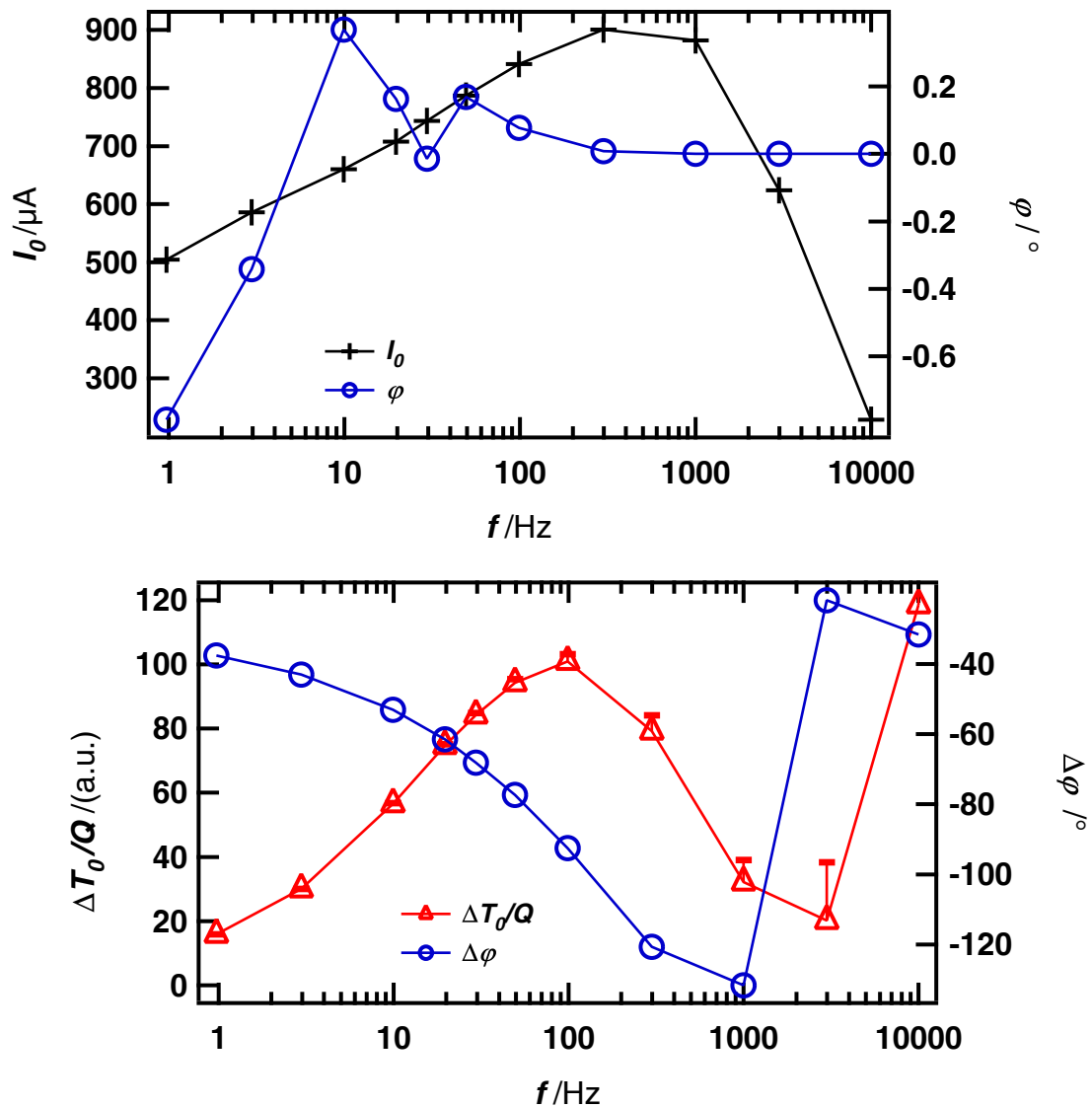


Abb. 6.1: (a) Wechselstromamplitude (I_0) und zugehöriger Phasenwinkel (φ) aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz (f). (b) Auf die Ladung eines Halbzyklus normierte Amplitude der Temperaturänderung ($\Delta T_0/Q$) und Phasenwinkeldifferenz ($\Delta\varphi$) zwischen Temperatur- und Stromamplitude, aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz (f). Durchgeführt wurde die Elektronentransferreaktion des Hexacyanidoferrat(II/III)komplexes in einer äquimolaren 0,1 M Lösung auf einer 50 μm dicken Goldfolie. Die Amplitude der Potentialmodulation betrug ca. ± 5 mV.

Die Amplitude der Temperaturänderung nimmt mit steigender Frequenz stetig ab (nicht gezeigt), was seine wichtigste Ursache im immer geringeren Ladungsumsatz pro Zyklus hat. Zur besseren Vergleichbarkeit der Temperaturänderungen bei verschiedenen Frequenzen wird die Amplitude der Temperaturänderung auf den integrierten Strom eines

Halbzyklus, also die Ladung einer halben Periodendauer der Modulationsfrequenz, normiert. Zusätzlich ist die Differenz der Phasenwinkel zwischen Temperatur- und Stromsignal aufgetragen. Die ladungsnormierte Temperaturamplitude ist ein Maß für die Sensitivität der Temperaturmessung. In ihr spiegelt sich das Verhältnis von Wärmeabfluss in den Elektrolyten und Fluss in den Elektroden/Sensor-Aufbau wider. Auf der Zeitskala kleiner Frequenzen findet ein nicht zu vernachlässigender Wärmeaustausch mit der Umgebung statt, wodurch die an der Elektrodenrückseite gemessene Temperaturänderung kleiner ausfällt. Mit steigender Frequenz verliert der Wärmeaustausch mit dem Elektrolyten an Einfluss, da aufgrund der um etwa drei Größenordnungen unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von Wasser und Gold auf dieser Zeitskala kaum noch Wärme abgeführt wird. Das Maximum der normierten Temperaturänderung wird bei einer Frequenz von 100 Hz erreicht. Die Anstiegsdauer der Temperatur, d. h. 1/2 Zyklus, beträgt dabei 5 ms, danach wechselt der Strom, und somit auch die Temperaturänderung, das Vorzeichen. Diese Zeitskala ist in guter Übereinstimmung zu den in Kapitel 3.3 durchgeführten Experimenten mit Laserpulsen, bei denen die Pulsdauer für ein optimales Wärmeaufnahme/-abflussverhältnis zu etwa 10 ms ermittelt wurde. Bei größeren Frequenzen nimmt die normierte Temperaturamplitude wieder ab. Dies könnte auf eine Limitierung seitens des Sensor/Elektroden Aufbaus zurückzuführen sein, der eine Reaktionszeit von etwa 2 ms besitzt, welche auf Basis der in Kapitel 3 durchgeführten Laserpulseexperimente bestimmt wurde. Der starke Anstieg der normierten Temperaturänderung bei Frequenzen von $f = 10$ kHz ist wahrscheinlich auf elektronisches Übersprechen zurückzuführen. In jedem elektronischen Aufbau finden sich parasitäre Kapazitäten, z.B. in Form von Streukapazitäten, so auch im hier eingesetzten Temperatursensor. Bei großen Frequenzen nimmt die Impedanz der Streukapazität ab und es entstehen Störsignale durch kapazitives Einkoppeln des modulierten Spannungssignals. Dieses parasitäre Signal überlagert mit dem pyroelektrischen Signal, entstehend durch die Temperaturänderung.

In die Phasenwinkeldifferenz zwischen Strom und Wärme fließen einerseits die Wärmetransporteigenschaften des Elektroden/Sensor Aufbaus ein, andererseits spiegelt sich im Vorzeichen der Phasenverschiebung das Vorzeichen der Peltier-Wärme der Elektrodenreaktion wider. Idealerweise, wenn keine Transportlimitation der Wärme durch die Elektrode hindurch zur pyroelektrischen Folie vorliegt, tritt kein Temperaturgradient zwischen Elektrodenvorderseite und Sensor auf. Die Phasenverschiebung von

elektrochemischer Stromamplitude und Amplitude des erzeugten pyroelektrischen Stroms an der PVDF-Folie ist Null. Das Vorzeichen der Peltier-Wärme bestimmt das Vorzeichen des pyroelektrischen Stroms bezogen auf das Vorzeichen des elektrochemischen Stroms. Im Falle einer negativen Peltier-Wärme, wie es für das Hexacyanidoferrat Redox-Paar zutrifft, tritt bei anodischer Reaktionsführung eine Abkühlung der Elektrode auf. Folglich ist $d\Delta T/dt$ negativ. Somit hat eine positive Stromamplitude eine negative Amplitude im pyroelektrischen Strom zur Folge. Der zeitliche Verlauf des pyroelektrischen Stromsignals entspricht also dem invertierten elektrochemischen Stromsignal. Integration des pyroelektrischen Stroms liefert das gemessene Signal für die Temperaturänderung. Durch die Integration folgt eine Phasenverschiebung von -90° für das Temperatursignal. Für ein umgekehrtes Vorzeichen der Peltier-Wärme betrüge die Phasenverschiebung nach Integration demzufolge $+90^\circ$. In Abb. 6.1 ist zu erkennen, dass bei maximaler Empfindlichkeit der Phasenwinkel nahezu -90° beträgt, was die These unterstützt, dass bei $f = 100$ Hz ein Optimum aus fast unverzögerter Temperaturleitung im Elektroden/Sensor-Aufbau und minimalem Wärmeabfluss in den Elektrolyten vorliegt.

Cu-Unterpotentialabscheidung

Um die Ergebnisse aus der durchgeführten Elektronentransferreaktion zu stützen, wurde das gleiche Experiment am System der Cu-UPD auf polykristallinem Gold durchgeführt. Arbeitselektrode war eine 50 μm dicke Au-Folie in einer 0.02 M $\text{CuSO}_4/1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung. Das Startpotential der Messungen war +300 mV in Bezug auf das Nernst-Potential des Cu/Cu^{2+} -Redox-Paars in dieser Lösung. Dieses Potential liegt etwa in der Mitte der Stromspitze der $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ -Bildung (s. Abb. 5.2 Kap. 5). Die Peltier-Wärme der Cu-UPD wurde in Kapitel 5 zu etwa $13 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ bestimmt und ist im Vergleich zu der Peltier-Wärme der zuvor untersuchten Elektronentransferreaktion aus den Hexacyanidokomplexen von $-45,35 \text{ kJ}\cdot\text{eq}^{-1}$ verhältnismäßig gering. Auch sind die während der Cu-UPD auftretenden Ströme klein, verglichen zu der Elektronentransferreaktion. Somit musste die Amplitude der Potentialmodulation deutlich größer gewählt werden und betrug ca. $\pm 70 \text{ mV}$. Da es sich bei dem Prozess der Cu-UPD um einen Adsorptionsprozess handelt, beträgt bei kleinen Frequenzen die Phasenverschiebung des elektrochemischen Stroms zum Potential etwa -90° , es handelt sich also um kapazitiven Strom. Mit steigender Frequenz vergrößert sich die Geschwindigkeit der Umladung dU/dt und der kapazitive Strom nimmt zu. Die normierte Temperaturamplitude zeigt für Frequenzen kleiner 300 Hz ebenfalls einen Anstieg. Die abfallende Flanke zwischen 100 Hz und 3 kHz tritt jedoch im Gegensatz zum Hexacyanidoferrat Redox-Paar nicht auf. Dies erklärt sich durch die 10-fach größere Amplitude der Potentialmodulation. Dadurch sind parasitäre Ströme am Sensor, verursacht durch elektronisches Übersprechen, deutlich größer und tragen schon bei kleineren Frequenzen mit einem erheblichen Anteil zum pyroelektrischen Gesamtstrom bei.

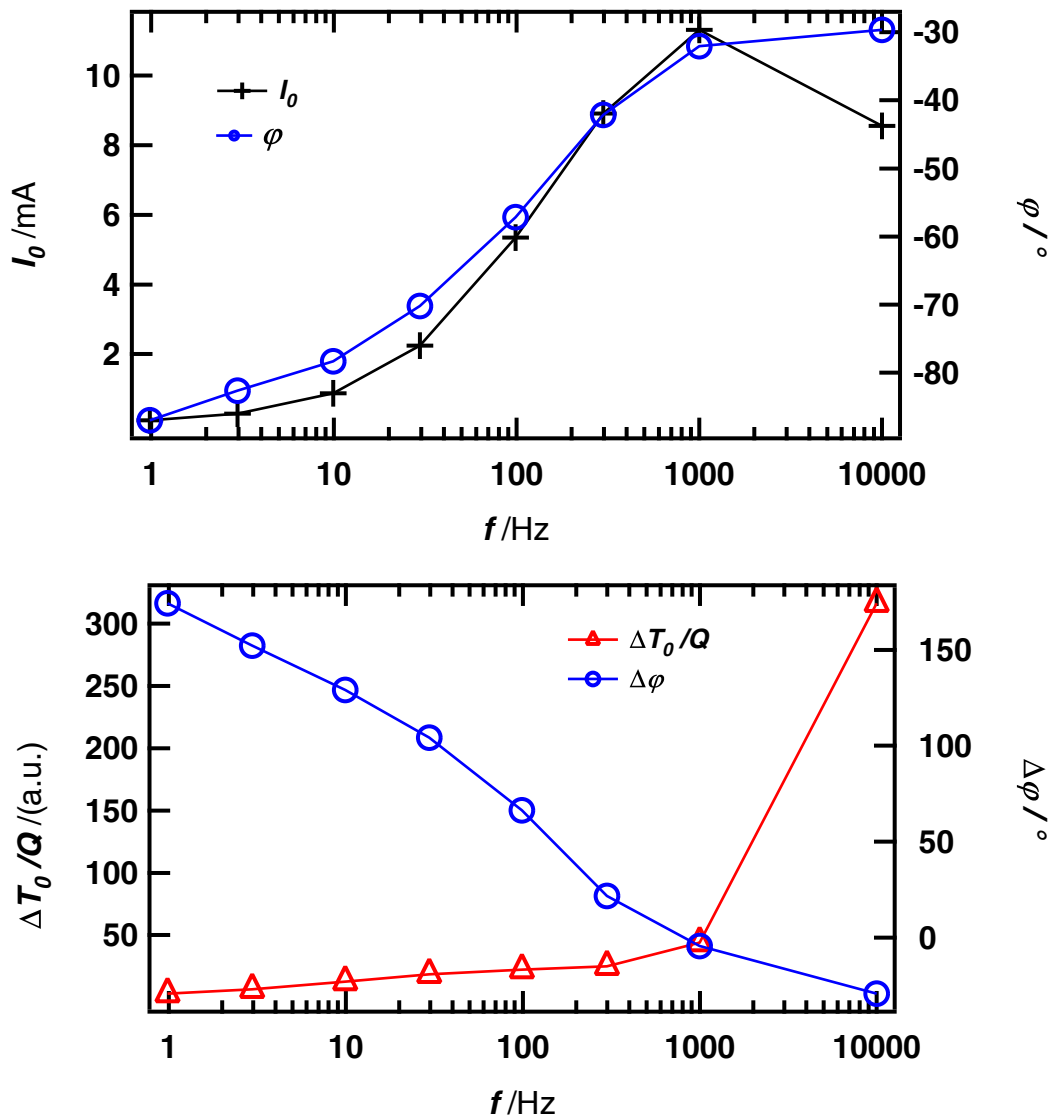


Abb. 6.2: (a) Stromamplitude (I_0) und zugehöriger Phasenwinkel (ϕ) aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz (f). (b) Normierte Amplitude der Temperaturänderung ($\Delta T_0/Q$) und Phasenwinkeldifferenz ($\Delta\phi$) zwischen Temperatur- und Stromamplitude aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz (f). Durchgeführt für die Cu-UPD aus einer 0,02 M $\text{CuSO}_4/1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung. Arbeitselektrode war eine $50 \mu\text{m}$ dicke Goldfolie. Die Amplitude der Potentialmodulation betrug $\pm 70 \text{ mV}$.

Adsorption von Wasserstoff

Für die Adsorption des Wasserstoffs wurde das Experiment an drei verschiedenen Potentialen innerhalb des H-UPD Bereichs ausgeführt, jeweils mit einer Potentialamplitude von ± 50 mV. Abb. 6.3 zeigt das CV der polykristallinen, plattinierten Platinfolie ($d = 50 \mu\text{m}$) in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung, in dem die Startpotentiale der experimentellen Serien farblich markiert sind. In Abb. 6.4 sind die normierte Amplitude der Temperaturänderung und die Phasenwinkeldifferenz zwischen Temperatur- und Stromsignal aufgetragen.

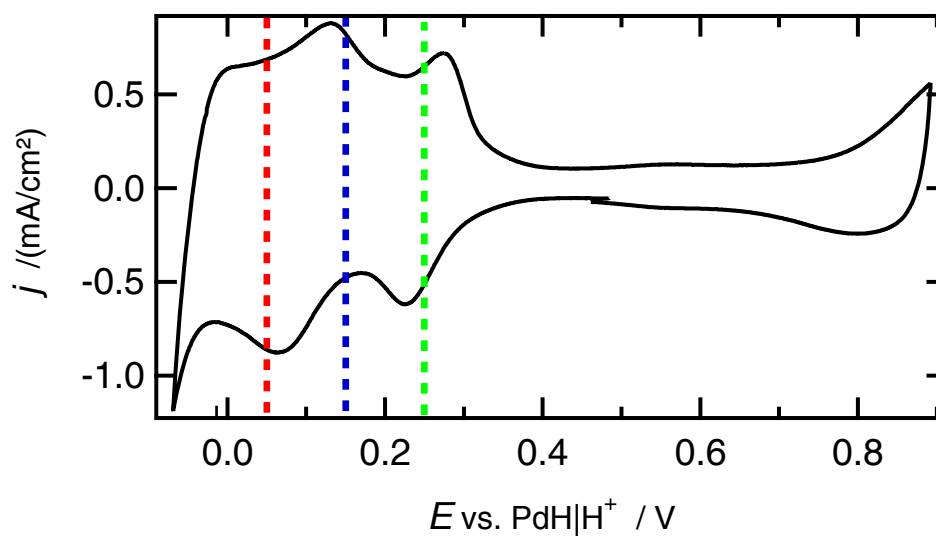


Abb. 6.3: CV einer polykristallinen, plattinierten Pt-Folie ($d = 50 \mu\text{m}$) in einer $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Startpotentiale der im Anschluss durchgeführten Modulationsexperimente sind farblich gekennzeichnet.

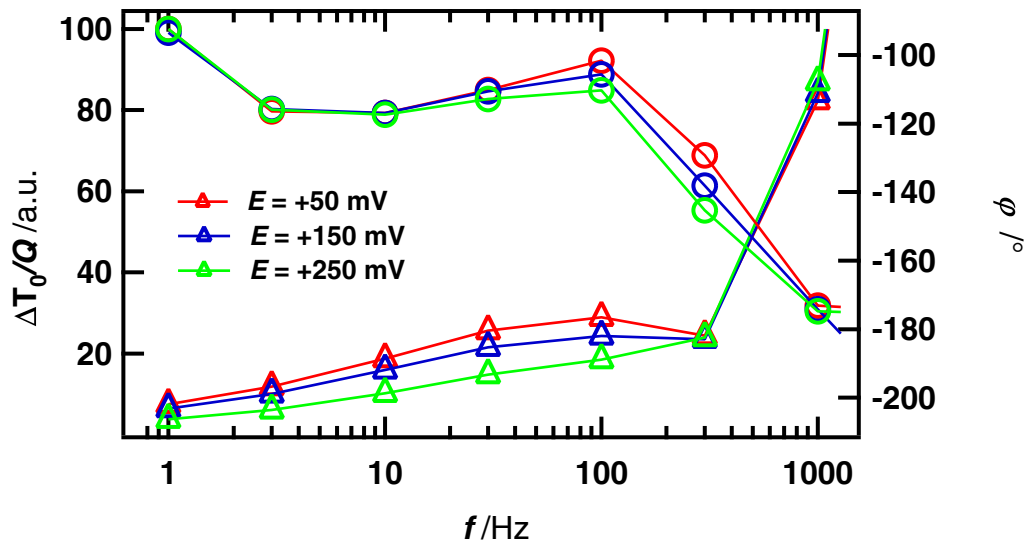


Abb. 6.4: Normierte Amplitude der Temperaturänderung ($\Delta T_0/Q$) und Phasenwinkeldifferenz ($\Delta\phi$) zwischen Temperatur- und Stromsignal aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz (f). Die Farben der experimentellen Serien entsprechen den in Abb. 6.3 gekennzeichneten Potentialen.

Auch in Abb. 6.4 ist die Zunahme der normierten Temperaturamplitude bis 100 Hz deutlich zu erkennen. Die normierten Temperaturamplituden zeigen zudem eine Abhängigkeit vom jeweiligen Potential, an dem die Messung ausgeführt wurde. Die Entropieänderung bei der H-UPD ist demzufolge eine Funktion der Wasserstoffbedeckung. Die Differenzen in der normierten Temperaturänderung an verschiedenen Startpotentialen bleiben bis zu einer Frequenz von 100 Hz nahezu konstant, verschwinden aber bei Frequenzen ≥ 300 Hz.

Abb. 6.5 zeigt die gemessene Amplitude des Temperatursignals ΔT_0 sowie die korrespondierende Stromamplitude in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz. Es ist eindeutig erkennbar, dass die startpotentialabhängigen Unterschiede in den gemessenen Temperaturamplituden ab einer Frequenz von 300 Hz entfallen. Dies kann nur erklärt werden, indem das Temperatursignal im gemessenen Frequenzbereich ≥ 300 Hz durch den parasitären Beitrag, verursacht durch kapazitives Einkoppeln, dominiert wird. Die Amplitude des verursachten Störsignals sollte in erster Näherung von der Amplitude der Potentialmodulation, sowie der Impedanz der parasitären Kapazität abhängig sein. Der parasitäre Beitrag zum pyroelektrischen Signal ist also bei einer bestimmten Frequenz für alle Startpotentiale gleich. Mit steigender Frequenz nimmt der pyroelektrische Strom,

verursacht durch die Temperaturänderung I_{pyro} an der PVDF-Folie, ab. Gleichzeitig nimmt die Impedanz ab, dadurch vergrößert sich der parasitäre Beitrag I_{para} am gesamten pyroelektrischen Signal. Bei der Wasserstoffadsorption ist die Größe der gemessenen Amplituden der pyroelektrischen Signale schon bei $f=300$ Hz mit 3 a.u. in der Größenordnung, die im Vergleich bei der Elektronentransferreaktion des Hexacyanidoferratkomplexes erst bei 10 kHz erreicht wird. Durch diese deutlich kleineren Signale durch Temperaturänderung bei kleineren Modulationsfrequenzen, ist das Verhältnis I_{pyro} zu I_{para} ungünstiger und die parasitären Beiträge von I_{para} machen sich schon bei wesentlich geringeren Frequenzen, verglichen zur Elektronentransferreaktion des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, bemerkbar.

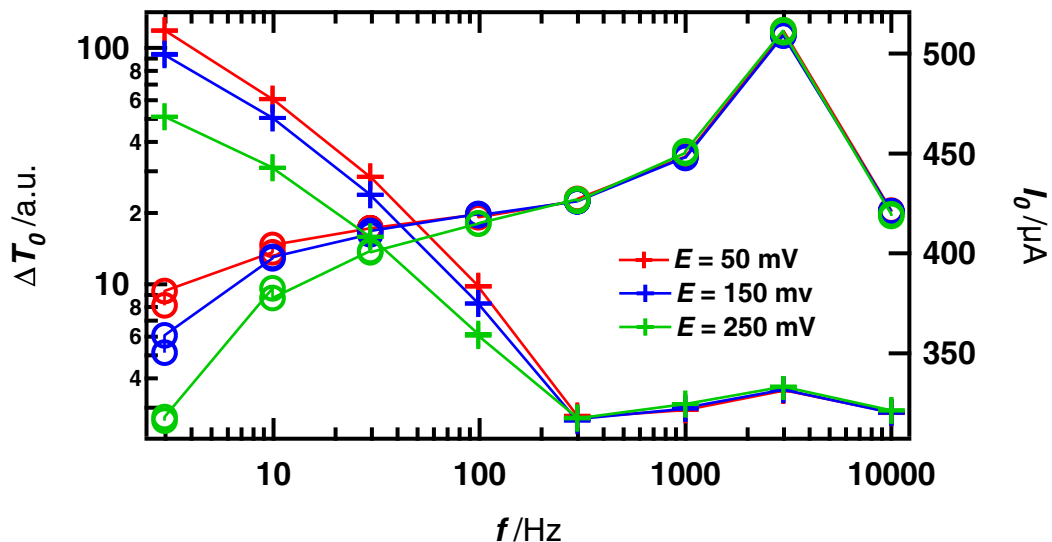


Abb. 6.5: Gemessene Amplitude der Temperaturänderung (ΔT_0 , Kreuze) und korrelierende Stromamplituden (I_0 , Kreise) aufgetragen gegen die Modulationsfrequenz (f). Die Startpotentiale der Versuchsreihen sind farbig differenziert (siehe Legende).

Zusammenfassend ist die Erkenntnis der bis hierhin durchgeführten Versuche die, dass die maximale Sensitivität der Temperaturmessung in allen Systemen bei einer Modulationsfrequenz im Bereich von $f=100$ Hz beobachtet wurde. Ein generelles Problem ist das Signalübersprechen, vermutlich verursacht durch kapazitive Einkopplung des modulierten Zellpotentials. Dieses Problem tritt vor allem bei Frequenzen von $f \geq 300$ Hz auf.

Kalibrierung der Modulationsexperimente

Analog zu den Pulsexperimenten wurden zur Kalibrierung der Modulationsexperimente die Elektronentransferreaktion des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Paars herangezogen. Zum Abschluss jeder Messreihe wurde ein Modulationsexperiment mit einer 0,1 M $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/0,1$ M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Lösung durchgeführt, die normierte Temperaturänderung bestimmt und mit Hilfe der literaturbekannten Peltier-Wärme für jede Messfrequenz eine Kalibrierungskonstante bestimmt.

6.2 Untersuchungen am System der Wasserstoffadsorption an Platin

6.2.1 Experimentelle Parameter und elektrochemische Systeme

In allen Versuchsreihen, die in den nächsten Unterkapiteln beschrieben werden, diente – wenn nicht anders angegeben – eine 50 μm dicke Pt-Folie als Arbeitselektrode. Diese wurde vor dem Einbau in die EC-Zelle für ca. 2 Minuten in einer H_2/O_2 -Flamme getempert und anschließend gründlich mit ultrapurem Wasser abgespült. Gegenelektrode war ein zylinderförmig gebogenes Band aus Pt-Blech. Das Potential wurde gegen einen Pd-Draht ($\varnothing = 0,5$ mm) gemessen, welcher vor Montage der Zelle mit Wasserstoff gesättigt wurde. Dazu wurde der Draht in eine 1 M H_2SO_4 Lösung eingetaucht und für ca. 30 min bei kathodischer Polarisierung und Stromstärken um 50 mA Wasserstoff entwickelt. Als Anode diente ein Pt-Draht. Die so erzeugte PdH-Elektrode wurde vor dem Einsatz in der EC-Zelle mit ultrapurem Wasser sorgfältig abgespült. Als Elektrolyte dienten schwefel- oder perchlorsaure Lösungen in verschiedenen Konzentrationen.

Repräsentativ sind in Abb. 6.6 die Zykelvoltammogramme einer Pt-Folie in 1 M H_2SO_4 - (rot), sowie 1 M HClO_4 -Lösung (blau) dargestellt. Für beide Elektrolyte sind im Potentialintervall $0 \text{ V} < E < 0,35 \text{ V}$ deutlich zwei Paare von Stromspitzen I, I' und II, II' erkennbar, welche die Adsorption des Wasserstoffs an der Platinelektrode anzeigen. Dabei sind die Stromspitzen in der schwefelsauren Lösung schärfer ausgeprägt. Bei Potentialen $E < 0,05 \text{ V}$ entsteht gasförmiger Wasserstoff. In positiver Potentialvorschubrichtung befindet sich nach Desorption der H-UPD zwischen 0,35 V und 0,8 V ein breiter

Doppelschichtbereich, in dem keine elektrochemische Reaktion stattfindet. Zwischen 0,8 V und 1 V adsorbieren Hydroxylionen auf der Platinoberfläche, welche, nach Umkehr des Potentialvorschubs, bei etwa 0,8 V wieder desorbiert werden. Zur Reinigung der Pt Oberfläche wurde vor jeder Versuchsreihe das Potential mehrere Male zyklisch zwischen 0 V und 1,1 V gefahren. Durch diese Prozedur werden z.B. organische Verunreinigungen auf der Oberfläche oxidiert. Im Anschluss wurde der Elektrolyt erneuert, ein weiteres CV aufgenommen und das Potential bei etwa 0,8 V gehalten, bis ein gewünschtes Potential zur Durchführung eines Experiments eingestellt wurde.

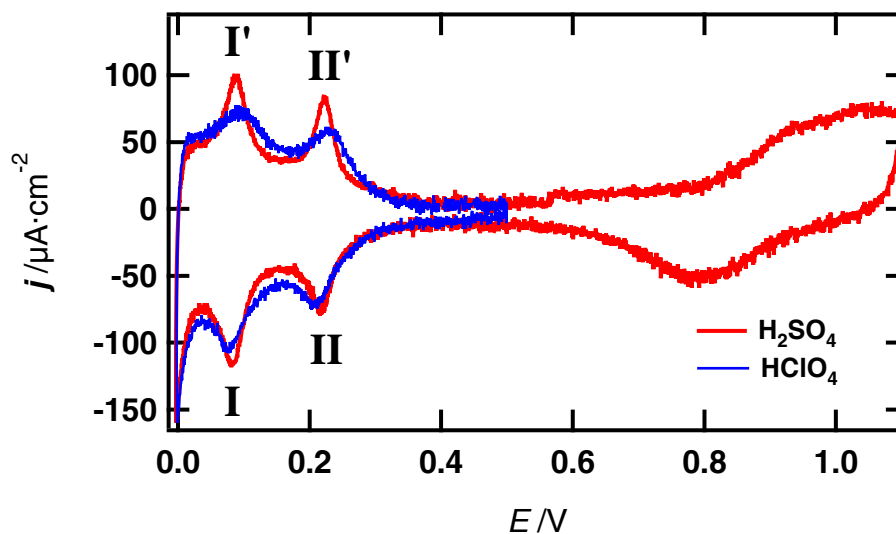


Abb. 6.6: Zyklovoltammogramme einer getemperten, polykristallinen Pt-Folie in 1 M H_2SO_4 und 1 M $HClO_4$. Im Potentialfenster zwischen $0 V < E < 0,35 V$ findet die H-UPD auf der Platinoberfläche statt. $v_{scan} = 50 mV \cdot s^{-1}$.

Aus den zwei Stromspitzen (I, II) in den kathodischen Verläufen der CVs in Abb. 6.6 ist zu erkennen, dass auf der polykristallinen Pt-Elektrodenoberfläche zwei unterschiedliche Adsorptionsstadien des Wasserstoffs existieren. Im anodischen Verlauf der CVs finden sich ebenfalls zwei Stromspitzen (I', II'), symmetrisch zu den im kathodischen Verlauf beobachteten. Untersuchungen der H-UPD auf einkristallinen Pt-Oberflächen zeigten, dass die Anordnung der Pt-Atome auf der Oberfläche die möglichen Adsorptionsstadien des Wasserstoffs bestimmt [WOO83][OGW96]. Woodard et al. konnten nachweisen, dass die Struktur der für polykristallines Pt gemessenen Stromwelle durch die Beiträge verschiedener einkristalliner Flächen entsteht.

In der Literatur werden die Spitzen I und I' häufig als Stadium des so genannten „schwach gebundenen Wasserstoffs“, II und II' dem des „stark gebundenen Wasserstoffs“ zugeordnet. Diese Zuordnung geht u.A. auf die Arbeiten von Bewick et al. zurück. Dieser untersuchte die zwei unterschiedlichen Adsorptionsstadien zuerst mit Hilfe der Modulationsreflexionsspektroskopie und später mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Aus den potentialabhängigen Reflektivitätsänderungen interpretierte Bewick, dass die Protonen des stark gebundenen Zustands in der Pt-Oberfläche sitzen und die Elektronen des Wasserstoffs sich im Leitungsband des Pt-Metalls befinden[BEW70][BEW73]. Die Charakteristika der Reflexionsänderungen des schwach gebundenen Wasserstoffs hingegen waren, im Rahmen seines Modells und verwendeter optischer Parameter, konsistent mit denen einer nicht metallischen, chemisorbierten Schicht.

Aus Bewicks Analyse gemessener IR-Banden in wässrigen, sowie teilweise und vollständig deuterierten Elektrolyten, lies sich kein Hinweis auf eine Wechselwirkung des stark gebundenen Wasserstoffs mit dem umgebenden Wasser aus dem Elektrolyten finden. Für den schwachgebundenen Wasserstoff hingegen fand Bewick keine ausgeprägte Pt-H Schwingungsmode. Das Fehlen dieser Mode interpretierte er mit einer Interaktion des schwach gebundenen Wasserstoffs mit dem Sauerstoff eines Wassermoleküls. Dies führt zu einer Rotverschiebung der Frequenz der Pt-H Mode und somit zu einer Verschiebung hin in den Wellenlängenbereich der Biegeschwingung des Wassers, die die Pt-H Schwingung überlagert und verdeckt[BEW82].

6.2.2 Modulationsexperimente gekoppelt mit Potentialrampen

Modulationsexperimente können, ganz analog zu Pulsexperimenten, bei verschiedenen Potentialen durchgeführt werden. Nachteil dieser Vorgehensweise ist die dem Experiment vorausgehende Positionierung an einem bestimmten Potential innerhalb der H-UPD. Durch längere Wartezeiten können durch Diffusion Verunreinigungen zur Platinoberfläche gelangen, die selbst in kleinsten Mengen die H-UPD nachhaltig beeinflussen. Um die Vergiftung der Pt-Oberfläche zu minimieren sollte eine experimentelle Serie zügig durchgeführt werden. Dies kann durch Verbindung des Modulationsexperiments mit einem konstanten Potentialvorschub realisiert werden. Die von einem Potential-Funktionsgenerator ausgegebene, langsame (im Verhältnis zur eingesetzten Modulationsfrequenz und –amplitude) Spannungsrampe ($dE/dt = 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

wird dabei mit der Potentialmodulation des Lock-in-Verstärkers überlagert ($f = 100$ Hz). Das so entstehende, zeitabhängige Modulationssignal ist schematisch in Abb. 6.7 dargestellt. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die hohe Dichte an Messpunkten pro Potentialinkrement, welche mit manueller Potentialeinstellung und anschließenden Puls-/Modulationsexperimenten nicht zu erreichen wäre.

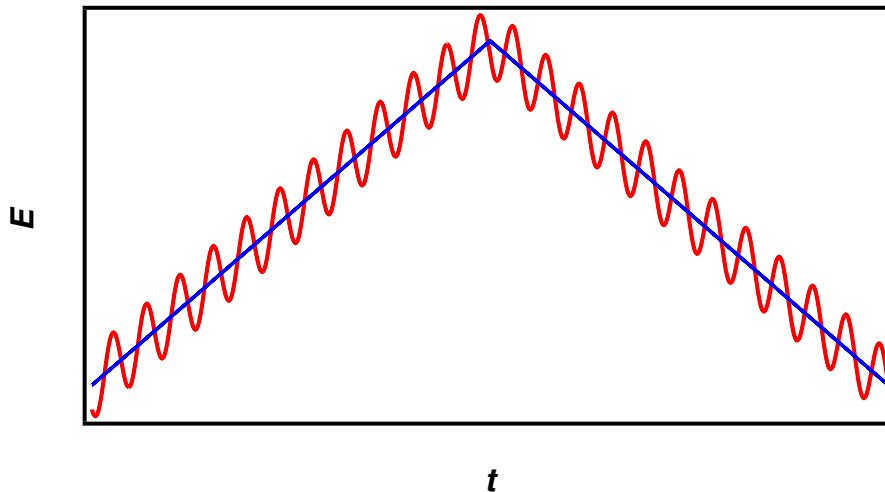


Abb. 6.7: Exemplarische Skizze für das zeitabhängige Elektrodenpotential während eines Modulationsexperiments, gekoppelt mit Potentialrampen (rot). Das Signal entsteht durch Addition einer Potentialrampe (blau) mit einer vom Lock-in-Verstärker ausgegebenen Wechselspannung. (In den durchgeführten Experimenten war die Frequenz und Amplitude der Modulation im Verhältnis zur Potentialvorschubgeschwindigkeit deutlich größer.)

6.3 Messungen in perchlorsauren Elektrolyten

Zur Untersuchung der H-UPD in Perchlorsäure wurde die in Unterkapitel 6.3 erläuterte experimentelle Methode der Potentialmodulation, gekoppelt mit konstantem Potentialvorschub, angewandt. Die Messungen wurden im Potentialbereich der H-UPD perchlorsaurer Elektrolyte mit verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Die eingesetzten Perchlorsäurekonzentrationen betragen $c[\text{HClO}_4] = 10$ mM, 0,1 M und 1 M. Die Zyklovoltammogramme der polykristallinen Platinelektrode in diesen Elektrolyten sind in Abb. 6.8 zu finden.

Die Amplitude der Potentialmodulation betrug für alle Messungen ± 5 mV, der Potentialvorschub $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Die Aufnahme der Daten begann bei einem Startpotential von 350 mV, also knapp vor Einsetzen der H-UPD. Die Richtung des Potentialvorschubs war anfangs immer negativ, also in Richtung voranschreitender Wasserstoffadsorption. Bei einsetzender Wasserstoffentwicklung ($E \approx 0 \text{ V}$) wurde der Potentialvorschub umgekehrt. Die Messung wurde schließlich beendet, als das Startpotential wieder erreicht war.

Da sich die CVs hinsichtlich ihrer Kontur und der Potentiale der Stromspitzen leicht unterscheiden, wurde zur besseren Vergleichbarkeit der Ergebnisse die gemessene Entropieänderung in Abhängigkeit der Wasserstoffbelegung der Pt-Elektrode aufgetragen. Um die Wasserstoffbelegung einer Messung zu berechnen wurde zuerst der im Zyklovoltammogramm gemessene kathodische Strom im Potentialfenster $0,025 \text{ V} < E < 0,35 \text{ V}$ integriert. Anschließendes Normieren der so erhaltenen Funktion $Q(H_{UPD}) = f(E)$ auf die Gesamtladung bei vollständig ausgebildeter H-UPD ($Q(H_{UPD})$ bei $E = 0,025 \text{ V}$) lieferte die Bedeckung des Wasserstoffs $\theta(H_{UPD})$ in Monolagen. Eine analoge Prozedur wurde für anodische Zyklen durchgeführt um die Bedeckungsfunktion des Desorptionsprozesses zu erhalten.

In Abb. 6.9 sind die gemessenen Entropieänderungen ΔS bei der Wasserstoffadsorption gegen die Wasserstoffbedeckung in Monolagen aufgetragen. Die Richtung des Potentialvorschubs ist durch Pfeile gekennzeichnet. Zusätzlich sind kathodischer und anodischer Zyklus einer Messung farblich differenziert.

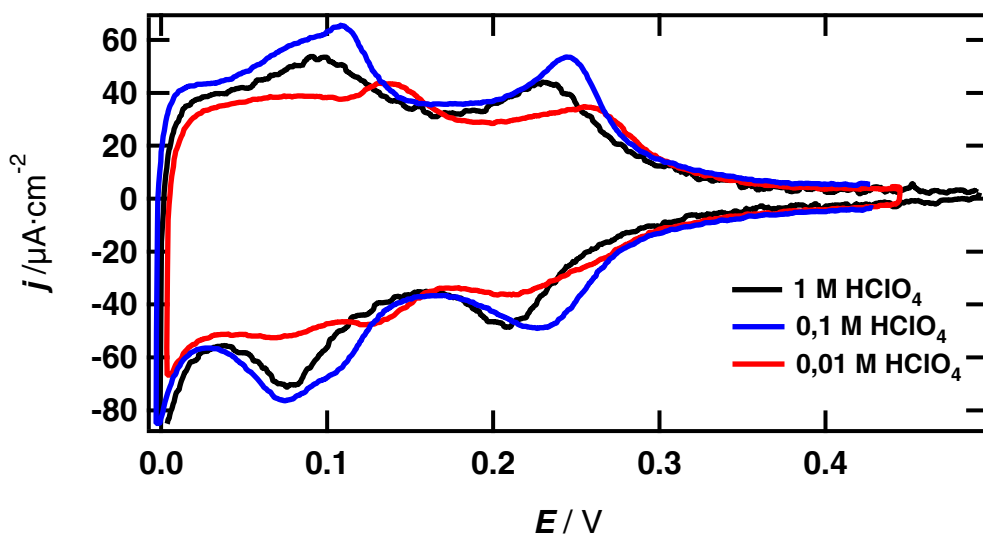


Abb. 6.8: Zyklovoltammogramme einer polykristallinen Pt-Folie in perchlorsauren Elektrolyten unterschiedlicher Konzentrationen (s. Legende). $v_{scan} = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

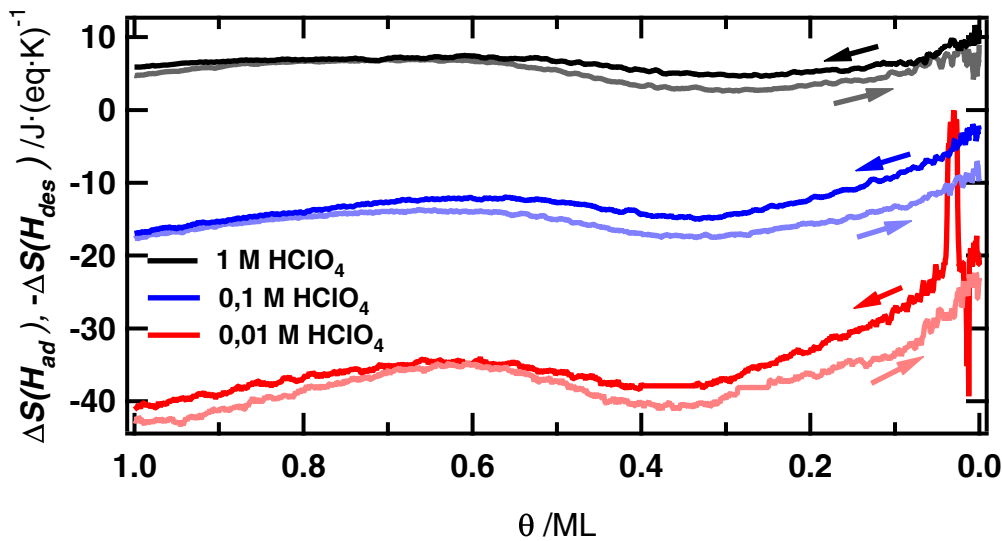


Abb. 6.9: Gemessene Entropieänderung der Wasserstoffadsorptionsreaktion ($\Delta S(H_{ad})$) in Abhängigkeit der Wasserstoffbedeckung (θ). Untersucht wurden $HClO_4$ Lösungen unterschiedlicher Konzentration (s. Legende). Das Vorzeichen an der Ordinate bezieht sich auf den Prozess der Adsorption, für den Prozess der Desorption gilt das umgekehrte Vorzeichen. Weitere experimentelle Parameter: $A_{mod} = \pm 5 \text{ mV}$; $v_{scan} = 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Aus Abb. 6.9 ist ersichtlich, dass ΔS während der H-UPD für die einzelnen Konzentrationen variiert. Auch tritt eine Hysterese zwischen kathodischem und anodischem Zyklus der Messung auf. Die Beträge der gemessenen Entropieänderungen sind für alle Konzentrationen im anodischen Zyklus größer. Bei kleinen Bedeckungen ($\theta < 0,2 \text{ ML}$) und niedriger Konzentration kann der Unterschied zwischen anodischem und kathodischem Zyklus bis zu $8 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ betragen. Bei Bedeckungen $\theta > 0,2 \text{ ML}$ ist die Differenz nicht größer als $1 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ bis $4 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$. Für $1 \text{ M } HClO_4$ -Lösungen sind die gemessenen Entropieänderungen während der Adsorption $\Delta S(H_{ad})$ positiv, es findet also eine Abkühlung der Elektrode durch den Aufbau der H-UPD statt. Für $0,1 \text{ M}$ und $10 \text{ mM } HClO_4$ -Lösungen ist $\Delta S(H_{ad})$ negativ. Es zeigt sich auch eine Bedeckungsabhängigkeit der Entropieänderung über den Verlauf der H-UPD für alle drei Konzentrationen. Besonders stark ausgeprägt ist diese für den Fall der $10 \text{ mM } HClO_4$. Im Folgenden wird überprüft, ob die in Kapitel 2 vorgestellten thermodynamischen Zusammenhänge eine Interpretation dieser Befunde ermöglichen.

6.3.1 Konzentrationsabhängigkeit der Entropieänderung der Wasserstoffadsorption

Erster Ansatz zur Interpretation dieser Differenzen von ΔS zwischen den einzelnen Perchlorsäurekonzentrationen, bzw. Protonenkonzentrationen, ist der in Kapitel 2 erläuterte Zusammenhang zwischen der molaren Entropie des H^+ -Ions s_{H^+} und der Konzentration $c[H^+]$. Im Falle einer idealen Lösung ist dieser gegeben durch Gl. 2.21. Die Differenz der molaren Entropie Δs_{H^+} bei zwei verschiedenen Konzentrationen c_1 und c_2 ergibt sich damit zu Gl. 6.1:

$$\Delta s_{H^+}^{c_1-c_2} = -R \left(\ln \frac{c_1[H^+]}{c_2[H^+]} \right) \quad 6.1$$

Beträgt das Verhältnis der Konzentrationen $c_1/c_2 = 10$ ergibt sich die Entropiedifferenz zu $\Delta s_{H^+}^{c_1-c_2} = -19 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$. Die Annahme idealen Verhaltens ist jedoch nur bei sehr verdünnten Lösungen gerechtfertigt. Zur genaueren Berechnung der molaren Entropie der in Lösung vorliegenden Protonenspezies s_{H^+} muss deshalb Gl. 6.2 herangezogen werden.

$$s_{H^+} = s_{H^+}^0 - R \ln a_{H^+} - RT \frac{d(\ln \gamma_{H^+})}{dT} \quad 6.2$$

Die Aktivität des Protons a_{H^+} wurde mit Hilfe des mittleren Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{H^+}^\pm$ und der Protonenkonzentration $c[H^+]$ nach $a_{H^+} = \gamma_{H^+}^\pm \cdot c[H^+]$ berechnet. Die Temperaturabhängigkeit von $\gamma_{H^+}^\pm$ beträgt in 0,1 M HCl $\frac{d(\ln \gamma_{H^+}^\pm)}{dT} \approx -0,0002181 \text{ K}^{-1}$ [BET59]. Da die auftretenden Temperaturänderungen während der hier durchgeführten Messung 10^{-3} K nicht überschreiten, wird der temperaturabhängige Term vernachlässigt. Damit ergibt sich die Entropieänderung der H-UPD bei verschiedenen Konzentrationen, verursacht durch die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Entropie des H^+ -Ions zu Gl. 6.3.

$$\Delta s_{H^+}^{c_1-c_2} \approx -R \left(\ln \frac{a_{H^+}^{c_1}}{a_{H^+}^{c_2}} \right) \quad 6.3$$

Um die experimentellen Differenzen der gemessenen Gesamtentropieänderung zu bestimmen, werden die in Abb. 6.9 dargestellten Funktionen $\Delta S = f(\theta)$ voneinander

subtrahiert. Die Differenz wird einmal zwischen den Funktionen von 0,1 M und 1 M, sowie zwischen der 0,01 M und 0,1 M Konzentration gebildet. Die so erhaltenen Differenzfunktionen $\Delta(\Delta S(H_{ad})) = f(\theta)$ wurden im Bereich $0,1 \text{ ML} < \theta(H_{\text{UPD}}) < 1 \text{ ML}$ gemittelt. Tab. 6.1 listet die so bestimmten Differenzen $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ auf. Der angegebene Fehler entspricht der auftretenden Standardabweichung beim Mittelungsprozess der jeweiligen Differenzfunktion. Es sind nur die Mittelwerte der Differenzfunktionen aus kathodischen Zyklen angegeben. Die korrelierenden Ergebnisse für die Beträge von $\Delta(\Delta S)$ aus den Desorptionszyklen wichen von diesen aber maximal um $\pm 1 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{eq})^{-1}$ ab. In Tab. 6.1 finden sich zusätzlich die in der Literatur tabellierten mittleren Aktivitätskoeffizienten des Protons bei der jeweiligen Konzentration, sowie die nach Gl. 6.3 berechneten Änderungen der molaren Entropie des H^+ -Ions Δs_{H^+} .

Tab. 6.1: Gemessenen Differenzen der Entropieänderung $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ zwischen 1 M und 0,1 M sowie 0,1 M und 10 mM Konzentration. Zum Vergleich: Mit Gl. 6.3 berechnete Änderungen der molaren Entropie des Protons.

$c[\text{H}^+]$ /Mol·L ⁻¹	γ^{\pm} [STO77]	Δs_{H^+} [J·(K·mol) ⁻¹]	$\Delta(\Delta S(H_{ad}))(\text{exp})$ [J·(K·mol) ⁻¹]
1	0,814	-18	-15±1
0,1	0,794		
0,01	0,904	-19	-23±1

Die aus den experimentellen Werten berechneten Differenzen von $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ zwischen den einzelnen Konzentrationen stimmen, im Rahmen der Fehlergenauigkeit, gut mit den aus den Aktivitäten berechneten Werten für die Änderungen der ionischen Entropie des

Protons Δs_{H^+} überein. Für die auftretenden, kleinen Fehler kommen drei Ursachen in Betracht:

- i) Konzentrationsabhängigkeit der Transportwärme, verursacht durch konzentrationsabhängige Überführungszahlen und Transportentropien.
- ii) Andere Reaktionen, z.B. Beteiligung von Anionen an der H-UPD.
- iii) Konzentrationsänderungen durch das Entlüften der Elektrolyte.

Zu i): Agar zeigte, dass in verdünnten Lösungen ($c \leq 0,05$ M) die Transportwärme q^* mit der Wurzel der Ionenstärke I abnimmt. Die erhaltenen Kurven für $q^* = f(\sqrt{I})$ besitzen dabei die gleiche Form wie die Funktion des Aktivitätskoeffizienten gegen \sqrt{I} . Für größere Konzentrationen wird der Zusammenhang zwischen Transportentropie und Konzentration komplexer. Im Fall von NaCl- und KCl-Elektrolyten wird von Agar bei $c[\text{NaCl}] = 0,7$ M und $c[\text{KCl}] = 0,9$ M ein Minimum der Transportwärme beobachtet. In diesen Minima haben sich die Transportwärmern beider Salze auf etwa 40% des Betrages bei unendlicher Verdünnung verringert. Hin zu größeren Konzentrationen steigen die Transportwärmern dieser beiden Salze wieder stark an[AGA63]. Der Zusammenhang zwischen Transportwärme und Konzentration müsste in separaten Experimenten untersucht werden, um dessen Beitrag zur gemessenen Gesamtwärmetönung in den untersuchten Elektrolyten exakt zu bestimmen.

Im Folgenden wird deshalb nur eine Abschätzung vorgenommen, in welcher Größenordnung sich die Überführungszahlen ändern müssten, um die beobachteten Differenzen zwischen $\Delta(\Delta S)$ und Δs_{H^+} herbei zu führen. Da in der untersuchten Lösung nur Wasserstoff- und Perchlorationen vorliegen, hat jede Änderung der Überführungszahl einer Spezies zur Folge, dass sich die Überführungszahl der anderen Spezies um den gleichen Betrag ändert, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Geht man von der maximalen Abweichung des Werts $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$, gemessen zwischen 0,1 M und 0,01 M Lösung aus, beträgt diese $5 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{eq})^{-1}$. Sollte dieser Entropiebetrag auf Transportwärmeeffekte zurückzuführen sein, dann wäre die Differenz der Entropieänderung durch Transport $\Delta(\Delta S^*) = \Delta S_{c=0,1M}^* - \Delta S_{c=0,01M}^* = -5 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{eq})^{-1}$. Mit Gl. 2.16 und 2.17 aus Kapitel 2 gilt im Falle der Perchlorsäure: $\Delta S^* = t^+ S_{H^+}^* + t^- S_{ClO_4^-}^* + S_e^*$. Durch Verdünnen von 0,1 M auf 10 mM werden sich die Transportzahlen t^+ und t^- um $+x$, bzw. $-x$ ändern. Mit $S_{H^+}^* = -43 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ und $S_{ClO_4^-}^* = +1 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ [OZE83] würde eine Verschiebung der Transportzahl t^+ um 0,11 ausreichen, um die zusätzliche Entropieänderung von

$\Delta(\Delta S^*) = -5 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ herbei zu führen. In anderen Worten: Bei steigender HClO_4^- Konzentration wird ein größerer Anteil des Stroms über den Transport von H^+ -Ionen entstehen.

Zu ii): Beiträge des Anions zur H-UPD sind aus den gezeigten Messungen schwer zu separieren. Zukünftige Schritte zur Klärung dieser Fragestellung sind Experimente zur Anionen Ad-/Desorption auf dem Platinsubstrat. Damit könnte die Größenordnung der Wärmetönungen dieser Prozesse bestimmt werden. Die vollständige Entkopplung der Wärmeeffekte, verursacht durch Wasserstoffadsorption und gleichzeitiger Anionen Ad-/Desorption erfordert jedoch eine genaue Kenntnis der Bedeckungsänderungen beider Spezies mit voranschreitender H-UPD. Verlässliche Daten über Bedeckungsänderungen der Anionenspezies liegen dabei lediglich für einkristalline Pt-Oberflächen vor.

Zu iii): Eine weitere Fehlerquelle entsteht beim Entlüften des Elektrolyten mit Argon vor dem Einsatz im Kalorimeter. Bei diesem Vorgang konnte unkontrolliert Wasser aus dem Elektrolyten verdampfen. Angenommen die Konzentrationsdifferenz zwischen zwei Elektrolyten wich um 20% ab, beliefe sich der über Gl. 6.1 abgeschätzte Effekt auf die molare Entropie auf gerade einmal $1,5 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Um diese Ungenauigkeit in zukünftigen Experimenten auszuschließen, sollte das Spülgas vor dem Einleiten in den Elektrolyten mit Wasserdampf gesättigt werden.

6.3.2 Beiträge durch Ionentransport zur Entropieänderung der Wasserstoffadsorption

Betrachtet man die publizierten Transportentropien verschiedener Ionen, erkennt man, dass H^+ und OH^- eine besondere Stellung einnehmen[AGA63]. Beide zeichnen sich durch vergleichsweise große Transportentropien aus, was auf den besonderen Transportmechanismus beider Spezies in wässrigen Medien zurück zu führen ist[EAS28][AGA63]. Dies zeigt zum Beispiel der Vergleich der Transportentropien bei unendlicher Verdünnung des Protons mit $S_{\text{H}^+}^* = -43 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ und des Natriumions mit $S_{\text{Na}^+}^* = -10,5 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ [OZE83].

Zur Veranschaulichung der Bedeutung des Vorzeichens der Transportentropie wird dies am Beispiel eines Gedankenexperiments verdeutlicht: Man betrachte eine Hittorfsche Referenzfläche in einem NaClO_4 Elektrolyten, die parallel zu den darin befindlichen Elektroden liegt. Eine Polarisierung der Elektroden führt zu einem Nettofluss an Na^+ durch

die Fläche, hin zur Kathode. Dabei verursacht ein auf der anodischen Seite der Referenzfläche abtransportiertes Na^+ im zurückbleibenden Lösungsmittel eine Vergrößerung der Entropie um $+10,5 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$. Offensichtlich hat die Wechselwirkung des Natriumions mit den Wasserdipolen einen strukturgebenden Effekt auf die umgebenden Wassermoleküle. Dieser geht beim Abtransport des Na^+ verloren und die Entropieänderung ist positiv. Dementsprechend tritt auf der kathodischen Seite der Referenzfläche eine negative Entropieänderung auf. Die Beträge beider Entropieänderungen sind dabei gleich. Den Anteil gibt die Hittorfsche Überföhrungszahl des durch die Fläche getretenen Gesamtstroms, verursacht durch den Transport der Natriumionen, wider. Somit setzt sich die Entropieänderung durch Ionentransport ΔS^* aus der Summe der Transportentropien S^* der am Ladungstransport beteiligten Spezies multipliziert mit deren jeweiliger Überföhrungszahl $t^{+/-}$ zusammen. Bei gleichbleibender Konzentration der elektroaktiven Spezies H^+ wird eine starke Vergrößerung der Natriumkonzentration die Überföhrungszahl $t_{\text{H}^+}^+$ senken. Aufgrund der um den Faktor Vier kleineren Transportentropie des Na^+ im Vergleich zum H^+ , wird der Betrag von ΔS^* geringer und in der Folge die Transportwärme Δq^* ebenfalls betragsmäßig abnehmen.

Um Δq^* und in der Folge ΔS^* zu bestimmen, wurde die Gesamtentropieänderung innerhalb der H-UPD für zwei verschiedene Elektrolyte gemessen. Einmal für 0.01 M HClO_4 und anschließend für eine 0.01 M $\text{HClO}_4/1 \text{ M NaClO}_4$ Lösung. Die vor den kalorimetrischen Messungen aufgenommenen CVs beider Elektrolyte sind in Abb. 6.10 dargestellt.

Abb. 6.11 zeigt die gemessenen Gesamtentropieänderungen der Wasserstoffadsorption in Abhängigkeit der Wasserstoffbedeckung $\Delta S = f(\theta_{\text{HUPD}})$ für beide Elektrolyte. Ebenfalls dargestellt ist die Differenz $\Delta(\Delta S) = \Delta S(\text{ohne NaClO}_4) - \Delta S(\text{mit NaClO}_4)$. Diese Differenz der Entropieänderung zwischen diesen beiden Elektrolyten sollte, bei Gültigkeit der oben genannten Rahmenbedingungen, ihren Ursprung in der Differenz der Transportentropieänderung $\Delta(\Delta S^*)$ haben, verursacht durch die Zugabe des Leitsalzes NaClO_4 .

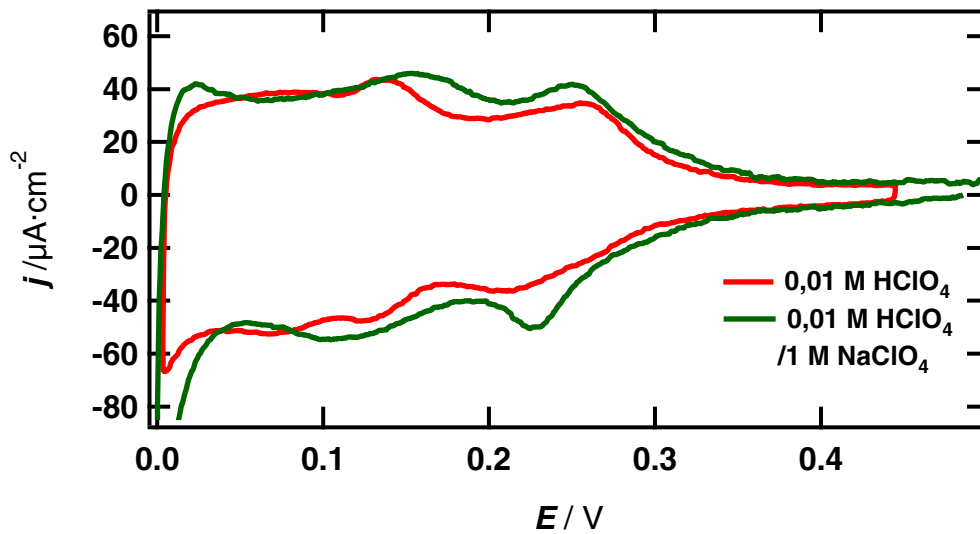


Abb. 6.10: Zyklovoltammogramme einer polykristallinen Pt-Folie in 0,01 M Perchlorsäurelösung ohne Zugabe von NaClO_4 (rot) und nach Zugabe von 1 M NaClO_4 (grün). $v_{scan} = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

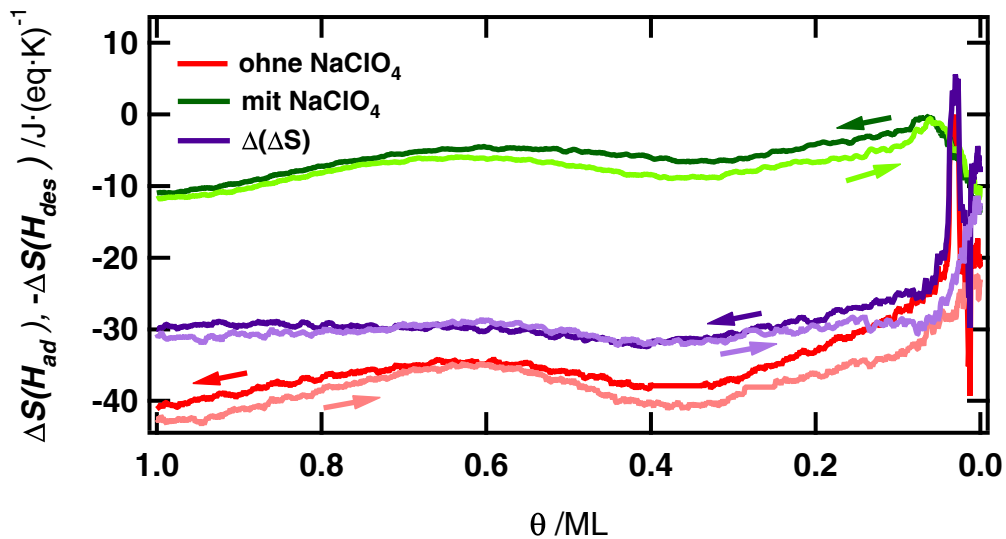


Abb. 6.11: Gemessene Entropieänderung der Wasserstoffadsorptionsreaktion ($\Delta S(H_{ad})$) auf polykristallinem Pt, in Abhängigkeit der Wasserstoffbedeckung (θ). Elektrolyte waren eine 10 mM HClO_4 Lösung (rot), sowie eine 10 mM HClO_4 /1 M NaClO_4 Lösung (blau). Die Differenzfunktion $\Delta(\Delta S)$ (grün) spiegelt die Differenz in der Transportentropieänderung durch die Zugabe von Natriumionen wider.

Die Differenz $\Delta S(\text{ohne NaClO}_4) - \Delta S(\text{mit NaClO}_4)$ liegt bei Wasserstoffbedeckungen zwischen $0,1 \text{ ML} < \theta < 1 \text{ ML}$ bei etwa $-31 \pm 1 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$. Zur Berechnung der aufgetretenen Änderung der Überführungszahlen durch die Zugabe des Leitsalzes werden die spezifischen Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen κ_i herangezogen. Gl. 6.4 zeigt den Zusammenhang zwischen Überführungszahl eines Ions $t^{+/-}$ und der spezifischen Leitfähigkeit.

$$t_i^{+/-} = \frac{\kappa_i}{\sum_i \kappa_i} \quad 6.4$$

Die spezifische Leitfähigkeit wird über die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_i^∞ nach Gl 6.5 abgeschätzt, wobei z_i für die Ladungszahl des jeweiligen Ions steht.

$$\kappa_i = \Lambda_i^\infty \cdot c_i \cdot z_i \quad 6.5$$

In Tab. 6.2a/b sind die Konzentrationen der jeweiligen Ionensorten, deren Äquivalentleitfähigkeiten und die daraus berechneten Überführungszahlen für beide Elektrolyte zusammengefasst.

Tab. 6.2(a): Konzentrationen der einzelnen Ionenspezies c , Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung Λ^∞ und berechnete Überführungszahlen $t^{+/-}$ für eine 10 mM HClO_4 Lösung.

	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{ClO}_4^-(\text{aq})$
$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0,01	0,01
$\Lambda_i^\infty / \text{cm}^2 \cdot (\Omega \cdot \text{eq})^{-1} [\text{STO65}]$	349,81	67,36
$t^{+/-}$	0,84	0,16

Tab 6.2(b): Konzentrationen der einzelnen Ionenspezies c , Äquivalentleitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung Λ^∞ und berechnete Überföhrungszahlen $t^{+/-}$ für eine 10 mM HClO_4 /1 M NaClO_4 Lösung.

	H^+	Na^+	ClO_4^-
$c / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0,01	1	1,01
$\Lambda_i^\infty / \text{cm}^2 \cdot (\Omega \cdot \text{eq})^{-1} [\text{STO65}]$	349,81	50,1	67,36
$t^{+/-}$	0,03	0,41	0,56

Einsetzen der Transportentropien und der in Tab. 6.2 aufgeführten Überföhrungszahlen in Gl. 2.22 ergibt die jeweilige Transportentropieänderung der Elektrolyte. Durch Differenzbildung kann der Unterschied der Transportentropie zwischen 10 mM HClO_4 und 10 mM HClO_4 /1 M NaClO_4 Lösung zu $-31 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$ berechnet werden, in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

6.3.3 Einfluss experimenteller Parameter auf die gemessenen Entropieänderungen

Um die generelle Aussagekraft der bisher erhaltenen Ergebnisse zur Entropieänderung während der Wasserstoffadsorption zu stützen, ist es notwendig sicherzustellen, dass die Ergebnisse keine signifikanten Abhängigkeiten von experimentellen Parametern aufweisen. Dies wird im Folgenden durch Variation der Potentialvorschubgeschwindigkeit, sowie Variation der Modulationsamplitude überprüft. Der experimentelle Ablauf war dabei analog dem, der zuvor für die Messungen in perchlorsauren Medien beschrieben wurde.

Potentialvorschubgeschwindigkeit

Zuerst wurde der Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die Temperaturmessung überprüft. Dazu wurden vier Modulationsexperimente über den Potentialbereich der H-UPD durchgeführt und die Potentialvorschubgeschwindigkeit der Potentialrampe zwischen $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ und $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ variiert. Die Amplitude der Potentialmodulation betrug in allen Experimenten $\pm 5 \text{ mV}$. Als Elektrolyt wurde eine 10 mM HClO_4 Lösung gewählt,

da hier die betragsmäßig größten Entropieänderungen bei der Wasserstoffadsorption beobachtet wurden.

Die Ergebnisse der gemessenen Entropieänderungen, in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials, sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Da alle Messungen auf der gleichen Elektrode und im gleichen Elektrolyten stattfanden, ist die Vergleichbarkeit über das Elektrodenpotential gegeben. Die Richtung des Potentialvorschubs ist durch Pfeile gekennzeichnet. In Abb. 6.12 finden sich auch Phasenwinkeldifferenzen zwischen Amplitude des Temperatur- und Stromsignals. Zur besseren Übersichtlichkeit sind jedoch nur die Phasenwinkeldifferenzen der geringsten und größten Potentialvorschubgeschwindigkeit dargestellt.

Die Anzahl der Datenpunkte pro Potentialinkrement nimmt mit steigender Vorschubgeschwindigkeit ab. Dies hat seine Ursache darin, dass die am Lock-in-Verstärker eingestellte Zeitkonstante in allen Experimenten 300 ms betrug. Zeitkonstanten unter 300 ms führten zu Problemen bei der Signalstabilität, somit konnte über Anpassung dieses Parameters keine Verbesserung der Datendichte für höhere Potentialvorschubgeschwindigkeiten erzielt werden.

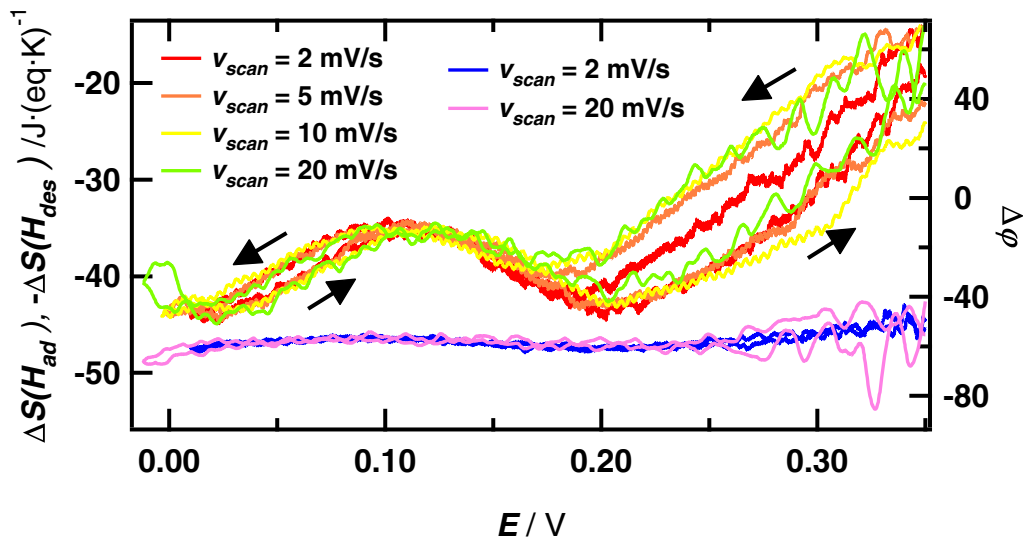


Abb 6.12: Gemessene Entropieänderung der Wasserstoffadsorptionsreaktion ($\Delta S(H_{ad})$) auf polykristallinem Pt, in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential (E vs. $PdH|H^+$) (rot, orange, gelb, grün), sowie Phasenwinkeldifferenz zwischen Temperatur- und Stromsignal (blau, rosa). Gemessen bei verschiedenen Potentialvorschubgeschwindigkeiten, v_{scan} betrug $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die absolute Größe der gemessenen Entropieänderungen zeigt im Potentialbereich $0\text{ V} < E < 0,2\text{ V}$ keine messbare Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit. Bei Potentialen $> 0,2\text{ V}$, also im Anfangsstadium der Wasserstoffadsorption, treten Unterschiede zwischen kathodischem und anodischem Zyklus auf. Im anodischen Zyklus sind die Beträge der Entropieänderung im Potentialfenster $200\text{ mV} < E < 350\text{ mV}$ um $5\text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ bis $15\text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ größer als die im kathodischen Zyklus gemessenen. Dies könnte auf eine kinetische Hemmung auftretender Ordnungsprozesse innerhalb der H-UPD zurückzuführen sein, deren Zeitskala im Minutenbereich liegt.

Die in Abb. 6.12 gezeigten Phasenwinkeldifferenzen für die Vorschubgeschwindigkeiten von 2 mV , bzw. 20 mV weisen keine Unterschiede auf. Die Wärmetransporteigenschaften, bzw. die Temperaturleitungseigenschaften im Elektroden-/Sensoraufbau, sind, auf der Zeitskala der hier getesteten Vorschubgeschwindigkeiten, nicht beeinflusst.

Modulationsamplitude

Im Anschluss wurde im gleichen elektrochemischen System, ohne Veränderung des apparativen Aufbaus, der Einfluss der Modulationsamplitude auf die gemessenen Entropieänderungen überprüft. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit wurde dabei mit $2\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ konstant gehalten und die Potentialmodulationsamplitude zwischen $\pm 5\text{ mV}$ und $\pm 25\text{ mV}$ variiert. Abb. 6.13 zeigt die gemessenen Entropieänderungen bei verschiedenen Modulationsamplituden sowie die Phasenwinkeldifferenz zwischen Amplitude des Temperatur- und Stromsignals, in Abhängigkeit des gemessenen Zellpotentials.

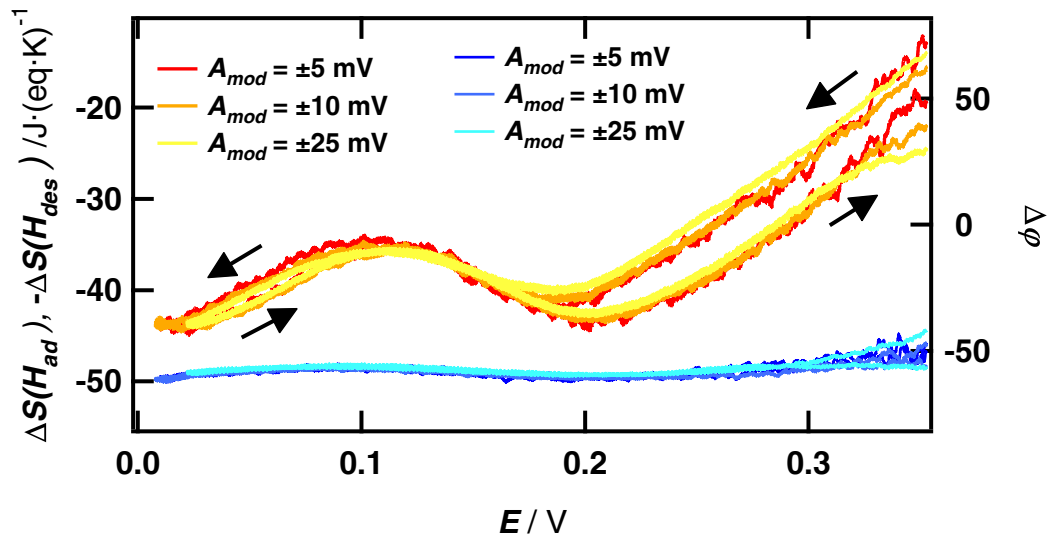


Abb 6.13: Gemessene Entropieänderung der Wasserstoffadsorptionsreaktion ($\Delta S(H_{ad})$) auf polykristallinem Pt, in Abhängigkeit der Wasserstoffbedeckung (θ). (rot, orange, gelb) sowie zugehörige Phasenwinkeldifferenz ($\Delta\phi$) zwischen Temperatur- und Stromsignal (blau, hellblau, cyan). Gemessen in einer 10 mM HClO₄ Lösung bei verschiedenen Amplituden der Potentialmodulation (s. Legende). Weitere experimentelle Parameter: $v_{scan} = 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, $f = 100 \text{ Hz}$.

Aus Abb. 6.13 ist deutlich zu erkennen, dass die gemessenen Entropieänderungen bei Potentialen $E < 325 \text{ mV}$ um maximal $4 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ variieren. Die Amplituden der Temperatursignale nehmen mit der Modulationsamplitude zu und somit wird der Einfluss durch thermische Instabilitäten, wie Drift, oder elektronisches Rauschen des Temperatursignals im Frequenzbereich der Modulation geringer. Die Signale werden folglich mit steigender Amplitude rauschärmer. Des Weiteren ist dieses Ergebnis ein starker Indikator dafür, dass bei einer Modulationsfrequenz von 100 Hz und den gewählten Pulsamplituden die parasitären Beiträge durch kapazitives Einkoppeln in den Sensor nicht detektierbar sind.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Bei Potentialvorschubgeschwindigkeiten im Bereich von $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ bis $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ und Amplituden der Potentialmodulation im Bereich von 5 mV bis 25 mV konnten nur geringfügige Auswirkungen auf die gemessenen Temperaturänderungen, bzw. Entropieänderungen, während des H-UPD Prozesses festgestellt werden. Die Schwankungen der gemessenen Entropieänderungen lagen im Bereich von $4 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$.

6.4 Messungen in schwefelsauren Elektrolyten

Zum Vergleich mit den Messungen in perchlorsauren Medien wurden in der vorliegenden Arbeit sulfatsaure Medien untersucht. Die Entropieänderung während der H-UPD wurde ebenfalls bei drei verschiedenen Konzentrationen bestimmt: $c[\text{H}_2\text{SO}_4] = 10 \text{ mM}$, $0,1 \text{ M}$ und 1 M . Die vor den Messungen aufgenommenen Zyklovoltammogramme der polykristallinen Pt-Folie in den schwefelsauren Elektrolyten sind in Abb. 6.14 dargestellt.

Die für diese Konzentrationen gemessenen Werte für $\Delta S(H_{ad})$ sind als Funktion der Wasserstoffbedeckung in Abb. 6.15 dargestellt.

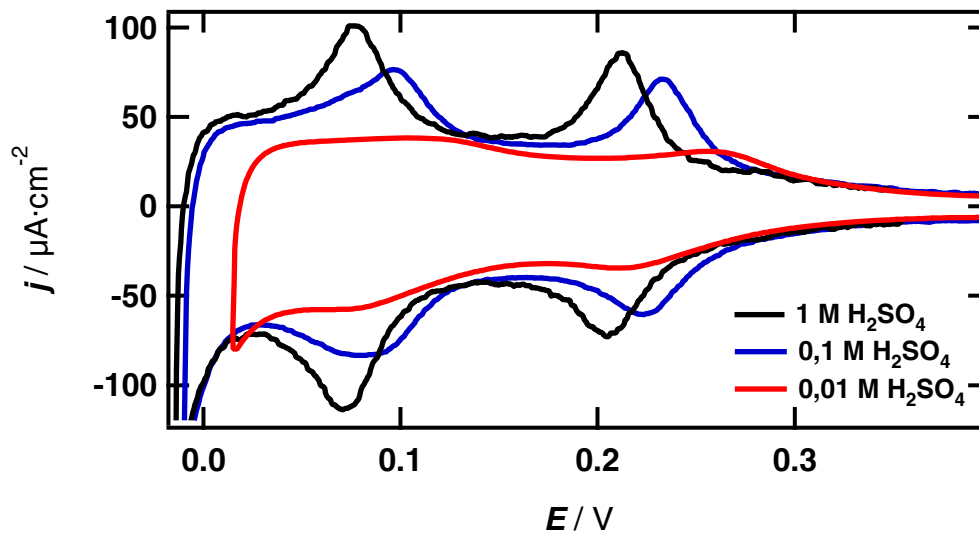


Abb. 6.14: Zyklovoltammogramme einer polykristallinen Pt-Folie in schwefelsauren Elektrolyten unterschiedlicher Konzentrationen (s. Legende). $v_{scan} = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

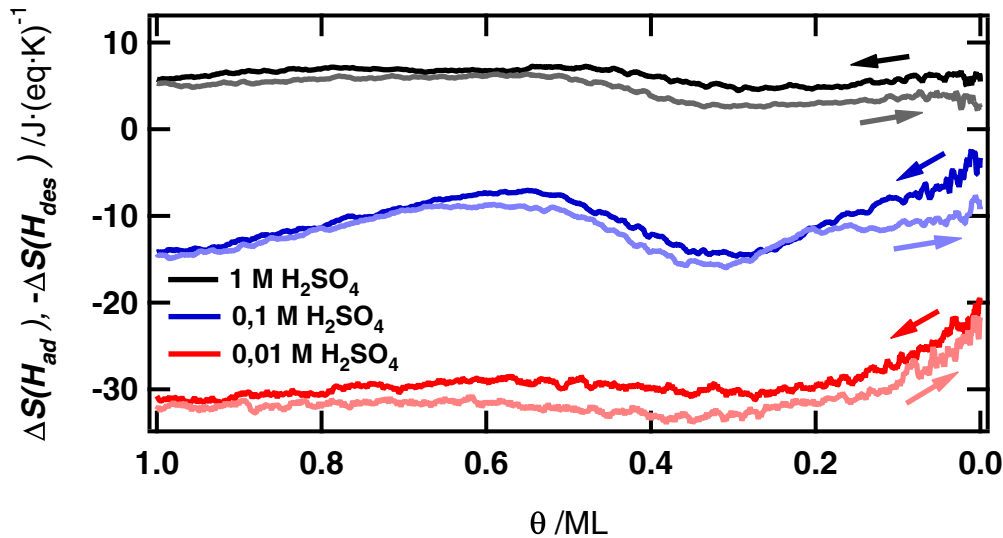


Abb. 6.15: Gemessene Entropieänderung der Wasserstoffadsorptionsreaktion ($\Delta S(H_{ad})$) in Abhängigkeit der Wasserstoffbedeckung (θ). Untersucht wurden H_2SO_4 Lösungen unterschiedlicher Konzentration (s. Legende). Weitere experimentelle Parameter: $A_{mod} = \pm 5 \text{ mV}$; $v_{scan} = 2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

6.4.1 Konzentrationsabhängigkeit der Entropieänderung der Wasserstoffadsorption

Aus den in Abb. 6.15 gezeigten Funktionen von $\Delta S(H_{ad}) = f(\theta)$ der einzelnen H_2SO_4 Konzentrationen wurden die Differenzfunktionen zwischen 0.1 M und 1 M, sowie 0,01 M und 0.1 M Konzentration berechnet. Anschließende Mittelwertbildung der jeweiligen Differenzfunktion $\Delta(\Delta S(H_{ad})) = f(\theta)$ ergibt die mittlere Änderung in der Gesamtentropieänderung $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ der Wasserstoffadsorptionsreaktion bei Lösungen mit einer Dekade Konzentrationsunterschied.

Auch im Fall der Schwefelsäure sollte diese Entropieänderung mit der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Entropie des Protons korrelieren. Da es sich bei der Schwefelsäure um eine zweiprotonige Säure handelt, müssen zur Berechnung der Protonenkonzentration die Dissoziationsgleichgewichte beachtet werden. Die negativen dekadischen Logarithmen der Säurekonstanten für Schwefelsäure betragen $\text{pK}_s^1 = -3,0$, bzw. $\text{pK}_s^2 = 1,92$ [LID04]. Unter der Annahme, dass die erste Dissoziationsstufe vollständig verläuft, kann eine quadratische Gleichung zur näherungsweisen Berechnung der Protonenkonzentration aus dem zweiten Dissoziationsgleichgewicht aufgestellt

werden. Das Lösen dieser Gleichung ergibt eine Protonenkonzentration von $\approx 0,002 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ entstehend durch die zweite Dissoziationsstufe, es liegen also etwa 20% der H_2SO_4 -Moleküle vollständig dissoziiert vor. Demzufolge beträgt bei einer Schwefelsäurekonzentration von $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ die Gesamtprotonenkonzentration $0,012 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Mit dieser berechneten Konzentration wird über den mittleren Aktivitätskoeffizienten die Aktivität abgeschätzt. Über Gl. 6.3 wird die Änderung der molaren Entropie des H^+ Ions Δs_{H^+} zwischen Elektrolyten mit einer Dekade Konzentrationsunterschied berechnet. Die Zahlenwerte für $c[\text{H}^+]$, γ^\pm , Δs_{H^+} und die gemessenen Differenzen von $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ sind für die verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen in Tab. 6.3 aufgelistet. Die für $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ angegebenen Fehler entsprechen den bei den Mittelwertbildungen aufgetretenen Standardabweichungen. Für die Berechnungen wurden nur kathodische Zyklen berücksichtigt.

Tab. 6.3: Gemessenen Differenzen der Entropieänderung $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ zwischen Schwefelsäureelektrolyten mit einer Dekade Konzentrationsunterschied. Zum Vergleich: Mit Gl. 6.3 berechnete Änderungen der molaren Entropie des Protons Δs_{H^+} .

$c[\text{H}_2\text{SO}_4]$ [mol·l ⁻¹]	$c[\text{H}^+]$ [mol·l ⁻¹]	γ^\pm [STO77]	Δs_{H^+} [J·(K·mol) ⁻¹]	$\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ [J·(K·eq) ⁻¹]
1	1,01	0,132	-13	-17±2
0,1	0,108	0,265		
0,01	0,012	0,514	-13	-19±2

Unter Berücksichtigung der auftretenden Standardabweichung betragen die maximalen Differenzen $\Delta(\Delta S(H_{ad}))$ und Δs_{H^+} zwischen 10 mM und 0,1 M, sowie zwischen 0,1 M und 1 M Konzentration $-6 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{eq})^{-1}$, bzw. $-8 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{eq})^{-1}$.

Auch im Fall der schwefelsauren Lösung könnten diese zusätzlichen Entropieänderungen aus Transporteffekten stammen, z.B. einer Veränderung der Überführungszahlen. Da in der Literatur weder eine Leitfähigkeit, noch eine Transportentropie für das $\text{HSO}_4^-(\text{aq})$ -Ion gefunden werden konnte, muss an dieser Stelle eine grobe Abschätzung erfolgen. Es wird davon ausgegangen, dass die Grenzleitfähigkeit des HSO_4^- Ions einen vergleichbaren Wert aufweist wie andere einwertige Anionen in wässriger Lösung. Die Grenzleitfähigkeiten für einwertige Anionen bewegen sich im Bereich von $\Lambda_i^\infty = 60 \text{ cm}^2\cdot(\Omega\cdot\text{eq})^{-1}$ bis $\Lambda_i^\infty = 80 \text{ cm}^2\cdot(\Omega\cdot\text{eq})^{-1}$. Auch das SO_4^{2-} ist mit $80 \text{ cm}^2\cdot(\Omega\cdot\text{eq})^{-1}$ in diesem Bereich einzuordnen.

Die von Agar angegebenen Transportentropien einwertiger Anionen betragen maximal $S^* \approx 10 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$ [AGA63]. Die Abschätzung der Änderung der Überführungszahlen der im Elektrolyten enthaltenen Spezies erfolgt hier analog zu der am Beispiel der perchlorsauren Elektrolyten beschriebenen Abschätzung. Mit $S_{H^+}^* = -43 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$ [OZE83] und dem geschätzten Wert von $S_{\text{HSO}_4}^* \approx -10 \text{ J}\cdot(\text{K}\cdot\text{mol})^{-1}$ ergibt sich eine Verschiebung der Überführungszahl der Protonen t^+ um +0,25. Diese Verschiebung ist nötig, um eine Differenz in der Transportentropieänderung von $-8 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ herbei zu führen. Änderungen der Überführungszahlen in dieser Größenordnung, alleinig erzeugt durch eine Konzentrationsänderung um den Faktor Zehn sind völlig unrealistisch. Ionentransport und daraus resultierende entropische Transporteffekte scheinen demnach im Fall der Schwefelsäure nicht die alleinige Ursache für die beobachtete Differenz zwischen $\Delta(\Delta S)$ und Δs_{H^+} zu sein.

6.4.2 Beiträge durch Ionentransport zur Entropieänderung der Wasserstoffadsorption

Um den Einfluss der Transportentropie in schwefelsauren Elektrolyten zu überprüfen, wurde die Entropieänderung während der H-UPD in einer 10 mM H_2SO_4 Lösung und in einer 10 mM $\text{H}_2\text{SO}_4/1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ Lösung bestimmt. Die Zyklovoltammogramme der polykristallinen Pt-Folie in diesen beiden Elektrolyten sind in Abb. 6.16 gezeigt.

Die erhaltenen Funktionen für $\Delta S = f(\theta)$ beider Elektrolyte sind in Abb. 6.17 abgebildet. Dargestellt ist ebenfalls die Differenzfunktion $\Delta(\Delta S) = \Delta S(\text{ohne Na}_2\text{SO}_4) - \Delta S(\text{mit Na}_2\text{SO}_4)$, in der sich der Entropieunterschied der Adsorption des Wasserstoffs in der UPD in beiden Elektrolyten widerspiegelt.

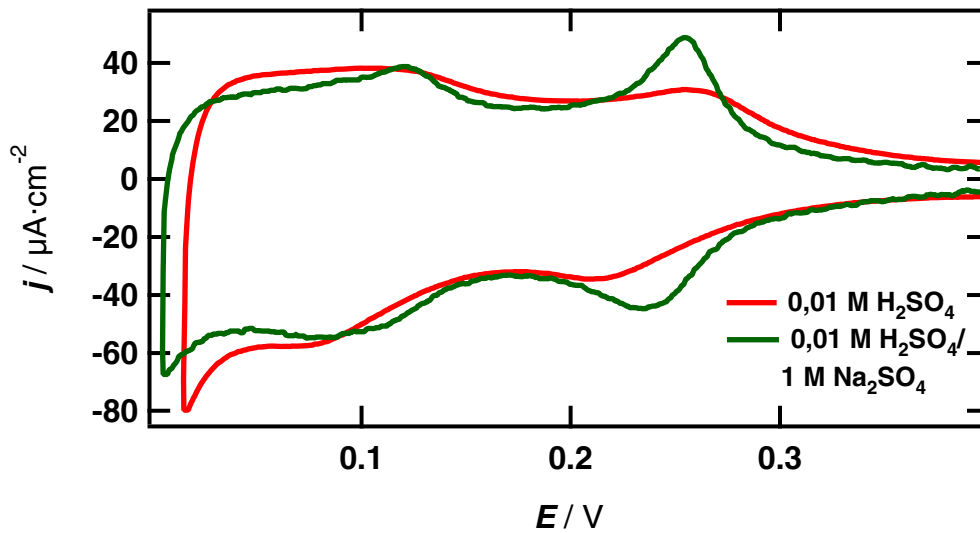


Abb. 6.16: Zyklovoltammogramme für eine polykristalline Pt-Folie in einer 0,01 M H_2SO_4 Lösung ohne Zugabe von Na_2SO_4 (rot) und nach Zugabe von 1 M Na_2SO_4 (grün). $v_{\text{scan}} = 50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

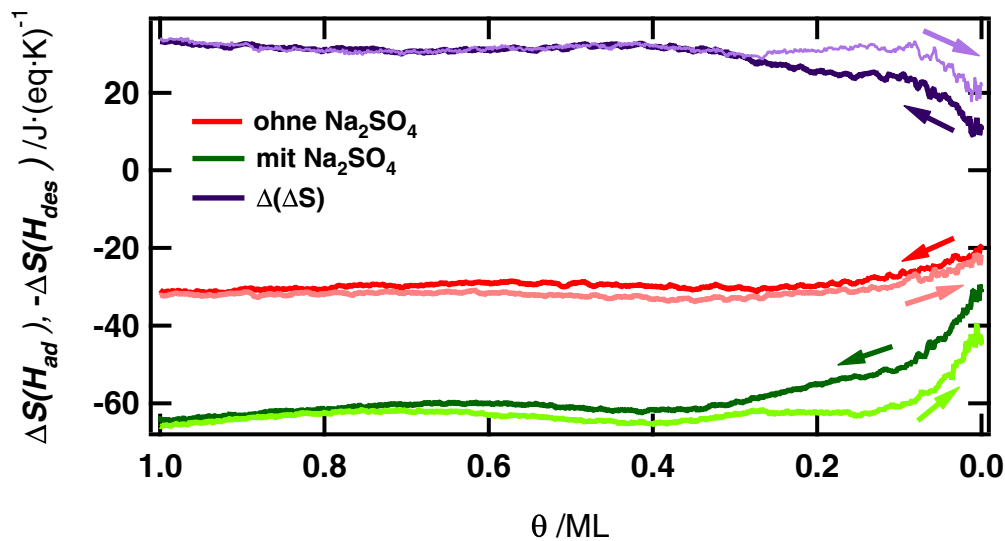


Abb. 6.17: Gemessene Entropieänderung der Wasserstoffadsorptionsreaktion ($\Delta S(H_{ad})$) auf polykristallinem Pt, in Abhängigkeit der Wasserstoffbedeckung. Elektrolyte waren eine 10 mM H_2SO_4 Lösung (rot), sowie eine 10 mM H_2SO_4 /1 M Na_2SO_4 Lösung (blau). Die Differenzfunktion $\Delta(\Delta S)$ (grün) spiegelt die Differenz in der Transportentropieänderung durch die Zugabe von Natriumionen wider.

Im Fall der schwefelsauren Elektrolyte ergibt sich die Differenz $\Delta S(\text{ohne } Na_2SO_4) - \Delta S(\text{mit } Na_2SO_4)$ im Bereich von Wasserstoffbedeckungen zwischen $0,1 \text{ ML} < \theta < 1 \text{ ML}$ zu $31 \pm 2 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Durch die hohe Konzentration an Na^+ -Ionen verringert sich der Betrag der Transportwärme, folglich sollte sich im Fall der Wasserstoffadsorption aus 0,01 M H_2SO_4 auch der Betrag der Gesamtentropieänderung verringern. Beobachtet wird jedoch eine betragsmäßig größere Entropieänderung!

Als Ursache dieser Beobachtung kommen zwei Effekte in Betracht:

Konzentrationsabnahme des H^+ in Lösung durch Zugabe der konjugierten Base und daraus resultierende Änderungen von s_{H^+} , bzw. $\Delta_R S$.

Steigender Einfluss von Nebenreaktionen, z.B. die Dissoziation von HSO_4^- .

Zu i): Durch die Zugabe des Na_2SO_4 wurde die Sulfatkonzentration um 1 M erhöht und das Gleichgewicht der zweiten Protolysestufe stark beeinflusst. Nach Einstellung des neuen Gleichgewichts beträgt die berechnete Protonenkonzentration nur noch $\approx 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ und hat sich somit im Verhältnis zur reinen Säure um den Faktor 60 verringert. Aus dem mittleren Aktivitätskoeffizienten für 0,01 M H_2SO_4 (Tab. 6.3) und unter Annahme idealen Verhaltens für das H^+ -Ion bei $c[H^+] = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, erhält man nach

Gl. 6.1 eine resultierende Differenz in der molaren Entropie des Protons von $\Delta s_{H^+} = -27 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$. Der Beitrag zur Gesamtentropieänderung durch die Konzentrationsabhängigkeit der absoluten Entropie des H^+ -Ions kompensiert also etwa den Beitrag, der durch Änderung der Transportentropie entsteht ($\Delta(\Delta S^*) \approx 31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$). Um die beobachtete Gesamtdifferenz von ca. $60 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ durch die Änderung der molaren Entropie des Protons zu erzeugen, müsste sich die Protonenkonzentration nach der Zugabe von Na_2SO_4 jedoch auf etwa $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ verringert haben.

Zu ii): Da die berechnete Konzentration der freien Protonen in Lösung mit etwa 10^{-4} M sehr gering ist, wird es bei der Bildung der H-UPD vor der Elektrodenoberfläche zur Ausbildung eines Konzentrationsgradienten kommen. Die starke Verarmung der Protonenkonzentration in Elektrodennähe stellt eine lokale Gleichgewichtsverschiebung dar, was zu einer vermehrten Dissoziation von HSO_4^- in dieser Region führt. Für die Dissoziationsreaktion $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ beträgt die Standard-Reaktionsentropie $\Delta_R S^0 = -112 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Entropien der beteiligten Spezies und der einzelnen Konzentrationen von $c[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $c[\text{HSO}_4^-] \approx 0,02 \text{ M}$ und $c[\text{SO}_4^{2-}] \approx 1 \text{ M}$ ergibt sich die Reaktionsentropie der Dissoziationsreaktion in dem untersuchten Elektrolyten zu $\Delta_R S \approx -74 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Diese Reaktion trägt folglich mit einer negativen Entropieänderung zur Gesamtentropie bei und kommt als Ursache für die betragsmäßig größere, negative Entropie der Adsorptionsreaktion bei Zugabe von Na_2SO_4 in Betracht.

Abschließend steht fest, dass die Thermodynamik der Wasserstoffadsorption aus schwefelsauren Lösungen durch die zweistufige Protolyse der Schwefelsäure sehr komplex wird. Durch kinetische Aspekte der Dissoziationsreaktion, wie z.B. die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung, Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts durch lokale Konzentrationsänderungen bei fortlaufender Adsorption, oder Einfluss des Na_2SO_4 auf die Protonenkonzentration, wird die genaue Interpretation der erhaltenen Messwerte erschwert. Ein erster Schritt die entropischen Einflüsse zu entkoppeln und gezielt Beiträge der Dissoziationsreaktion auf die Entropieänderung während des H-UPD-Prozesses zu bestimmen, wäre die Verwendung eines sulfatfreien Leitsalzes, um zumindest den Einfluss des Leitsalzes auf das Dissoziationsgleichgewicht der Schwefelsäure auszuschließen.

6.5 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Zur Untersuchung des physikochemischen Zustands des Wasserstoffs in der H-UPD wurden in der Vergangenheit mannigfaltige Methoden eingesetzt. Das wohl am meisten durchgeführte Verfahren zur Bestimmung thermodynamischer Größen ist die temperaturabhängige Zyklovoltammetrie. Diese Methode wurde für polykristalline Platinsubstrate von Zolfaghari[ZOL97], sowie für verschiedene Einkristalline Pt-Oberflächen von Marković[MAK97] und Feliu et al.[GAR08] [GAR09][GAR10] angewandt. Die dabei gemessenen, temperaturabhängigen Änderungen im CV werden durch die Entropieänderung verursacht. Berechnet wird die Entropieänderung der Gesamtzellenreaktion durch Anwendung einer generalisierten Adsorptionsisotherme. Sie beinhalten folglich die Summe der Entropieänderungen beider Halbzellen (HZ).

Zolfaghari bestimmte mit diesem Verfahren die Standardentropieänderung ΔS^0 der Gesamtzellenreaktion $0,5 \text{ H}_2 + \text{Pt} \rightarrow \text{Pt-H}_{\text{ad}}$ in sulfatsauren Lösungen zu $-40 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ bis $-88 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$. Die Entropieänderung zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Wasserstoffbedeckung θ . Extrema treten bei 0,1 M H_2SO_4 bei $\theta \approx 0,1$ und $\theta \approx 0,75$ mit $\Delta S^0_{\text{ads}} = -60 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, sowie bei $\theta \approx 0,45$ mit $\Delta S^0_{\text{ads}} = -88 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ auf[ZOL97].

Die entsprechenden Reaktionsgleichungen für HZ I und HZ II in Zolfaghari's experimentellem Aufbau lauten:



Durch Addition von I und II erhält man die Gesamtreaktionsgleichung der elektrochemischen Zelle (III):



Mit der hier dargestellten Methode der elektrochemischen Mikrokolorimetrie wurde die absolute Gesamtentropieänderung der HZ I direkt gemessen. Diese Gesamtentropieänderung ΔS setzt sich aus Reaktions- und Transportentropie zusammen (Gl.6.6):

$$\Delta S = \Delta_R S + \Delta S^* \quad 6.6$$

Um die mit dieser Methode gemessenen Werte mit den von Zolfaghari angegebenen zu vergleichen, muss die gemessene, absolute Gesamtentropieänderung der HZ I um den Beitrag der Transportentropie korrigiert werden. Anschließend kann eine Umrechnung der

verbleibenden Reaktionsentropie auf Standardbedingungen vorgenommen werden. Zum Abschluss wird die Entropieänderung der HZ II berechnet und addiert, um somit die Standardentropieänderung der Gesamtzellenreaktion III zu erhalten. Exemplarisch wird diese Prozedur für die Entropieänderung der 1 M HClO₄ Lösung durchgeführt:

Der gemessene Wert der absoluten Entropieänderung in 1 M HClO₄ Lösung lag für den kompletten H-UPD Bereich bei etwa $\Delta S \approx 5 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Mit den in Tab.6.2(a) angegebenen Werten kann die Überföhrungszahl der Protonen auf $t^+ = 0,84$, die der Perchlorationen auf $t^- = 0,16$ abgeschätzt werden. Damit ergibt sich die Transportentropieänderung nach Gl. 2.22 zu $\Delta S^* = 0,84 \cdot 43 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1} + 0,16 \cdot 1 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1} \approx -36 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Folglich betrögt die Reaktionsentropie der HZ I $\Delta_R S^I \approx 41 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Die Aktivität der Lösung betrug $a = 0,814$ (s. Tab. 6.1), eine Korrektur auf den Standardzustand mit $a = 1$ unter Verwendung von Gl. 6.3 ergibt $\Delta_R S^{0,I} \approx 43 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$.

Die Berechnung der Entropieänderung durch die HZ II kann unter Verwendung der molaren Standardentropien von $s^0(\text{H}^+(\text{aq})) = -22,2 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ [MAR85], sowie $s^0(\text{H}_2(\text{g})) = 130,7 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ [LID04] und der Entropie eines Elektrons im Platin $S(e^-) = 0,48 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ [KUZ88] zu $\Delta_R S^{0,II} = -87,1 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ berechnet werden. Nimmt man an, das für die Wasserstoffadsorption $z \approx 1$ gilt, entspricht ein Ladungsequivalent (= 1 mol Elektronen) einem Mol adsorbierter Wasserstoffatome auf der Pt-Oberfläche. Die Summe $\Delta_R S^I + \Delta_R S^{II}$ ergibt somit $\Delta_R S^{III} \approx -46 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

Diese Korrekturrechnung wurde analog für alle anderen Perchlorsäure- und Schwefelsäurekonzentrationen durchgeführt und die Ergebnisse in Abbildung 6.18 dargestellt. Zum Vergleich sind in beiden Graphen die Werte von Zolfaghari dargestellt. Aufgrund der fehlenden Informationen über Leitfähigkeit und Transportentropie des HSO₄⁻-Ions, wurde für die Umrechnung der schwefelsauren Elektrolyte von der gleichen Transportentropie wie für perchlorsaure Elektrolyte ausgegangen.

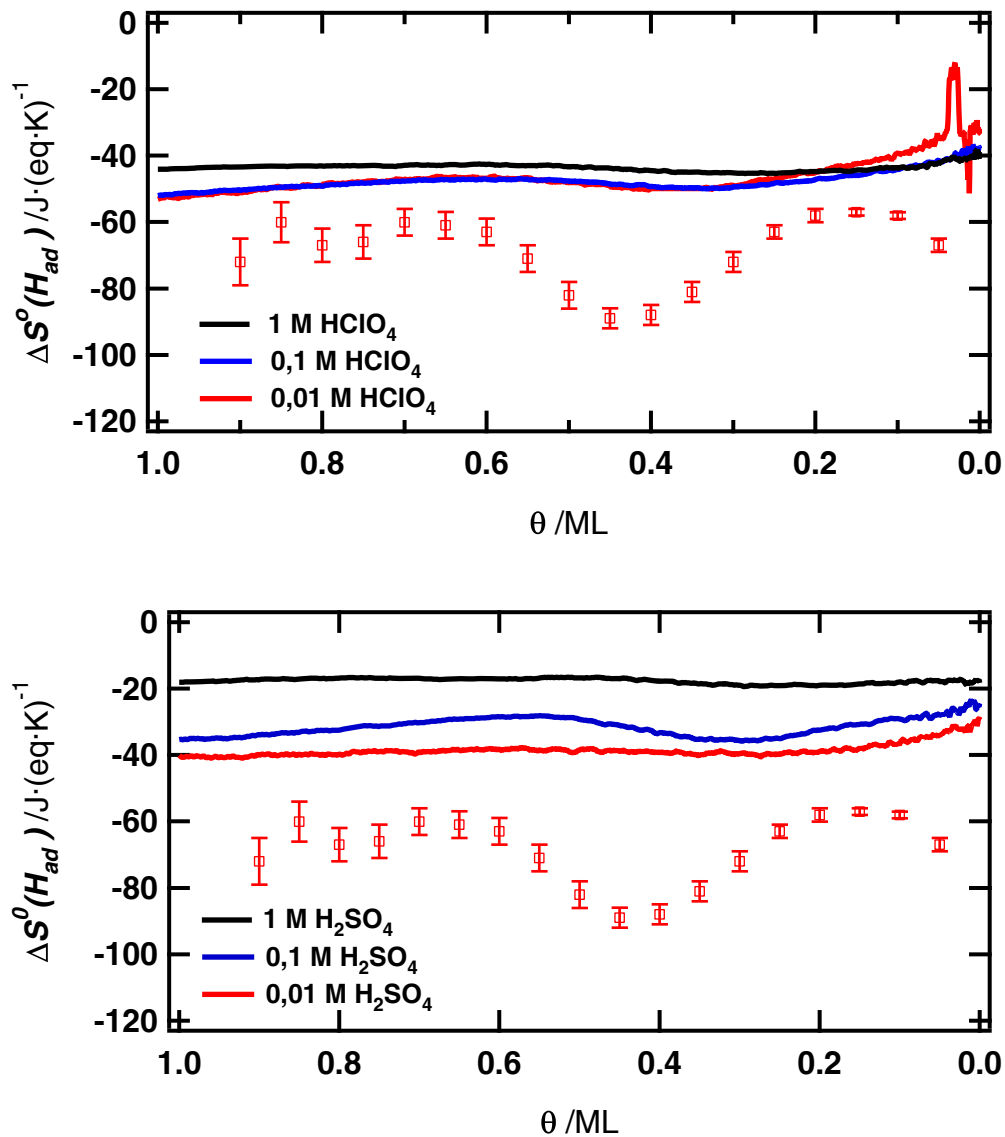


Abb. 6.18: Standardentropieänderung ($\Delta S^0(H_{ad})$) der Reaktion $0,5 H_2 + Pt \rightarrow Pt-H_{ad}$ als Funktion der Wasserstoffbedeckung (θ) für: a) perchlorsaure Elektrolyte unterschiedlicher Konzentration; b) schwefelsaure Elektrolyte unterschiedlicher Konzentration. Zum Vergleich sind die Werte von Zolfaghari eingezeichnet (Quadrate; Werte übernommen aus[ZOL97]).

Im Fall der Perchlorsäure sind die Standardentropien betragsmäßig zwischen $20 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ bis $40 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ kleiner, als die von Zolfaghari angegebenen. Bei schwefelsauren Elektrolyten sind die Abweichungen nochmals um etwa $10 J \cdot (mol \cdot K)^{-1}$ größer.

In der durchgeführten Korrektur der experimentell ermittelten, absoluten Halbzellenentropien um den Anteil der Transportentropie ist nicht berücksichtigt, dass die Transportwärme bzw. -entropie eine Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Die Transportentropie nimmt im Bereich mittlerer Konzentrationen bis hin zu 1 M im Allgemeinen mit steigender Konzentration ab. So sinkt z. B. die Transportentropie des Protons bei $c[\text{H}^+] = 50 \text{ mM}$ im Vergleich zur unendlichen Verdünnung um etwa $3 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ auf $S_{\text{H}^+}^* = -40 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ [AGA63]. Würde die Transportwärme der Schwefelsäure für noch größere Konzentrationen ein ähnliches Verhalten wie das der Salze NaCl und KCl aufweisen, kann der Betrag von $\Delta S^* = -36 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ durchaus um $15\text{-}20 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ kleiner ausfallen. Dies wiederum führt zu einer betragsmäßigen Vergrößerung von $\Delta_R S^{\text{I}}$ und schlussendlich auch zu einem größeren Betrag von $\Delta_R S^{0,\text{III}}$. Die Werte würden sich demnach weiter den von Zolfaghari gemessenen Werten annähern. Im Prinzip liegen die mit beiden experimentellen Ansätzen gemessenen Entropien in der gleichen Größenordnung. Mit der hier vorgestellten Methode der Kalorimetrie kann, im Gegensatz zur temperaturabhängigen Zyklovoltammetrie, die direkte Messung der Entropieänderungen von Halbzellenreaktionen erfolgen. Dies ist von Vorteil, da keine generalisierte Isotherme zur Bestimmung der thermodynamischen Größen herangezogen werden muss. Deren Anwendung erfordert eine präzise Bestimmung der Bedeckungen bei verschiedenen Temperaturen, was einen hohen experimentellen Anspruch darstellt und sehr zeitaufwendig ist. Im Gegensatz dazu kann die Bestimmung der Entropieänderungen mit der hier vorgestellten Methode mit vergleichsweise geringem Aufwand erfolgen und dies für die einzelnen Halbzellenprozesse.

6.6 Einfluss der experimentellen Modi auf die Messwerte

In diesem Unterkapitel sollen die im vorangegangenen präsentierten Messergebnisse auf ihre Konsistenz hinsichtlich des angewandten Messverfahrens und -ablaufs überprüft werden. Dazu wurde platinisiertes Platin (Foliendicke $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$) in $0,1 \text{ M}$ Schwefelsäure untersucht. Das platinisierte Platin (pt-Pt) wurde als Elektrodenmaterial gewählt, da auf diesem Elektrodenmaterial selbst bei kleinen Pulsamplituden große Umsätze innerhalb der H-UPD erzielt wurden und damit verbunden, mit allen Messmodi gut messbare

Temperaturänderungen eintraten. Diese Untersuchungen sollen prinzipiell Aufschluss über zwei Fragestellungen liefern:

Unterscheiden sich gemessene $\Delta S(Had)$ aus Pulsexperimenten und Modulationsexperimenten?

Unterscheidet sich $\Delta S(Had)$ an einem Potential bei Messung mittels unterschiedlicher Messmodi?

Um die beste Vergleichbarkeit der Ergebnisse unterschiedlicher Modi (Puls, Modulation) zu erzielen, wurde ein Potential innerhalb der H-UPD eingestellt und an diesem Potential jeweils Puls- und Modulationsexperiment ausgeführt. Dies wurde für eine Vielzahl unterschiedlicher Potentiale wiederholt, verteilt über das komplette Potentialfenster der H-UPD. Für die Pulsexperimente betrug die Amplitude $A_{Puls} = \pm 25$ mV. Bei Modulationsexperimenten betrug $A_{Mod} = \pm 2,5$ mV mit einer Frequenz von $f = 100$ Hz. Für das Modulationsexperiment mit konstantem Potentialvorschub waren die Parameter für A_{Mod} und f gleich, die Vorschubgeschwindigkeit betrug $v_{scan} = 2$ mV·s⁻¹. Die gemessenen Entropien ΔS als Funktion des Potentials sind in Abb. 6.19 aufgetragen. Zur Orientierung ist auf der rechten Ordinate der Strom des CVs aufgetragen. Das Potential wurde dabei gegen einen mit Wasserstoff gesättigten Pd-Draht gemessen. Für die Pulsexperimente wurden die Ergebnisse für positive und negative Pulsamplituden nicht gesondert dargestellt, da die gemessenen Entropieänderungen für Ad-/Desorption nahezu gleiche Werte lieferten ($\pm 1-2$ J·(eq·K)⁻¹).

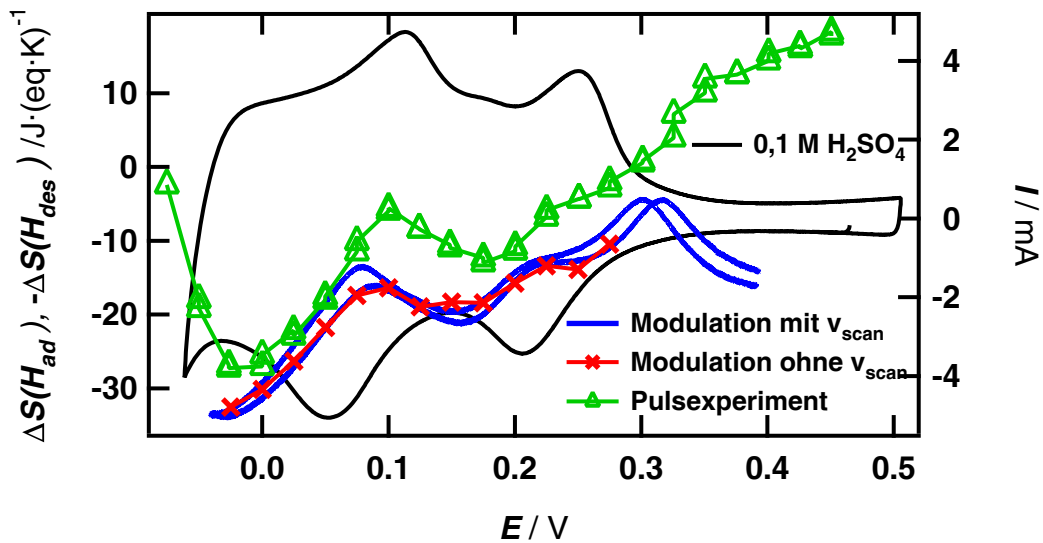


Abbildung 6.19: Vergleich der durch verschiedene experimentelle Modi gemessenen Entropieänderungen ($\Delta S(H_{ad})$) im Potentialbereich der H-UPD. Elektrolyt war eine 0,1 M H_2SO_4 Lösung. Grün: Pulsmethode, $A_{Puls} = \pm 25$ mV. Rot: Modulation an einem vorher eingestellten Potential, $A_{Mod} = 2,5$ mV, $f = 100$ Hz. Blau: Modulationsexperiment mit konstantem Potentialvorschub, $A_{Mod} = 2,5$ mV, $f = 100$ Hz, $v_{scan} = 2$ mV·s⁻¹. Auf der rechten Ordinate ist der Strom (I) des CVs (schwarz) dargestellt.

Der Betrag der Funktion $\Delta S(H_{ad}) = f(E)$ im Potentialbereich der H-UPD ($0 \text{ V} < E < 0,35 \text{ V}$) weist ein lokales Extremum bei etwa $E = 0,18 \text{ V}$ mit $\Delta S = -15 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ (Pulsmethode, grüner Datensatz) bzw. $\Delta S = -20 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ (Modulationsmethode, roter/blauer Datensatz) auf. Ein weiteres Extremum tritt bei etwa $E = 0 \text{ V}$ auf mit $\Delta S = -30 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$. Die Potentiale dieser Extrema befinden sich beide etwa 50 mV negativ der Stromspitzen I und II (s. Abb. 6.6). Dieser Trend ist in allen dargestellten Ergebnissen in Abb. 6.19 zu erkennen. Qualitativ geht dieser Trend für die Entropieänderung während der H-UPD auch aus den Arbeiten von Jiang hervor. Dieser nutzte ebenfalls die Lock-in-Technik um die Temperaturänderungen der Wasserstoffadsorption an Pt zu bestimmen, führte aber keine Kalibrierung seiner gemessenen Temperaturänderungen durch[JIA94].

Die Messwerte der verschiedenen experimentellen Modi weisen Differenzen zwischen $2 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ und $10 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ auf, wobei die Beträge der mit der Modulationsmethode gemessenen Werte immer größer sind. Es ist davon auszugehen, dass dies seine Ursache im Verlauf des Wärmeeintrags mit der Zeit hat. Bei der Modulationsmethode ist diese Funktion periodisch. Bei Pulsexperimenten hingegen kann der Wärmeeintrag, je nach

Verlauf der zugehörigen Stromtransiente, zeitlich stark asymmetrisch verlaufen. Auf Grund der hohen Geschwindigkeit der Wasserstoffadsorptionreaktion führt dies dazu, dass ein Großteil des Wärmeeintrags in den ersten Millisekunden entsteht. Durch die große Temperaturdifferenz gleich zu Beginn des Pulses tritt ein verstärkter Wärmeaustausch auf. Dadurch verringert sich die nach Pulsende (10 ms) gemessene Temperaturdifferenz im Vergleich zum gleichmäßigen Wärmeeintrag, bei dem das Temperaturmaximum zum Ende des Halbzyklus erreicht wird.

Betrachtet man den qualitativen Verlauf der Funktionen $\Delta S = f(E)$ fällt auf, dass die Verläufe sehr ähnlich sind, aber die Funktionen auf der Potentialachse leicht gegeneinander verschoben sind. Es ist höchstwahrscheinlich, dass die Messpunkte durch falsche Potentialmessung verschoben sind und nicht aufgrund der unterschiedlichen experimentellen Modi. Die zur Potentialmessung eingesetzte wasserstoffgesättigte Paladiumelektrode verliert eingelagerten Wasserstoff, somit ist das Referenzpotential eine Funktion der Zeit. Die Verschiebung der aus beiden Modulationsexperimenten erhaltenen Funktionen um +25 mV auf der Potentialachse ergibt nahezu parallele Kurvenverläufe für die Funktionen von Puls- und Modulationsexperimenten. Die Differenz zwischen Puls- und Modulationsexperimenten beträgt dann über den kompletten H-UPD-Bereich etwa $5 \text{ J} \cdot (\text{K} \cdot \text{eq})^{-1}$. Die vermeintliche Diskrepanz, die im Potentialbereich $0,3 \text{ V} < E < 0,4 \text{ V}$ zwischen Puls- und Modulationsexperiment auftritt, ist darstellungsbedingt. Der zum Temperatursignal korrelierende Phasenwinkel weist zwischen $0,3 \text{ V}$ bis $0,32 \text{ V}$ einen Sprung um 180° auf (nicht gezeigt). Dies signalisiert eine Umkehr des Vorzeichens der Peltier-Wärme bei diesem Potential. Folglich müssten die Messwerte bei Potentialen $\geq 0,3 \text{ V}$ an der Abszisse gespiegelt werden.

Die Werte von ΔS , gemessen mit Modulationsexperimenten an einem voreingestellten Potential, und die aus der Methode mit Potentialvorschub sind nahezu identisch. Die maximale Differenz tritt bei $E = 150 \text{ mV}$ mit $2 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ auf. Die gemessenen ΔS zeigen folglich eine sehr kleine Abhängigkeit von der Dauer der Potentialmodulation an einem bestimmten Potential. Dies ist ein wichtiges Ergebnis und zeigt, dass die Ad-/Desorptionsreaktion sich, bezogen auf die Zeitskala des Potentialvorschubs, immer im Gleichgewicht befindet.

6.7 Diskussion der Ergebnisse

H-UPD

Der Prozess der Wasserstoffadsorption aus perchlor- und schwefelsauren Elektrolyten auf polykristallinen Platinoberflächen weist bei Konzentrationen unter 1 M ein negatives Vorzeichen der Peltier-Wärme auf. Somit tritt in diesem Elektrolyt eine Temperaturzunahme bei der Adsorption und -abnahme bei der Desorption ein. Die Wasserstoffadsorption geht mit einer negativen Entropieänderung, die Desorption mit einer positiven Entropieänderung an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt einher. Dies ist in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Shibata et al., der die Temperaturänderungen während der H-UPD auf platinierterm Platin durch Einsatz von Thermoelementen maß, aber aufgrund einer fehlenden Kalibrierungsmethode keine quantitativen Werte für ΔS bestimmte[SHA85].

Die auftretenden Differenzen in der Entropieänderung bei unterschiedlichen Konzentrationen lassen sich in beiden Elektrolyten zu großen Teilen über die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Entropie des Protons verstehen.

Ferner zeigte sich in allen Messreihen eine Abhängigkeit der Entropieänderung ΔS vom Elektrodenpotential, bzw. von der Wasserstoffbedeckung. Ausgeprägt war diese für 10 mM HClO₄ und besonders für 0,1 M H₂SO₄. Auffällig sind in diesen Messungen die zwei Extrema innerhalb der H-UPD, etwa bei $E \approx 0,19$ V und $E \approx 0$ V. Diese korrelieren in etwa mit den verschiedenen Adsorptionsstadien II und I aus dem gemessenen CV (s. Abb. 6.6). Im Falle einer platinierterm Pt-Folie in 0,1 M H₂SO₄ ist die Entropieänderung, verbunden mit Adsorptionsstadium II, um etwa $15 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ positiver als die für Adsorptionsstadium I gemessene.

Geht man davon aus, dass die im CV auftretenden Adsorptionsstadien durch die bevorzugte Besetzung verschiedener Adsorptionsplätze, bzw. bevorzugte Adsorption an bestimmten Kristallebenen auf dem polykristallinen Pt-Substrat, begründet ist, könnte der Einfluss dieser Kristallebene auf die Reaktionsentropie der Adsorptionsreaktion des Wasserstoffs als Erklärung in Betracht kommen. Durch temperaturabhängige Zyklovoltammetrie auf den verschiedenen Einkristallflächen des Pt bestimmten Feliu et al. die Standardentropieänderung ΔS^0 des Gesamtprozess der Adsorption des Wasserstoffs in der H-UPD ($0,5 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{ad})$) wie folgt: $-48 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ für Pt(111), $-56 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ für Pt(100) und $-70 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ für Pt(110)[GAR12]. Nach diesen Ergebnissen sind die

Entropiedifferenzen durch Adsorption an den verschiedenen Einkristallebenen im Bereich $8 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ bis $22 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ und könnten folglich die Ursache für die in Abb. 6.15 auftretenden Differenzen sein. Als Grund für die unterschiedlichen Entropieänderungen auf den einkristallinen Ebenen diskutieren Feliu et. al. den Beitrag von begleitenden Umordnungsprozessen innerhalb der inneren Doppelschicht. Tatsächlich liegt die Größenordnung von $8 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ bis $22 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ im Bereich der Schmelzentropie von Wasser $\Delta_{\text{schmelz}}S = 22 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ [LID04]. Zieht man Bewicks Modell in Betracht, besteht zwischen einem im Stadium I adsorbierten Wasserstoff eine Wechselwirkung mit ein bis zwei Wassermolekülen aus der inneren Doppelschicht. Wohingegen von Bewick spektroskopisch keine Indizien auf eine Wechselwirkung des Wasserstoffs in Stadium II mit dem umgebenden Wasser nachgewiesen werden konnte [BEW81]. Folglich muss die Wechselwirkung der Wassermoleküle mit den adsorbierten Wasserstoffatomen beim Übergang von Adsorptionsstadium I zu Stadium II (s. Abb. 6.6) verloren gehen. Wäre das in Stadium I immobilisierte Wasser in einer „eisartigen“ Struktur angeordnet, wäre der Verlust der Wechselwirkung beim Übergang zu Stadium II in Analogie des Schmelzvorgangs von Eis zu Wasser zu betrachten.

Auch für den Prozess der H-UPD muss eine Beteiligung des Anions in Betracht gezogen werden. Der maximale Oberflächenüberschuss für adsorbierte Sulfat-/Bisulfat-Ionen auf polykristallinem Pt liegt bei etwa 7% einer Monolage [SAN00]. Zuvor wurden von Horányi Experimente innerhalb der H-UPD mit 35S markiertem Sulfat durchgeführt, in denen er eine kontinuierliche Abnahme der Sulfatbedeckung während der voranschreitenden H-UPD auf polykristallinem Pt nachwies [HOR71]. Diese Erkenntnis wird gestützt von Gloaguen und später Santos durchgeführten Mikroquartzzaugmessungen. Dort zeigten sich negative Massenänderungen während voranschreitender H-UPD auf polykristallinem Pt in 0,1 M H₂SO₄ sowie 0,1 M HClO₄. Dies ist ein weiteres Indiz für einen parallelen Desorptionsprozess, der die Wasserstoffadsorption begleitet [GLO99][SAN00]. Auf Grund der gemessenen Massenzunahme in diesem Potentialbereich von $19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $20 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ halten die Autoren den Austausch eines auf der Pt-Oberfläche adsorbierten Wassermoleküls pro adsorbiertem Wasserstoff als wahrscheinlich. Für die Beteiligung von Wassermolekülen und gegen eine Anionenbeteiligung spricht für die Autoren auch, dass im Bereich der H-UPD keine nennenswerten Unterschiede der Massenabnahme zwischen schwefel- und perchlorsauren Elektrolyten beobachtet wurden. Die Steigungen der Massenänderungen

von $135 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ im Potentialbereich der Doppelschicht werden von Santos hingegen als die Ad-/Desorption von jeweils $\text{ClO}_4\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, bzw. $\text{HSO}_4\cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ interpretiert.

In der Summe haben höchstwahrscheinlich folgende Faktoren gleichzeitig einen Einfluss auf die gemessene Gesamtentropieänderung:

- i) Abhängigkeit der Reaktionsentropie der Wasserstoffadsorption von den Adsorptionsplätzen
- ii) Entropische Beiträge durch Umstrukturierung des Aufbaus der inneren Doppelschicht, verursacht durch voranschreitende Wasserstoffadsorption
- iii) Beiträge durch Bedeckungsänderungen des Anions.

Diese Prozesse sind aneinander gekoppelt und weisen zudem in ihrem Ablauf eine starke Potentialabhängigkeit auf (Anionenad-/desorption). Eine Separierung der einzelnen Beiträge und deren quantitative Bestimmung allein aus der gemessenen Gesamtentropieänderung ist an dieser Stelle nicht möglich.

Wasserstoffentwicklung

Die in Abb. 6.19 dargestellten Puls- (grün) und Modulationsexperimente (blau) erstrecken sich auch in den Potentialbereich, in dem die gasförmige Wasserstoffentwicklung beginnt ($E < -25$ mV). Mit Einsetzen der Wasserstoffentwicklung deutet sich eine Vorzeichenumkehr von ΔS an. In 0,1 M H_2SO_4 ist die Entwicklung vom gasförmigen Wasserstoff also mit einer Zunahme der Entropie an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt verbunden. Eine genaue Bestimmung der Peltier-Wärme der Reaktion $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow 0,5 \text{H}_2(\text{g})$ erfolgte in einer separaten Pulsexperimentserie auf polykristallinem Pt in 1 M HClO_4 (Zyklovoltammogramm in Abb. 6.6). Ausgangspotential der Messung war $E = 20$ mV, gemessen gegen eine PdH-Elektrode. Von dort aus wurden Potentialpulse mit steigenden, negativen Amplituden ausgeführt. Die Peltier-Wärme der Reaktion wurde bestimmt durch Extrapolation der ladungsnormierten Temperaturänderungen auf eine Pulsamplitude von Null und anschließender Kalibrierung. Die Messung ergab für die Wasserstoffentwicklung eine Entropieänderung von $\Delta S = 40,1 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ in diesem System. Dieser Wert stimmt sehr gut überein mit den von Kamata in 1 M H_2SO_4 auf platinierter Platin mittels Thermoelementen gemessenen Wert von $\Delta S = 42,2 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ [KAM87].

Doppelschichtbereich

Für platinierteres Pt in 0,1 M H_2SO_4 wird ein Vorzeichenwechsel der Entropieänderung beim Übergang vom H-UPD-Bereich zum Doppelschichtbereich beobachtet (Abb. 6.19, $E = 0,3$ V). Im Potentialbereich der Doppelschicht ($0,4 \text{ V} < E < 0,5 \text{ V}$) wird erwartet, dass keine Wasserstoffadsorption stattfindet, es ändert sich nur die Sulfatbedeckung auf der Pt-Oberfläche. Das Vorzeichen der Temperaturänderung bezogen auf das Vorzeichen der Pulsamplitude (bzw. Ladung im Puls) dreht sich im Vergleich zur Wasserstoffadsorption für diese Messwerte um. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass für das negativ geladene Anion eine Verschiebung des Elektrodenpotentials hin zu positiveren Werten (= positive Pulsamplituden) zu einer Adsorption führt und umgekehrt, negative Pulsamplituden zur Desorption. In diesem Elektrolyten hat der Adsorptionsprozess des Sulfats auf der Pt-Oberfläche eine negative Entropieänderung zur Folge, genau wie die Adsorption des Wasserstoffs. Die Vorzeichen der Wärmetönung während der Sulfat-Ad-/desorption wurden zusätzlich in auf Goldoberflächen in 0,1 M H_2SO_4 durchgeführten Messungen (hier nicht gezeigt) bestätigt. Eine Potentialverschiebung, ausgehend von

0,5 V, in negative Richtung, zieht also eine Verringerung der Sulfatbedeckung nach sich, verbunden mit einer positiven Entropieänderung. Mit beginnender H-UPD wird zusätzlich Wasserstoff adsorbiert, einhergehend mit einer negativen Entropieänderung. Der Nulldurchgang der Entropieänderung bei $E = 0,3 \text{ V}$ ist ein Indiz dafür, dass eine Kompensation der Entropieänderungen, verursacht durch das simultane Abfließen von Wasserstoffadsorption und Sulfatdesorption, stattfindet. Die Ergebnisse legen also nahe, dass die beginnende H-UPD begleitet wird von einer Abnahme der Sulfatbedeckung.

6.8 Einsatz von Platinelektroden mit verschiedenen Oberflächenmorphologien

Zum Abschluss wurde der Einfluss verschiedener Platinmorphologien auf die Entropieänderung während der H-UPD untersucht.

Die Morphologie des Platins kann mitunter gravierende Auswirkungen auf die katalytische Aktivität haben. Kennzahlen für die Aktivität von Katalysatoren sind z.B. die katalytische Produktivität (engl.: **turnover number**, TON) und die Wechselzahl (engl.: **turnover frequency**, TOF). Ziel der aktuellen Forschungsbemühungen ist die Erforschung von Pt-basierenden Platinkatalysatoren mit größtmöglichen TON. Steigerung der TON kann prinzipiell durch Vergrößerung der spezifischen Oberfläche des Platins erreicht werden, z.B. durch das Platinieren der Platinoberfläche (Pt-Pt). Aktuell widmet sich die Forschung der Erzeugung von Pt-Nanopartikeln (PtNP). Vorteile der PtNPs sind zum einen, dass sie sich auf Trägermaterialien mit großer spezifischer Oberfläche aufbringen lassen, z.B. auf Rußpartikeln. Zum anderen können durch die große Anzahl der Oberflächenatome bezogen auf die gesamte Anzahl der Atome in einem NP einzigartige geometrische und elektronische Eigenschaften der NPs resultieren. Dies kann im günstigsten Fall die katalytische Aktivität der NPs im Vergleich zu Oberflächen von Volumenphasen des gleichen Materials enorm erhöhen.

Die Herstellung der hier eingesetzten kohlenstoffgeträgerten Pt-Nanopartikel (PtNPs/C) erfolgte durch Aleksey Kuznetsov (Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse, ECPM, Université de Strasbourg) mittels der von Wikander et al. [WIK06] beschriebenen Synthese, welche leicht modifiziert wurde. Im ersten Schritt wurde das Pt-Ion aus einer wässrigen PtCl_6^{2-} Lösung durch Ligandenaustausch mit TDA (Tetrakis-

(decyl)-ammonium) in die organische Phase aus Toluol überführt. Nach anschließender Zugabe von Stabilisatoren (Alkylaminen) und Kohlenstoffträgermaterial (Sibunit 176K; BET-Oberfläche = $6 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) wurde mit NaBH_4 eine Reduktion zum metallischen Pt durchgeführt. Abschließend wird der Katalysator gefiltert und thermisch vom Stabilisator befreit.

Ebenfalls kann nanokristallines Pt (PtNPs) durch elektrochemische Abscheidung von Pt auf Au hergestellt werden. Dazu wurde das Pt direkt aus einer 1 mM $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung bei einem Potential von 0,11 V vs. RHE auf einer 50 μm dicken Au-Folie abgeschieden[KUV12].

Im Folgenden werden mikrokalorimetrische Messungen der Wasserstoff-UPD auf folgenden Pt-Elektroden durchgeführt:

- i) polykristallinem Platin
- ii) platinierter Platin
- iii) elektrochemisch erzeugten PtNPs auf Au-Substrat
- iv) PtNPs/C auf Au-Substrat

Zur Bewertung der gemessenen Entropieänderungen auf den verschiedenen Pt-Elektroden dient polykristallines Pt als Referenzsystem. Als Elektrolyt diente in allen Experimenten eine 0,1 M H_2SO_4 Lösung. Abb. 6.20 zeigt die unterschiedlichen CVs der Platinsubstrate, aufgenommen mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

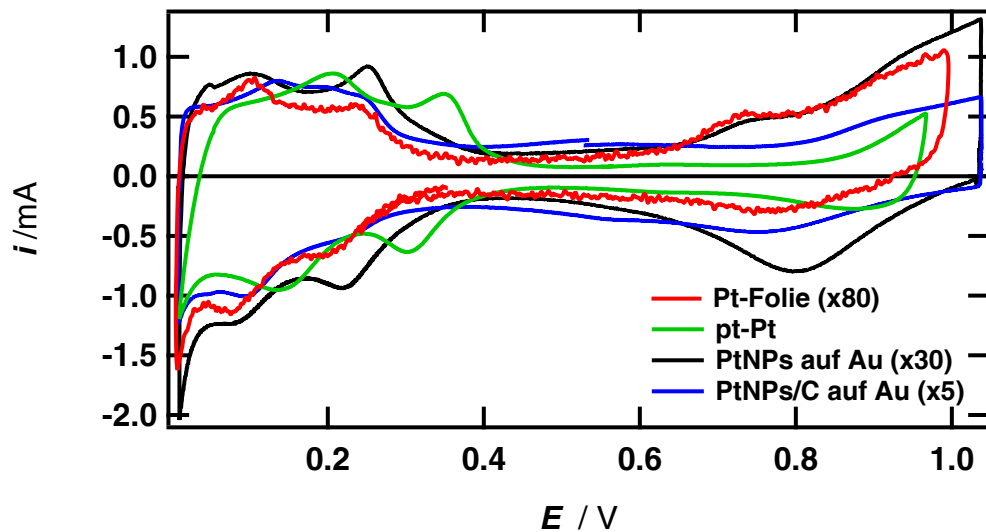


Abb. 6.20: Zyklovoltammogramme für Pt-Folie (rot, Strom mal 80), pt-Pt-Folie (grün), elektrochemisch abgeschiedene PtNPs (schwarz; x30) und PtNP/C (blau; x5) (beide auf 50 μm Au-Folie) in 0,1 M H_2SO_4 . Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug immer $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die Elektrodenpotentiale in den verschiedenen Aufnahmen unterschieden sich bis zu 50 mV, aufgrund messtechnischer Probleme der Potentialmessung mit der wasserstoffgesättigten Referenzelektrode. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde deshalb das Potential der beginnenden Wasserstoffentwicklung auf Pt-Folie als Referenzpotential $E = 0 \text{ V}$ gesetzt. Alle CVs der anderen Elektroden sind auf der Potentialachse mit ihrer beginnenden Wasserstoffentwicklung an diesem Potential ausgerichtet. Die CVs der Pt-Folie, der pt-Pt-Folie, sowie der elektrochemisch abgeschiedenen PtNPs auf einer 50 μm dicken Au-Folie ähneln sich in Bezug auf Form und Potential der verschiedenen Stromspitzen stark. Durch das Platinieren der 50 μm dicken Pt-Folie nimmt die gemessene Stromdichte in der Wasserstoff-UPD etwa um einen Faktor 80 zu (grüner Datensatz). Dies hat seine Ursache im Oberflächenzuwachs durch Bildung vieler Kristallite auf der vorher ebenen Oberfläche. Durch diese vergleichsweise großen Ströme entsteht im Elektrolyten ein signifikanter Spannungsabfall zwischen Referenz- und Arbeitselektrode und es resultiert eine Verschiebung der Stromspitzenpotentiale. Das System der kohlenstoffgeträgerten Pt-Nanopartikel (blauer Datensatz) unterscheidet sich dahingehend, dass die Struktur der Stromspitzen deutlich unschärfer ist, im Vergleich zu den drei anderen Pt-Substraten. Bedingt durch die große Oberfläche des Trägermaterials ist auch der Strom im Doppelschichtbereich größer. Die unscharfe Trennung der UPD-

Stromspitzen kann ihre Ursache in der Alterung bzw. Vergiftung der Pt-Oberfläche in der Zeitspanne zwischen Herstellung der Partikel und Einsatz in den Kalorimetrieexperimenten haben. Frisch präparierte Elektroden zeigten CVs, die denen von platinierter Pt sehr stark ähnelten[KUV10].

Zur Bestimmung der Entropieänderung wurde die Modulationsmethode mit konstantem Potentialvorschub gewählt. Die Frequenz der Potentialmodulation betrug in allen Experimenten 100 Hz, die Vorschubgeschwindigkeit war $2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Abb. 6.21 zeigt die Ergebnisse der Modulationsexperimente für alle vier Substrate. Das Vorzeichen der Entropie bezieht sich dabei auf den Prozess der Adsorption des Wasserstoffs, für den Desorptionsprozess gilt das umgekehrte Vorzeichen.

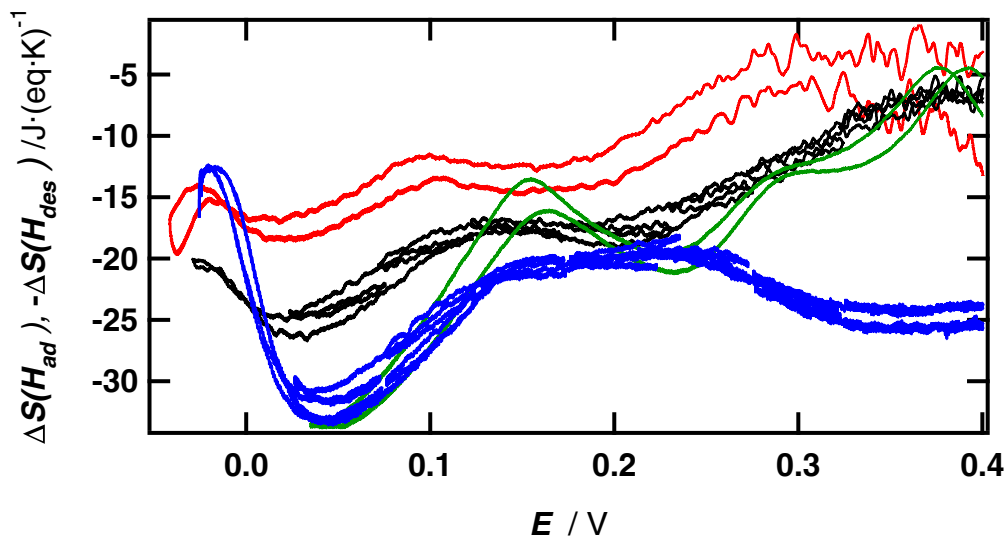


Abb. 6.21: Entropieänderung ($\Delta S(H_{ad})$) für die Adsorption des Wasserstoffs im Potentialbereich der H-UPD auf vier verschiedenen Pt-Elektroden: Pt-Folie (rot); Au-Folie mit elektrochemisch abgeschiedenen PtNPs (schwarz); platinierter -Folie (grün) und PtNPs/C (blau).

Der qualitative Verlauf der Entropieänderung ist im Bereich der H-UPD für alle Substrate sehr ähnlich, mit Ausnahme der PtNPs/C. Unterschiede zeigen sich in der absoluten Größe der gemessenen Entropieänderung. Diese nimmt in der Reihenfolge $\Delta S(\text{Pt-Folie}) < \Delta S(\text{elektrochemisch abgeschiedene PtNPs}) < \Delta S(\text{platinierter Pt}) \approx \Delta S(\text{PtNPs/C})$ zu. Im Bereich der Doppelschicht ($E > 300 \text{ mV}$) erreichen die gemessenen Entropieänderungen für diese drei Elektroden mit $-5 \text{ J}\cdot(\text{eq}\cdot\text{K})^{-1}$ etwa den gleichen Wert.

Dies spricht dafür, dass sich die Prozesse in der Doppelschicht für diese drei unterschiedlichen Pt-Morphologien nicht wesentlich unterscheiden. Im Kontrast dazu steht die etwa um $-15 \text{ J} \cdot (\text{eq} \cdot \text{K})^{-1}$ größere Entropieänderung im Potentialbereich $400 \text{ mV} < E < 300 \text{ mV}$ für die PtNPs/C.

Um hier eine Vergleichbarkeit mit den anderen Substraten herzustellen, muss der Einfluss des Trägermaterials überprüft werden. Dafür wurden Pulsexperimente mit platinfreiem Kohlenstoffträgermaterial (Vulcan; BET-Oberfläche = $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) durchgeführt. Das Trägermaterial wurde ebenfalls zur elektronischen Kontaktierung auf eine $50 \text{ }\mu\text{m}$ Au-Folie aufgebracht.

Abb. 6.22 zeigt die bestimmten Entropieänderungen durch Pulsexperimente mit einer Amplitude von $\pm 25 \text{ mV}$ in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ Lösung. Das Vorzeichen der Entropie bezieht sich auf negative Pulse, bzw. Reaktionen verbunden mit negativem Strom. Für positive Pulse muss das Vorzeichen an der linken Ordinate umgekehrt werden. Zur besseren Übersicht ist im Einschub das komplette CV des Trägermaterials im Potentialbereich $-100 \text{ mV} > E > 800 \text{ mV}$ gezeigt. Der relevante Bereich, welcher mit der H-UPD überlappt und für den die Entropieänderungen in Abb. 6.21 dargestellt sind, ist im Einschub von Abb. 6.22 durch gestrichelte Linien gekennzeichnet.

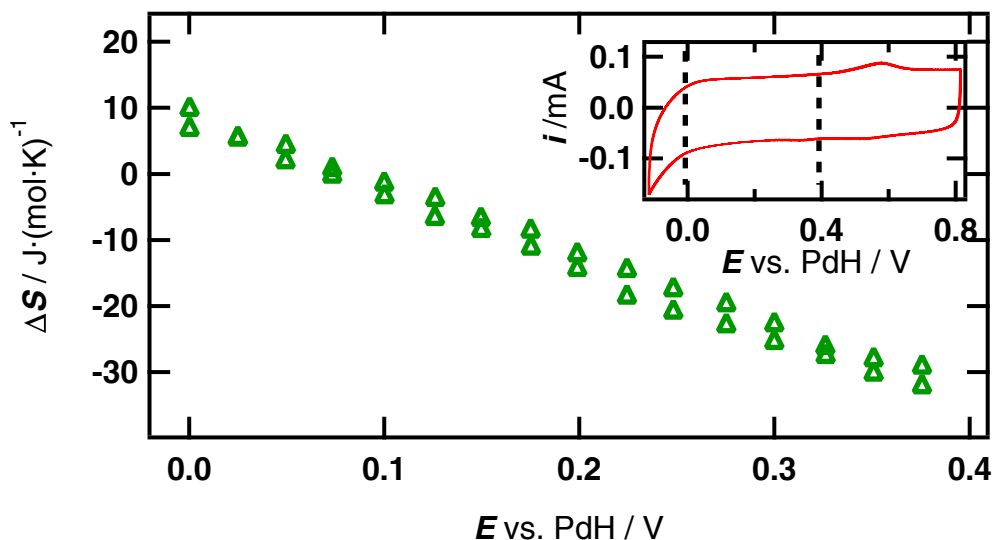


Abb. 6.22: Entropieänderung (ΔS) an verschiedenen Potentialen (E) auf dem Trägermaterial (Vulcan) in $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Die Amplitude der an den jeweiligen Potentialen ausgeführten Potentialpulse war $\pm 25 \text{ mV}$.

Die durch Umladung der Doppelschicht auf dem Trägermaterial ablaufenden Prozesse zeigen eine deutliche Entropieänderung im Potentialfenster der H-UPD. Die Größenordnung ist nahezu linear abhängig vom Elektrodenpotential. Oberhalb eines Elektrodenpotentials von $E = 75 \text{ mV}$ weisen die Prozesse bei negativer Pulsamplitude das gleiche Vorzeichen der Temperaturänderung auf, wie die Wasserstoffadsorption in der H-UPD. Damit ist es für die PtNPs/C naheliegend, die im Gegensatz zu den restlichen Platinelektroden betragsmäßig größere Entropieänderung im Potentialbereich $400 \text{ mV} < E < 300 \text{ mV}$ durch die Summe der entropischen Effekte der H-UPD auf den Nanopartikeln, sowie der Beiträge aus den Prozessen auf dem Trägermaterial, zu erklären. In Bezug auf die gemessenen Entropieunterschiede im Potentialbereich $150 \text{ mV} > E > 0 \text{ mV}$ zwischen den verschiedenen Pt-Elektroden kommen mehrere Erklärungsansätze in Betracht:

- i) Probleme bei der Messung der Temperaturtransienten im Falle der Pt-Folie und elektrochemisch erzeugten PtNPs. Hier waren die Umsätze, respektive Temperaturänderungen, verglichen zu den anderen Substraten, sehr klein.
- ii) Beeinflussung des Wärmetransportvorgangs durch poröse oder dendritische Strukturen auf der Oberfläche von pt-Pt, sowie des Trägermaterials der PtNPs/C. Diese Strukturen könnten das Verhältnis von Wärmeaufnahme zu -abfluss in die Elektrode beeinflussen.
- iii) Die Zusammensetzung der kristallographischen Orientierungen auf den Oberflächen der verschiedenen Pt-Morphologien beeinflusst die Entropieänderung der Wasserstoffadsorptionsreaktion.

Zu i): Gegen diese These spricht die beobachtete Entropieänderung bei Potentialen um etwa 400 mV . In diesem Bereich waren die Stromamplituden, mit ca. $15 \mu\text{A}$ für die Platin-Folie, $40 \mu\text{A}$ für elektrochemisch abgeschiedenen PtNPs und $700 \mu\text{A}$ für pt-Pt insgesamt am kleinsten. Die relativen Unterschiede in den Strömen sind groß, trotzdem ist der Unterschied in ΔS , vor allem zwischen elektrochemisch abgeschiedenem Pt und platinierter Pt kaum messbar. Für die Platinfolie lagen die Signale in diesem Bereich in der Tat im Bereich der Störeinflüsse des Temperatursignals, was sich auch im starken Rauschen der Funktion $\Delta S = f(E)$ zeigt. Im weiteren Verlauf der H-UPD wird die relative Differenz in der Stromamplitude zwischen den einzelnen Substraten geringer, die Differenzen in den Entropieänderungen jedoch größer. Somit gibt es keine Anzeichen

dafür, dass die Genauigkeit der Temperaturmessung durch sehr kleine Umsätze signifikant beeinflusst wird.

Zu ii): Die Vorstellung, dass große Kristallite als Dendrite auftreten, sowie dass die auf einem Träger aufgebracht PtNPs einen nennenswerten Abstand zur geschlossenen Volumenphase der Metallelektrode haben, legt den Gedanken nahe, dass unter diesen Umständen ungünstige Wärmetransportbedingungen der an diesen Stellen entstehenden Wärme hin zur Volumenphase der Elektrode vorliegen. Erwartungsgemäß würde ein verstärkter Wärmeaustausch mit dem Elektrolyten stattfinden und demzufolge kleinere Temperaturänderungen auftreten, als auf ebenen Platinoberflächen. Die berechneten Entropieänderungen müssten für pt-Pt und vor allem PtNPs/C also im Vergleich kleiner ausfallen. Ein Blick in Abb. 6.21 zeigt ein gegenteiliges Verhalten – gerade diese beiden Substrate weisen die größte Entropieänderung auf!

Berücksichtigt man, dass, vorrangig durch Konzentrationsänderungen in Elektrodennähe, Konvektion im Elektrolyten auftreten kann, könnte eine raue Oberflächenstruktur aber genau den gegenteiligen Effekt haben. Konvektiver Abtransport der Wärme über den Elektrolyten wird durch poröse Strukturen behindert. Dadurch würde im Vergleich zur glatten Elektrodenoberfläche mehr Wärme an der rauen Elektrode aufgenommen werden, was sich in einer vergleichsweise größeren Temperaturänderung äußern würde.

Zu iii): Die in Abb. 6.20 gezeigten CVs der untersuchten Platinelektroden weisen alle polykristallinen Charakter auf. Es findet sich dort kein Hinweis auf eine präferentielle Häufung einer Orientierung auf den Oberflächen der verschiedenen Pt-Morphologien, die untersucht wurden. Auch hier wäre denkbar, dass die Struktur der inneren Doppelschicht ein Faktor für die unterschiedlichen Entropieänderungen sein könnte. Die räumliche Ausdehnung solcher geordneter Strukturen, z. B. der Wassermoleküle, sollte stark mit der Morphologie der Pt-Oberfläche korrelieren. Es ist naheliegend, dass diese Strukturen für glatte Oberflächen einen besonders hohen Grad an Ordnung und Ausdehnung erreichen. Sollte diese Ordnung durch die Adsorption von Wasserstoff beeinflusst werden, sollte auch der resultierende entropische Effekt auf ebenen Platinoberflächen am größten sein.

In der Zusammenfassung konnte gezeigt werden, dass es mit der hier vorgestellten Methode der elektrochemischen Mikrokalorimetrie möglich war, die bei der Wasserstoffadsorption entstehenden Wärmetönungen auf verschiedenen Pt-Substraten verlässlich zu messen. Allerdings liefert keine der drei oben geschilderten Sachverhalte eine eindeutige Erklärung für die beobachteten Differenzen in der Entropieänderung bei

der Wasserstoffadsorption im Potentialbereich $150 \text{ mV} < E < 0 \text{ mV}$ zwischen den unterschiedlichen Pt-Morphologien. Um die zu Grunde liegenden Phänomene dieser Beobachtung zu verstehen, sind weitere Experimente nötig. Vorrangig muss die Probenpräparation optimiert, d.h., die Menge des aufgetragenen Katalysators besser kontrolliert werden. Anschließend ist eine Messung, ergänzend zur Zyklovoltammetrie, zur Bestimmung der aktiven Oberfläche des Platins erstrebenswert, z.B. durch „stripping“ von adsorbiertem CO. Sind diese experimentellen Voraussetzungen erfüllt können PtNPs/C mit unterschiedlichen Pt-Partikelgrößen untersucht und eventuelle Auswirkungen auf die Entropieänderung während der H-Adsorption gewonnen werden. Auch der Einsatz einkristalliner Pt-Oberflächen wäre ein großer Schritt dahingehend, die überlagernden Prozesse von H-Adsorption und Anionenad-/desorption besser zu entkoppeln, da hier präzise Daten über die Bedeckungen dieser Spezies in sulfatsauren Medien vorliegen.

7. Zusammenfassung

Wärmeeffekte bei elektrochemischen Reaktionen geben direkten Aufschluss über die an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt auftretende Gesamtentropieänderung. Die Messung solcher Effekte bedurfte bisher den Umsatz großer Stoffmengen, was das Studium von Oberflächenreaktionen, wie z. B. Adsorptionsprozessen, limitierte. Zur Untersuchung von elektrochemischen Reaktionen mit Submonolagenumsätzen wurde in unserer Arbeitsgruppe ein Mikrokalorimeter entwickelt und im Verlauf dieser Arbeit verbessert. Das Kalorimeter ermöglicht es Temperaturänderungen zu detektieren, welche durch die Reduktion/Oxidation von wenigen Nanomol pro Quadratzentimeter Elektrodenfläche entstanden. Erzielt wurde diese Sensitivität durch hochempfindliche, pyroelektrische Temperaturmessung dünner Elektroden kombiniert mit gepulster Elektrochemie. Als Pyroelektrikum diente eine 9 μm dünne Polyvinylidenfluorid-Folie. Die Größenordnung typisch gemessener Temperaturänderungen der Elektrode lag im Bereich von wenigen 100 μK .

Die Wärmetransporteigenschaften des Kalorimeters wurden zuerst durch Experimente mit Laserbestrahlung getestet. Die Ansprechzeit des Sensors betrug bei Bestrahlung einer 50 μm dicken Goldfolie mit Laserpulsen etwa 100 μs . Nach Pulsende traten Verzögerungen in den gemessenen Extrema der Temperaturänderungen auf, welche im Fall der Goldfolie bei 2 ms lagen. Die Ursache der Verzögerung liegt in der nötigen Zeitdauer zur Equilibrierung der Temperatur zwischen Vorder- und Rückseite der Elektrode und ist somit eng mit der Temperaturleitfähigkeit verknüpft. Das konnte durch Einsatz eines 120 μm dicken Siliziumplättchens nachgewiesen werden, welches etwa die halbe Temperaturleitfähigkeit der Goldfolie aufwies wodurch die Verzögerung auf etwa 5 ms anstieg.

Im Anschluss wurde über die Peltier-Wärme der $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Elektronentransferreaktion aus dem Hexacyanidokomplex eine in-situ Methode zur Kalibrierung des Sensors entwickelt und deren Gültigkeit verifiziert. Einerseits durch direkte Vergleichsmessung mit einem AgClO_4 -haltigen Elektrolyten, dessen Peltier-Wärme literaturbekannt ist, andererseits durch die Abhängigkeit der Wärmetönung von experimentellen Parametern, wie Konzentration und

Überpotential. In der Folge ermöglichte der Aufbau das Studium der Thermochemie der Kupfer- und Silberunterpotentialabscheidung, sowie der Wasserstoffadsorption an Platin. In den elektrochemischen Systemen der Silber- und Kupferelektrolyten wurden jeweils die Unterpotentialabscheidung (UPD) auf polykristallinem Gold, die Abscheidung auf einer vollständig hergestellten UPD-Phase und die Volumenabscheidung untersucht. Der Vergleich dieser Messungen im Fall der Metallabscheidung von Kupfer aus sulfatsauren Lösungen zeigte, dass durch Koadsorption von Anionen verursachte, ladungsneutrale Abscheidung von Kupfer mit einer starken Zunahme der Entropie einhergeht. Die gemessenen Peltier-Wärmen der Abscheidungsprozesse lagen bei $26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Kupfer-UPD und $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Volumenabscheidung. Diese zusätzliche Entropiezunahme bei der Kupfer-UPD trägt wesentlich zur Stabilisierung der Unterpotentialphase auf dem Goldsubstrat gegenüber der Kupfervolumenphase bei. Etwa ein Drittel des Potentialunterschieds bzw. Unterschieds in der freien Reaktionsenthalpie von Unterpotentialabscheidung und Volumenabscheidung des Kupfers sind auf die Entropieänderung durch den Koadsorptionsprozess zurückzuführen. Für die Abscheidung von Kupfer auf einer vollständig ausgebildeten Cu-UPD deutete die gemessene reversible Wärmetönung in Abhängigkeit des elektrochemischen Umsatzes, darauf hin, dass die weitere Abscheidung von 0,2 ML Cu auf der UPD-Phase gleiche Entropieänderungen aufweist, wie bei der Kupfer-UPD selbst. In Analogie zur Cu-UPD signalisiert dieses Verhalten eine merkliche Koadsorption von Sulfat und damit einhergehende, zusätzliche Cu-Abscheidung. Bei Umsätzen entsprechend etwa 0,2 ML nimmt die Wärmetönung mit steigender Pulsamplitude stark ab, wohingegen der Umsatz fast konstant bleibt. Dieses Verhalten deutet auf eine signifikante Änderung des Abscheidungsprozesses in Richtung abnehmender Koadsorption von Sulfat und Kupfer hin. Anschließend nimmt die Wärme nur noch schwach mit steigendem Umsatz zu und scheint sich der Kupfer-Volumenabscheidung anzunähern. Damit sollte sich auch der Reaktionsmechanismus dem der Volumenabscheidung angleichen.

Im Gegensatz zu den Messungen in Kupfersulfatelektrolyten zeigen die Messungen für Silber in perchlorsauren Elektrolyten bei der Unterpotentialabscheidung auf Gold keine wesentliche Beteiligung von Anionen. Die gemessene Peltier-Wärme für die erste Stufe der Silber-UPD lag bei $-21,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die der Volumenabscheidung bei $-25,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Unterschiede in den gemessenen Peltier-Wärmen können durch die parallel zur Silberadsorption ablaufende Desorption von zuvor adsorbierten Perchlorationen erklärt

werden. Die Bedeckungsänderung der Perchloratspezies ist dabei sehr klein und bewegt sich im Prozentbereich einer Monolage. Für die unterschiedlichen Abscheidungsstadien des Silbers an verschiedenen Potentialen spielen entropische Effekte folglich eine untergeordnete Rolle. Die auftretenden Differenzen in den Gleichgewichtspotentialen der verschiedenen Silberabscheidungsprozesse sind damit fast ausschließlich auf die enthalpische Begünstigung der Goldsubstrat-Silberadsorbat-Wechselwirkung zurückzuführen.

Eine weitere Verbesserung der Methode wurde durch die Messung der Temperatursignale mit Hilfe der Lock-in Technik erreicht. Zur Charakterisierung der neuen Messmethode wurde diese an drei verschiedenen elektrochemischen Systemen getestet. Das Ergebnis dieser Testversuche zeigte, dass die höchste Sensitivität der Temperaturmessung bei einer Modulationsfrequenz von 100 Hz beobachtet wird. Auch konnte das periodische Modulationssignal mit einer Potentialrampe überlagert werden, was die Untersuchung ganzer Potentialbereiche mit hoher Auflösung in sehr kurzer Zeit ermöglichte. Anschließend wurde die Wärmetönung und damit die Entropieänderung der Wasserstoffadsorption an Platinelektroden und an mit Platinnanopartikeln belegten Elektrodenoberflächen gemessen. Für die Wasserstoffadsorption an polykristallinem Platin wurden zuerst thermodynamische Zusammenhänge zwischen der Gesamtentropieänderung der Adsorptionsreaktion und der Protonenkonzentration, sowie Entropieeffekte durch Transportphänomene überprüft. Im Falle von perchlorsauren Elektrolyten führte eine Veränderung der Konzentration um den Faktor zehn zu Differenzen in der Größenordnung von $15\text{-}21 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$. Diese Differenzen lassen sich hier sehr gut durch die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Entropie des Protons in Lösung verstehen. Bei Zugabe eines Überschusses an NaClO_4 als Leitsalz, konnte der Einfluss der Transportentropie auf die gemessene Gesamtwärmetönung deutlich gemessen werden, welcher über die literaturbekannten Transportentropien der einzelnen Ionen nachvollzogen werden konnte. Die Umrechnung der gemessenen Halbzellenentropie der Wasserstoffadsorption auf den Standardzustand unter Miteinbeziehung der zweiten Halbzellenreaktion ergab Entropieänderungen in der Größenordnung von $-45 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ bis $-55 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$ für die Gesamtzellenreaktion in perchlorsauren Elektrolyten. Ein Vergleich mit der Literatur zeigte Abweichungen in der Größenordnung von $10\text{-}30 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$, abhängig von der Wasserstoffbedeckung.

Für schwefelsaure Elektrolyte waren die Zusammenhänge komplizierter, da hier der Einfluss des Dissoziationsgleichgewichts deutliche Auswirkungen auf die entropischen Effekte hatte.

Die Ergebnisse von auf Goldoberflächen abgeschiedenen sowie kohlenstoffgeträgerten Platinpartikeln zeigten eine deutliche Abhängigkeit der gemessenen Entropieänderungen von der Oberflächenmorphologie. Kleinere Pt-Partikel bewirkten dabei eine Zunahme der gemessenen Entropieänderungen. Die Beträge der Entropieänderung der Wasserstoffadsorption waren im Vergleich zum glatten, polykristallinen Platin etwa um $15 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ größer im Bereich hoher Wasserstoffbedeckungen. Es wurde auch festgestellt, dass das Kohlenstoffträgermaterial der Platinnanopartikel einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die gemessenen Entropieänderungen hat.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die hier angewendete Mikrokalorimetrie einen direkten, nicht modellbehafteten Zugang zur Messung der absoluten Entropieänderung von Halbzellenprozessen bietet. Der Zugriff auf diese thermodynamisch wichtige Größe gelingt durch Messung der Wärmetönung einer Elektrodenreaktion und Berechnung der zugehörigen Peltier-Wärme. Über den Vergleich der gemessenen Entropien verschiedener Prozesse können Rückschlüsse auf die zu Grunde liegenden Reaktionsmechanismen, einschließlich begleitender Nebenreaktionen gezogen werden. Somit können Erkenntnisse über den Beitrag koadsorberender Spezies oder der Einfluss des Lösungsmittels selbst auf den Ablauf der elektrochemischen Reaktion gewonnen werden.

A Literaturverzeichnis

- [ADZ84] R. R. Adzic, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 13* (Eds.: H. Gerischer, C. W. Tobias), John Wiley, New York, **1984**.
- [AGA63] J. N. Agar, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 3* (Ed.: P. Delehay), Interscience Publishers, London, **1963**.
- [ARE01] M. Arenz, P. Broekmann, *Phys. Stat. Sol.* **2001**, 187.
- [BER10] B. Berkes, A. Maljusch, W. Schuhmann, A. S. Bondarenko, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 9122.
- [BEW70] A. Bewick, A. M. Tuxford, *Symp. Faraday Soc.* **1970**, 4, 114.
- [BEW73] A. Bewick, A. M. Tuxford, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, 47, 255.
- [BEW81] A. Bewick, K. Kunimatsu, J. Robinson, J. W. Russell, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, 119, 175.
- [BEW82] A. Bewick, J. W. Russell, *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 132, 329.
- [BIN82] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Physical Review Letters* **1982**, 49.
- [BIN86] G. Binning, C. F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* **1986**, 56, 930.

Literaturverzeichnis

- [BOR91] C. E. Borroni-Bird, D. A. King, *Review of scientific instruments* **1991**, 62, 2177.
- [BOD94] P. Boudeville, *Inorganica Chimica Acta* **1994**, 226, 69.
- [BOU79] M. E. Bouty, *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1879**, 8.
- [BRO99] P. Broekmann, M. Wilms, M. Kruft, C. Stuhlman, K. Wandelt, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 467, 17.
- [CLA79] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1979**, 107, 205.
- [EAS28] E. D. Eastman, *Journal of the American Chemical Society* **1926**, 48, 1482.
- [ETZ10a] K. D. Etzel, K. R. Bickel, R. Schuster, *Review of Scientific Instruments* **2010**, 81.
- [ETZ10b] K. D. Etzel, K. R. Bickel, R. Schuster, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 1416.
- [GAC98] S. Garcia, D. Salinas, C. Mayer, E. Schmidt, G. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochimica Acta* **1998**, 43, 3007.
- [GAR08] N. Garcia-Araez, V. Climent, J. M. Feliu, *J. Solid State Electrochem* **2008**, 12, 377.
- [GAR09] N. Garcia-Araez, V. Climent, J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 19913.

Literaturverzeichnis

- [GAR10] N. Garcia-Araez, V. Climent, P. Rodriguez, J. M. Feliu, *Langmuir* **2010**, 26, 12408.
- [GAR12] N. Garcia-Araez, V. Climent, J. M. Feliu, *Russian Journal of Electrochemistry* **2012**, 48, 271.
- [GER58] H. Gerischer, *Z. Elektrochem.* **1958**, 62, 256.
- [GIL00] E. Gileadi, V. Tsionsky, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, 147, 567.
- [GLO99] F. Gloaguen, J.-M. Léger, C. Lamy, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1999**, 467, 186.
- [HAC91] T. Hachiya, H. Honbo, K. Itaya, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 315, 275.
- [HAM69] A. Hamelin, M. Sorro, M. G. Valette, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **1969**, 268, 213.
- [HER01] E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruna, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1897.
- [HOP04] G. A. Hope, R. Woods, *Journal of the Electrochemical Society*, **2004**, 151(9), C550-C553.
- [HOR71] G. Horányi, J. Solt, F. Nagy, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, 31, 95.
- [HUC91] D. A. Huckaby, L. Blum, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1991**, 315, 255.

- [JIA94] Z. Jiang, W. Zhang, X. Huang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, 367, 293.
- [JIA99] Z. Jiang, J. Zhang, L. Dong, J. Zhuang, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 469, 1.
- [KAM87] M. Kamata, Y. Ito, J. Oishi, *Electrochimica Acta* **1987**, 32, 1377.
- [KOK85] G. Kokkinidis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1986**, 201, 217.
- [KOL78] D. M. Kolb, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Vol. 11* (Eds.: H. Gerischer, C. W. Tobias), John Wiley, New York, **1978**.
- [KOL91] D. M. Kolb, *The Initial Stages of metal Deposition: An Atomistic View, Vol. 1*, Schering Lecturer's Publications, Berlin, **1991**.
- [KUV10] Private communications 2010.
- [KUV12] A. N. Kuznetsov, V. Zaikovskii, V. Parmon, E. Savinova, *Electrocatalysis*, **2012**, 3(3-4), 211-220.
- [KUZ88] Y. V. Kuz'minskii, A. V. Gorodyskii, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1988**, 252, 21.
- [LAN30] E. Lange, *Z. Phys. Chem. A* **1930**, 150.
- [LAN32] E. Lange, T. Hesse, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1932**, 38, 428.
- [LID04] D. R. Lide, 85th ed., CRC Press, New York, **2004**.

- [MAG90] O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Nichols, D. M. Kolb, R. J. Behm, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2929.
- [MAR85] Y. Marcus, *Ion Solvation*, 1. ed., J. Wiley & Sons Ltd, Chichester, **1985**.
- [MAK97] N. M. Markovic, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5405.
- [MEH57] W. Mehl, J. O. M. Bockris, *Journal of Chemical Physics* **1957**, *27*.
- [MEL88] O. R. Melroy, M. G. Samant, G. L. Borges, J. G. Gordon, L. Blum, J. H. White, M. J. Albarelli, M. McMillan, H. D. Abruna, *Langmuir* **1988**, *4*, 728.
- [NAK84] Nakai, M. S. Zei, D. M. Kolb, G. Lehmpfuhl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 340.
- [OGA95] K. Ogaki, K. Itaya, *Electrochimica Acta* **1995**, *40*, 1249.
- [OGW96] H. Osagawara, M. Ito, *Chemical Physics Letters* **1994**, *221*, 213.
- [OST03] W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie II, Vol. 1*, Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig, **1903**.
- [OZE79] T. Ozeki, I. Watanabe, S. Ikeda, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1979**, *96*, 117.
- [OZE83] T. Ozeki, N. Ogawa, K. Aikawa, I. Watanabe, S. Ikeda, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1983**, *145*, 53.

Literaturverzeichnis

- [RIC91] L. M. Rice-Jackson, G. Horanyi, A. Wieckowski, *Electrochimica Acta* **1991**, 36, 753.
- [SAN00] M. C. Santos, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, *Electrochemistry Communications* **2000**, 2, 692.
- [SCH07] R. Schuster, R. Rösch, A. E. Timm, *Zeitschrift fuer Physikalische Chemie* **2007**, 221, 1479.
- [SCH08] Private communications 2008.
- [SCW99] M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, *physica status solidi (a)* **1999**, 173, 51.
- [SEO07] M. Seo, M. Yamazaki, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, 11, 1365.
- [SHE58] J. M. Sherfey, A. Brenner, *Journal of the Electrochemical Society* **1958**, 105, 665.
- [SHE63] J. M. Sherfey, *Journal of the Electrochemical Society* **1963**, 110, 213.
- [SHA85] S. Shibata, M. P. Sumino, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1985**, 193, 135.
- [SHI94] Z. Shi, J. Lipkowski, M. Gamboa, P. Zelenay, A. Wieckowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **1994**, 366, 317.
- [SHI95] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, *Electrochimica Acta* **1995**, 40, 9.
- [SMO99] S. Smolinski, J. Sobkowski, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, 463, 1.

- [SNY09] J. D. Snyder, J. D. Erlebacher, *Langmuir* **2009**, 25, 9596.
- [STA05] O. E. Kongstein, U. Bertocci, G. R. Stafford, *Journal of The Electrochemical Society* **2005**, 152, C116.
- [STO65] R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworth & Co., London, **1965**.
- [SUM92] M. P. Sumino, S. Shibata, *Electrochimica Acta* **1992**, 37, 2629.
- [TAU71] H. Tautz, *Wärmeleitung und Temperaturlausgleich*, Verlag Chemie, Weinheim, **1971**.
- [UCH95] H. Uchida, M. Miura, M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 386, 261.
- [UCH97] H. Uchida, N. Ikeda, M. Watanabe, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, 424, 5.
- [WAN95] H. Wang, D. Wang, B. Li, S. Sun, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 392, 21.
- [WHA86] R. W. Whatmore, *Rep. Prog. Phys.* **1986**, 49, 1335.
- [WIE04] T. F. Wiesner, in *ACS PRF, Report 49638-ND10*, **2010**.
- [WIK06] K. Wikander, C. Petit, K. Holmberg, M.-P. Pileni, *Langmuir* **2006**, 22, 4863.

Literaturverzeichnis

- [WOO83] F. E. Woodard, C. L. Scortichini, C. N. Reilley, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, 151, 109.
- [ZEL91] P. Zelenay, L. M. Rice-Jackson, A. Wieckowski, J. Gawlowski, *Surface Science* **1991**, 256, 253.
- [ZHA96] J. Zhang, Y.-E. Sung, P. A. Rikvold, A. Wieckowski, *The Journal of Chemical Physics* **1996**, 104, 5699.
- [ZOL97] A. Zolfaghari, M. Chayer, G. Jerkiewicz, *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, 144, 3034.

B Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Etzel
Vorname	Kai Daniel
Geburtsdatum:	10.05.1982
Geburtsort	München
Staatsangehörigkeit:	Deutsch

Schulbildung

1988 – 1992	Johannes-Kepler Grundschule Hainburg
1992 – 1999	Einhard-Gesamtschule Seligenstadt
1999 – 2002	Georg-Kerschensteiner Gymnasium Obertshausen
05/2002	Abitur

Hochschulbildung

10/2002 – 10/2008	Chemiestudium an der Technischen Universität Darmstadt
04/2008 – 10/2008	Anfertigung der Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Schuster an der Universität Karlsruhe (TH) zum Thema: <i>„Mikrokalorimetrie bei Elektrodenreaktionen mit Submonolagenumsätzen“</i>
10/2008	Abschluss: Dipl.-Ing.

Lebenslauf

11/2008 – 10/2012

Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. R. Schuster
am Institut für Physikalische Chemie des Karlsruher
Instituts für Technologie zum Thema:

*“Untersuchungen der Metall-Unterpotentialabscheidung
und der Wasserstoffadsorption mittels elektrochemischer
Mikrokalorimetrie“*

10/2012

Promotion

c Veröffentlichungen

A microcalorimeter for measuring heat effects of electrochemical reactions with submonolayer conversions.

Kai D. Etzel, Katrin R. Bickel and Rolf Schuster, *Rev. Sci. Instrum.* **2010**, *81*, 034101.

Heat effects upon electrochemical copper deposition on polycrystalline Au from sulphuric acid solutions.

K. D. Etzel, K. R. Bickel, R. Schuster, *ChemPhysChem* **2010**, *11*, 1416.

D Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. R. Schuster. Erst durch ihn wurde diese Arbeit möglich und die vielen anregende Diskussionen und die allzeit tatkräftige Unterstützung haben viel zum Gelingen beigetragen.

Priv. Doz. Dr. A.-N. Unterreiner danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Darüber hinaus möchte ich all denjenigen danken, die durch wertvolle Diskussionen und Erfahrungsaustausch meine Arbeit vorangebracht und neue Ideen angeregt haben.

Hier sind vor allem Priv. Doz. Dr. D. Nattland, sowie Katrin Bickel und Matthias Schmid zu erwähnen. Sie hatten immer ein offenes Ohr für meine Fragen und standen mir mit teilweise unermüdlichem Eifer hilfreich zur Seite.

Mein Dank gilt ebenso meinen Kollegen Axel, Raphael, Jens, Judith, Vadym, Martin, Xinzhou und Daniela.

Auch möchte ich dem Personal der feinmechanischen Werkstatt unter der Leitung von Dieter Waltz danken. Ohne Ihre Arbeit wäre die Apparatur nicht entstanden.

Schlussendlich möchte ich meiner Familie danken, für den uneingeschränkten Rückhalt in jeder Lebenslage. Besonders der dauerhafte und wundervolle Beistand von Simone gab mir die nötige Kraft zu dieser Leistung!