

**Elektrochemische und mikrokalorimetrische
Untersuchung des zeit- und potentialabhängigen
Doppelschichtverhaltens von Ionischen
Flüssigkeiten an Gold(111)**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Jeannette Lindner

1. Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster

2. Referent: Priv. Doz. Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2019

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	1
2. Grundlagen	7
2.1. Thermodynamische Betrachtung einer Halbzellen-Reaktion	7
2.1.1. Reversibler Wärme-Eintrag	8
2.1.2. Irreversibler Wärme-Eintrag	17
2.2. Adsorption und Partiaalladungstransfer	18
2.2.1. Partiaalladungstransfer in adsorbierten Monolagen	25
2.3. Modellvorstellungen der Doppelschicht in Ionischen Flüssigkeiten . .	27
2.4. Experimentelle Erkenntnisse in der Literatur über das Grenzschicht- verhalten in ILs	34
2.4.1. Zykovoltammetrie und Oberflächen-Ladung	34
2.4.2. Erkenntnisse zu den in dieser Arbeit untersuchten ILs	40
2.4.3. Referenzelektrode und Potentialskala	44
2.4.4. Ladungsnullpunkt der Oberfläche und Zeitverhalten der Doppel- schicht-Umladung	45
2.4.5. Atmosphärische Einflüsse auf das Grenzschichtverhalten in ILs	51
3. Experimentelles	57
3.1. Anforderungen an Apparatur und Messzelle	57
3.2. Geräte und Messapparatur	58
3.3. Chemikalien, Reinheit und Reinigung	64
3.4. Vorbereitung von Apparatur und Flüssigkeiten	68
3.5. Durchführung der Experimente	71
3.5.1. Zykovoltammetrie	71
3.5.2. Potentialpuls-Experimente	72
3.5.3. Kalibrierung des Sensors	74
3.5.4. Laserpulse	75
3.5.5. Skalierungsmessung der Potential-Skala mit Ferrocenium . .	76

3.6.	Auswertung der Messergebnisse	76
3.6.1.	Zyklovoltammetrie	76
3.6.2.	Potentialpulse am Beispiel der Kalibrierungsmessung	79
3.6.3.	Mittelwertbildung für Messungen in ILs	84
4.	Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine ionische Flüssigkeiten an Gold(111)	87
4.1.	Reine ILs am Bsp. [BMP][TFSI]	88
4.1.1.	Zyklovoltammetrie	89
4.1.2.	Chronoamperometrie	94
4.1.3.	Elektrochemische Mikrokalorimetrie	107
4.2.	Einfluss des Iontyps und der Ionengröße auf das Doppelschichtverhalten in reinen ILs	131
4.2.1.	Zyklovoltammetrie	131
4.2.2.	Chronoamperometrie	144
4.2.3.	Elektrochemische Mikrokalorimetrie	152
4.3.	Zusammenführung der Ergebnisse aller reinen IL-Systeme	171
5.	Einfluss atmosphärischer Bedingungen auf das Doppelschichtverhalten	187
5.1.	Zyklovoltammetrie	187
5.2.	Chronoamperometrie	196
5.3.	Elektrochemische Mikrokalorimetrie	201
5.4.	Zusammenfassung der atmosphärischen Einflüsse	207
6.	Zusammenfassung	211
A.	Literaturverzeichnis	215
B.	Tabellenverzeichnis	249
C.	Abbildungsverzeichnis	251
D.	Abkürzungsverzeichnis	255
E.	Chemikalienverzeichnis	259
F.	Materialverzeichnis	261

G. Anhang

263

1. Motivation

Ionische Flüssigkeiten (ILs, eng. *ionic liquids*) sind definiert als Salze mit einem Schmelzpunkt $T_{Schmelz} < 100\text{ °C}$ unterhalb des Siedepunkts von Wasser bei Standard-Druck [1]. Diese Eigenschaft grenzt sie von konventionellen Salzschnmelzen (eng. *molten salts*) ab, deren Schmelzpunkte weit darüber liegen [2, 3]. Der Unterschied der Schmelzpunkte lässt sich mit den interionischen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen erklären [4, 5]: Konventionelle Salzschnmelzen bestehen hauptsächlich aus kleinen, anorganischen Ionen mit sehr starker Coulomb-Wechselwirkung, während sich ILs vor allem aus großen, asymmetrischen, organischen Kationen und kleineren, anorganischen Anionen zusammensetzen [6, 7]. Die geringere Ladungsdichte der großen Kationen (und Anionen) bewirkt eine vergleichsweise schwache Ionenbindung, wodurch bei Kombination mit einer asymmetrischen Ionenstruktur eine Herabsetzung des Schmelzpunktes resultiert [8]. Einige ILs mit besonders sperrigen Ionen befinden sich schon bei Raumtemperatur im flüssigen Aggregatzustand und werden dementsprechend als RTILs (eng. *room-temperature ionic liquids*) bezeichnet [9–11]. Eine weitere Unterteilung erfolgt anhand des polaren Charakters der Ionen [12] bzw. der Wechselwirkung mit absorbiertem Wasser [13–22] in „polare“ oder „unpolare“ bzw. „hydrophile“ oder „hydrophobe“ ILs.

Aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften [23] wie einem geringen Dampfdruck [24], einer guten Leitfähigkeit [25] und einer hohen thermischen [26–28] und elektrochemischen Stabilität wird der Einsatz von ILs als Elektrolyte in Energiespeichern [29–39] oder Solarzellen [40], als Gas-Detektoren [41–43], Schmiermittel [44, 45], in der organischen Synthese [46–49] und vielen weiteren Anwendungsbereichen seit einigen Jahren intensiv erforscht [50–57].

In vielen Einsatzbereichen der ILs, sei es in der Grundlagenforschung oder der Anwendung, wird ihr „großes elektrochemisches Fenster“ bzw. ihr großer „Doppelschichtbereich“ als herausragendes Alleinstellungsmerkmal im Vergleich zu vielen anderen Elektrolyten genannt. Damit ist gemeint, dass sich das IL-Elektroden-

System in einer Spanne von bis zu $\Delta E > 5 \text{ V}$ ideal polarisierbar verhält und lediglich Adsorptions- und Desorptionsvorgänge stattfinden würden [23, 58–61]. Bei genauerer Betrachtung wird allerdings deutlich, dass auch in angeblich sehr stabilen, fast vollkommen wasser- und sauerstofffreien ILs wie 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (kurz: [BMP][TFSI]) unter Argon Zersetzungsprozesse stattfinden [62, 63]. Mit dem Ausdruck „Doppelschichtbereich“ darf also strenggenommen nur ein deutlich kleinerer Potentialbereich bezeichnet werden. Im Vorgriff auf die in dieser Arbeit zu beschreibenden Erkenntnisse soll dieser kleinere Potentialbereich, in dem in wasser- und luft-„freien“¹ ILs in der Tat keine faradayschen Stromflüsse zu verzeichnen sind, „reversibler“ Doppelschichtbereich genannt werden. Diese Bezeichnung dient zur Abgrenzung vom „konventionellen“, großen elektrochemischen Fenster.

Neben der Untersuchung und Charakterisierung von sauberen (d. h. beinahe trocken und luftfrei) ILs ist insbesondere die Frage von praktischem Interesse, inwieweit die Anwesenheit von Wasser, Sauerstoff oder Stickstoff, d. h. von ubiquitären Umweltparametern, die elektrochemischen Eigenschaften beeinflusst. Selbst unpolare ILs besitzen eine große Hygroskopizität, wodurch eine Verunreinigung mit Wasser nicht immer oder nur unvollständig vermieden werden kann [20, 64–69]. Im Industriebereich wäre es sogar wünschenswert, den Einfluss von Wasser und Gasen zu kennen und somit ILs an Luft verwenden zu können [70–72]. Doch schon ein geringer Wasser- oder Sauerstoffgehalt scheint direkte Auswirkungen auf die IL-Eigenschaften (Viskosität, Dichte,...) und das Doppelschichtverhalten zu haben [64, 73–87], so dass ein tieferes Verständnis der ablaufenden Prozesse in Anwesenheit von atmosphärischen Gasen wünschenswert ist, bevor Inertbedingungen gegen Raumluft ausgetauscht werden können [88–92].

Es ist erkennbar: Der Forschungsbedarf ist groß, bevor die komplexen Prozesse an der Grenzfläche zwischen ILs und Metall-Elektrode wirklich verstanden werden können [56, 93–97]. Die vorliegende Arbeit soll einen Betrag dazu leisten. Als Methoden zur Untersuchung des Doppelschichtverhaltens verschiedener ILs unter verschiedenen Umweltbedingungen kommen zunächst klassische elektrochemische Verfahren wie die Zyklovoltammetrie und die Bestimmung der differentiellen Kapazität zum Einsatz. Dadurch lassen sich jedoch nur die Prozesse erfassen, die mit einem Ladungsfluss einhergehen, während ladungsneutrale Prozesse nicht direkt

¹wenn nicht anders gekennzeichnet, wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit mit „wasser- und luftfrei“ eine Konzentration von $< 20 \text{ ppm}$ gemeint sein

einfließen.

Es scheint deshalb besonders aussichtsreich zu sein, die Methode der Mikrokalorimetrie zum ersten Mal umfassend² an IL-Systemen anzuwenden: Dabei wird die molare Entropieänderung während der Umladung der Doppelschicht durch die Messung der Peltierwärme Π zugänglich. Die Messgröße Π konnte für so einen geringen Wärmeaustausch, wie er infolge von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen an wohldefinierten Elektroden auftritt, bisher nur mit der in dieser Arbeitsgruppe entwickelten Technik aufgezeichnet werden [99–101]. Diese Technik beinhaltet die simultane Messung von Strom- und Wärme-Transienten nach Systemstörungen durch Potentialpulse. In der vorliegenden Arbeit sollen mit dieser Methode zeitgleich mit der Bestimmung der elektrochemischen Parameter Entropieänderungen im System IL-Metallelektrode untersucht werden. Die Kenntnis der molaren Entropieänderungen sollte ein zusätzliches, tieferes Verständnis des zeitabhängigen Doppelschichtverhaltens [102–106] liefern.

Als Beispielsystem für elektrochemische und mikrokalorimetrische Untersuchungen soll in dieser Arbeit die Ionische Flüssigkeit 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [107] (kurz: [BMP][TFSI]) auf einer hauptsächlich (111)-strukturierten Goldoberfläche verwendet werden. Diese in Abbildung 1.1a) gezeigte IL eignet sich besonders gut, da sie sich einerseits in sehr hoher Reinheit käuflich erwerben lässt und andererseits bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv mittels u. a. CV (Zyklovoltammetrie) [63, 108, 109], AFM (Rasterkraftmikroskopie) [110, 111], STM (Rastertunnelmikroskopie) [108, 109, 112, 113] und EIS (Elektrochemische Impedanzspektroskopie) [86, 103, 114] erforscht wurde.

Da es in der Literatur deutliche Hinweise gibt, dass sowohl Größe und Form [90, 115–117] als auch die damit einhergehende Hydrophobie [13, 81, 114] entscheidende Faktoren für das Doppelschichtverhalten einer IL sind, wurde außerdem eine IL mit dem gleichen [BMP]-Kation, aber einem kleineren Bis(fluorosulfonyl)imid-Anion ([FSI]) verwendet. Desweiteren wurden zwei ILs mit dem gleichen [TFSI]-Anion, aber einem anderen Kation untersucht. Hierbei wurde anstelle des aliphatischen [BMP]-Kations mit seiner lokalisierten Ladung am Stickstoffatom das aromatische [BMIM]-Kation ausgewählt. Der Einfluss der Kationengröße wurde schließlich mittels des ebenfalls aromatischen, aber kleineren [EMIM]-Kations charakterisiert.

²Probemessungen wurden bereits in der Masterarbeit [98] durchgeführt

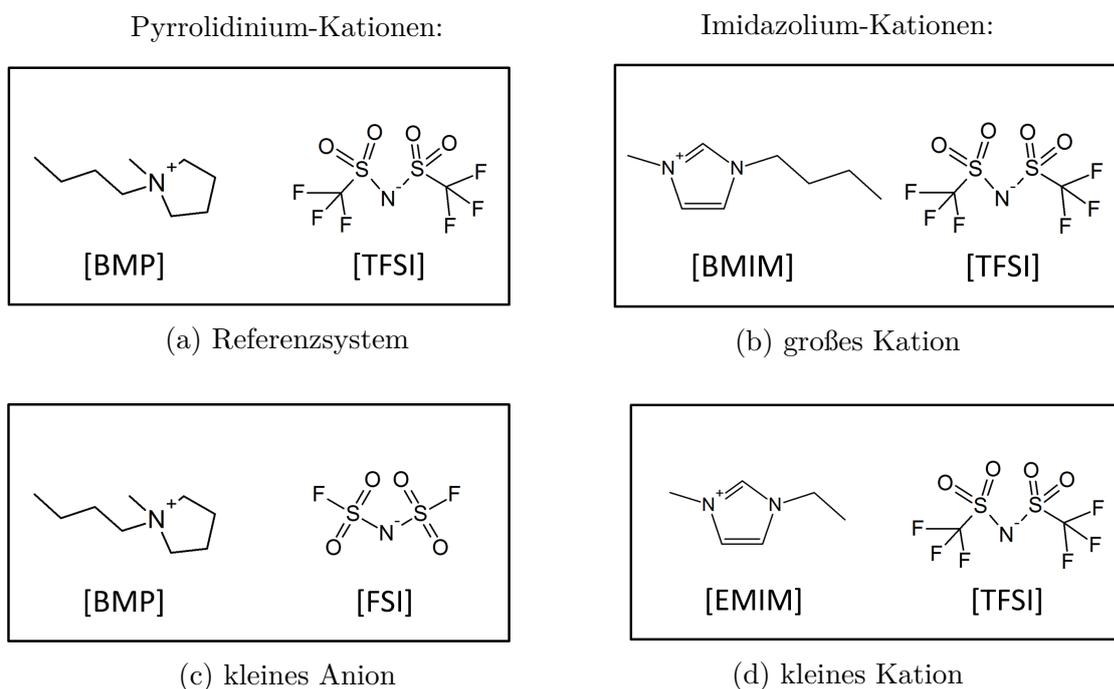


Abbildung 1.1.: Strukturformeln der in dieser Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten:

[BMP]: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
 [TFSI]: Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
 [RMIM]: 1-Alkyl-3-methylimidazolium; R = Ethyl oder Butyl
 [FSI]: Bis(fluorosulfonyl)imid

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: Im nächsten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zur Mikrokalorimetrie sowie zu den elektrochemischen Verfahren beschrieben und über den bisherigen Kenntnisstand zum Doppelschichtverhalten Ionischer Flüssigkeiten referiert. Kapitel 3 beschreibt das Experiment mit besonderem Fokus auf die Reinheit der verwendeten Geräte, Materialien und ILs. Kapitel 4 ist das Hauptergebniskapitel und weiter unterteilt. Es widmet sich den reinen, das heißt luft- und wasserfreien, ILs. Das System [BMP][TFSI] wurde am intensivsten untersucht und entwickelte sich im Rahmen dieser Arbeit zu einer Art Referenzsystem. Entsprechend detailliert werden die Ergebnisse beschrieben und diskutiert. In Unterkapitel 4.2 werden die Rollen der Ionengröße und des Ionentyps in den in Abb. 1.1b, c, d) gezeigten Ionischen Flüssigkeiten durch gezielten Ionen-Austausch systematisch untersucht. In Unterkapitel 4.3 werden alle untersuchten, reinen ILs im Rahmen eines zusammenfassenden Vergleichs gegenübergestellt. In Kapitel 5 wird der Einfluss atmosphärischer Bedingungen auf die elektrochemischen Eigen-

schaften der ILs vorgestellt. Abschließend werden die Ergebnisse dieser Arbeit in Kapitel 6 zusammengefasst.

2. Grundlagen

Das folgende Kapitel soll auf Grundlage der relevanten Literatur eine Übersicht über wichtige Zusammenhänge geben, die für die Darstellung und Interpretation der Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit von Bedeutung sind. Zunächst wird der theoretische Hintergrund für die mikrokalorimetrische Methode erläutert, mit der sich die Entropieänderung bei einem elektrochemischen Prozess bestimmen lässt. Unterkapitel 2.2 geht auf Adsorptionsprozesse und Paritalladungstransfer ein. In Unterkapitel 2.3 werden Modellvorstellungen zu Doppelschichten in Ionischen Flüssigkeiten beleuchtet. Abschließend werden die vorliegenden, experimentellen Erkenntnisse zum Doppelschichtverhalten von Ionischen Flüssigkeiten in Unterkapitel 2.4 zusammengefasst.

2.1. Thermodynamische Betrachtung einer Halbzellen-Reaktion

Eine klassische elektrochemische Halbzelle besteht aus einem elektronisch leitenden Festkörper in Kontakt mit einer fluiden, ionenleitenden Phase. Als Festkörper dienen Metallelektroden und als fluide Phasen Elektrolytlösungen mit mobilen Ionen in einem polaren oder unpolaren Lösungsmittel [118]. Im thermodynamischen Gleichgewicht eines solchen heterogenen Systems entwickelt sich ein Konzentrationsprofil der Ionen und damit einhergehend ein Potentialverlauf vom konstanten Potential der Metallelektrode zum konstanten Potential der Lösung. Diesen inhomogenen Bereich bezeichnet man als elektrochemische Doppelschicht (DL, eng. *double layer*, siehe Kapitel 2.3). Bringt man in den Elektrolyten eine weitere Elektrode als Gegenelektrode (CE, eng. *counter electrode*) ein, so kann man das Potential zwischen Elektrode und Elektrolyt verändern. Dabei können verschiedene Prozesse auftreten.

Diese Überlegungen gelten prinzipiell auch für flüssige Elektrolyte ohne Lösungs-

mittel wie z. B. Hochtemperatur-Salzschmelzen oder Ionische Flüssigkeiten (IL, eng. *ionic liquids*). Allerdings ist der Bereich ohne Zersetzungsreaktionen („Elektrochemisches Potentialfenster“, s. Kapitel 2.4.1) deutlich größer als in wässrigen Systemen, in denen die Potentiale der Wasserzersetzung ausschlaggebend sind [11]. Das bedeutet, dass in ILs in einem relativ großen Potentialbereich Adsorptions- und Desorptionsprozesse der Kationen und Anionen an der Oberfläche dominieren. Die Untersuchung solcher Prozesse bildet den Kern der vorliegenden Arbeit.

Jegliche Prozesse an Grenzflächen werden immer von einem Wärmeaustausch begleitet, der im Folgenden in Anlehnung an Agar [119] und Gottfried und Schuster [120] auf Basis der Thermodynamik hergeleitet und begründet wird. Konventionsgemäß geht eine Erwärmung der betrachteten Elektrode mit einem positiven Vorzeichen der übertragenen Wärme δQ einher (d. h. exotherme Reaktion). Zur Unterscheidung von der Gegenelektrode, die zum Anlegen des Potentials dient, wird die betrachtete Elektrode konventionell als Arbeitselektrode (WE, eng. *working electrode*) bezeichnet. Die Grenzschicht zwischen Arbeitselektrode und Elektrolyt kann im thermodynamischen Sinn als „System“ und der restliche Elektrolyt sowie die gesamte Messzelle als „Umgebung“ angesehen werden.

2.1.1. Reversibler Wärme-Eintrag

Zur Veranschaulichung der Wärme-Effekte während einer reversiblen elektrochemischen Reaktion werden die Reaktionen an beiden Elektroden (WE und CE) gemeinsam betrachtet. Hierfür werden beispielhaft die solvatisierten Komponenten A und B verwendet, bei deren Reaktion z Elektronen übertragen werden. Vereinfachend wird das Lösungsmittel in der Indizierung weggelassen:



Für das Gesamtsystem (d. h. zwei Halbzellen) gilt nun gemäß dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik, dass sich die Änderung der inneren Energie dU aus der Wärmeänderung δQ und der Arbeit δW zusammensetzt [121, 122]:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2.3)$$

Hierbei besteht die geleistete Arbeit δW aus der Volumenarbeit δW_{vol} und der elektrischen Arbeit δW_{el} :

$$\delta W = \delta W_{vol} + \delta W_{el} \quad (2.4)$$

Außerdem gilt:

$$\delta W_{vol} = -p dV \quad (2.5)$$

$$\delta W_{el} = -z F dE_0 = dG \quad (2.6)$$

mit dem Druck p , der Volumenänderung dV , der Faradaykonstanten F , der Änderung des Gleichgewichtspotentials dE_0 und der Änderung der freien Enthalpie dG . Der Zusammenhang zwischen innerer Energie U und Enthalpie H ist:

$$H = U + pV \quad (2.7)$$

Mittels Differentiation erhält man daraus die Enthalpieänderung dH :

$$dH = dU + p dV + V dp \quad (2.8)$$

Folglich ergibt sich bei Einsetzen von Gleichung 2.3 bis 2.5 in Gleichung 2.8 bei konstantem Druck ($dp = 0$):

$$dH = \delta Q + dG \quad (2.9)$$

Nach dem 2. Hauptsatz setzt sich die Änderung der freien Enthalpie dG einer Reaktion aus der Änderung der Enthalpie dH und der Entropie dS zusammen:

$$dG = dH - T dS \quad (2.10)$$

Somit führt der Vergleich von Gleichung 2.9 mit 2.10 direkt zu der vom System reversibel mit der Umgebung ausgetauschten Wärme δQ_{rev} :

$$\delta Q_{rev} = T dS_{red} \quad (2.11)$$

Elektrochemische Peltierwärme

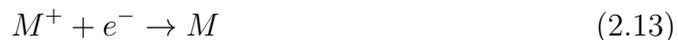
Ähnlich wie an der Verbindungsstelle zwischen zwei Metallen ein Elektronentransfer stets mit einem Wärmetransfer gekoppelt ist („Peltier-Effekt“ [123–125]), tritt bei Ladungstransferreaktionen an elektrochemischen Grenzflächen Wärmeaustausch auf. Dieses Phänomen wurde erstmals 1879 von Bouty beobachtet, als er mit Kupfer beschichtete Elektroden in eine CuSO_4 -Lösung tauchte und ein Potential anlegte [126]. Die Metall-Auflösung bewirkte eine Erwärmung der positiven Elektrode bei simultaner und betragsmäßig fast gleich großer Abkühlung der negativen Elektrode (Metall-Abscheidung). Die gemessenen Wärmen waren abhängig von der Elektrolytkonzentration und der Größe des angelegten Potentials. In Analogie zum metallischen Peltier-Effekt prägte Bouty die Bezeichnung „elektrochemischer Peltier-Effekt“. Dieser wurde u. a. von Agar später definiert als „absorbierte oder freiwerdende Wärme an der Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt beim Durchtritt von elektrischer Ladung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur“ [119]. Die elektrochemische Peltierwärme Π beschreibt demnach den gesamten reversiblen Wärmeaustausch bzw. die Entropieänderung eines Halbzellenprozesses und setzt sich zusammen aus Reaktions- und Transportentropie [119, 127, 128]. Gemäß Konvention ist Π positiv, wenn die anodische Reaktion exotherm verläuft [129]:

$$\Pi = \Pi_{ox} = -T (\Delta S_{ox} + \Delta \hat{S}_{ox}) = T (\Delta S_{red} - \Delta \hat{S}_{red}) \quad (2.12)$$

Die (Eastman-) Transportentropie $\Delta \hat{S}$ bzw. Transportwärme $\Delta \hat{Q} = T \Delta \hat{S}$ ist eine Folge des Ionentransports und wird im nächsten Unterkapitel genauer behandelt.

Transportentropie und transportierte Entropie

Bei der elektrochemischen Metall-Abscheidung eines Metalls M an einer Elektrode spielt sich folgende Reaktion ab:



Diese Elektrodenreaktion und die damit einhergehenden Transportprozesse werden in Abbildung 2.1 veranschaulicht. Die weiteren Ausführungen folgen dem Gedankengang von Agar [119] und Gottfried und Schuster [120].

Zur Begrenzung der aus Elektrode und Elektrolyt bestehenden Halbzelle werden gedanklich zwei Ebenen P und H festgelegt. Die Ebene P geht durch den Draht

und trennt die Elektrode von der nachgeschalteten Elektronik. Sie kann nur von Elektronen passiert werden. Die Ebene H (auch „Hittorfsche Referenzebene“ genannt) hingegen zerteilt die Elektrolytflüssigkeit in einem gewissen Abstand von der Elektrode, so dass die jenseits der H-Ebene liegenden Elektrolyt-Teilchen Volumeneigenschaften besitzen. Bei Stromfluss können diese Teilchen durch H hindurchwandern, wobei sich die Ebene leicht bewegt und dadurch eine konstante Anzahl an Solvensteilchen im Grenzflächenvolumen gewährleistet. Werden die Temperatur T und der Druck p in diesem System konstant gehalten, kann der Reaktionsfortschritt mittels $d\xi$ charakterisiert werden. Durch den Stromfluss scheiden sich $d\xi$ Mol des Metalls ab, wobei $t^+ d\xi$ Mol M^+ durch H in die Grenzschicht hinein- und $t^- d\xi$ Mol A^- Anionen durch H hinaustransportiert werden. Die Hittorfschen Überföhrungszahlen t^+ und t^- sind ein Maß dafür, wie sich der Strom auf die Ionen verteilt [118]. Die Gesamtzahl der Elektronen im Metall ändert sich nicht. Die Änderung der Entropie im Grenzflächenvolumen zwischen P und H aufgrund der Stoffmengenänderungen durch Stofftransport lässt sich also folgendermaßen beschreiben:

$$dS = (s_M - s_{M^+} + t^+ s_{M^+} - t^- s_{A^-}) d\xi \quad (2.14)$$

Die Ursache der Entropieänderung ist im Transport der Ionen und Elektronen durch die Grenzebenen sowie der dabei in das System geflossenen Wärme δQ zu finden. Diese mit der Umgebung ausgetauschte Wärme δQ entspricht hierbei der im vorherigen Unterkapitel eingeföhrten Peltierwärme Π (Gl. 2.12), wobei gilt:

$$\delta Q = \Pi d\xi \quad (2.15)$$

Damit ist folgende Entropieänderung verknüpf:

$$\frac{\delta Q}{T} = \frac{\Pi}{T} d\xi \quad (2.16)$$

Allgemein ist der Transport eines Ladungsträgers i mit einem Wärmetransport \hat{Q}_i verbunden, der mit der Eastman-Transportentropie \hat{S}_i zusammenhängt:

$$\hat{S}_i = \frac{\hat{Q}_i}{T} \quad (2.17)$$

Eastman föhrte diesen Wärmebeitrag auf lokale Effekte in der 2. Solvatschicht,

die die innere Solvathülle umgibt, zurück [128]. Das Ion bewirkt Umordnungsprozesse in dieser Schicht, die „strukturegebend“ (kosmotrop) oder „strukturbrechend“ (chaotrop) sein können [130–132]. Bei Migration des Ions lassen die strukturellen Einflüsse dort, wo das Ion herkommt, nach und entstehen dort, wo es sich hinbewegt. Dementsprechend wird (positive oder negative) Wärme hinter dem Ion frei und vor ihm absorbiert. Insgesamt ergibt sich somit eine Kopplung von Teilchen- und Wärmetransport.

Die „transportierte Entropie“ \bar{S}_i für den Transport von 1 Mol eines Ladungsträgers i durch eine Grenzfläche setzt sich aus der Entropie der Teilchen und der Eastman-Transportentropie zusammen: $\bar{S}_i = (s_i + \hat{S}_i)$. Angewandt auf die Metall-Abscheidung bedeutet das:

$$\begin{aligned} \bar{S} d\xi &= (t^+ \bar{S}_{M^+} - t^- \bar{S}_{A^-} + \bar{S}_{e^-}) d\xi \\ &= (t^+(s_{M^+} + \hat{S}_{M^+}) - t^-(s_{A^-} + \hat{S}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{S}_{e^-})) d\xi \end{aligned} \quad (2.18)$$

Für die gesamte Entropieänderung ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} dS &= \frac{\Pi}{T} d\xi + \bar{S} d\xi \\ &= \left(\frac{\Pi}{T} + t^+(s_{M^+} + \hat{S}_{M^+}) - t^-(s_{A^-} + \hat{S}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{S}_{e^-}) \right) d\xi \end{aligned} \quad (2.19)$$

Da es sich bei der Entropie um eine Zustandsvariable handelt, lassen sich Gleichung 2.14, die die Entropieänderung ausgehend von der elektrochemischen Reaktion beschreibt, und Gleichung 2.19, die sich auf den Wärmeaustausch und die transportierte Entropie bezieht, gleichsetzen:

$$\begin{aligned} &(s_M - s_{M^+} + t^+ s_{M^+} - t^- s_{A^-}) d\xi \\ &= \left(\frac{\Pi}{T} + t^+(s_{M^+} + \hat{S}_{M^+}) - t^-(s_{A^-} + \hat{S}_{A^-}) + (s_{e^-} + \hat{S}_{e^-}) \right) d\xi \end{aligned} \quad (2.20)$$

Durch Umstellen nach $\frac{\Pi}{T}$ erhält man folgenden Ausdruck, der bei Multiplikation mit T zu der im letzten Unterkapitel eingeführten Definition der Peltierwärme (Gl.

2.12) führen würde:

$$\frac{\Pi}{T} = \underbrace{(s_M - s_{M^+} - s_{e^-})}_{\Delta_R S_{red}} - \underbrace{(t^+ \hat{S}_{M^+} - t^- \hat{S}_{A^-} + \hat{S}_{e^-})}_{\frac{1}{T} (t^+ \hat{Q}_{M^+} - t^- \hat{Q}_{A^-} + \hat{Q}_{e^-})} = \left(\Delta_R S_{red} - \frac{\Delta \hat{Q}_{red}}{T} \right) \quad (2.21)$$

Für viele anorganische und organische Ionen in wässrigen Lösungen sind Transportentropien in der Literatur bekannt (eine Übersicht gibt z. B. Agar [119]) und auch für einige Hochtemperatursalzschnmelzen (eng. *molten salts*) wurden \hat{S} -Werte bestimmt. Für anorganische 1 : 1 - Schnmelzen bestehend aus kleinen Ionen erhielten Pitzer *et al.* Werte zwischen $-6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} < \hat{S} < +6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [133]. Für ILs existieren bisher keine Messwerte. Da es sich bei ILs wie bei Hochtemperatursalzschnmelzen um hochkonzentrierte Elektrolyte handelt, ließe sich vermuten, dass die Transportentropien in einer ähnlichen Größenordnung liegen könnten. Außerdem erlaubt eine von Agar [119] hergeleitete Formel eine Abschätzung der Transportwärme \hat{Q}_i für stark verdünnte, sphärische Ionen in einem einfachen, dielektrischen Lösungsmittel (Wasser) bei 25 °C. In ILs, die einzig aus Ionen bestehen, sind die Zustände sehr viel komplizierter und die IL lässt sich nur in sehr grober Vereinfachung als Dielektrikum darstellen. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass die statische Dielektrizitätskonstante ϵ und der Stokes-Radius r^s bzw. die Debye-Abschirmlänge λ_D als relevante Längenskalen, die in die Näherungsformel eingehen, in der Literatur im Hinblick auf ILs derzeit kontrovers diskutiert werden [134–139]. Dennoch kann die Näherungsformel einen ersten Anhaltspunkt für Transportwärmen bzw. via Gl. 2.17 für die Transportentropien in ILs liefern. Nach Umrechnen in SI-Einheiten [119, 140] ergibt sich (in J mol^{-1}):

$$\hat{Q}_i = -4.3 \cdot 10^{31} \left[\frac{e^2 z_i^2}{2h_i \epsilon} \frac{\partial \ln \epsilon}{\partial \ln T} \right] \left[1 - \frac{r_i^s}{2h_i} \right] \quad (2.22)$$

mit der Elementarladung e , der Ionenladungszahl z_i und dem Ionenradius h_i für das Ion i . Der Stokes-Radius r^s , d. h. der effektive hydrodynamische Radius, berechnet sich mittels Stokes-Einstein-Gleichung, wobei für ILs ein Skalierungsfaktor $\xi_T = 0.4$ [138] für die Translationsbewegung angenommen wird, der u. a. die Molekülgröße und -form miteinbezieht:

$$r_i^s = \frac{k_B T}{6\pi\eta\xi_T D_i} \quad (2.23)$$

2.1. Thermodynamische Betrachtung einer Halbzellen-Reaktion

IL	$\eta/\text{Pa s}$	$D_+/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_-/\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	h_+/nm	h_-/nm	ϵ	$\frac{d \ln \epsilon}{d \ln T}$	Ref.
[EMIM][TFSI]	0.032	$4.9 \cdot 10^{-11}$	$3.1 \cdot 10^{-11}$	-	-	-	-	[141]
	0.037*	-	-	0.33	0.38	12.25	-	[142]
	-	-	-	(0.54)*	(0.61)*	12.3*	-0.858	[4]
	-	-	-	(0.56)	(0.62)	-	-	[5]
[BMIM][TFSI]	0.050*	$2.7 \cdot 10^{-11}$	$2.2 \cdot 10^{-11}$	-	-	-	-	[143]
	0.054	-	-	0.36	0.38	11.52	-	[142]
	-	-	-	(0.58)*	(0.61)*	11.6*	-0.129	[4]
	-	-	-	(0.60)	(0.62)	-	-	[5]
[BMP][TFSI]	0.076*	$1.8 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-11}$	-	-	-	-	[143, 144]
	0.085	-	-	-	-	-	-	[11]
	-	-	-	(0.60)*	(0.61)*	11.9	$\langle -0.126 \rangle$	[4]
	-	-	-	(0.60)	(0.62)	-	-	[5]

Tabelle 2.1.: Physikalische Größen von verschiedenen ILs;

ϵ : statische Dielektrizitätskonstante, h_{\pm} : Ionenradius, η : Viskosität; Werte in ()-Klammern wurden via $h = \sqrt[3]{V}$ erhalten, für die Bestimmung der Werte in $\langle \rangle$ -Klammern wurde dieselbe T-Abhängigkeit von ϵ wie für [BMIM] angenommen; für die Berechnung von Stokes-Radien und Transportwärmern verwendete Werte wurden mit * gekennzeichnet.

Dabei ist η die Viskosität und D_i die Diffusionskonstante, die die translatorische Diffusion für ein Ion beschreibt. Alle für die Berechnung von r_i^s und \hat{Q}_i benötigten Größen sind in Tabelle 2.1 gegeben.

Die Abweichungen der Werte untereinander beruhen vermutlich auf den verschiedenartigen Berechnungsprogrammen, Messmethoden und Konzepten. Die verwendeten Werte wurden mit einem * gekennzeichnet und damit die Stokes-Radien und Transportwärmern in Tabelle 2.2 berechnet.

IL	r_+^s/nm	r_-^s/nm	$\hat{Q}_+/\text{J mol}^{-1}$	$\hat{Q}_-/\text{J mol}^{-1}$
[EMIM][TFSI]:	0.30	0.48	27	28
[BMIM][TFSI]:	0.54	0.68	6	4
[BMP][TFSI]:	0.83	1.03	3	1

Tabelle 2.2.: Stokes-Radien und Transportwärmern von verschiedenen ILs

Die deutliche Diskrepanz zwischen den Transportwärmern für [EMIM][TFSI] und die anderen beiden ILs geht vor allem auf die unterschiedlichen $\frac{d \ln \epsilon}{d \ln T}$ - Werte zurück. Somit ergeben sich vernachlässigbar kleine Transportentropien von $\Delta \hat{S} < 0.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Anstelle der Stokes-Radien, die sich v. a. auf die Solvathülle von Ionen in Wasser beziehen, kann auch die Debye-Abschirmlänge λ_D verwendet werden. λ_D ergibt sich aus der klassischen Poisson-Boltzmann- und der Debye-Hückel-Näherung [145, 146] und gilt streng genommen nur für verdünnte Lösungen. Dennoch sollte mit λ_D eine etwas realistischere Abschätzung der Transportwärmern in hochkonzentrierten Elektrolyten als bei Verwendung der Stokes-Radien möglich werden:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{\sum_i n_i q_i^2}} \quad (2.24)$$

Hierbei ist ϵ die relative statische Dielektrizitätskonstante im Medium und ϵ_0 im Vakuum, k_B die Boltzmann-Konstante, n_i die Teilchendichte eines Ions i und $q_i = z_i e$ die Ladung der Teilchen. Für eine 1 : 1-IL gilt $n_+ = n_- = n = 1/V_{IL} = 1/(V_{Kation} + V_{Anion})$ [4] und $q_+ = -q_- = q$, so dass sich für λ_D eingesetzt in 2.22 die Transportwärmern in Tabelle 2.3 ergeben.

IL	V/nm^3	$\lambda_{D,theo}/\text{nm}$	$\hat{Q}_+/\text{J mol}^{-1}$	$\hat{Q}_-/\text{J mol}^{-1}$
[EMIM][TFSI]:	0.388	0.058	67	63
[BMIM][TFSI]:	0.428	0.059	10	10
[BMP][TFSI]:	0.453	0.062	9	10

Tabelle 2.3.: Theoretische Debye-Abschirmlängen und Transportwärmern von verschiedenen ILs

Allerdings wurden mittels Surface-Force-Balance (SFB) 50- bis 200-fach größere Abschirmlängen in ILs gefunden [135–137]. Für diese Diskrepanz existieren unterschiedliche Erklärungsansätze [135–137], u. a. haben Kjellander *et al.* ihre „Dressed Ion Theory“ für lösungsmittelfreie Elektrolyte weiterentwickelt [134, 147]. Demnach gehen aufgrund der Ionenkorrelation nur eine anteilige, abgeschirmte Ladung q^* und eine angepasste Dielektrizitätskonstante ϵ^* in Gleichung 2.24 ein. Die Autoren unterscheiden zwei verschiedene Längenskalen: eine kurzreichweitige, die die Ladungsozillation senkrecht zur Elektroden-Oberfläche beschreibt, und eine langreichweitige, monoton abfallende, die für das Abklingen dieser Oszillation steht. Betrachtet man nur den monotonen Teil und versteht ihn als äquivalent zu den experimentell bestimmten Abschirmlängen, so erhält man die Transportwärmern in

Tabelle 2.4.

IL	$\lambda_{D,exp}/\text{nm}$	WE	Ref.	$\hat{Q}_+/\text{J mol}^{-1}$	$\hat{Q}_-/\text{J mol}^{-1}$
[EMIM][TFSI]:	6.7 ± 0.1	Mica	[136]	-364	-278
[BMIM][TFSI]:	11 ± 2	Au	[135]	-90	-80
[BMP][TFSI]:	6.3 ± 0.5	Mica	[137]	-41	-40

Tabelle 2.4.: Experimentelle Debye-Abschirmlängen und Transportwärmern von verschiedenen ILs

Insgesamt wird erkennbar, dass eine Abschätzung mittels der Agar-Formel trotz beachtlicher Abschirmlängen nur sehr kleine Transportwärmern mit $|\hat{Q}_i| \ll +1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ergibt. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Fehler, der in dieser Arbeit für die gemessenen Peltierwärmern erhalten wurde, so dass $\Delta\hat{Q} = \hat{Q}_+ + \hat{Q}_-$ als vernachlässigbar betrachtet wird.

Mit den getroffenen Annahmen und Abschätzungen ergibt sich demnach bei Einsetzen von Gl. 2.12 in Gl. 2.15 die bei Halbzellen-Reaktionen in ILs reversibel ausgetauschte Wärme:

$$\delta Q_{rev} = \Pi d\xi = T \Delta S_{red} d\xi = -T \Delta S_{ox} d\xi \quad (2.25)$$

Abschließend soll noch betont werden, dass bei ILs sowohl im Hinblick auf Begriffs- und Theoriebildung (Welche Längenskala ist für die Transportentropie relevant? Lässt sich Agars Näherungsformel für höchstkonzentrierte Elektrolyte überhaupt anwenden? Welche Verbesserungen müssen daran vorgenommen werden?) als auch bezüglich der experimentellen Datenlage dringender Forschungsbedarf besteht.

2.1.2. Irreversibler Wärme-Eintrag

In den letzten Abschnitten wurde vereinfachend angenommen, dass sich das System durch infinitesimal kleine Potentialänderungen sehr nahe am Gleichgewicht (GGW) befindet. Bei finiten Potentialänderungen, wie sie im experimentellen Kontext stattfinden, treten zwei Formen von irreversiblen Wärmeaustausch auf, die immer für eine Erwärmung des Systems sorgen und deshalb konventionsgemäß ein

positives Vorzeichen erhalten [125, 148]:

$$\delta Q_{irrev} = \delta Q_{Joule} + \delta Q_{Pol} \quad (2.26)$$

Die Joule-Wärme δQ_{Joule} entsteht aufgrund des Stromflusses I durch den Elektrolyten mit einem Widerstand R für eine gewisse Zeit dt . Für oxidativen Strom wird konventionell ein positives Vorzeichen verwendet.

$$\delta Q_{Joule} = I^2 R dt \quad (2.27)$$

Da sich eine Reaktion nur durch Abweichung vom GGW antreiben lässt, ergibt sich die Polarisationswärme δQ_{Pol} aus dem angelegtem Überpotential η und der Reaktionsvariablen $d\xi$, die den Fortschritt der Reaktion anzeigt:

$$\delta Q_{Pol} = |\eta| z F d\xi \quad (2.28)$$

Die gesamte, von einem System mit seiner Umgebung ausgetauschte Wärme δQ_{Umg} ist die Summe aus reversiblen (Gl. 2.25) und irreversiblen Wärme-Einträgen (Gl. 2.26):

$$\delta Q_{Umg} = \underbrace{\Pi d\xi}_{\delta Q_{rev}} + \underbrace{I^2 R dt + |\eta| z F d\xi}_{\delta Q_{irrev}} \quad (2.29)$$

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, zeigen Ionische Flüssigkeiten in einem großen Potentialbereich keine Faradayschen Prozesse wie Redox- oder Zersetzungsreaktionen, sondern nur spezifische Adsorption an der Elektroden-Oberfläche und Ladung der Doppelschicht. Ein Verständnis dieser Vorgänge und ihrer Auswirkungen auf das Grenzschichtverhalten (bei Potentialänderungen) sind deshalb essentiell, um begleitende Wärmeentwicklungen interpretieren zu können. Dies soll im folgenden Kapitel behandelt werden.

2.2. Adsorption und Partiaalladungstransfer

Bei Kontakt einer Elektrolytlösung mit einem Metall kommt es zu Adsorption der gelösten Teilchen und des Lösungsmittels an der Oberfläche [149, 150]. Beruht die Adsorption einzig auf physikalischer Bindung zwischen geladenen Teilchen (Ionen) und Metall, dann bleibt die Solvathülle intakt und die Ionen können sich der Elek-

trode nur bis zur „äußeren Helmholtzschicht“ annähern. Hierbei spricht man von „unspezifischer Adsorption“.

Wenn die Ionen allerdings ihre Solvathülle (teilweise) abstreifen, keine besitzen (z. B. Ionische Flüssigkeiten) oder wenn es sich um ungeladene Teilchen (z. B. Solvensmoleküle) handelt, kommt es zum direkten Kontakt zwischen Teilchen und Metalloberfläche. Die Teilchen nähern sich der Elektrode dabei bis zur „inneren Helmholtzschicht“ und werden „spezifisch adsorbiert“. [118]

Desweiteren lässt sich die Adsorption nach Art der Wechselwirkung in „Physisorption“ und „Chemisorption“ unterteilen. Gehen die Teilchen nur elektrostatische oder Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Metallelektrode ein, spricht man von Physisorption. Teilchen, die auch oder nur polare oder kovalente Bindungen zum Metall ausbilden, sind chemisorbiert.

Ein Modell zur Beschreibung der Adsorption geht von einem partiellen Ladungstransfer (PCT, eng. *partial charge transfer*) von Elektronen zwischen der elektronischen Bandstruktur der Metallelektrode und Orbitalen des adsorbierenden Teilchens aus [149, 151]. Eine Hinführung zu diesem Modell bietet ein Gedankenexperiment, das an Schmickler [149] angelehnt ist:

Bringt man ein mit z geladenes Teilchen S^z aus dem Volumen durch die in Abbildung 2.1 gezeigte Ebene H in die Grenzschicht nahe der Elektrode, würde zur Wahrung der Elektroneutralität in der Grenzschicht eine Ladung $-ze$ über den äußeren Stromkreis durch die Ebene P zur Elektrode fließen. Die Gesamtladungsbilanz würde folglich 0 betragen.

Für das weitere Verhalten des Teilchens könnte man zwei Grenzfälle formulieren:

- a) Wenn es sich um ein Metall-Ion handelt, könnte es bei Annäherung an die Elektrode zu Metall-Abscheidung kommen, d. h. das Ion könnte z Elektronen aufnehmen und somit ein neutrales Teilchen bilden. Das resultierende Dipolmoment an der Oberfläche wäre dementsprechend $m = 0$.
- b) Das geladene Teilchen könnte an der Oberfläche adsorbiert werden. Wenn man bei der Teilchen-Ladung ze in grober Näherung von einer Punktladung ausgehen würde, könnte diese zusammen mit der Elektroden-Ladung $-ze$ ein Dipolmoment $m = 2 z e d$ bilden, das sich aus der Teilchenladung und dem Abstand der Ladungsschwerpunkte d zusammensetzt.¹

¹allerdings lassen sich die Ladungsschwerpunkte nicht exakt lokalisieren [152]

In beiden Fällen würde die Netto-Ladung in diesem kompakten Teil der Doppelschicht 0 betragen, so dass es keine Überschuss-Ladung im diffusen Teil der Doppelschicht geben würde.

In einer Elektrolytlösung kommt es bei Adsorption der geladenen Teilchen auch zu einer Ausrichtung der Dipole der Solvensteilchen entgegengesetzt zum Ionen-Metall-Dipol, wodurch dessen Wert verringert wird. Dies lässt sich an der Gleichung $(z + \lambda) \cdot e$ veranschaulichen, wobei λ einen Bruchteil von $-z$ beschreibt und „Partialladungstransfer-Koeffizient“ [153] genannt wird. Das Ausrichten der Solvensmoleküle würde in $\lambda \neq 0$ resultieren. Im Falle eines getrennten, äußeren Stromkreises würde bei Ausrichten der Solvensteilchen eine Überschuss-Ladung im diffusen Teil der Doppelschicht entstehen.

Wenn sich statt einer ionischen eine kovalente Bindung zwischen Adsorbat und Oberfläche ausbilden würde, würde λ ebenfalls von 0 abweichen. Der damit verbundene Partialladungstransfer ließe sich vereinfacht beschreiben durch:

$$S^z \rightleftharpoons S^{z+\lambda} + \lambda e^- \quad (2.30)$$

Die Übertragung von Elektronendichte von einem Teilchen zur Metallelektrode würde demnach zu $\lambda > 0$ führen und umgekehrt. Auch durch eine kovalente Bindung würde es zu einer Überschuss-Ladung im diffusen Teil der Doppelschicht kommen.

Der PCT lässt sich nicht experimentell bestimmen [149, 151], da u. a. die Zuordnung der Elektronendichte zur Elektrode bzw. zum Adsorbat-Teilchen nicht eindeutig möglich ist. Deshalb wurden zwei experimentell zugänglichere Ladungszahlen (d. h. Anzahl der Ladungseinheiten, die pro adsorbiertem Teilchen zur Elektrode fließen) definiert, die sich durch Kreuzdifferentiation aus den Elektrokapillargleichungen ergeben [154] und in den folgenden Unterkapiteln erklärt werden:

- Elektrosorptionswertigkeit l bzw. γ (Ladungszahl bei konstantem Elektroden-Potential E)
- Reziproker Esin-Markov-Koeffizient n' (Ladungszahl bei konstantem chemischen Potential μ_S)

Elektrosorptionswertigkeit

Vetter und Schultze [155] führten die Elektrosorptionswertigkeit γ als thermodynamische Größe ein und 1986 wurde sie von IUPAC als „Formale Partialladungszahl“ l anerkannt [154]:

$$l \equiv -\frac{1}{F} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \Gamma_S} \right)_E = \frac{1}{F} \cdot \left(\frac{\partial \Delta G_a}{\partial E} \right)_{\Gamma_S} \quad (2.31)$$

mit der Ladungsdichte der Elektrode σ_M , der Gibbs-Energie der Adsorption eines Teilchens $\Delta G_a = \mu_a$ und der thermodynamischen Oberflächen-Exzess-Konzentration Γ_S . Γ_S setzt sich aus der Exzess-Konzentration der spezifisch adsorbierten Spezies $\Gamma_{S,ads}$ und der unspezifisch adsorbierten Spezies $\Gamma_{S,non}$ zusammen. Bei Einsetzen der festgelegten Definition für die formale Ladungsdichte in einer Adsorbatschicht $\sigma_S \equiv z F \Gamma_S$ [149] in Gleichung 2.31 würde sich für eine ionische Spezies S folgender Zusammenhang zwischen der Ladungszahl und der Elektrosorptionswertigkeit ergeben:

$$l = -z \cdot \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \sigma_S} \right)_E \quad (2.32)$$

Somit wäre $l = -z$, wenn die Chemisorption des Ions bei konstantem Potential mit einem Ladungsfluss an der Elektrode in gleicher Höhe, aber entgegengesetztem Vorzeichen ($\partial \sigma_S = -\partial \sigma_M$) einhergehen würde.

Vetter und Schultze gehen in ihrem Modell zur Beschreibung der Adsorption eines Moleküls davon aus, dass sich die Elektrosorptionswertigkeit nahe des Ladungsnullpunkts der Elektroden-Oberfläche² bei E_{pzc} (*pzc*, eng. *potential of zero charge*) folgendermaßen beschreiben lässt [156]:

$$l_N = g \cdot z - \lambda \cdot (1 - g) + \kappa_S \cdot \cos \varphi - \nu \cdot \kappa_W \quad (2.33)$$

mit der Ladung des Adsorbats z , dem Dipolterm³ des Adsorbats κ_S und von Wasser κ_W , dem Winkel φ zwischen dem Dipol des Adsorbats und der Senkrechten zur Oberfläche, der Anzahl ν der pro Adsorbateilchen ersetzten Wassermoleküle an der Oberfläche und dem Geometriefaktor g , der beschreibt, wie weit das Adsorbat

²für eine genauere Erläuterung siehe auch Kapitel 2.4.4

³mit $\kappa = m/e \cdot r$, für eine genauere Erklärung siehe z. B. Schmickler *et al.* [149]

in die innere Schicht hineinreicht [149].

	Spezies	WE	Orientierung	Ladung	l_N	Ref.
Aliphatisch:	1-Butylamin	Hg	parallel	neutral	+0.06	[151, 157]
	Butylamin ⁺	Hg	parallel	positiv	+0.17	[151, 158]
	Butylsulfonsäure ⁻	Hg	parallel	negativ	-0.04	[151, 158]
Aromatisch:	Imidazolium	Hg	parallel	neutral	-0.03	[159, 160]
	Anilin	Hg	parallel	neutral	-0.1	[160–162]
	Anilin	Hg	vertikal	neutral	+0.33	[160, 163]
	Anilinium ⁺	Hg	parallel	positiv	+0.04	[160, 164]

Tabelle 2.5.: Elektrosorptionswertigkeiten für verschiedene, organische Adsorbate

Experimentell⁴ wurden wie in Tabelle 2.5 ersichtlich für organische Adsorbate in wässrigen Lösungen an Quecksilberelektroden mit Ausnahme von Thiolen im Vergleich zu anorganischen Systemen nur kleine Werte für l_N und sehr kleine für den Ladungstransfer λ gefunden, was auf schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Quecksilberelektrode hindeutet [151, 160]. Dabei traten Unterschiede zwischen neutralen und geladenen sowie aliphatischen und aromatischen Spezies auf. Feststellbar ist, dass geladene Aliphaten an Hg-Oberflächen zumeist größere $|l|$ -Werte besitzen als ihre ungeladenen Spezies. Für geladene Aromaten wurden Werte zwischen $0.1 < l_N < 0.3$ gefunden.

Organische Moleküle können sich im Grenzfall vertikal oder horizontal zur Elektroden“=Oberfläche anordnen [156, 160, 165]. Doch auch geneigte Orientierungen sind möglich, wie z. B. Pyridin auf Platin mit einem Neigungswinkel von 71° [166].

Da das Dipolmoment m_S gemäß Gl. 2.33 für die vertikale (und geneigte) Anordnung von Bedeutung ist, während es bei der horizontalen wegfällt, ergeben sich Unterschiede zwischen den l -Werten der beiden Orientierungen. Bei senkrechter Anordnung des organischen Adsorbats können Dipol-Wechselwirkungen mit der Oberfläche auftreten sowie im Fall von Hetero-Aromaten Wechselwirkungen des nichtbindenden σ -Orbitals z. B. des Stickstoffatoms mit der elektronischen Bandstruktur des Metalls. Diese Orientierung zur Oberfläche wurde z. B. mittels SERS von Holze für Pyrrolidin [167] und Imidazol [168] auf polykristallinem Gold ge-

⁴via Messung von z. B. der Ladung, Kapazität und Oberflächen-Exzess-Konzentrationen

funden. Im Gegensatz dazu fanden Yoshida et al. mittels FT-IR-Spektroskopie bei geringen Bedeckungen eine planare Anordnung von Imidazol auf Gold [169]. Der Unterschied könnte in der Bedeckung liegen, da sich bei Holze vermutlich eine Monolage an der Oberfläche befand. Dies würde eine Orientierungsänderung von horizontal zu vertikal mit steigender Bedeckung plausibel machen.

Die horizontale Anordnung der aromatischen Kationen an Quecksilber beruht bei negativen Elektroden-Potentialen vermutlich hauptsächlich auf Coulomb-Wechselwirkungen und bei positiven Potentialen auf π -Elektronen-Wechselwirkungen mit der Oberfläche [160, 164, 170, 171].

Messungen von Lipkowski *et al.* an Gold- und Quecksilberelektroden zeigten, dass aromatische Moleküle wie Pyridin an Hg eher physisorbiert werden (d. h. sehr schwache π -Elektronen-Wechselwirkungen), während an Au deutliche Chemisorption stattfindet [166]. Die Energieunterschiede zwischen aromatischen Molekülorbitalen und Elektronen-Energiebändern des Quecksilbers sind meist sehr groß und ermöglichen deshalb nur schwache Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Metalloberfläche. Deshalb ergeben sich für Gold größere $|l|$ - und $|l_N|$ -Werte im Vergleich zu Hg [166, 168].

An festen Elektroden wie Au wird die Molekülorientierung allerdings von weiteren Faktoren wie z. B. der Kristallstruktur oder möglicher Rekonstruktion der Oberfläche beeinflusst. Einen Überblick für die Zusammenhänge an Gold gibt Lipkowski *et al.* [166].

Experimentell hat sich gezeigt, dass die Elektrosorptionswertigkeit stark vom Elektroden-Potential abhängt [151, 156, 160, 165]. Aus diesem Grund wird bevorzugt der unten beschriebene reziproke Esin-Markov-Koeffizient n' verwendet, der nur eine schwache Korrelation mit der Oberflächen-Ladung zeigt. Insgesamt ergeben sich große Unterschiede zwischen den beiden Ladungszahlen, was bei Verwechslung zu folgenschweren Fehlern führt [149].

Reziproker Esin-Markov-Koeffizient

Die Ladungszahl n' bei konstantem chemischen Potential entspricht dem reziproken Esin-Markov-Koeffizienten [172]:

$$n' \equiv -\frac{1}{F} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \Gamma_S} \right)_{\mu_S} = \frac{1}{F} \cdot \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial E} \right)_{\sigma_M} \quad (2.34)$$

Hier wird davon ausgegangen, dass das chemische Potential aller Spezies $j \neq S$ konstant ist.

Koadsorption

Vor allem in ionischen Systemen kann auch Koadsorption eine Rolle spielen [149, 173, 174]. Für eine thermodynamische Behandlung müssen demnach die Exzess-Konzentrationen des Kations Γ_K und Anions Γ_A sowie ihre Elektrosorptionswertigkeiten l_K und l_A bzw. die reziproken Esin-Markov-Koeffizienten n'_K und n'_A betrachtet werden. Dabei muss bei der Elektrosorptionsvalenz ein Kopplungsterm $\rho = (\partial\Gamma_K/\partial\Gamma_A)_E$ miteinbezogen werden. Somit ergibt sich für die Desorption einer anionischen Spezies A unter Berücksichtigung der Koadsorption eines Kations K folgende Elektrosorptionswertigkeit $l_{A,mix}$ (in Anlehnung an Schmickler *et al.* [149]):

$$\left(\frac{\partial\sigma_M}{\partial\Gamma_A}\right)_E = -l_{A,mix} F = -(l_A + \rho l_K)F \quad (2.35)$$

$$= \left(\frac{\partial\sigma_M}{\partial\Gamma_A}\right)_{E,\Gamma_K} + \left(\frac{\partial\sigma_M}{\partial\Gamma_K}\right)_{E,\Gamma_A} \cdot \left(\frac{\partial\Gamma_K}{\partial\Gamma_A}\right)_E \quad (2.36)$$

Im reziproken Esin-Markov-Koeffizienten n' sind im Vergleich zur Elektrosorptionswertigkeit schon die Ladungsänderungen aufgrund aller anderen, ebenfalls vorhandenen Spezies enthalten, so dass keine gemischten Koeffizienten gebildet werden müssen. Allerdings ist auch für n' die Definiton eines Kopplungsterms, der den Zusammenhang zwischen n'_A und n'_K bzw. $\partial\Gamma_A$ und $\partial\Gamma_K$ beschreibt, sinnvoll. Dafür soll folgender Term definiert werden:

$$\rho_{n'} \equiv \left(\frac{\partial\Gamma_K}{\partial\Gamma_A}\right)_{\sigma_M,\mu_A,\mu_K} = \frac{n'_A}{n'_K} \quad (2.37)$$

In Ionischen Flüssigkeiten, in denen keine Lösungsmittel vorkommt, werden die Kationen und Anionen an Metallelektroden wahrscheinlich koadsorbiert [112, 114]. Für die Beschreibung einer Koadsorption eignet sich der reziproke Esin-Markov-Koeffizient n'_A und der zugehörige Kopplungsterm $\rho_{n'}$, da beide nicht vom Elektroden-Potential und nur schwach von der Oberflächen-Ladung abhängen.

Eine Elektrode im Kontakt mit einer IL ist vermutlich bei jedem Potential (fast) vollständig mit Ionen bedeckt. Deshalb würde man in einer 1 : 1 - IL erwarten,

dass die Adsorption eines Kations in erster Näherung mit der Desorption eines Anions einhergeht (d. h. $\rho_{n'} \approx -1$). Der Kopplungsterm könnte zudem mit dem Verhältnis der Flächen, die ein Kation bzw. Anion an der Oberfläche einnimmt, korreliert sein. Diese Überlegung wird in Kapitel 2.4.1 vertieft.

Im Grenzfall ohne Partialladungstransfer müssten zur Erhaltung der Ladungsneutralität 2 Elektronen über den externen Stromkreis zur Elektrode fließen, wodurch sich eine Ladungszahl $z_{\text{außen}} = -(z_K - z_A) = -2$ ergeben würde. Diese Ladungszahl würde via $n'_K = -z_{\text{außen}} = +2$ mit dem reziproken Esin-Markov-Koeffizienten zusammen hängen. Analoges lässt sich für die Anionenadsorption/Kationendesorption herleiten.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der hier beschriebenen Ladungszahlen in der Elektrochemie ist die Bestimmung der Oberflächenbedeckung bei bestimmten Potentialen mit Hilfe der Zyklovoltammetrie. Dies wird im Folgenden geschildert.

2.2.1. Partialladungstransfer in adsorbierten Monolagen

Durch Integration des voltammetrischen Stroms in kathodische Richtung lässt sich die Änderung der Elektroden-Ladungsdichte $\Delta\sigma_M$ berechnen [149, 150]:

$$\Delta\sigma_M = \int_{t_{E_a}}^{t_{E_d}} j \, dt = \int_{E_a}^{E_d} \frac{j}{v} \, dE = \int_{E_a}^{E_d} C_{ges} \, dE \quad (2.38)$$

Dabei entspricht E_a dem Potential bei vollständiger Adsorption der Spezies S , E_d dem Potential bei desorbierter Spezies, j der Stromdichte, v der Potentialvorschubgeschwindigkeit und C_{ges} der messbaren Gesamtkapazität.

Im Rahmen des Modells zur Beschreibung der Adsorption, das im vorangegangenen Kapitel eingeführt wurde, setzt sich die Gesamtkapazität folgendermaßen zusammen [149, 150]:

$$C_{ges} = \underbrace{C_{\infty}}_{\text{DL-Ladungskapazität}} + \underbrace{\left(\frac{\partial\sigma_M}{\partial\Gamma_S} \right)_E \left(\frac{\partial\Gamma_S}{\partial E} \right)}_{\text{Pseudokapazität durch ads. Spezies}} \quad (2.39)$$

C_{∞} bezeichnet die Kapazität der reinen Doppelschicht-Ladung ohne Änderung der adsorbierten Spezies (d. h. Ladung der diffusen Doppelschicht bzw. Hochfrequenz-Komponente der messbaren Kapazität, siehe Kapitel 2.3), während der rechte Term

die Kapazität in den direkt an der Elektrode adsorbierten Schichten⁵ beschreibt. Es wird davon ausgegangen, dass das chemische Potential aller anderen Spezies konstant bleibt. Dies wird von Schmickler und Lipkowski nicht explizit erwähnt [149, 150].

Bezieht man nun die im vorangegangenen Kapitel beschriebene Koadsorption sowie Gleichung 2.31 mit ein, ergibt sich für die Änderung der Ladungsdichte bei der Desorption eines Anions A , wenn man $l_{A,mix}$ in erster Näherung als von E unabhängig betrachtet:

$$\Delta\sigma_M = \int_{E_a}^{E_d} C_\infty dE - F \int_{\Gamma_{E_a}}^{\Gamma_{E_d}} l_{A,mix} d\Gamma_A \approx \int_{E_a}^{E_d} C_\infty dE - F l_{A,mix} \Delta\Gamma_A \quad (2.40)$$

Mit $\Delta\Gamma_A = \Gamma_{A,E_d} - \Gamma_{A,E_a}$ und bei vollständiger Desorption $\Delta\Gamma_A = -\Gamma_A$. Bei Kenntnis der Gesamtkapazität C_{ges} , ihrer Hochfrequenz-Komponente C_∞ und der Änderung der Oberflächen-Konzentration oder Exzess-Konzentration⁶ $\Delta\Gamma_A$ sollte somit eine Abschätzung der gemischten Elektrosorptionswertigkeit $l_{A,mix}$ möglich werden.

Im Allgemeinen ist l potentialabhängig, weshalb die obige Gleichung nur als sehr grobe Näherung betrachtet werden kann. Außerdem wird die Kenntnis der reinen Doppelschichtkapazität C_∞ vorausgesetzt, die sich nur für hochverdünnte Elektrolyte mittels Gouy-Chapman-Theorie berechnen lässt. Für Ionische Flüssigkeiten ist diese Theorie wie in Kapitel 2.3 erklärt nicht anwendbar, jedoch könnte sich für C_∞ z. B. die mittels Impedanz-Messungen bestimmte Hochfrequenz-Komponente verwenden lassen.

Für den reziproken Esin-Markov-Koeffizienten n' gelten die gleichen Beschränkungen wie für die Elektrosorptionswertigkeit, doch ergibt sich durch ihn ein direkterer Zusammenhang zwischen Oberflächen-Ladung und Exzess-Konzentration, der experimentell leichter zugänglich sein sollte [150]. Bei Betrachtung der Anionen-Desorption unter Einbeziehung einer Koadsorption von Kationen und Anionen erhält man:

$$\Delta\sigma_M = - \int_{\Gamma_{E_a}}^{\Gamma_{E_d}} \left(\frac{\partial\sigma_M}{\partial\Gamma_A} \right)_\mu d\Gamma_A = - \int_{\Gamma_{E_a}}^{\Gamma_{E_d}} F n'_A d\Gamma_A \quad (2.41)$$

⁵in wässrigen Lösungen sind hiermit die innere und äußere Helmholtzschicht gemeint

⁶bei Verwendung der Konzentrations-Änderung erhält man für die Oberflächen- und Exzess-Konzentration die gleichen Werte

Geht man näherungsweise davon aus, dass sich n'_A kaum bis gar nicht mit Γ_A ändert, lässt sich die Änderung der Ladungsdichte folgendermaßen ausdrücken:

$$\Delta\sigma_M \approx -F n'_A \Delta\Gamma_A = -e n'_A \Delta\Gamma'_A \quad (2.42)$$

mit der Elementarladung e , der Exzess-Konzentration $\Gamma'_A = \Gamma_A N_A$ (in Teilchen/cm²) und der Avogadrokonstanten N_A . Hier gilt $\Delta\Gamma_A = \Gamma_{A,E_d} - \Gamma_{A,E_a}$ und bei vollständiger Desorption $\Delta\Gamma_A = -\Gamma_A$.

Eine weitere, wichtige Größe zur Beschreibung von Adsorptionsprozessen ist die Bedeckung θ der Oberfläche mit Anionen (bzw. Kationen). Sie ergibt sich durch Normieren der Oberflächen-Konzentration Γ_A auf die maximal mögliche Oberflächen-Konzentration für eine Monolage $\Gamma_{A,1 \text{ ML}}$ [118]:

$$\theta = \frac{\Gamma_A}{\Gamma_{A,1 \text{ ML}}} \quad (2.43)$$

2.3. Modellvorstellungen der Doppelschicht in ILs

Da viele Theorien und Konzepte wie das Debye-Hückel- oder Gouy-Chapman-Stern-Modell (GCS, siehe Abb. 2.2) [175–178] auf Näherungen beruhen, die nur für verdünnte Salzlösungen Gültigkeit besitzen, müssen für hochkonzentrierte Elektrolyte neue Modellvorstellungen entwickelt werden.

Eine einfache und allgemein anerkannte Theorie zur Beschreibung der Doppelschicht in ILs wurde von Kornyshev postuliert [179]. Er verwendet ein Gittergas-Modell mit Molekularfeld (eng. *mean field*) - Näherung, wie es schon von Bikerman [180] und Freise [181] für wässrige Elektrolyte aufgestellt wurde. Die beiden Modelle ergeben gleiche Resultate bei einer gegen 0 gehenden Wasserkonzentration. Dabei gehen die Modelle ähnlich wie das GCS-Modell von einer kompakt adsorbierten Ionenschicht („Helmholtzschicht“) direkt an der Elektrode gefolgt von einer diffusen Schicht, die allmählich in die Volumenphase übergeht, aus. Dies ist schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt. Das elektrische Potential sinkt dabei wie schon auf S. 7 beschrieben von einem konstanten Wert an der Elektrode zu einem konstanten Wert in der Volumenphase ab, wobei es zu einem linearen Potentialverlauf in der kompakten Schicht und einem exponentiellen Potentialverlauf (verdünnte Elektrolyte) bzw. einer gedämpften Potentialoszillation (reine ILs oder „molten

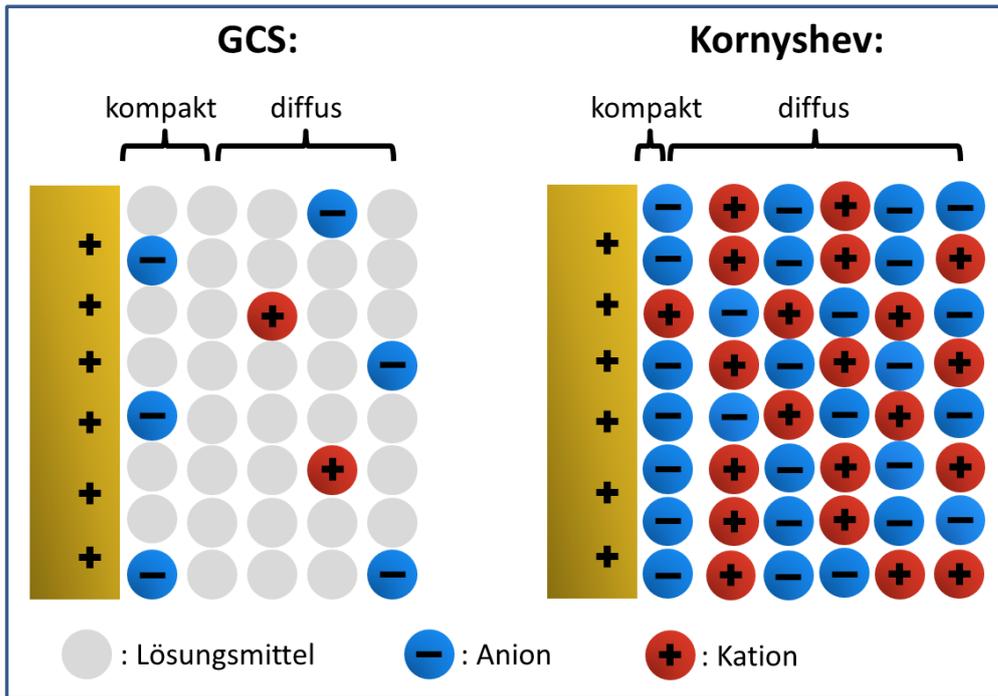


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Doppelschicht in verdünnten Elektrolyten bzw. ILs gemäß Gouy-Chapman-Stern- und Kornyshev-Modell

salts“ [182]) in der diffusen Schicht kommt.

Die differentielle Kapazität der Doppelschicht ist ganz allgemein als Änderung der Oberflächen-Ladung q mit dem Potential E definiert:

$$C_d = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right) \quad (2.44)$$

Für ILs lässt sich die aus der Potential- und Ladungszillation resultierende, differentielle Gesamt-Kapazität der Doppelschicht C_{DL} als Serienschaltung der differentiellen Kapazitäten der kompakten und der diffusen Schicht, $C_{kompakt}$ und C_{diffus} , beschreiben:

$$\frac{1}{C_{DL}} = \frac{1}{C_{kompakt}} + \frac{1}{C_{diffus}} \quad (2.45)$$

In einfacher Näherung können diese beiden Schichten als Plattenkondensatoren aufgefasst werden, wobei Kornyshev für die kompakte Schicht eine verminderte Dielektrizitätskonstante von $\epsilon_{starr} = \epsilon_{kompakt} = 2$ annimmt, während er für die dif-

fuse Schicht von der relativen statischen Dielektrizitätskonstanten $\epsilon_{diffus} \approx \epsilon_{Bulk}$ für die jeweilige IL ausgeht. ϵ ist die bei den spezifischen strukturellen und dynamischen Bedingungen der Doppelschicht *wirksame* dielektrische Funktion. In der starren Schicht kann ϵ die Werte der optischen Dielektrizitätskonstanten annehmen, da die Ionen effektiv an der Oberfläche fixiert und immobilisiert sind, deshalb ϵ_{starr} . Dann tragen einzig die elektronischen Anteile zu ϵ bei. Für die diffuse Schicht lässt sich ϵ nicht so einfach festlegen, da die Dielektrizitätskonstante für leitfähige Medien im statischen Fall divergieren würde. Kornyshev schlägt daher eine „intermediate Dielektrizitätskonstante“ vor, wie sie in dielektrischen Relaxationsexperimenten ermittelt wurde: ϵ_{Bulk} . Dadurch ergeben sich folgende differentielle Kapazitäten:

$$C_{kompakt} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{kompakt}}{d} \quad (2.46)$$

$$C_{diffus} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{diffus}}{4\pi \lambda_{eff}} \quad (2.47)$$

Hierbei bezeichnet d den Abstand zwischen Oberfläche und Adsorbatschicht und entspricht ungefähr dem halben Ionenradius, ϵ_0 ist die relative statische Dielektrizitätskonstante im Vakuum und λ_{eff} die effektive Abschirmlänge, die mit der in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Debye-Länge λ_D folgendermaßen zusammenhängt:

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda_D}{\cosh\left(\frac{u}{2}\right)} \cdot \left(1 + 2\gamma \sinh^2\left(\frac{u}{2}\right)\right) \cdot \sqrt{\frac{\ln\left(1 + 2\gamma \sinh^2\left(\frac{u}{2}\right)\right)}{2\gamma \sinh^2\left(\frac{u}{2}\right)}} \quad (2.48)$$

mit dem dimensionslosen Parameter u , der das Elektroden-Potential auf die thermische Energie normiert, und einem Gitterabsättigungsparameter γ , der das Verhältnis der mittleren Salzkonzentration c_0 zur maximal möglichen Ionenkonzentration c_{max} (bei einem 1 : 1-Elektrolyten) angibt:

$$\gamma = \frac{2c_0}{c_{max}} \quad (2.49)$$

Dieser Packungsparameter γ charakterisiert folglich, inwiefern sich die kompakte und die diffusen Schichten komprimieren lassen. Besteht der Elektrolyt aus kleinen, sphärischen Ionen wie in den „molten salts“, liegt γ nahe bei 1. Sind die Ionen hingegen groß und sperrig wie in den meisten ILs, erhält man kleinere γ -Werte. Dies

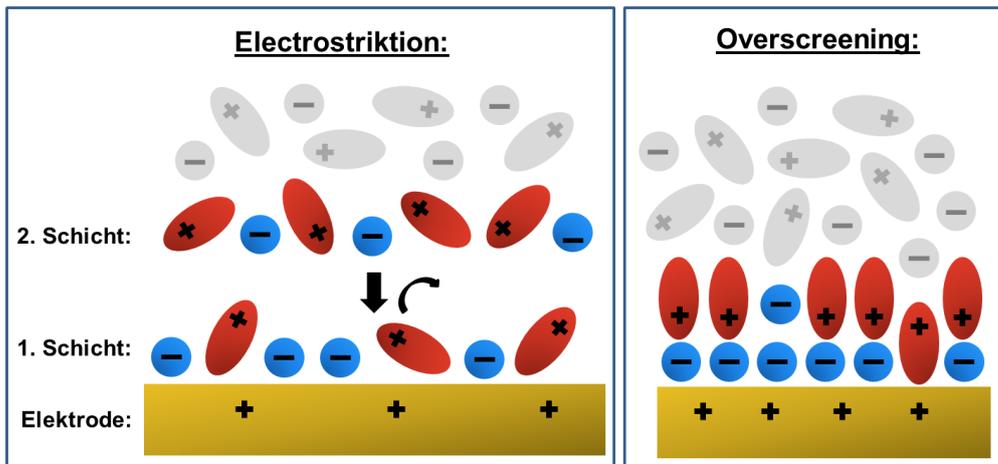


Abbildung 2.3.: Veranschaulichung der IL-spezifischen Effekte in der Doppelschicht. Angelehnt an [183, 184].

gilt besonders für Kationen mit ungeladenen Seitenketten, die als „latente Löcher“ fungieren. Das bedeutet, dass die Kationen bei Ladungsänderung der Oberfläche wie links in Abb. 2.3 schematisch dargestellt durch Rotation Platz für weitere Ladungsträger in der inneren Schicht machen können. Dieser Effekt wird als „Electrostriktion“ bezeichnet und sorgt für ein Ansteigen der Doppelschichtkapazität.

Kornyshev *et al.* führen außerdem die normierte Oberflächen-Ladungsdichte κ ein, die die Oberflächen-Ladung σ_M auf die maximal mögliche Ladung in einer Monolage „Gegen“-Ionen⁷ σ_{Ion}^{max} normiert [185, 186]:

$$\kappa = \left| \frac{\sigma_M}{\sigma_{Ion}^{max}} \right| \quad (2.50)$$

In ILs treten an geladenen Oberflächen im Vergleich zu verdünnten Elektrolyten zwei weitere Effekte auf: „Overscreening“ und „Crowding“ [184]:

Bei kleinen bis mittleren Elektrodenladungen ($\kappa \approx 0.5$) muss der „Overscreening“-Effekt berücksichtigt werden, der rechts in Abb. 2.3 dargestellt ist. Er entsteht in Ionischen Flüssigkeiten aufgrund der fehlenden Ladungsabschirmung durch das Lösungsmittel. Die Ladung der „Gegen“-Ionen, die die Oberflächen-Ladung durch eine kompakte Schicht abschirmen, muss durch weitere „Ko“-Ionen⁸ in der nächsten Schicht ausgeglichen werden. Dadurch bilden sich mehrere Schichten mit senk-

⁷Ionen mit einer Ladung entgegengesetzt zur Ladung der Oberfläche

⁸Ionen, deren Ladung das gleiche Vorzeichen besitzt wie die Ladung der Oberfläche

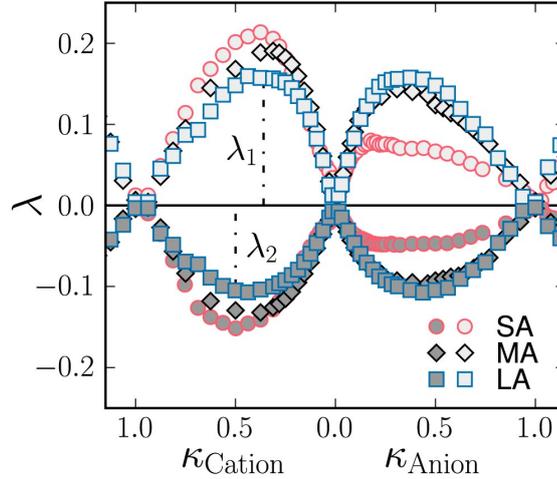


Abbildung 2.4.: Überschussladungs-Parameter λ für die 1. und 2. Adsorbatschicht in Abhängigkeit von der normierten Oberflächen-Ladung κ und der Anionen-Größe. SA: Anion/ Kation = 0.6/1, MA: Anion/ Kation = 0.8/1, LA: Anion/Kation = 1/1. Leeren Symbole: 1. Schicht, grau gefüllte Symbole: 2. Schicht. Bild adaptiert nach [185].

recht zur Oberfläche oszillierender Ladungsdichte aus. Dies wird durch den Exzess-Parameter λ in Abb. 2.4 veranschaulicht, der die Überschussladung in der i . Adsorbatschicht quantifiziert:

$$\lambda_i = \kappa_{Ion} \cdot \left(\left| \frac{cn_Q(r_i)}{\sigma_M} \right| - 1 \right) \quad (2.51)$$

Die Ladungsdichte $cn_Q(r_i)$ in der i . Adsorbatschicht wird durch Integration der gesamten Ladungsdichte aller Kationen und Anionen $\rho_Q(r_i)$ in Abhängigkeit vom Abstand r_i von der Elektrode und Normierung auf die Elektrodenfläche A erhalten: $cn_Q(r_i) = \frac{1}{A} \int_0^r \rho_Q(r_i) dr_i$.

Insgesamt besteht die Doppelschicht somit nicht nur wie bei wässrigen Systemen aus kompakt adsorbierter und diffuser Teilchenschicht, sondern die diffuse Schicht setzt sich wiederum aus mehreren Schichten mit unterschiedlichem Kationen-Anionen-Verhältnis zusammen [115, 116, 134, 183–187]. Die Existenz der Schichtenbildung konnte experimentell bestätigt werden. Dabei wurde via AFM (*atomic force microscopy*) [110, 188–190] für z. B. [BMP][TFSI] an Gold und via SFB (*surface force balance*) [135–137] für z. B. [BMIM][TFSI] an Gold eine Oszillation der Kraft⁹ senkrecht zur Oberfläche festgestellt, was als Hinweis auf die Existenz von meh-

⁹die die AFM-Spitze zur Durchdringung des Mediums aufbringen muss

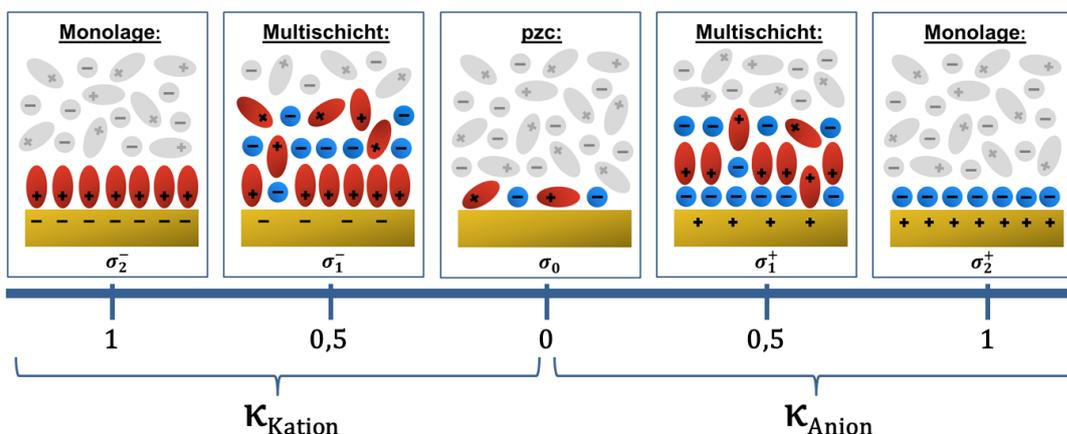


Abbildung 2.5.: Ergebnis der MD-Simulationen für die Doppelschicht in ILs mit asymmetrischen Kationen ohne Dispersionswechselwirkungen und spezifische Adsorption im Rahmen des Kornyshev-Modells. Bild angelehnt an [185].

renen oberflächennahe Schichten gesehen wurde. Diese Schlussfolgerung steht im Einklang mit den Ergebnissen von Röntgenreflexions-Messungen für [BMP][FAP] an Saphir [191], wobei Oszillationen der Ladungsdichte senkrecht zur Oberfläche erhalten wurden. Insgesamt lässt sich die Doppelschicht deshalb treffender als Multischicht (*multilayer*) bezeichnen. Die Multischicht ist schematisch in Abb. 2.5 gezeigt. Im Rahmen des Kornyshev-Modells reduziert sich die Multischicht bei drei definierten Potentialen auf eine einzige Schicht: Am Nullladungspotential E_{pzc} bzw. $\kappa = 0$ sowie bei einem positiven und einem negativen Potential, an dem jeweils eine Monolage „Gegen“-Ionen mit maximal möglicher Packungsdichte die Elektrodenladung vollständig kompensiert, d. h. $\kappa = 1$.

Bei $\kappa > 1$ kommt es zu Gitterabsättigung, auch „Crowding“ genannt. Dabei reicht eine volle Monolage an „Gegen“-Ionen an der Oberfläche nicht mehr aus, um die Elektrodenladung auszugleichen. Infolgedessen sammeln sich weitere „Gegen“-Ionen in der zweiten Schicht an, wodurch die Schichtdicke der kompakten Schicht steigt und die Kapazität entsprechend Gl. 2.46 sinkt.

Insgesamt nimmt C_{DL} ausgehend vom *pzc* mit einer schachbrettartigen¹⁰ 1 : 1-Besetzung von Anionen und Kationen an der Oberfläche mit größer werdendem Elektroden-Potential für $\gamma = 1$ ab, so dass sich eine „glockenförmige“ Kapazi-

¹⁰Dies wurde mittels *ex-situ* STM im Vakuum von Uhl et al. u. a. für [BMP][TFSI] an Au(111) gefunden [112, 192].

tätskurve wie in Abb. 2.6 ergibt. Diese Kurvenform erhält man auch im Rahmen des in Abb. 2.2 gezeigten GCS-Modells für verdünnte Elektrolyte [175–178, 193]. Für $\gamma < 1/3$ erfolgt allerdings im Kontext des Kornyshev-Modells mit steigendem E ausgehend vom Ladungsnullpunkt erst ein Anstieg der Kapazität aufgrund der „Elektrostriktion“.

Dieser C_{DL} -Anstieg würde mit dem U-förmigen Kurvenverlauf, den man im Rahmen des GCS-Modells für den diffusen Teil der Doppelschicht erhält, zusammenpassen. Dabei würde das Potential, an dem sich der Ladungsnullpunkt der Oberfläche befindet, mit dem Potential des C_{diffus} -Minimums übereinstimmen. In diesem Fall wäre eine experimentelle Bestimmung des pzc bei Kenntnis der Umladung der diffusen Schicht(en) möglich, wie es für verdünnte Elektrolyte der Fall ist.

Allerdings sinkt C_{DL} infolge der Gitterabsättigung im Kornyshev-Modell bei $\kappa \approx 0.5$ mit zunehmender Elektroden-Polarisierung. Das Ergebnis ist ein „kamelförmiger“ Kapazitätsverlauf, der sich nicht mit dem herkömmlichen GCS-Modell erklären lässt.

Für die „glockenförmige“ und die „kamelförmige“ Art von Kapazitätskurven existieren in ILS experimentelle Belege [114, 194–200]. Viele der experimentellen Kurvenverläufe sind allerdings deutlich komplexer als mittels des ursprünglichen Kornyshev-Modells [179] beschrieben, da u. a. die Molekülform, die elektronische Polarisierbarkeit von Oberfläche und Elektrolyt, die Größe der Dispersionswechselwirkungen und die Elektroden-Oberflächen-Topographie in der Theorie vernachlässigt wurden.

Die entsprechenden Weiterentwicklungen und Spezifizierungen des Modells sorgen für eine immer bessere qualitative Übereinstimmung mit experimentellen Befunden [69, 72, 91, 115, 116, 183–187, 201–205]. Quantitativ kann das Modell die realen Zustände jedoch bisher nicht völlig erfassen, da berechnete Kapazitäten deutlich über experimentellen liegen [103, 114] und es Hinweise darauf gibt, dass auch am pzc eine Multischicht existiert [190]. Dennoch war es Jitvisate *et al.* [206] und Klein *et al.* [207] möglich, das Goodwin-Kornyshev-Modell [203] unter Einbeziehung eines zusätzlichen, selbst gewählten Skalierungsparameters an ihre jeweiligen, experimentell bestimmten Kapazitätskurven anzupassen. Die differentiellen Kapazitäten wurden von Jitvisate *et al.* u. a. für [EMIM][TFSI] an Platin mittels Chronoamperometrie und von Klein *et al.* für die gleiche IL an Graphit mittels elektrochemischer Impedanz-Messung erhalten.

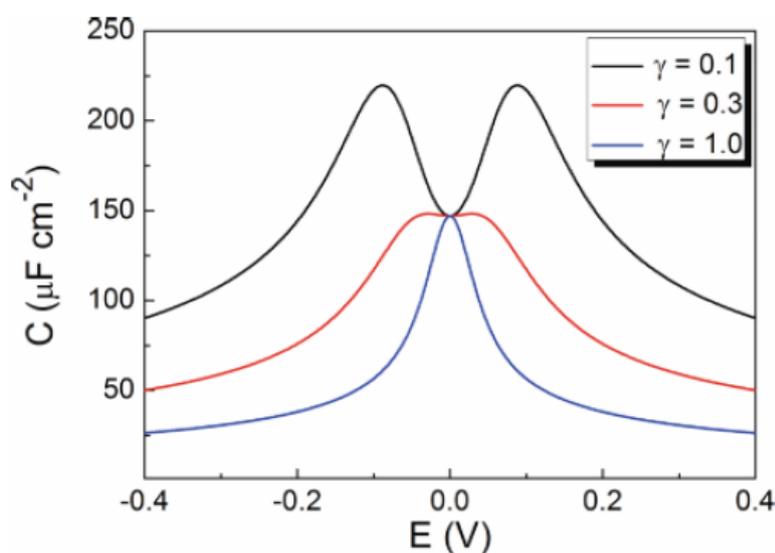


Abbildung 2.6.: Differentielle Kapazität in Abhängigkeit vom Elektroden-Potential für verschiedene Gitterabsättigungsparameter γ im Rahmen des Kornyshev-Doppelschichtmodells. Entnommen aus [103].

2.4. Experimentelle Erkenntnisse in der Literatur über das Grenzschichtverhalten in ILs

2.4.1. Zyklovoltammetrie und Oberflächen-Ladung

Das elektrochemische Potentialfenster eines Elektrolyten ist definiert als die Potentialdifferenz zwischen seiner kathodischen und anodischen Zersetzung [118]. Bei Kenntnis dieser Größe lässt sich eine Aussage über die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten treffen, die große Bedeutung für die Verwendung in Batterien und Superkondensatoren besitzt. Die am meisten eingesetzte Methode zur Untersuchung des Stabilitätsbereichs ist die Zyklovoltammetrie (CV) [118, 208]. Sie ermöglicht neben Aussagen zu den Zersetzungspotentialen der Elektrolytkomponenten auch Informationen bezüglich Adsorptions-/Desorptions-, Abscheidungs- und Zersetzungsprozessen gelöster Teilchen und Solvensmoleküle.

Die Kopplung von CV mit weiteren Messmethoden, wie z. B. Differentieller Elektrochemischer Massenspektrometrie (DEMS) [63] liefert Informationen bezüglich der Zersetzungsprodukte und dadurch indirekt auch zu den Zerfallsmechanismen des Elektrolyten. Die Kopplung dieser Methoden mit quantenchemischen Berechnungen [209] konnte beispielsweise für die IL [BMP][TFSI] an Gold genaueste Kennt-

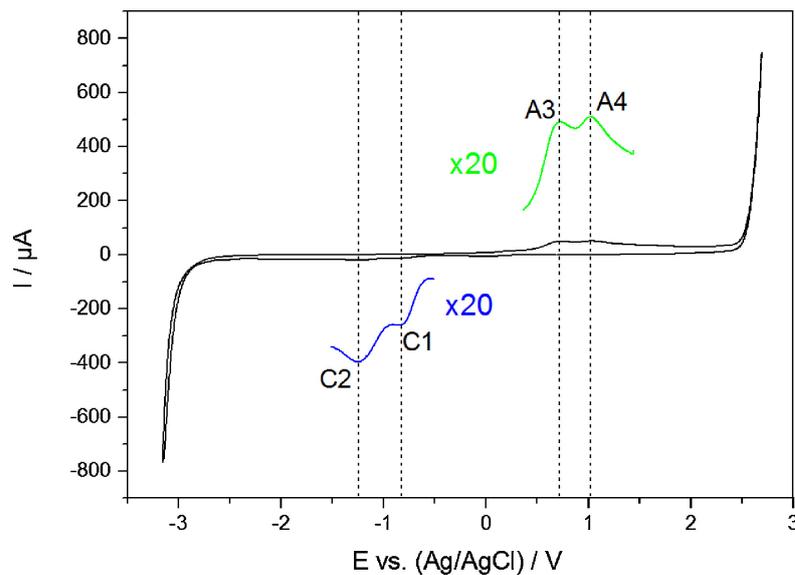


Abbildung 2.7.: Zyklovoltammogramm von [BMP][TFSI]/Au mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 10 mV s^{-1} von Alwast *et al.* [63]. Die Elektrodenfläche wurde nicht angegeben.

nisse der Grenzschicht-Prozesse liefern.

Zersetzungsprozesse in [BMP][TFSI]

Das CV von [BMP][TFSI] auf polykristallinem Gold der Alwast-Gruppe [63] ist in Abb. 2.7 gezeigt. Die Elektrodenfläche wurde nicht angegeben. Die geflossene Ladung lässt sich allerdings anhand des CVs von Wen *et al.* für das gleiche System abschätzen [109]. Diese Abschätzung wird in Kapitel 4.1.1 relevant. Wichtig im CV sind die Grenzen des Potentialfensters ($-3.0 \text{ V} < E \text{ vs. Ag/AgCl} < +2.6 \text{ V}$), die kathodischen Strompeaks C1 und C2 sowie die anodischen Peaks A3 und A4, die wie in Kapitel 4.1.1 erläutert erst nach Zersetzung des Kations durch Überschreiten der kathodischen Grenzspannung von $j > |-0.005 \text{ mA cm}^{-2}|$ (C1, A3, A4) bzw. $j > |-0.01 \text{ mA cm}^{-2}|$ (C2) auftreten und sich deshalb auf Oxidation von Zersetzungsprodukten zurückführen lassen. Weitere Erkenntnisse zu den Grenzschichtprozessen, die u. a. durch DEMS gewonnen wurden, sind:

Kathodische Scan-Richtung:

- $E \text{ vs. Ag/AgCl} = -0.85 \text{ V}$ (C1):
Mittels STM wird von Wen [109] ein Phasenübergang von ungeordneter

Mischschicht aus Anionen und Kationen zu geordneter Monolage bestehend aus flach adsorbierten Kationen erkennbar. Die Ladungsdichte im CV von Wen beträgt dabei $\Delta\sigma_M \approx -120 \mu\text{C cm}^{-2}$, was wie in Kapitel 4.1.1 erläutert über der erwarteten Ladungsdichte für eine Monolage Kationen liegt.

- $-2.6 \text{ V} < E$ vs. $\text{Ag}/\text{AgCl} < -1.0 \text{ V}$:
[BMP]⁺-Kationen zersetzen sich durch Abspaltung der Butyl-Seitenkette [209]. Ungeklärt ist, ob es gleichzeitig zu einer Passivierung durch SEI- (*Solid Electrolyte Interphase*) Bildung kommt oder sich Spuren von Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess der IL zersetzen.
- $E \approx -1.5 \text{ V}$ (C2):
Strompeak, der auf den Einfluss von Wasser auf die Zersetzung der IL hindeuten oder mit strukturellen Veränderungen an der Oberfläche zusammenhängen könnte [76, 109]. Der Ladungsfluss im CV von Wen beträgt hier $\Delta\sigma_M > |-150 \mu\text{C cm}^{-2}|$ [109].
- $E < -2.6 \text{ V}$:
Ringöffnungsreaktion oder Abtrennung der Seitenkette von [BMP]⁺ [209] sowie [TFSI]⁻-Zersetzung, die durch einen radikalischen Angriff anderer Zersetzungsprodukte bedingt sein könnte [210].

Anodische Scan-Richtung:

- $E > +2.2 \text{ V}$: Zerfall von oxidiertem [TFSI]⁻ (vermutlich Radikal)
- $E > +2.5 \text{ V}$: Zersetzung von [BMP]⁺

Auffällig ist, dass in der Literatur fast immer sehr große Ströme und Stromdichten ($j > |\pm 0.1 \text{ mA cm}^{-2}|$) für die Potential-Grenzen zur Definition des elektrochemischen Fensters verwendet werden [63, 108, 109, 114, 211] und meist keine Ladung zu den CVs gezeigt wird. Bei der geflossenen Ladung während der zyklischen Scans handelt es sich allerdings um eine überaus wichtige Größe, die Aufschluss über die abgelaufenen Prozesse geben kann – z. B. darüber, ob es sich um Adsorption oder Zersetzung des Elektrolyten handelt. Darauf wird in Kapitel 4.1 näher eingegangen.

Oberflächen-Ladung und Oberflächen-Konzentration von Ionen

Im Zusammenhang mit der aus dem CV gewonnenen Ladung stellt sich die Frage nach der maximalen Ladungsdichte $\sigma_{j,\text{ML}}$ in einer Monolage der Spezies j (d. h.

Kationen oder Anionen) direkt an der Elektroden-Oberfläche sowie der damit verbundenen Elektroden-Ladungsdichte $\sigma_{M,ML}$. Diese Ladungsdichten wurden u. a. von Kislenko *et al.* mittels MD-Simulation für [BMIM]⁺ und verschiedene Anionen berechnet [212]. Da die relative Permittivität in der inneren Schicht direkt an der Oberfläche kleiner als in der Volumenphase ausfallen sollte¹¹, nahmen Kislenko *et al.* einen Wert von $\epsilon = 2$ an.¹² Damit erhielten sie bei vorgegebener Oberflächenladung σ_M die in Tabelle 2.6 gezeigten Ladungsdichten σ_j in den jeweiligen Adsorbatschichten [212].

Spezies	$\sigma_M/\mu\text{C cm}^{-2}$	$\sigma_j/\mu\text{C cm}^{-2}$
[BMIM] ⁺	0	18
	-60	45
[TFSI] ⁻	0	-15
	80	-45

Tabelle 2.6.: Ladungsdichten für die IL [BMIM][TFSI] an einer planaren Elektrode aus MD-Simulationen von Kislenko *et al.* [212]

Für die folgenden Überlegungen und Abschätzungen sollte beachtet werden, dass das Elektroden-Potential nicht konstant gehalten wird und sich auch die Oberflächen-Konzentrationen aller Spezies während der Simulationen (und experimentellen Messungen) ändert. Außerdem geht aus dem Paper von Kislenko *et al.* nicht klar hervor, welche Anionen für die jeweilige Simulation verwendet wurden.

Geht man davon aus, dass sich die oberflächennahe Schicht mit der Ladung σ_K im kathodischen Potentialbereich¹³ und σ_A im anodischen Potentialbereich¹⁴ aus koadsorbierten Kationen und Anionen zusammensetzt, lässt sich der reziproke Esin-Markov-Koeffizient gemäß Gl. 2.34 für die Anionen-Adsorption n'_A und die

¹¹für Wasser wurde anstatt $\epsilon = 78$ z. B. $\epsilon = 5$ experimentell [213, 214] und $\epsilon = 2$ theoretisch bestimmt [215, 216]

¹²Experimentell bestimmte Werte für den Bulk liegen bei 11.6 [4]

¹³d. h. $E < E_{pzc}$

¹⁴d. h. $E > E_{pzc}$

Kationen-Adsorption n'_K abschätzen:

$$n'_K = - \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \sigma_K} \right)_{\sigma_M, \mu_A} \approx \frac{60}{27} = +2.2$$

$$n'_A = - \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \sigma_A} \right)_{\sigma_M, \mu_K} \approx -\frac{80}{30} = -2.7$$

Damit lässt sich mittels Gleichung 2.37 der Kopplungsterm $\rho_{n'}$ bestimmen, der angibt, wie die Änderung der Oberflächen-Ladungen für Kationen und Anionen zusammenhängen sollte:

$$\rho_{n'} = \frac{n'_A}{n'_K} \approx -1.2 \quad (2.52)$$

Dieser Wert würde bedeuten, dass die Adsorption eines Anions mit der Desorption von 1.2 Kationen einherginge.

Bei gleich geladenen Ionen würde man eigentlich in erster Näherung davon ausgehen, dass die Adsorption eines Anions an eine Elektrode, die bei jedem Potential vollständig mit Ionen bedeckt ist, zur Desorption von einem Kation führen würde. Allerdings besitzen adsorbierte Ionen an einer Oberfläche einen unterschiedlichen Platzbedarf. Möchte man deshalb die Fläche, die ein adsorbiertes Kation bzw. Anion auf der Oberfläche beansprucht, in den Faktor $\rho_{n'}$ mit einbeziehen, könnte man z. B. für das System [BMIM][TFSI] an Gold(111) folgende Überlegung anstellen: Die Oberflächen-Konzentration einer [BMIM]-Monolage kann aufgrund fehlender, hochaufgelöster STM-Bilder nur abgeschätzt werden. Dabei kann man von der Bedeckung der Oberfläche mit [HMIM]¹⁵ in der IL [HMIM][TFSI] an Gold(111) ausgehen [217]. Für parallel angeordnete [HMIM]-Kationen bei $E_{K,ML} \approx -0.7$ V beträgt die Kationen-Konzentration in der Monolage $\Gamma'_{K,ML} = 1.9 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} und die Fläche somit $A_{K,parallel} = 0.52 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1}$. In einer dichter gepackten Monolage bei $E_{K,ML} \approx -1.0$ V stehen die Alkylketten vermutlich senkrecht von der Oberfläche ab, wobei eine Fläche von $A_{K,senkrecht} = 0.275 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1}$ gefunden wurde. Die Differenz aus beiden Flächen entspricht folglich der Fläche der Hexylkette: $A_{[Hexyl]} = A_{K,parallel} - A_{K,senkrecht} = 0.245 \text{ nm}^2$. Addiert man 4/6 davon zur Fläche mit senkrechter Kette, kann man den Platzbedarf eines [BMIM]-Kations abschätzen: $A_{[BMIM]} = A_{K,senkrecht} + 4/6 \cdot A_{[Hexyl]} = 0.44 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1}$.

¹⁵[HMIM]: 1-Hexyl-3-methylimidazolium

Für das [TFSI]-Anion erhält man als Mittelwert für die Länge¹⁶ $\bar{a}_{Anion} = 1.01$ nm und für die Breite¹⁷ $\bar{b}_{Anion} = 0.55$ nm. Die Fläche eines adsorbierten Anions sollte demnach $A_{[TFSI]} = 0.56 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1}$ betragen.

Damit ergibt sich ein Flächenverhältnis von $A_{[TFSI]} : A_{[BMIM]} = 1.27$ und somit ein Kopplungsfaktor $\rho_{n',theo} = -1.27$, was gut mit dem oben aus MD-Simulationen bestimmten Kopplungsterm $\rho_{n',theo} = -1.2$ für den Austausch von Anionen gegen Kationen (Gl. 2.52) zusammenpasst. Was diese Werte konkret bedeuten können und inwiefern sie physikalisch sinnvoll sind, wird in der Diskussion der Messergebnisse exemplarisch für die IL [BMP][TFSI] auf S. 104ff näher erläutert.

Für eine Abschätzung der Elektroden-Ladungsdichte aus experimentellen Werten eignet sich die via STM für [BMP][TFSI] an Gold(111) von Wen *et al.* bestimmte Oberflächen-Konzentration für eine Monolage [BMP]-Kationen in Höhe von $\Gamma'_{K,ML} = 1.9 \cdot 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$, was einer Fläche pro adsorbiertem Kation von $A_{BMP} = 0.52 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1}$ entspricht [109]. Folgt man der obigen Überlegung für [BMIM][TFSI], würde man für [BMP][TFSI] ein Verhältnis der Flächen von $A_{[TFSI]} : A_{[BMP]} = 1.08$ erhalten, was einer Desorption von 1.08 Anionen bei Adsorption eines Kations und somit einem Kopplungsterm $\rho_{n'} = -1.08$ entsprechen würde. Durch den auf S. 25 gegebenen Zusammenhang und den Kopplungsterm $\rho_{n'}$ sollte sich ein theoretischer Erwartungswert für den reziproken Esin-Markov-Koeffizienten $n'_{K,theo}$ durch folgende Formel abschätzen lassen:

$$n'_{K,theo} = z_{Kation} + \left(\frac{z_{Anion}}{\rho_{n'}} \right) \quad (2.53)$$

Wenn man in 1. Näherung die diffusen Schichten¹⁸ vernachlässigt, dann würde der Wert des reziproken Esin-Markov-Koeffizienten $n'_{K,theo}$ bedeuten, dass bei der Adsorption eines Kations mit $z_{Kation} = +1$ und gleichzeitiger Desorption eines Anions mit $z_{Anion} = -1$ aufgrund eines reziproken Esin-Markov-Koeffizienten von $n'_{K,theo} \approx +1.93$ ungefähr $|n'_{K,theo}| \approx 2$ Elektronen im äußeren Stromkreis fließen würden. Umgekehrt müsste der Fluss von 1 Elektron im äußeren Stromkreis in diesem Gedankenexperiment mit der Adsorption von $\frac{1}{n'_{K,theo}} = 0.5$ Kationen korreliert sein.

¹⁶aus $a = 1.05$ nm [135], $a = 1.1$ nm [206], $a = 1.15$ nm [136] und $a = 0.75$ nm [82]

¹⁷aus $b = 0.55$ nm [135], $b = 0.5$ nm [206], $b = 0.48$ nm [136] und $b = 0.75$ nm [82]

¹⁸für eine Begriffserklärung siehe S. 30f

Bei Betrachtung der Änderung der adsorbierten Kationen würde sich mit Gl. 2.42 und $n'_{K,theo} \approx 2$ eine Elektroden-Ladungsdichte von $\Delta\sigma_{M,ML} = -59 \mu\text{C cm}^{-2}$ für die Ausbildung der Kationen-Monolage abschätzen lassen.

Vom *pzc* mit einer 1 : 1 - Bedeckung an Anionen und Kationen und einer Elektroden-Ladungsdichte $\sigma_M = 0$ ausgehend müsste sich die Elektroden-Ladungsdichte bis zur Ausbildung der Kationen- bzw. Anionen-Monolage also bei Vernachlässigung der diffusen Schichten um $\sigma_{M,ML} = \frac{1}{2} \cdot \Delta\sigma_{M,ML} = -30$ bzw. $+30 \mu\text{C cm}^{-2}$ ändern. Für eine gemischte Monolage [BMP][TFSI] im Vakuum fanden Uhl *et al.* via *ex-situ* STM-Untersuchungen Oberflächen-Konzentrationen von $\Gamma'_{ML \text{ Ionenpaare}} = 0.75 \cdot 10^{14}$ Ionenpaar cm^{-2} , was in grober Näherung für gleichgroße Ionen $\Gamma'_{ML} = 2 \cdot \Gamma'_{ML \text{ Ionenpaare}} = 1.48 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} bedeutet. Dieser Wert stimmt ungefähr mit den im vorherigen Absatz behandelten Ergebnissen von Wen *et al.* überein. Mit den dort gemachten Annahmen lässt sich für die Messungen von Uhl *et al.* somit bei Vernachlässigung der diffusen Schichten eine Elektroden-Ladungsdichte von $\sigma_{M,ML} = -23$ bzw. $+23 \mu\text{C cm}^{-2}$ für die Kationen- bzw. Anionen-Monolage ausgehend vom *pzc* abschätzen.

Insgesamt liegen die experimentellen Ionen-Konzentrationen an der Oberfläche und die damit abgeschätzten Elektroden-Ladungsdichten deutlich unter den theoretischen Werten von Kislenco *et al.* (siehe Tabelle 2.6). In dieser Arbeit experimentell bestimmte Elektroden-Ladungsdichten werden dementsprechend mit den Abschätzungen zu den Ergebnissen von Wen *et al.* [109] verglichen.

2.4.2. Erkenntnisse zu den in dieser Arbeit untersuchten ILs

In der vorliegenden Arbeit wurden neben dem Referenzsystem [BMP][TFSI] drei weitere ionische Flüssigkeiten untersucht, deren ionische Bestandteile entweder eine andere Anionengröße, einen anderen Kationentyp oder eine andere Kationengröße besitzen. Im Folgenden sind die Erkenntnisse aus der Literatur zu diesen ILs zusammengestellt.

IL mit einem kleinen Anion: [BMP][FSI]

In der Literatur existieren kaum Untersuchungen und Simulationen zu [BMP][FSI]¹⁹ [218], weshalb für einen qualitativen Vergleich die Erkenntnisse über [PMP][FSI]²⁰

¹⁹[BMP]: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium, [FSI]: bis(fluorosulfonyl)imid

²⁰[PMP]: 1-Propyl-1-methylpyrrolidinium

[219–225] und [EMIM][FSI]²¹ [223, 225–227] herangezogen werden. [PMP] unterscheidet sich nur um eine fehlende CH₂-Gruppe von [BMP] und sollte folglich relativ ähnliche Eigenschaften besitzen.

Messungen von Matsumoto *et al.* [222] zeigten für [PMP][FSI] eine 33% kleinere Viskosität bei fast doppelt so großer elektrischer Leitfähigkeit im Vergleich zu [PMP][TFSI]. Ein ähnliches Verhältnis fanden sie für [EMIM][FSI] vs. [EMIM][TFSI]. Passend zum Trend der Viskositäten und Leitfähigkeiten erhielten Tsuzuki *et al.* [226] und Borodin *et al.* [223] auch größere Eigendiffusionskonstanten D_{\pm} für die Ionen in [EMIM][FSI] bzw. [PMP][FSI] im Vergleich zu den ILs mit dem [TFSI]-Anion. Da die Diffusion und die Migration wie in Kapitel 2.4.4 erläutert die schnelle Doppelschicht-Ladung beeinflussen, sollten sich diese Prozesse infolge größerer Diffusionskonstanten (und kleinerer Viskositäten) beschleunigen.

Außerdem ergaben *ab initio*-Berechnungen [226] für das [FSI]-Anion mit seinen weniger negativ geladenen Fluor-Atomen schwächere elektrostatische und Induktions-Wechselwirkungen, wodurch die Bindungsenergie zum Kation niedriger ausfällt als für [TFSI]. Infolgedessen halten sich mehr Kationen in der Nähe von Kationen als von [FSI]-Anionen auf, während sich die Kationen in [TFSI]-haltigen ILs eher mit Anionen umgeben [223]. Insgesamt macht Tsuzuki drei Faktoren für das Diffusionsverhalten von ILs verantwortlich: a) Die Größe der Ionen, b) die Form der Ionen und c) die Höhe der Wechselwirkungsenergie zwischen den Ionen. Dadurch wird das Ergebnis ihrer Messungen verständlich, denn sie fanden für [EMIM] und [FSI] trotz Größenunterschied ungefähr gleich große Selbstdiffusionskoeffizienten.

IL mit einem großen, aromatischen Kation: [BMIM][TFSI]

Das [BMIM]-Kation²² wurde in der Literatur in Verbindung mit diversen Anionen und Elektrodenmaterialien bereits intensiv erforscht, u. a. via CV [105, 228–233], EIS (Elektrochemische Impedanzspektroskopie) [105, 106, 114, 229, 230, 232, 234], Immersion [106, 232], SEIRAS (Oberflächensensitive IR-Spektroskopie, eng. *surface enhanced infrared absorption spectroscopy*) [117, 233], STM (Rastertunnelmikroskopie) [105, 228, 230, 232] und MD- (Molekulardynamik) Simulationen [185, 212, 235, 236]. Dabei lieferten die Kapazitätsmessungen für diese und andere ILs auffallend widersprüchliche Ergebnisse, weshalb Vargas-Barbosa *et al.* wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben mittels EIS und Immersion den Einfluss der Zeitskala

²¹[EMIM]: 1-Ethyl-3-methylimidazolium

²²1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfon)imid

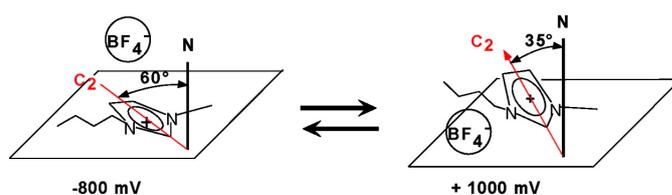


Abbildung 2.8.: Schematische Darstellung der mittels SFG gefundenen Winkeländerung zwischen [BMIM]-Kationen und einer Platin-Oberfläche, entnommen von Baldelli *et al.* [237]

einer Messung auf das Ladungsverhalten der Doppelschicht charakterisiert haben [106] und auch Pajkossy *et al.* diesen Zusammenhang betonen [105].

Darüber hinaus zeigten STM-Messungen von Su *et al.* für [BMIM][BF₄] und [BMIM][PF₆] an Gold(111) am *pzc* Löcher mit einer Tiefe von 0.236 nm in der Metalloberfläche, die bei negativeren Potentialen in eine wurmartige Struktur umgeben von breiteren Löchern gleicher Tiefe übergehen [228]. Sie vermuten, dass hierbei sogenanntes „surface etching“ eine Rolle spielt. Das bedeutet, dass durch Wechselwirkung von π -Orbitalen der flach adsorbierten Kationen mit Energie-Orbitalen der Metalloberfläche die kohärente Wechselwirkung zwischen den Gold-Atomen an der Oberfläche geschwächt wird, so dass die Atome mobiler werden und ihre Gitterplätze verlassen können. Die Folge wäre eine sehr langsam stattfindende Rekonstruktion der Gold-Oberfläche, die auch Müller *et al.* für [BMIM][TFSI]/Au(100) auf einer Zeitskala von Minuten beobachten konnten [232]. Allerdings fanden sie vermutlich aufgrund der offeneren (100)-Oberflächenstruktur keine wurmartigen, sondern rechtwinklige Strukturen bei positiven und negativen Elektroden-Potentialen. Als Schlussfolgerung aus all diesen Messergebnissen sprechen Pajkossy *et al.* davon, dass sich Imidazolium an Gold nicht inert verhält [105].

Desweiteren fanden Baldelli und Rivera-Rubero für [BMIM] in [BMIM][PF₆] und [BMIM][BF₄] an Pt mittels SFG (*sum frequency generation*) eine in Abb. 2.8 veranschaulichte Potentialabhängigkeit der Winkel, die zwischen Imidazoliumring und der Oberflächensenkrechten aufgespannt werden [75, 237]. Der Torsionswinkel wird durch eine Drehung um die Pseudo-C2-Symmetrieachse des Rings charakterisiert, während der Neigungswinkel die Neigung dieser Pseudo-Symmetrieachse zur Oberflächensenkrechten beschreibt. Bei stark negativen Elektroden-Potentialen befinden sich die Kationen in beiden ILs relativ flach an der Oberfläche, doch bei positiver Polarisierung verkleinert [BMIM] in Anwesenheit von [BF₄] seinen Nei-

gungswinkel²³, während es in Gegenwart von [PF₆] seinen Torsionswinkel ändert, um den adsorbierenden Anionen Platz zu machen. Somit existieren je nach Anion verschiedene Mechanismen der Kationen-Reorientierung bei Potentialänderung. Für [BMIM][TFSI] und seine längerkettigen Analoga an SiO₂-Oberflächen wurde sowohl die Änderung des oben erwähnten Neigungswinkels der Imidazoliumringachse als auch des Neigungswinkels zwischen Alkylkette und der Oberflächensenkrechten mittels SFG untersucht [238, 239]. Hier zeigt sich eine Winkelabnahme mit zunehmender Kettenlänge, d. h. je größer die Kette, desto weniger parallel zur Oberfläche. Außerdem bestätigt sich, dass sich der Ring mit zunehmend negativer Elektrodenladung parallel zur Oberfläche ausrichtet.

IL mit einem kleinen, aromatischen Kation: [EMIM][TFSI]

Für [EMIM][TFSI]²⁴ sind in der Literatur wie für [BMIM][TFSI] und [BMP][TFSI] bereits diverse Untersuchungsergebnisse bekannt. Die Messmethoden reichen von experimentellen wie CV [63, 103, 106, 110], STM [110, 192, 228], AFM (Rasterkraftmikroskopie) [82, 240] über DEMS (Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie) [63], EIS [103, 106, 199, 206, 207, 241], Immersion [106] und Lasersprung [242, 243] bis zu theoretischen wie MD-Simulationen [244].

Wie im vorangegangenen Unterkapitel für [BMIM][TFSI] besprochen, kann auch in [EMIM][TFSI]/Au(111) am *pzc* eine Lochbildung [110] beobachtet werden, die mit „surface etching“ oder anderen Oberflächen-Rekonstruktionen [217, 245–248] zu tun haben könnte.

Darüber hinaus sollte das kürzere [EMIM] wie oben motiviert einen größeren Winkel zwischen Molekülebene und der Oberflächensenkrechten besitzen als [BMIM] [238, 239], wodurch es fast planar auf der Elektrode liegt und sich somit stärkere Wechselwirkungen zwischen aromatischem Imidazolium-Ring und Gold-Oberfläche ergeben dürften [249].

MD-Simulationen von Vatamanu *et al.* für [EMIM][TFSI] und [BMIM][TFSI] an Graphit deuten darauf hin, dass mit [EMIM] größere Kapazitäten zu erwarten sind als mit [BMIM] [244].

Davon abgesehen zeigen Lasersprung-Experimente von Sebastian *et al.*, dass für [EMIM][TFSI]/Au(111) bei E vs. Fc/Fc⁺ = -0.7 V ein Maximum der Doppelschichtbildungsentropie vorliegt.

²³von 60° bei E vs. Pt = -0.8 V zu 45° bei E vs. Pt = +1.0 V

²⁴1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfon)imid

Das [EMIM]-Kation ist deutlich hygroskopischer als das längerkettige [BMIM] [20, 64], weshalb es vermutlich auch kleinste Wasserspuren in sehr trockener Argon-Atmosphäre aufnehmen kann. Der resultierende, etwas höhere Wassergehalt unter sonst gleichen Inert-Bedingungen sollte sich aber gemäß MD-Simulationen von Bi *et al.* für [BMIM][TFSI] an einer glatten, geladenen Gold-Oberfläche nur bei positiven und stark negativen Elektroden-Potentialen bemerkbar machen²⁵ [69, 91]. Im Vergleich dazu fanden SEIRAS-Messungen von Motobayashi *et al.* für [BMIM][TFSI]/Au sogar nur einen Einfluss bei positiven Potentialen, wo Wasser wahrscheinlich mit dem Anion koadsorbiert wird [250]. Dies passt auch zu ATR- und IR-Messungen, die nahelegen, dass Wasser Wasserstoff-Brücken-Bindungen zu den Anionen ausbilden kann [251]. Näheres zu Wasser an Grenzflächen findet sich in den Kapitel 2.4.5 und 5.

2.4.3. Referenzelektrode und Potentialskala

Da reine Ionische Flüssigkeiten frei von Wasser und anderen Lösungsmitteln sind, lässt sich die Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE, eng. *standard hydrogen electrode*) nicht als Referenzelektrode verwenden [118]. Aus diesem Grund kommen auch Elektroden 2. Art (u. a. Ag/AgCl [63, 230] und Ag/AgX mit X = Anion der IL [252–255]) bei elektrochemischen Experimenten zum Einsatz, wobei hier eine Verunreinigung der IL nicht immer ausgeschlossen werden kann. In der Praxis haben sich v. a. Metalldrähte (Ag [230, 256], Pt [111, 188],...) als Pseudo-/Quasi-Referenzelektroden bewährt, da sie keine zusätzlichen Verunreinigungen wie Wasser in das System einbringen und sich gut reinigen lassen. Jedoch verläuft die Gleichgewichts-Einstellung an der stromlosen Pseudo-Referenzelektrode unspezifisch, z. B. durch Elektrodenoxidation an Pt [257], wodurch sich das Potential während der zykelvoltammetrischen Messung verschieben kann [253, 258].

Infolgedessen werden Messungen gegen Metall-Pseudo-Referenzelektroden häufig nach dem Experiment mit einem internen Standard kalibriert, v. a. Ferrocen/Ferrocenium⁺ [108, 253, 259] oder Cobaltocen/Cobaltocenium⁺ [253, 255, 260, 261]. Doch auch dabei können Komplikationen auftreten, weil das Redoxsystem mit manchen ILs reagieren kann [262].

Eine kritische Betrachtung der verwendeten Referenzsysteme bietet Ref. [258]. Bisher konnte sich trotz IUPAC-Empfehlung für Fc/Fc⁺ [259] kein einheitliches Refe-

²⁵am *pzc* und kleinen, negativen Potentialen zeigte sie an der Metalloberfläche viel weniger Wasser als im Bulk

renzsystem durchsetzen und neue Systeme werden erforscht [263]. Da sich Experimente mit unterschiedlichen Referenzelektroden oder unterschiedlicher Vorbehandlung der Elektrode in Ionischen Flüssigkeiten teilweise schwer vergleichen lassen, sind in Tabelle 2.7 einige Umrechnungsformeln am Bsp. [BMP][TFSI] aufgelistet.

Alwast [63]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Ag/AgCl -0.18 V
Lauw [254]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Ag-Draht -0.25 V $= E$ vs. Ag/AgTf (*) $+0.35$ V
Snook [253]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Ag-Draht -0.37 V $= E$ vs. Ag/AgTf (*) $+0.39$ V $= E$ vs. Ag/AgTf (#) $+0.45$ V
Lewandowski [261]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Cc^+/Cc -1.36 V
Friedl [86]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Pt-Draht -0.1 V
Diese Arbeit:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Pt-Draht $+0.06$ V

Tabelle 2.7.: Umrechnungsformeln für das Elektroden-Potential am Beispiel [BMP][TFSI]; Tf: Trifluormethansulfonat;
Bedeutung der Markierungen: (*) 10 mM Tf^- in $\text{Ag}[\text{TFSI}]$;
(#) 100 mM Tf^- in $\text{Ag}[\text{TFSI}]$

2.4.4. Ladungsnullpunkt der Oberfläche und Zeitverhalten der Doppelschicht-Umladung

Die Ladung einer Oberfläche lässt sich nur indirekt bestimmen, so dass es sinnvoll ist, einen Referenzwert festzulegen. Hierfür eignet sich das Nullladungspotential, bei dem die Oberflächen-Ladung den Wert $\sigma_M = 0$ annimmt. Ohne adsorbierte Spezies wurde das zugehörige Potential wie auf S. 21 eingeführt als E_{pzc} bezeichnet [106, 118, 264]. Um den Einfluss spezifisch und unspezifisch adsorbierter Teilchen voneinander und vom adsorbatfreien Zustand der Elektrode abzugrenzen, nimmt Frumkin eine weitere Unterteilung in $pzfc$ (eng. *potential of zero free charge*) und $pztc$ (eng. *potential of zero total charge*) vor [265].

Unter $pzfc$ versteht er das Potential, das sich im thermodynamischen Gleichgewichtszustand in einer Doppelschicht ohne spezifische Adsorption von Ionen (d. h. Plattenkondensator) einstellen würde. Je nach Elektrolytwiderstand ergibt sich für

die Umladung der Doppelschicht eine Zeitskala im unteren ms-Bereich.

Der pzt beschreibt das Potential, das die Oberfläche in Anwesenheit von spezifischer Adsorption annimmt. Da solche Adsorptions-/Desorptionsprozesse häufig mit Energiebarrieren einhergehen, erfolgen sie langsamer als die reine Doppelschicht-Umladung (d. h. Umladung der diffusen Schicht) und liegen teilweise sogar im s-Bereich [102, 103, 105, 232].

Eine experimentelle pzt -Bestimmung wird durch die Verwendung einer flüssigen Quecksilber-Elektrode möglich. Der pzt entspricht dem Maximum der Elektrokappillarkurve, bei dem auch die Oberflächenspannung ihr Maximum besitzt [266].

Für verdünnte Elektrolyte an festen Metallelektroden, die in einem großen Potentialbereich als ideal polarisierbar angesehen werden können, befindet sich der pzf , bei Abwesenheit von spezifischer Adsorption am Minimum der Kapazitätskurve [264].²⁶ Chronocoulometrische Messungen zeigen, dass $E_{C_{d,min}}$ bei Anwesenheit eines Adsorbats nicht unbedingt mit E_{pzt} übereinstimmen muss [267]. Folglich lässt sich spezifische Adsorption daran erkennen, dass sich $E_{C_{d,min}}$ bei Änderung der Elektrolytkonzentration verschiebt.

Da in Ionischen Flüssigkeiten das Lösungsmittel fehlt, befinden sich die Ionen in der ersten Schicht immer direkt an der Elektroden-Oberfläche.²⁷ Ein Potential, an dem keine Ionen an der Oberfläche adsorbiert sind, gibt es in ILs folglich nicht, doch kann aufgrund der Adsorptionsenergie und des Abstands zur Elektrode zwischen physisorbierten (in diesem Kontext also „unspezifisch adsorbierten“) und chemisorbierten („spezifisch adsorbierten“) Teilchen unterschieden werden. Der pzf beschreibt dann in diesem Zusammenhang die Hochfrequenz-Komponente der Doppelschicht-Ladung C_∞ in Gl. 2.39, wobei Adsorption und Desorption auf dieser schnellen Zeitskala keine Rolle spielen, sondern vermutlich nur die diffuseren Schichten der Multischicht umgeladen werden [233]. Der pzt schließt Adsorptions-/Desorptionsprozesse, Reorientierungen der Ionen in den Schichten und Elektroden-Rekonstruktionen [246] mit ein.

Experimentell wurde die Zeitabhängigkeit der Doppelschicht-Ladung von Vargas-Barbosa *et al.* [106] mittels Immersions- und EIS-Messungen für z. B. [EMIM] [TFSI] an Gold(111) untersucht. In ihren EIS-Messungen war ein C_d -Minimum,

²⁶Für eine genauere Betrachtung der Doppelschichtkapazitäten siehe Kapitel 2.3

²⁷Demnach entspricht die kompakte Schicht der inneren Helmholtzschicht, während die äußere Helmholtzschicht in dieser Modellvorstellung nicht existiert

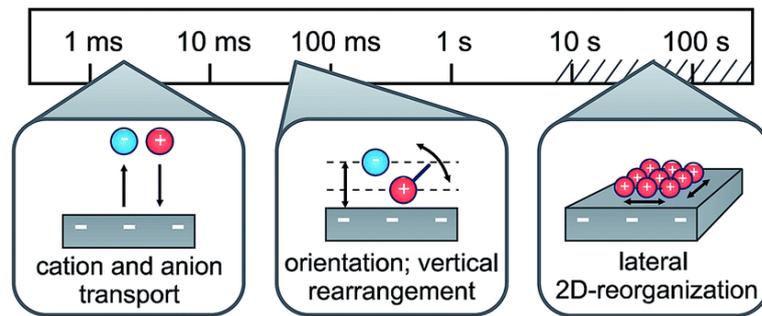


Abbildung 2.9.: Mittels Impedanz-Messungen und Röntgenreflexion von Reichert *et al.* gefundene Zeitskalen der Doppelschichtprozesse in ILs an Diamant. Bild entnommen aus [104].

das auf einen Ladungsnullpunkt der Oberfläche hinweisen könnte, nicht zweifelsfrei erkennbar. Sie fanden jedoch mittels Immersions-Methode eine zeitabhängige Verschiebung des Potentials, an dem die Oberflächen-Ladung $\sigma_M = 0$ wird. Dadurch zeigen sie, wie wichtig die Zeitskala für die Vergleichbarkeit der in der Literatur angegebenen Ladungsnullpunkte und ihre Interpretation ist. Ihre Messungen ergaben einen Grenzwert von $\tau < 0.1$ ms für die Umladung der diffusen Schichten²⁸ (d. h. Ermittlung des *pzfc*), während bei $\tau > 0.1$ ms auch langsamere Prozesse wie „Ko“-Ionen-Verdrängung²⁹ von der Oberfläche oder Elektroden-Rekonstruktion eine Rolle spielen (d. h. Ermittlung des *pztc*) [102].

Da Spezifizierungen nicht immer möglich oder nötig sind, wird die Abkürzung *pzc* in dieser Arbeit vereinfachend für das Nullladungspotential der Oberfläche in einem bestimmten Elektrolyten verwendet und sagt per se noch nichts über die Art der Adsorption oder die Zeitskala der Messung aus. Einige experimentelle *pzc*-Bestimmungen für ILs mit dem [TFSI]-Anion, aber verschiedenen Kationen sind in Tabelle 2.8 gezeigt.

Eine genaue Einteilung der Prozesse je nach Zeitskala nehmen Reichert *et al.* ausgehend von XRR- (*high-energy x-ray reflectivity*) und Impedanz-Messungen für [BMP][FAP] an Diamant vor [104]. Ihre Schlussfolgerungen sind in Abb. 2.9 dargestellt und decken sich größtenteils mit denen von Roling *et al.* [102] für [BMP][FAP]/Au(111) und Wallauer *et al.* [103] für [BMP][TFSI], [EMIM][TFSI] und andere ILs

²⁸wie auf S. 31 erläutert besteht die diffuse Schicht in ILs aus mehreren Schichten

²⁹„Ko“-Ionen besitzen eine Ladung mit dem gleichen Vorzeichen wie die von außen bewirkte Ladungsänderung der Oberfläche

2. Grundlagen

IL	Methode	pzc	t	WE	RE	E vs. RE	E vs. Fc/Fc ⁺	C _{pzc}	Ref.
[BMP]	sf - EIS	pzfc	1 ms	Au	Ag/AgX	-0.45 V	-0.1 V	≈ 8	[114]
[TFSI]	bb - EIS	pzfc	5 ms	Au(111)	Pt	-0.2 V	-0.3 V	9.4	[86]
	Immersion	-	-	Au(111)	SCE	-0.11 V	-	37.5	[111]
	EK	-	-	Hg	Ag	-0.51 V	-	17.4	[198]
[BMIM]	sf - EIS	pzfc	1 ms	Au	Ag/AgX	-0.34 V	+0.01 V	≈ 9	[114]
[TFSI]	bb - EIS	pzfc	1 μs	Au(100)	Ag/AgCl	-	-	4 - 5	[232]
	Immersion	pztc	100 s	Au(100)	Ag/AgCl	-0.2 V	-	150	[232]
	EK	-	-	Hg	Ag	-0.50 V	-	13.6	[198]
[EMIM]	bb - EIS	pzfc	<1 ms	Au	Pt/Fc/Fc ⁺	-	-	11 ± 2	[106]
[TFSI]	Immersion	pzfc	10 ms	Au	Pt/Fc/Fc ⁺	-	-0.110 V	6.1	[106]
	Immersion	pzfc	200 ms	Au	Pt/Fc/Fc ⁺	-	-0.116 V	11.7	[106]
	Immersion	pztc	60 s	Au	Pt/Fc/Fc ⁺	-	-0.245 V	37	[106]
	EK	-	-	Hg	Ag	-0.54 V	-	14.1	[198]

Tabelle 2.8.: Experimentell bestimmte Nullladungspotentiale pzc für verschiedene ILs;

bb: broadband, sf: single frequency, EIS: electrochemical impedance spectroscopy, EK: Elektrokapillarität, t: Zeitskala der Doppelschicht-Umladung, WE: working electrode, RE: reference electrode, C_{pzc}: Kapazität in der Einheit $\mu\text{F cm}^{-2}$ am Potential E_{pzc}

an polykristallinem Gold³⁰:

- $\tau \approx 2$ ms: Kationen- und Anionentransport durch die Grenzfläche H in Abb. 2.1 sowie Migration/Diffusion innerhalb der diffusen Schichten der Multischicht. Die Kontinuumstheorie von Lee *et al.* für Ionentransport in ILs geht allerdings davon aus, dass zuerst nur „Gegen“-Ionen³¹ zur Oberfläche transportiert werden, deren Überschussladung in einem zweiten Schritt durch „Ko“-Ionen-Migration³² (bzw. Diffusion) aus dem Bulk in die 2. Schicht kompensiert wird [268]. Folglich sollten die Diffusionskonstanten der Ionen bzw. die Viskosität der Flüssigkeit³³ einen großen Einfluss auf die schnelle Doppelschicht-Ladung haben.
- $\tau \approx 120$ ms: Reorientierung der Ionen in der kompakten Schicht einhergehend mit einer Energiebarriere [102, 103]. Diese Prozesse können sich auch wie

³⁰ebenfalls via Impedanz-Messungen erhalten

³¹Ionen mit einer Ladung entgegengesetzt zur Ladungsänderung der Oberfläche

³²Ionen, deren Ladung das gleiche Vorzeichen besitzt wie die Ladungsänderung der Oberfläche

³³die Viskosität η beeinflusst die Wanderungsgeschwindigkeit $u = \frac{zF}{6\pi\eta r}$ eines Ions im elektrischen Feld [118]

in Kapitel 2.3 beschrieben mit dem Begriff „Elektrostriktion“ bezeichnen lassen, der in Abb. 2.3 veranschaulicht wird. Konkret meint der Begriff, dass durch Änderung des Neigungswinkel zwischen z. B. Imidazoliumring und der Oberflächensenkrechten³⁴ Platz für weitere „Gegen“-Ionen geschaffen wird [75, 237–239]. Überdies fanden Vargas-Barbosa *et al.* bei oben beschriebenen Immersions-Messungen innerhalb dieser Zeitdauer keine Verschiebung des pzc und nur eine geringe Zunahme der Kapazität.

- $\tau \approx 10 - 100$ s: Laterale Reorganisation der kompakten Schicht mit eventueller 2D-Ordnung. In den XRR-Daten ist eine Hysterese erkennbar, die auf eine große Energiebarriere und eventuell ein bistabiles System hindeutet [269]. Roling *et al.* vermuten hingegen nicht näher spezifizierte, faradaysche Prozesse [102]

Eine Verknüpfung der Zeit- und Potential-Abhängigkeit von Doppelschicht-Prozessen fanden Motobayashi *et al.* mittels SEIRAS- (*surface enhanced infrared absorption spectroscopy*) Messungen für [BMIM][TFSI] an Gold [117, 233]. Die Gruppe erhielt bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 2 mV s^{-1} eine deutlich erkennbare Hysterese der Bandintensitäten. Als mögliche Ursache nennen sie Energiebarrieren für Diffusionsprozesse in den oberflächennahen, eng gepackten Schichten. Bei anodischer Potentialvariation finden sie bei E vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+ < +0.3 \text{ V}$ zuerst ein Aufrichten der Kationen in der innersten Schicht, während gleichzeitig Anionen adsorbiert werden. Bei $E > +0.3 \text{ V}$ deuten ihre Messwerte auf einen Austausch von Kationen gegen Anionen an der Oberfläche hin, wobei vermutlich mehr Anionen adsorbiert als Kationen desorbiert werden. Bei Potentialumkehr und kathodischer Potentialvariation finden sie bei $E > -1.1 \text{ V}$ (d. h. bei negativeren Potentialen) einen symmetrischen Kationen-Anionen-Austausch. Bei $E < -1.1 \text{ V}$ werden hingegen vor allem Anionen desorbiert, während der Winkel zwischen planarem Imidazoliumring des Kations und der Oberflächensenkrechten größer wird. Insgesamt vermuten sie wie Reichert, dass es bei Potentialänderung der Oberfläche zuerst zu einer schnellen Umladung der diffusen, äußeren Schichten der Doppelschicht gefolgt von einer langsameren Reorientierung und Umordnung der inneren Schichten und schließlich der kompakten Schicht kommt.

Ein analytisches Modell zur Erklärung experimentell gefundener Hysteresen [94,

³⁴siehe S. 43

233, 269] und struktureller Übergänge [270, 271] liefern Lee *et al.* ausgehend von der Wechselwirkung zwischen Ionen und ihrer induzierten Bildladung an einer Metalloberfläche [272]. Diese Ionen-Bildladungs-Wechselwirkung bewirkt ein Absinken der Energie der Ionen und eine Abschwächung der interionischen Wechselwirkungen in der Adsorbatschicht. ILs besitzen vermutlich eine große negative Adsorptionsenergie, was bedeutet, dass „Gegen“- und „Ko“-Ionen stark an der Oberfläche adsorbiert sind. Infolgedessen existiert eine Schwellenspannung E_S , unterhalb der es bei Elektroden-Polarisierung nur zu Adsorption des „Gegen“-Ions bei gleichbleibend hoher „Ko“-Ionen-Dichte kommt, was elektrostatisch begünstigt ist. Bei $E = E_S$ erfolgt ein Phasenübergang, wobei die „Ko“-Ionen-Desorption bei $E > E_S$ sprunghaft zunimmt, da aufgrund des angelegten Potentials eine niedrige „Ko“-Ionen-Dichte begünstigt wird.

Dieses Modell bietet also eine weitere Erklärung für die oben beschriebene, mittels SEIRAS von Motobayashi *et al.* gefundene Intensitätshysterese einhergehend mit einer sprunghaften Kationen-Adsorption bzw. -Desorption bei hohen Elektroden-Polarisierungen [233]. Außerdem fanden Lee *et al.* eine Abnahme der Schwellenspannung mit der Adsorptionsenergie, so dass bei sehr kleinen Energien³⁵ kein Phasenübergang und somit auch keine Hysterese auftritt [272]. Wechselwirkungen, die nicht elektrostatischer Natur sind, werden in diesem generelleren Modell vernachlässigt, aber von Limmer berücksichtigt [273]. Gleichzeitig vernachlässigt er jedoch Ion-Bildladungs-Wechselwirkungen. Dennoch liefert seine Theorie ebenfalls eine Erklärung für besagte Phasenübergänge und Hysteresen, so dass sich nicht pauschal sagen lässt, ob Ion-Bildladungs- oder nicht-elektrostatische Wechselwirkungen wichtiger sind.

Insgesamt deuten experimentelle und theoretische Ergebnisse auf ein sehr komplexes, zeitabhängiges Verhalten der Grenzschicht zwischen Ionischen Flüssigkeiten und Metall-Oberflächen bei Variation des Elektroden-Potentials hin [105]. Für ein tieferes oder gar vollständiges Verständnis ist die Verwendung weiterer, zeitauflösender Messmethoden und weiterentwickelter Modelle unerlässlich.

³⁵z. B. bei Zugabe eines Lösungsmittels

2.4.5. Atmosphärische Einflüsse auf das Grenzschichtverhalten in ILs

Da sich der Wassergehalt in ILs, wie in der Motivation angedeutet und in Tabelle 3.1 dargestellt, zwar durch langwieriges Erwärmen bei vermindertem Druck sehr stark reduzieren, doch sich Wasser auch aus hydrophoben ILs wie [BMP][TFSI] nicht gänzlich entfernen lässt [111], beschäftigt sich dieses Kapitel hauptsächlich mit dem Einfluss von Wasser, während der Einfluss von Gasen sehr kurz gehalten und auf Sauerstoff beschränkt wird.

IL	mit Vakuum Massen-ppm	an Luft Massen-ppm	mit H ₂ O gesättigtes Ar Massen-ppm
[BMP][TFSI]:	133	406	11407
[BMIM][TFSI]:	144	491	5680
[BMIM][PF ₆]:	268	2119	24194
[BMIM][BF ₄]:	119	5083	mischbar
[EMIM][TFSI]:	105	3385	19940

Tabelle 2.9.: Wassergehalt bei verschiedenen Bedingungen gemäß O'Mahony *et al.* [64]:

mit Vakuum: Messung unter vermindertem Druck, bereits 90 min vorher evakuiert; an Luft: Messung an Raumluft; mit H₂O gesättigtes Ar: Zelle vor Messbeginn 60 h überspült mit H₂O-gesättigtem Argon.

Überraschenderweise verhalten sich auch hydrophobe ILs, in denen Phasenseparation zwischen IL und Wasser auftritt [15, 18, 19, 91, 274], ebenso wie hydrophile ILs an Luft oder unter Wasserdampf-gesättigter Atmosphäre sehr hygroskopisch [20, 66, 68, 91, 275]. Dabei steigt der Wassergehalt z. B. in unpolarem [BMIM][TFSI] um 21 ppm min⁻¹ an [276]. Die Geschwindigkeit und der Maximalwert der Wasser-Absorption hängen wie in Tabelle 2.9 ersichtlich mit den ionischen Komponenten der IL zusammen: Die Mischbarkeit von Wasser in ILs korreliert mit der Ionen-größe, d. h. je größer und unpolarer das Anion und/oder Kation³⁶ bzw. je länger die unpolare Alkylkette des Kations, desto kleiner die Mischbarkeit [18, 64, 277]. Ob der Einfluss des Kations oder Anions hierbei größer ist, wird in der Literatur

³⁶und damit einhergehend je größer die Oberflächen-Ladung

kontrovers diskutiert:

1. Wasser wechselwirkt hauptsächlich mit den Kationen:

Cheng *et al.* vermuten aufgrund ihrer AFM-Messungen in [EMIM][TFSI], dass Wasser nur mit den Kationen und nicht mit den Anionen wechselwirkt [82]. Dabei berufen sie sich auf IR-Messungen in [EHIM][TFSI]³⁷ von Yanghini *et al.* [278], wobei das Kation dort ein zusätzliches, freies H-Atom besitzt, das Wasserstoff-Brücken-Bindungen eingehen kann. Die MD-Simulationen von Ramya *et al.* für [HMIM][TFSI]³⁸ scheinen die Vermutung zu bestätigen, dass Wasser nur zu den Kationen Wasserstoff-Brücken-Bindungen ausbilden kann und nicht zu den Anionen [279].

2. Wasser wechselwirkt hauptsächlich mit den Anionen:

Andere MD-Simulationen [69, 91, 280] sowie IR-Transmissions- bzw. Absorptionsmessungen [251, 281] deuten darauf hin, dass Wasser-Moleküle einzig mit den unpolaren Anionen Wasserstoff-Brücken-Bindungen eingehen können, während aprotische Kationen nur zu schwachen Ladungs-Dipol-Wechselwirkungen mit Wasser fähig sind. Für diese Wasser-Anion-H-Bindungen wurde mittels IR-Absorptions- und Raman-Streuungsmessungen in [BMIM][TFSI] ein Wert von $\Delta H_{\text{Anion-H}_2\text{O}} = -35.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ gefunden³⁹ [79]. Dabei zeigte sich außerdem, dass ein Wassermolekül zwei Anionen via [Anion \cdots H₂O \cdots Anion] verbrückt [79, 251].

Die Anzahl und Qualität der Studien, die auf These 2.) hinweisen, wird von der Autorin als höher eingestuft, weshalb im Folgenden von einer Dominanz der Anion-Wasser-Wechselwirkung ausgegangen wird.

Der Einfluss des Wassers auf die Eigenschaften der Volumenphase ist weitreichend. Mit steigendem Wassergehalt

- verringern sich Dichte und Viskosität [25, 81, 283, 284]
- steigen die Eigendiffusionskoeffizienten D_{\pm} und die Leitfähigkeiten der Ionen [81, 285–287]
- sinkt die komplexe Permittivität, um dann bei höheren Wasserkonzentrationen wieder anzusteigen [288]

³⁷[EHIM]: 1-Ethyl-3-H-imidazolium

³⁸[HMIM]: 1-Hexyl-3-methylimidazolium

³⁹zum Vergleich die Entropieänderung beim Bruch einer Wasserstoff-Brücken-Bindung in reinem Wasser: $\Delta S \approx -20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [282]

- ändern sich die Exzess-Enthalpien [16]

Dies stellt nur eine kleine Auswahl der beobachteten Effekte dar.

Das Verständnis der Prozesse an der Grenzfläche zwischen Ionischen Flüssigkeiten und festen Elektroden ist für elektrochemische Anwendungen [92] unerlässlich, weshalb dem Einfluss des ubiquitären Wassers auf die Grenzschicht-Prozesse eine zentrale Bedeutung zukommt [70–72]. Für einen Überblick eignet sich das Review von Qiao [87].

Eine Möglichkeit zur Charakterisierung des Wasser-Einflusses bietet die Zyklovoltammetrie. Dabei zeigt sich ein direkter Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Größe des elektrochemischen Potentialfensters: Mit zunehmender Wasserkonzentration verkleinert sich der Potentialbereich ohne faradaysche Ströme, was vermutlich aus einer Zersetzung des Wassers resultiert [64, 76, 80, 82, 91, 287, 289]. MD-Simulationen zeigen bei kleinen Elektroden-Polarisierungen nahe der *pzc* eine Verarmung des Wassers an der Oberfläche im Vergleich zur Volumenphase [69, 91]. Als Grund vermuten sie eine höhere Affinität der Ionen zur Oberfläche wegen Ladungs-Bildladungs-Wechselwirkungen im Vergleich zu Wasser [205]. An stärker positiv oder negativ polarisierten Elektroden findet eine Anreicherung des Wassers verglichen mit der Volumenphase statt. Hierbei spielen der Platzbedarf des Wassers und die mit zunehmender Oberflächen-Ladung ansteigende Oberflächen-Konzentration des jeweiligen „Gegen“-Ions⁴⁰ eine Rolle. Bei hoher Konzentration kann die Ladung der „Gegen“-Ionen kaum noch durch „Ko“-Ionen abgeschirmt werden und wird für Wasser-Moleküle besser zugänglich. Die Wasser-Anreicherung lässt sich wahrscheinlich aus folgenden Gründen besonders bei positiven Potentialen finden:

- Wie These 2.) auf S. 52 vermuten lässt, ist die Wechselwirkung zwischen Wasser und Anionen aufgrund von Wasserstoff-Brücken-Bindungen höher als zwischen Wasser und Kationen.
- Da z. B. das [TFSI]-Anion eher sphärisch als flach ist, sollte es sich nicht so nah an der Oberfläche befinden wie z. B. das [EMIM]-Kation. Dadurch kann Wasser in einer Anionen-reichen Adsorbatschicht seine energetisch bevorzugte Position bei ≈ 0.3 nm Elektrodenabstand einnehmen [69, 91].

⁴⁰Ionen mit einer Ladung entgegengesetzt zur Ladung der Oberfläche

Darüber hinaus ergibt sich ein Widerspruch bezüglich des Einflusses von Wasser auf den Abstand zwischen der oberflächennahen und der darauffolgenden Schicht in ILs: Gemäß AFM-Messungen von Zhong *et al.* [111] sollte sich der Abstand mit zunehmendem Wassergehalt für [BMP][TFSI]/Au(111) vergrößern, während Cheng *et al.* [82] für hydrophobes [EMIM][TFSI]/Au und Cui *et al.* [83] für hydrophiles [EMIM][Tf]/Au(111)⁴¹ eine Verkleinerung fanden. Eine Abstandszunahme würde entsprechend Gleichung 2.46 zu einer Abnahme der differentiellen Kapazität führen, während sich bei Abstandsabnahme eine C_d -Zunahme ergeben könnte. Eine Auflösung dieses Widerspruchs scheinen Impedanz-Messungen von Friedl *et al.* [86] für [BMP][TFSI]/Au(111) zu liefern: Die Gruppe fand eine Zunahme der Hochfrequenz-Komponente⁴² der differentiellen Kapazität mit steigendem Wassergehalt, was auf eine Verkleinerung des Elektrodenabstands hindeutet. Die Kapazitätzunahme erfolgt vor allem für positive Elektroden-Potentiale, was mit These 2.) auf S. 52 zur stärkeren Anion-Wasser-Wechselwirkung und den Ergebnissen der MD-Simulation zur höheren Wasser-Anreicherung zusammenpasst. Somit kann wahrscheinlich von einer Koadsorption von Wasser und Anionen ausgegangen werden, die sich auch durch Ergebnisse von SEIRAS- (*surface enhanced infrared absorption spectroscopy*) Messungen in wässrigem [BMIM][TFSI] an Gold(111) bekräftigen lässt [117].

Eine Übersicht zur Löslichkeit von Gasen in ILs geben Lei *et al.* [290]. Die quantitative Feststellung des Gasgehalts erfolgt dabei meistens mittels gravimetrischer Mikrowaage oder isochorer Sättigungsmethode.⁴³

Der Einfluss von Gasen auf das Grenzschichtverhalten wurde vor allem zykelvoltammetrisch untersucht [77], wobei für diese Arbeit und potentielle Anwendungen in Lithium-Luft-Batterien [88, 89] die Sauerstoff-Adsorption an der Grenzfläche IL/Metall von besonderem Interesse ist [84]. Eine wichtige Grenzschicht-Reaktion des Sauerstoffs in aprotischen Medien ist die reversible Elektroreduktion zum Superoxid-Radikal O_2^- [74, 292–294]:



Dieses hochreaktive Radikal wird bei E vs. $Fc/Fc^+ = -1.13$ V [295] gebildet und

⁴¹[Tf]: Trifluoromethylsulfonat

⁴²diese beschreibt wie in Kapitel 2.2.1 erläutert nur schnelle Ladungsprozesse

⁴³eine Ausnahme bildet der Wassergehalt, der mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt wird [291]

kann als starke Bronsted-Base, Nucleophil oder Radikal reagieren. Im CV ist es als Strom-Peak in Höhe von $j \approx -400 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ erkennbar [77]. In Gegenwart von H_2O oder CO_2 reagiert es zu Wasserstoffperoxid [74, 294], wodurch sich der Strompeak zu etwas negativeren Potentialen ($\Delta E \approx -0.1 \text{ V}$) verschiebt und sich ein irreversibler, zweiter Strompeak bei E vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+ \approx -1.13 - 1.0 \text{ V} \approx -2.3 \text{ V}$ in Höhe von $j \approx -600 \mu\text{A cm}^{-2}$ zeigt [77]:



Durch die Kenntnis der Effekte, die Wasser und Gase auf die Grenzschicht-Prozesse in ILs ausüben können, sollte sich die Reinheit einer IL bestätigen und das Doppelschichtverhalten ohne und mit atmosphärischen Einflüssen charakterisieren lassen. Präparatives zu Reinheit, Vorbereitung und Durchführung der elektrochemischen und mikrokolorimetrischen Messungen in dieser Arbeit wird im nächsten Kapitel beschrieben.

3. Experimentelles

In diesem Kapitel werden die experimentellen Messdetails erläutert. Dabei werden zuerst die Anforderungen an die Messapparatur beschrieben, bevor deren Realisierung in Form des verwendeten Aufbaus thematisiert werden kann. Als Nächstes werden wichtige Aspekte zur Reinheit und Reinigung der eingesetzten Chemikalien, Materialien und Geräte erläutert und diskutiert. Schließlich wird detailliert auf die Vorbereitung und Durchführung der Messungen eingegangen, bevor das Vorgehen bei der Auswertung der Ergebnisse am Beispiel einer Kalibrierungsmessung veranschaulicht wird.

3.1. Anforderungen an Apparatur und Messzelle

Die hier verwendete Messapparatur wurde von Frittmann und Schuster entwickelt [99] und während der Masterarbeit der Autorin für die Messung unter Inertgas-Bedingungen adaptiert [98]. Sie sollte insgesamt folgenden Anforderungen genügen:

- Es sollten elektrochemische und mikrokalorimetrische Messungen kombiniert und simultan möglich sein.
- Die Befüllung der Zelle sollte unter Inertgas-Bedingungen erfolgen.
- Die Umweltbedingungen sollten bei der Messung individuell einstell- und kontrollierbar sein:
 - a) Zusammensetzung des Umgebungsgases
 - b) feuchte und trockene Messbedingung
 - c) möglichst konstante Temperatur
 - d) Abkopplung von mechanischen/akustischen/elektronischen Störungen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Verbesserung der vom Sensor detektierten Mess-Signale durch die Verminderung folgender Einflüsse erreicht:

- thermische Einflüsse durch Verwendung einer wärmeisolierenden Haube für den Zellblock
- mechanische und akustische Einflüsse durch Verwendung einer Vorrichtung mit Bungeeseilen in einem verschließbaren Schrank
- mechanische Einflüsse durch Verbesserung der Sensor-Zell-Geometrie

3.2. Geräte und Messapparatur

Die Messapparatur besteht grundsätzlich aus einem Zellblock aus Messing, der durch einen gasdichten Messing-Deckel mit eingelassener Glasscheibe verschlossen werden kann. Wie in Abbildung 3.1 a) gezeigt, ist der Zellblock an der Unterseite in einen Edelstahl-Flansch eingelassen, so dass die elektrischen Kontakte stets von unten zugänglich bleiben. Dieser Flansch kann an der Unterseite einer mit reinem Argon (99.999 %, Air Liquide, Paris) gefüllten Glovebox (M. Braun Inertgas-Systeme, Garching) befestigt werden, so dass man nach Austausch der Gas-Atmosphäre einen Aluminiumdeckel in der Glovebox öffnen kann und freien Zugang zum Zellblock und der Zelle erhält. An der Unterseite des Flansches sind drei Edelstahlbeine montiert, die auf einem Holzbrett stehen, an dem wiederum zwei Gashähne mit Kunststoff-Schläuchen (Gaszufuhr aus Polytetrafluorethylen, Gasabfuhr aus Polyamid 10.12) befestigt sind. Diese Schläuche stehen mit dem Gasraum über der Zelle in Kontakt, der sich durch den gasdichten Deckel von der Außenatmosphäre abgrenzen lässt. Dadurch wird es möglich, dass man bei geschlossenem Deckel über einen Schlauch Gas aus einer Druckgasflasche ein- und über den anderen Schlauch mit angeschlossener Spülflasche wieder ausleitet, ohne das Gasvolumen mit Luft zu kontaminieren. An den Schlauchstücken auf der anderen Seite der Hähne ist eine gasdichte Schnellkupplung mit einem weiteren Schlauchstück zur Gasflasche bzw. Spülflasche angebracht, so dass auch keine Kontamination des Gasvolumens im Schlauch stattfinden kann, wenn die Kupplung aufgrund des Transports der Zelle getrennt werden muss.

Sensor

Im Zellblock existiert wie in Abb. 3.1b) verdeutlicht ein Hohlraum, in den ein Sockel aus PEEK (Polyetheretherketon) eingefügt wurde, auf dem sich in einer

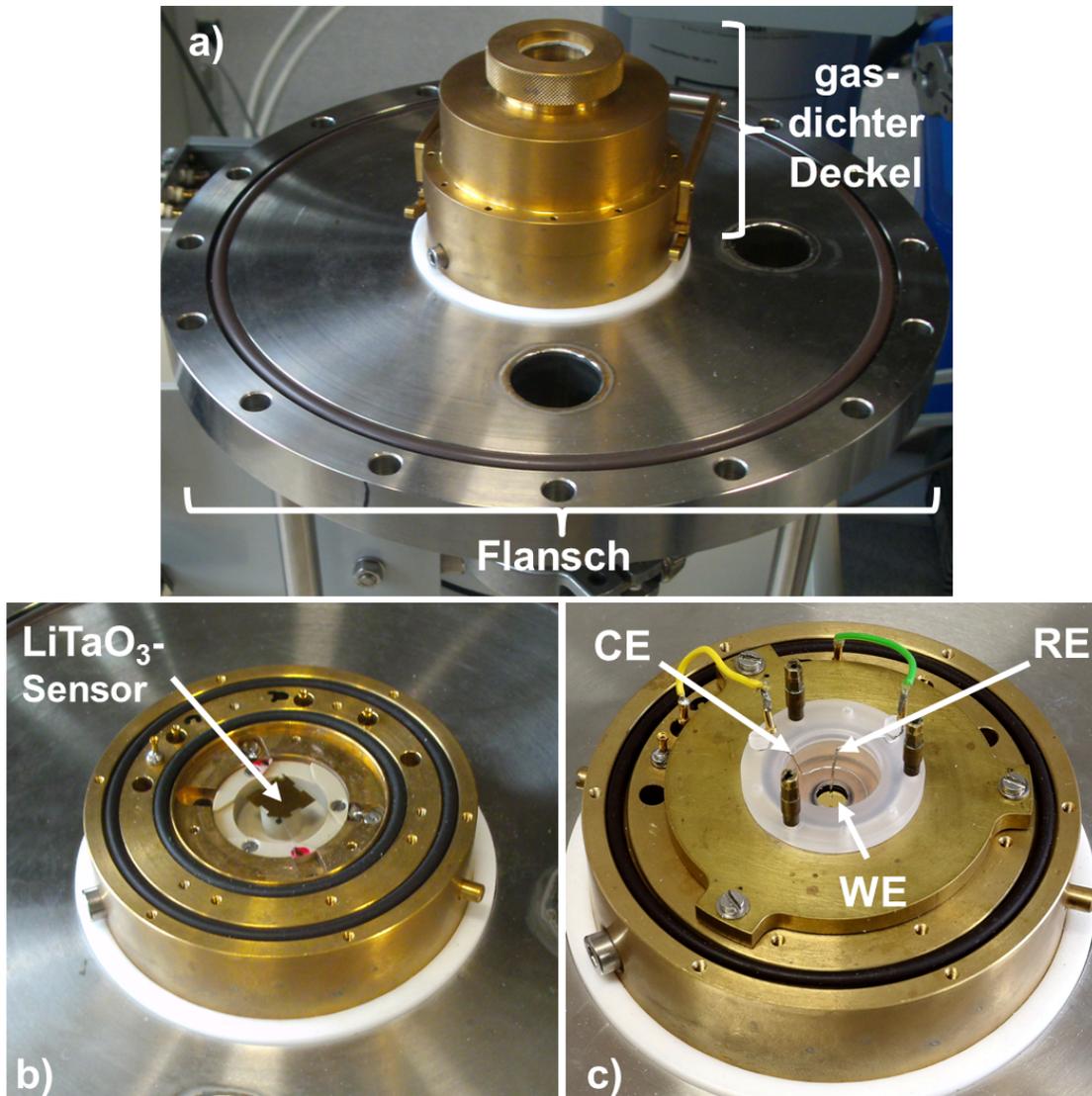


Abbildung 3.1.: a) Flansch mit integrierter Messapparatur bestehend aus einem Zellblock mit gasdichtem Deckel.
b) Im Zellblock eingelassener LiTaO₃-Sensor.
c) Im Zwischendeckel des Zellblocks integrierte Messzelle mit Arbeits- (WE), Gegen- (CE) und Referenzelektrode (RE).

Nut ein Viton-Dichtungsring (C. Otto Gehrckens GmbH & Co. KG, Pinneberg) befindet. Auf diesem Dichtungsring liegt ein freischwingender, $1 \times 1 \text{ cm}^2$ und nur $25 \mu\text{m}$ dünner LiTaO_3 -Einkristall (DIAS Infrared) auf, der in einer in dieser Arbeitsgruppe entwickelten Bedampfungskammer an der Ober- und Unterseite mit einer 2.5 nm dünnen Chrom-Haftschrift (99.999 %, WIELAND Edelmetalle, Pforzheim) gefolgt von einer 250 nm dicken Gold-Schicht (99.999 %, WIELAND Edelmetalle) bedampft wurde. Dieser pyroelektrische Einkristall fungiert als Wärmesensor [99, 296, 297], der mit Hilfe von je einem an Ober- und Unterseite gelöteten Kupfer-Draht ($\varnothing=30 \mu\text{m}$) kontaktiert wird. Für die Verlötung mit einer niedrigschmelzenden Bi-In-Sn-Legierung („Fields Metall“ [99, 298]) ist manuelles Geschick erforderlich. Durch die Drähte lässt sich eine Ladung, die sich aufgrund eines Temperaturunterschieds zwischen Sensor-Ober- und -Unterseite ausbildet, erfassen. So wird insgesamt eine Wärme-Messung in Höhe von $Q = 10^{-7} \text{ J}$ möglich [99, 299, 300], was eine Untersuchung von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen an der Grenzschicht Metall/Elektrolyt erlaubt.

Die dünnen Kupfer-Drähte wurden jeweils an einen gewinkelten, verzinneten Kupfer-Draht ($\varnothing=0.5 \text{ mm}$, 99.999 %, WIELAND Edelmetalle) gelötet, wobei diese Kupfer-Drähte durch passende Öffnungen in dem in Abb. 3.1b) gezeigten Kunststoffring bis zu zwei Kontaktpins geführt werden. Auf diese Weise kann die Sensor-Oberseite geerdet werden, während die Sensor-Unterseite wie schematisch in Abb. 3.2 gezeigt an einen Verstärker angeschlossen wird.

Elektroden und Zelle

Wie in Abb. 3.2 zu erkennen, werden auf den Sensor zwei Saphir-Plättchen ($8 \times 8 \times 0.05 \text{ mm}^3$, Victor Kyburz AG, Safern, Schweiz) gelegt, wobei zur besseren thermischen Kontaktierung je ein Tröpfchen Vakuumpumpenöl zwischen den Sensor und die Plättchen gegeben wird. Das obere Plättchen fungiert als Trägermaterial für eine an seiner Oberseite durch Verdampfung angebrachte, 200 oder 250 nm dicke Gold-Schicht¹ (99.999 %, WIELAND Edelmetalle). Diese Schicht wird als Arbeitselektrode (WE, eng. *working electrode*) verwendet und besitzt durch Erwärmung für mehr als einen Tag auf 600°C in einem Ofen (Heraeus Holding, Hanau) eine überwiegend (111)-strukturierte Kristallorientierung [301–304]. Das untere Saphir-Plättchen sorgt für eine mechanische Entkopplung von Sensor und

¹experimentell zeigte sich kein Mess-Unterschied bei Schichtdicken von 200 und 250 nm

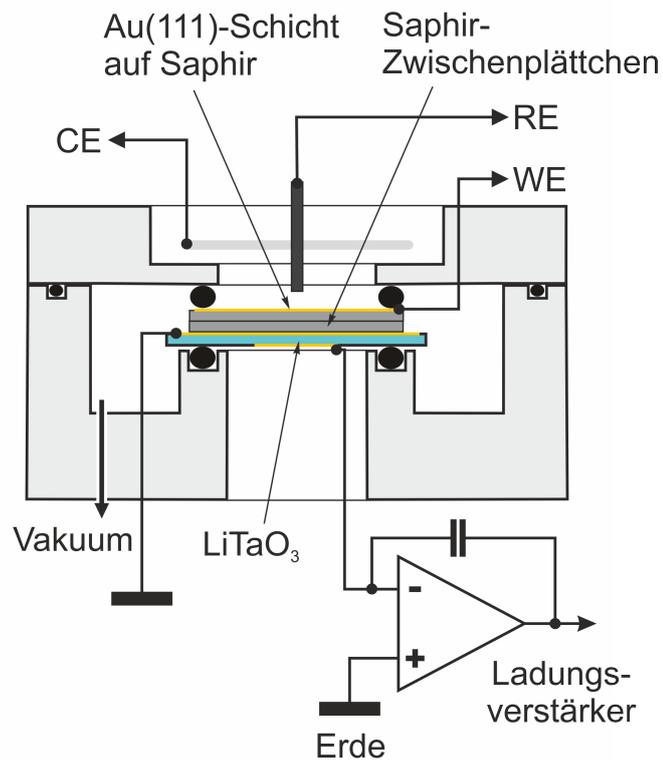


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des Sensor-Zell-Aufbaus adaptiert aus Ref. [99]. Erkennbar ist die 3-Elektroden-Konfiguration bestehend aus einer Gold-Schicht auf Saphir als Arbeitselektrode (WE) und einem geknickten bzw. ringförmig gebogenem Platin-Draht als Gegen- (CE) bzw. Referenzelektrode (RE). Besonders wichtig ist zudem der pyroelektrische LiTaO₃-Einkristall, der als Wärmesensor fungiert, sowie der Hohlraum zwischen Sensor und WE, durch dessen Evakuierung der thermische Kontakt verbessert werden kann.

Arbeitselektrode, was den Einfluss der Elektrostriktion², d. h. die Änderung der Oberflächenspannung eines Metalls mit dem angelegten Potential, minimiert [99, 305].

Die Kontaktierung der Arbeitselektrode erfolgte mittels eines Messing-Kontaktrings (0.5 mm Dicke), auf dem eine Feder aus Phosphorbronze (0.2 mm Dicke) mit einer kreisförmigen Aussparung in der Mitte gelegt wurde. Auf dieser Feder wird wie in Abb. 3.2 veranschaulicht ein in einen Messing-Zwischendeckel einsetzbarer Zelltopf aus Kel-F (Poly(chlortrifluorethylen), Zellvolumen ca. 200 μ L) mit einem ebenso großen Loch in der Mitte angebracht, so dass die frei zugängliche Elektrodenfläche 0.2 cm² beträgt. An der Oberseite des Zelltopfes wird wie in Abb. 3.1c) dargestellt ein ringförmiger Platin-Draht ($\varnothing = 0.5$ mm, 99.999 %, WIELAND Edelmetalle) als Gegenelektrode (CE, eng. *counter electrode*) befestigt. Da sich das zwischen WE und CE angelegte Potential bei Stromfluss verändert, muss für eine Messung des tatsächlichen Potentials der beiden Halbzellen bzw. der Arbeitselektrode eine dritte Elektrode als Referenz (RE, eng. *reference electrode*) eingesetzt werden. Hierfür wird der ebenfalls in der Abbildung gezeigte, gewinkelte Platin-Draht ($\varnothing = 0.5$ mm, 99.999 %, WIELAND Edelmetalle) verwendet, so dass man insgesamt von einer 3-Elektroden-Konfiguration sprechen kann [118]. Die RE sollte dabei so nah wie möglich an der Arbeitselektrode positioniert werden, um den sogenannten IR-drop, d. h. Spannungsabfall bei Stromfluss durch einen Elektrolyten, zu minimieren.

Die Wahl der Referenzelektrode wurde von den in Kapitel 2.4.3 ausführlich erläuterten Aspekten beeinflusst: Einerseits kann sich das Potential des Platin-Drahts zwar bei langer Messdauer und für verschiedene Messtage mit jeweils neuem Zusammenbau der Apparatur verschieben, andererseits wird eine Verunreinigung des Systems aber so gering wie möglich gehalten. Da der zweite Grund wie in den Kapiteln 3.3 und 5 erläutert von fundamentaler Bedeutung ist, wurde Platin als Referenz ausgewählt. Die Reskalierung auf das Ferrocen/Ferrocenium⁺-Referenzsystem wird in Kapitel 3.6.1 beschrieben.

Die Abdichtung des Sensor-Elektroden-Raums gegenüber dem Zellvolumen erfolgt über einen weiteren Dichtungsring, so dass die thermische Kontaktierung zwischen Sensor und Saphir-Plättchen durch Evakuieren des in Abb. 3.2 gezeigten Hohlraums mittels Drehschieberpumpe (Leybold Trivac D4B) optimiert werden kann.

²nicht zu verwechseln mit der auf S. 29 erläuterten „Elektrostriktion“ in ILS

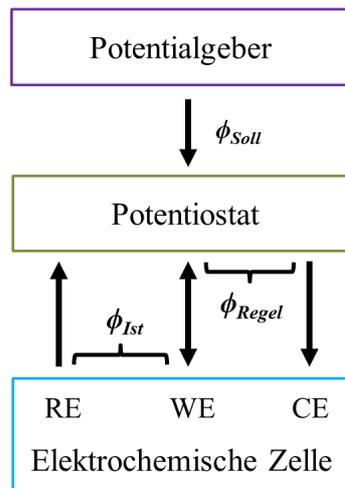


Abbildung 3.3.: Schematische Darstellung der Potential-Einstellung in der Messapparatur. Zwischen Arbeits- (WE) und Gegenelektrode (CE) wird das gewünschte Potential ϕ_{Soll} eingestellt. Da es bei Stromfluss durch den Elektrolyten zu einem Ohm'schen Spannungsabfall (eng. *IR-drop*) kommen kann, erfolgt der Abgleich zwischen ϕ_{Ist} und ϕ_{Soll} mittels einer Referenzelektrode (RE) kombiniert mit einer Nachregelung des Soll-Potentials durch den Potentiostaten.

Potentialeinstellung und Datenerfassung

Die Strom- und Potential-Einstellungen an der elektrochemischen Zelle wurden durch einen in diesem Arbeitskreis entwickelten Potentiostaten kontrolliert, der mit einem ebenfalls hier entwickelten Potentialgeber gekoppelt ist. Der Potentiostat ermöglicht die Einstellung eines konstanten Potentials, eines kurzzeitigen Potentialpulses oder einer stetigen Potentialänderung (Zyklovoltammetrie) zwischen Arbeits- und Gegenelektrode unter Beachtung des Ohm'schen Spannungsabfalls im Elektrolyten bei Stromfluss [118]. Am Potentiostaten sind drei Zell-Einstellungen möglich:

1. „OCP“: Anzeige des Gleichgewichtspotentials $\phi_{Ist} \neq \phi_{Soll}$ zwischen WE und RE bei unterbrochenem Stromfluss zwischen WE und CE.
2. „Standby“: Anzeige und Einstellung von ϕ_{Soll} bei unterbrochenem Stromfluss zwischen WE und CE.
3. „Zelle“: Anzeige und Einstellung von $\phi_{Ist} = \phi_{Soll}$ bei gleichzeitiger Nachregelung durch den Potentiostaten.

Ein Oszilloskop (HAMEG Instruments GmbH) diente zur Überwachung des Potential-, Strom- und Wärmeverhaltens während der mikrokalorimetrischen Messung. Zur Datenerfassung und Übertragung an den Computer wurde eine NI- (National Instruments-) Karte verwendet. Die Steuerung der Datenaufnahme erfolgte mittels in dieser Arbeitsgruppe entwickelten Prozeduren und Funktionen für das Programm IGOR Pro Version 6.3.

3.3. Chemikalien, Reinheit und Reinigung

Die Elektrochemie beschäftigt sich mit dem Verhalten der Teilchen an der Phasengrenze fest-flüssig. Die Grenzschicht zwischen Metall-Oberfläche und Elektrolyt, auch Doppelschicht genannt, beschreibt folglich ein System am Übergang vom Makroskopischen zum Mikroskopischen, wodurch selbst der Einfluss kleinster Mengen an Verunreinigungen deutlich spürbar werden kann. Dementsprechend ist die Kenntnis der Reinheit der Oberfläche und der verwendeten Elektrolyte von fundamentaler Wichtigkeit für das Verständnis der stattfindenden Prozesse. Aus diesem Grund beschäftigt sich dieses Kapitel intensiv mit der Reinheit und Reinigung aller an der Messung beteiligten Komponenten.

Ionische Flüssigkeiten

Da es sich bei Ionischen Flüssigkeiten um höchstkonzentrierte Elektrolyte mit einem sehr komplexen Grenzschicht-Verhalten [95] handelt, können selbst kleinste Verunreinigungen mit Wasser [76], Gasen [77] oder Metallsalzen [306] eine große Veränderung der Elektrochemie dieser IL/Metall-Systeme bewirken. Um ein prinzipielles Verständnis des Verhaltens bei Doppelschicht-Umladung zu ermöglichen, muss demnach für eine größtmögliche Reinheit der Ionischen Flüssigkeit gesorgt

IL	Gesamt-Reinheit	Wassergehalt	Halogenidgehalt	Anbieter
[BMP][TFSI]	> 99 %	< 10 ppm	< 10 ppm	Merck
[BMP][TFSI]	> 99.5 %	< 100 ppm	< 50 ppm	IoLiTec
[BMP][FSI]	99.9 %	< 20 ppm	< 1 ppm	Solvionic
[BMIM][TFSI]	99.9 %	< 20 ppm	< 1 ppm	Solvionic
[EMIM][TFSI]	99.9 %	< 20 ppm	< 1 ppm	Solvionic

Tabelle 3.1.: Reinheit der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten gemäß Anbieter

werden. Erst wenn ausreichend Erkenntnisse über die reinen Systemen gewonnen wurden, kann in einem zweiten Schritt der Einfluss von Störfaktoren untersucht werden.

Im experimentellen Kontext wird die Umsetzung dieser theoretischen Überlegungen jedoch dadurch erschwert, dass selbst unpolare Ionische Flüssigkeiten eine sehr starke Hygroskopizität aufweisen und innerhalb kürzester Zeit große Mengen atmosphärischen Wassers absorbieren [66, 276]. Aus diesem Grund muss nicht nur die IL von höchster Reinheit sein, sondern auch der umgebende Gasraum. Dies wird durch eine mit Argon (99.999 %, Air Liquide, Paris, Frankreich) gefüllte Glovebox (Wassergehalt < 1 ppm, Sauerstoffgehalt < 5 ppm) ermöglicht.

Die in Tabelle 3.1 aufgelisteten Ionischen Flüssigkeiten, die in der höchsten, kommerziell erhältlichen Reinheitsstufe erworben wurden, wurden nach der Anlieferung ungeöffnet in die Glovebox transferiert und nur dort aufbewahrt, geöffnet und in die Messzelle eingefüllt.

In Abbildung 3.4 sind die Zyklovoltammogramme der IL [BMP][TFSI] von zwei verschiedenen Anbietern an Gold(111) nach kurzer Exposition ($t \ll 30$ min) gegenüber Raumluft zu sehen. Wie in Kapitel 5 erläutert wird, korreliert hierbei die Größe des Stromflusses mit dem Gehalt an Wasser, Sauerstoff oder anderen Verunreinigungen. Die in der **dunkelblauen** Kurve erkennbaren Peaks gehen wie in Kapitel 2.4.5 beschrieben hauptsächlich auf die Zersetzung von Sauerstoff und Wasser zurück, weshalb bei Vergleich mit der **hellblauen** Kurve ersichtlich wird, dass die Reinheit der Merck-IL vermutlich die der IoLiTec-IL übertrifft. Dies deutet auf zusätzliche, nicht in der Raumluft enthaltene Verunreinigungen in letztgenannter IL hin. Dementsprechend wurden in der folgenden Arbeit nur die bei Merck und Solvionic erhältlichen Ionischen Flüssigkeiten verwendet. CVs der reinen ILs unter Argon sind in Kapitel 4 gezeigt.

Glas- und Kunststoffteile

Die Reinheit der eingesetzten Zellen und Glasteile wurde durch Behandlung mit Caroscher Säure (3 : 1 - Verhältnis von konzentrierter Schwefelsäure zu Wasserstoffperoxid, p.a., Merck) sichergestellt. Dazu wurden alle Glaspipetten, Keramikpinzetten, Dichtungsringe und Messzellen mitsamt RE und CE zwei Mal für > 1 h in ein Bad aus Caroscher Säure gestellt und anschließend je 10x mit Reinst-Wasser (99 %, Arium-Laborwassersysteme, Sartorius AG) gespült und > 1 h unter Reinst-Wasser und mit Alufolie abgedeckt stehen gelassen. Danach erfolgte eine Trocknung

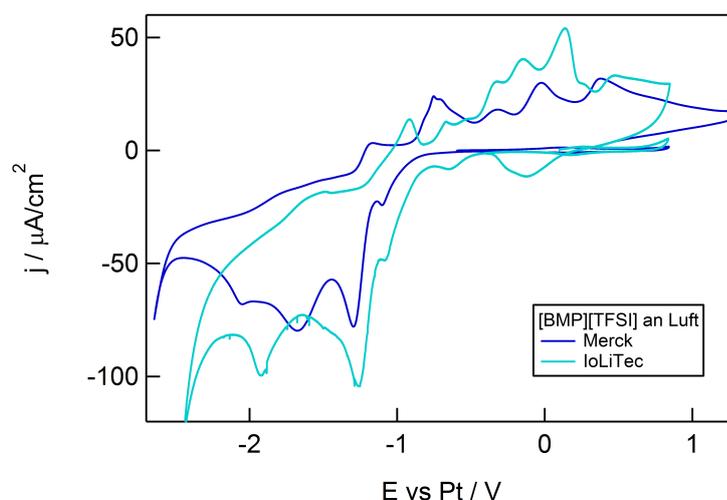


Abbildung 3.4.: Vergleich der Zyklovoltammogramme von [BMP][TFSI]/Au(111) an Luft in der höchsten, kommerziell erhältlichen Reinheitsstufe von den Anbietern Merck und IoLiTec.

bei 100 °C für min. 12 h in einem Trockenschrank (Dry-Line, VWR).

Gold-Arbeits Elektroden

Frische, unbedampfte Saphirplättchen wurden vor Einbau in die Bedampfkammer mit Reinst-Wasser gespült und mit einer Propangasflamme getrocknet. Von bereits als Arbeitselektrode verwendeten Saphirplättchen wurde mittels Königswasser (3 : 1 - Verhältnis von konzentrierter Salzsäure zu konzentrierter Salpetersäure) die Gold-Schicht entfernt, bevor sie zwei Mal mit Caroscher Säure gereinigt und je 10x mit Reinst-Wasser gespült wurden. Nach Trocknung mit einer Propangasflamme wurden sie in die Halterung für die Bedampfung eingesetzt.

Nach Aufdampfen der Gold-Schicht unter Vakuum (10^{-7} mbar) wurden die Plättchen bis zum Einsatz in der Messapparatur in einem 600 °C heißen Ofen aufbewahrt. Direkt vor Verwendung als Arbeitselektroden wurden sie kurz mit Reinst-Wasser gespült, mit einer Propangasflamme getrocknet und in die Messapparatur eingebaut. Nach Zusammenbau der Apparatur wurde der Deckel nur halb aufgelegt, damit der Gasraum über der WE evakuiert und durch Argon aus der Glovebox ersetzt werden konnte. Nach 10-maligem Austausch der Gas-Atmosphäre wurde die Aluminiumhaube in der Glovebox geöffnet und die jeweilige Ionische Flüssigkeit eingefüllt. Danach wurde die Zelle mittels Deckel gasdicht verschlossen und die Apparatur von der Glovebox entfernt.

Da die Zeit, in der die Arbeitselektrode mit Luft in Kontakt steht, kritisch für die Reinheit der Oberfläche ist, sollte sie möglichst gering gehalten werden. Deshalb wurde die Zeitdauer zwischen Erhitzen der Arbeitselektrode und Austausch der Atmosphäre im Vergleich zur Masterarbeit [98] auf 8-10 min minimiert, so dass insgesamt bis zum Einfüllen des Elektrolyten nur noch 15-18 min benötigt wurden. Dadurch konnte eine höhere Reinheit der Au(111)-Oberfläche erzielt werden.

Sensoren

Vor Verwendung eines LiTaO₃-Einkristalls als Sensor in der Messapparatur sind mehrere Präparations- und Reinigungsschritte notwendig:

- Frisch mit Gold bedampfte Sensoren werden zur Vermeidung von Verschmutzungen bis zu ihrem Einbau in einer verschließbaren Kunststoffbox gelagert.
- Vor Einsetzen eines neuen Sensors in den Zellblock werden Cu-Drähte an eine Ecke der Ober- und Unterseite gelötet, wobei die Fläche, die mit Lötzinn benetzt wird, möglichst gering gehalten werden sollte.
- Mindestens einen Tag vor Verwendung der Messapparatur wird ein bereits benutzter Sensor mittels Aceton und Reinst-Wasser von eventuellen Ölrückständen aus dem vorhergegangenen Experiment befreit.
- Direkt vor Inbetriebnahme der Apparatur werden mit Hilfe eines sehr kleinen Tröpfchens ($< 10 \mu\text{L}$) Wasser und eines Reinigungsstäbchens für Reinraum-Anwendungen (Munitec, Augsburg) eventuell vorhandene Staubkörnchen von der Sensor-Oberfläche entfernt. Erst nach Trocknung des Wassers erfolgt der Gesamt-Zusammenbau der Messapparatur.

Durch dieses Vorgehen kann eine gute Kontaktierung zwischen Sensor und darüber liegenden Saphirplättchen erreicht werden.

Herstellung der Kalibrierlösung

Als Kalibrierlösung diente eine 0.1 M/0.1 M - Lösung von K₄[Fe(CN)₆] und K₃[Fe(CN)₆]. Sie wurde mit Reinst-Wasser in einem wie oben beschrieben gereinigten, verschließbaren Messkolben angesetzt und mit Alufolie umwickelt in einen Schrank gestellt.

3.4. Vorbereitung von Apparatur und Flüssigkeiten

An jedem Messtag erfolgte ein neuer Zusammenbau der Mess-Apparatur. Damit ist allerdings nur eine frische Arbeitselektrode und eine gereinigte Zelle mitsamt RE und CE gemeint. Ein funktionstüchtiger Sensor oder andere Teile der Apparatur wurden nicht ausgewechselt. Dementsprechend wird im Folgenden „gleicher Zusammenbau der Apparatur“ und „gleicher Messtag“ synonym für „gleiche apparative Mess-Bedingungen wie Sensor-Verpressung und Gold-Oberfläche“ verwendet. Am Ende eines Messtages erfolgte die Kalibrierung für den jeweiligen Zusammenbau.

Vor Einfüllen der IL

Je nach gewählter, atmosphärischer Messbedingung (unter Argon, bei Wasserzugabe oder an Luft) unterscheiden sich die experimentellen Vorbereitungen, doch der Zusammenbau der Messapparatur besteht immer aus folgenden Teilschritten, die je nach atmosphärischer Messbedingung entweder im Mess- oder Glovebox-Labor durchgeführt werden:

1. Bei Erstverwendung eines neuen Sensors: Einbau des Sensors in den Zellblock und Befestigung des Zwischendeckels
2. Reinigung des Sensors
3. Zugabe eines Tropfens Pumpenöl vor Auflegen des reinen und des mit Gold bedampften (WE) Saphirplättchens
4. Aufsetzen des Kontakttrings, des Dichtungsringes und der Kontaktfeder
5. Aufsetzen und Befestigen der Zelle mit Gegen- und Referenzelektrode
6. Evakuieren des Hohlraums zwischen Sensor und Saphirplättchen

a) Reine IL an Luft

Hierbei wurde die reine IL am Tag vor der Messung in einem mit Parafilm gasdicht verschlossenen Becherglas aus der Glovebox geholt und mit Alufolie vor Licht geschützt stehen gelassen. Für [BMP][TFSI] wurde die Folie kurz entfernt, um über Nacht eine Äquilibration zu ermöglichen. Die Apparatur wurde direkt im Mess-Labor zusammengebaut und die IL eingefüllt. Dadurch verkürzte sich die Zeit zwischen Erhitzen der Arbeitselektrode und Benetzen mit IL auf nur 8-10 min.

b) Reine IL unter Argon

Die reinsten, d. h. wasser- und sauerstofffreien Messbedingungen erforderten einen größeren, präparativen Aufwand. Direkt vor Zusammensetzen der Messapparatur im Glovebox-Labor wurde die reine IL aus dem Gebinde in ein sauberes Becherglas überführt. Nach dem Zusammenbau wurde der Zellblock wie in den vorangegangenen Unterkapiteln 3.2 und 3.3 beschrieben mit halb aufgelegtem Deckel via Flansch von unten an der Glovebox befestigt und die Gas-Atmosphäre gegen Argon ausgetauscht. Der Aluminiumdeckel wurde in der Glovebox geöffnet, die IL eingefüllt und die Zelle mittels Zelldeckel gasdicht verschlossen. Anschließend wurde der Flansch mit integriertem Zellblock wieder von der Glovebox getrennt und der Druck im Hohlraum zwischen Sensor und WE zur Überführung der Apparatur in das Mess-Labor auf Raumdruck erhöht.

c) Reine IL mit Wasserzugabe unter Argon

Das Vorgehen für reine ILs ohne und mit Wasserzugabe unterscheidet sich nur hinsichtlich der IL-Präparation. Ungefähr 1 mL der sauberen IL wurde am Vortag in ein Becherglas gefüllt, aus der Glovebox geholt und mit 300 μL ([BMP][TFSI]) bzw. 100 μL ([BMIM][TFSI]) bzw. 30 μL ([EMIM][TFSI]) Reinst-Wasser versetzt. Die heterogene Mischung wurde durch mehrmaliges Pumpen mit der Pipette vermischt und für 16 h bzw. 1 h bzw. 2 h abgedeckt stehen gelassen. Dadurch sollte ungefähr der Sättigungswert von Wasser in der jeweiligen IL erreicht werden³ [64, 66, 276]. Anschließend wurde der phasenseparierte Wasserrest entfernt und das offene Glas durch 10-maliges, kurzes Evakuieren und Spülen mit Argon wieder in die Glovebox gebracht. Auf diese Weise wird nur der Gasraum über der IL ausgetauscht und absorbierte Gase aus der IL entfernt, wohingegen das Wasser zum größten Teil in der IL verbleibt. Das Verbleiben des Wassers wurde mehrfach in der Literatur bestätigt, wohingegen eine Entfernung stundelanges Erhitzen unter Rühren und erniedrigtem Druck voraussetzt [64, 288].

In der Glovebox wurde die IL mit Parafilm verschlossen und mit Alufolie vor Licht geschützt.

³die Hygroskopizität steigt wie in Tabelle 2.9 ersichtlich von [BMP][TFSI] über [BMIM][TFSI] zu [EMIM][TFSI] stark an

d) Sonderfall Mischung

Es wurden zwei Vergleichsmessungen⁴ durchgeführt, wobei die Mischungen aus reinem [BMP][TFSI] und [BMIM][TFSI] unter Argon im Mol-Verhältnis 1 : 1 und 3 : 1 untersucht wurden. Diese Mischungen wurden jeweils am Vortag der Messung in der Glovebox präpariert und in einem mit Parafilm geschlossenen und mit Alufolie vor Licht geschützten Becherglas aufbewahrt.

Nach Einfüllen der IL

Das Vorgehen im Mess-Labor nach Einfüllen der IL und Schließen des gasdichten Deckels ist unabhängig von der atmosphärischen Messbedingung:

1. Bei Einfüllen der IL im Glovebox-Labor: Transport der Apparatur zum Mess-Labor mit Hilfe eines Wagens mit stoßdämpfenden Gummirollen
2. Überführung der Apparatur auf eine mittels Bungee-Seilen frei schwingende Eisenplatte in einem Schrank und Aufsetzen der thermisch isolierenden Styroporhaube
3. Anschließen der Kabel und des Vakuum-Gewebeschlauchs und Evakuieren des Sensor-WE-Hohlraums
4. Anschalten der Messgeräte und Starten der Messung

e) Sonderfall hochreine Luft

Zwei Vergleichsmessungen sollten die Einflüsse von Sauerstoff bzw. Luft und Wasser voneinander abgrenzen. Dabei wurde die Gas-Atmosphäre von reinem [BMP][TFSI] unter Ar nach Untersuchung des reversiblen Potentialbereichs mittels CV und Potentialpulsen gegen ein Gemisch aus hochreiner, trockener Luft (99.999% N₂/O₂ im Verhältnis von 78 : 22, Air Liquide) ausgetauscht.

Zu diesem Zweck wurden die in Kapitel 3.2 beschriebenen, unten am Zellblock befestigten Schläuche bereits vor Zusammenbau der Zelle dreimalig mit hochreiner Luft gespült und die Kupplung getrennt. Nach Befüllen der Zelle im Glovebox-Labor und Transport ins Mess-Labor konnten die Schnellkupplungen an den Schläuchen wieder verbunden und später nach Messung unter Argon die Hähne für den

⁴diese Messungen entstanden gemeinsam mit S. Schmidt im Rahmen ihrer Bachelorarbeit [307]

Gasaustausch geöffnet werden. Nach 1-minütigem Spülen mit hochreiner Luft wurden die Hähne wieder geschlossen und nach ca. 30 min Wartezeit mit der elektrochemischen und mikrokalorimetrischen Untersuchung begonnen.

3.5. Durchführung der Experimente

Für jeden neuen Zusammenbau der Messapparatur wurde vor Beginn der eigentlichen Messung das Zeitverhalten des Wärme-Sensors überprüft. Zu diesem Zweck wurde das Licht einer blauen Laserdiode (Typ CS4050205M, Laser Components) 10 ms mit konstanter Leistung von oben durch die Kunststoffscheibe und den Elektrolyten auf die Arbeitselektrode gestrahlt. Die Wellenlänge des Lasers von 405 nm eignet sich hierfür besonders gut, da die Goldoberfläche in diesem Wellenlängenbereich nur eine Reflektivität von 40 % besitzt [308, 309].

Als Nächstes wurde die Gleichgewichts-Spannung des elektrochemischen Systems durch Umschalten der Potentiostaten-Einstellung auf „OCP“ ermittelt, das beobachtete Potential nach Umschalten auf „Standby“ eingestellt und schließlich durch Umschalten auf „Zelle“ auf das System angewandt. Nun konnte die zykl voltammetrische Untersuchung beginnen.

3.5.1. Zykl voltammetrie

Wie schon in Kapitel 2.4 kurz beschrieben ermöglicht die Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kurve bzw. eines Zykl voltammogramms einen Einblick in das potentialabhängige Doppelschichtverhalten [208]. Dadurch können diverse reversible und irreversible Prozesse sichtbar gemacht werden wie reine Doppelschicht-Umladungsprozesse (Adsorption/Desorption), reversible Redox-Reaktionen (z. B. viele Metall-Abscheidungen und -Auflösungen oder Elektronentransfer-Reaktionen) oder elektrochemische Zersetzungen. Insgesamt wird eine Überprüfung der Reinheit eines Elektrolyten und eine Eingrenzung des reversiblen Doppelschichtbereichs, in dem sich der Elektrolyt ideal polarisierbar verhält und kein faradayscher Stromfluss stattfindet [152], möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wird zwischen einem „großen“ und einem „kleinen“ CV unterschieden, womit hauptsächlich die Größe des untersuchten Potentialbereichs bzw. die Größe der damit einhergehenden Stromdichten gemeint ist.

Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug in allen Experimenten $v = \pm 10 \text{ mV s}^{-1}$ und das CV begann stets in positive Potentialrichtung. Bei Erreichen einer Stromdichte von $j \approx +1 \mu\text{A cm}^{-2}$ wurde die Potentialrichtung umgekehrt und nachfolgend ein unterschiedliches Vorgehen je nach Größe des Potentialbereichs gewählt.

„Kleines“ CV im „reversiblen“ Doppelschichtbereich

Für den „reversiblen“ Doppelschichtbereich wurden Stromgrenzen von $j = \pm 1 \mu\text{A cm}^{-2}$ festgelegt, zwischen denen das Vorzeichen der Potentialvariation vier oder sechs Mal geändert wurde, was folglich 2 oder 3 aufgezeichneten Zyklen entspricht. Dadurch kann eine mögliche Veränderung zwischen den Zyklen, die auf irreversible Prozesse hindeuten würde, erkannt werden. Für jede IL, jede Messbedingung und jede verwendete Gold-Elektrode mussten die entsprechenden Potential-Grenzen vor Beginn der mikrokolorimetrischen Messung per „kleinem“ CV bestimmt werden. Auch nach Beenden der mikrokolorimetrischen Untersuchung und nach einem „großen“ CV wurde ein „kleines“ CV aufgenommen, um etwaige Veränderungen des Doppelschichtverhaltens aufgrund der Potentialpulse oder der Elektrolyt-Zersetzung feststellen zu können.

„Großes“ CV im „konventionellen“ Doppelschichtbereich

In der Literatur werden für die Definition des Doppelschichtbereichs häufig sehr hohe Grenzströme von $j > |\pm 0.1 \text{ mA cm}^{-2}|$ verwendet [63, 108, 109, 114, 211]. In dem zugehörigen, großen Potentialbereich fließen allerdings wie in Kapitel 2.4.1 ausführlich erläutert auch faradaysche Ströme, was ein sicheres Kriterium für die Anwesenheit von reversiblen und irreversiblen Redox-Reaktionen ist. Folglich wurde ein „großes“ CV nur am Ende eines Messtages nach Beendigung aller mikrokolorimetrischen Messungen in der IL aufgenommen.

3.5.2. Potentialpuls-Experimente

Nach Aufzeichnung eines „kleinen“ CVs und Festlegung des als reversibel betrachteten Doppelschichtbereichs wurde das Elektroden-Potential bei einem Wert angehalten, der sich um $\Delta E = +0.2 \text{ V}$ von der kathodischen Potential-Grenze unterscheidet. Nach einer Wartezeit⁵ von $t \approx 10 \text{ min}$ wurde mit den Potentialpuls-

⁵diese war zur Äquilibration des IL-Elektroden-Systems nötig

Experimenten begonnen. Im Allgemeinen wurden dabei zwei Messgrößen aufgenommen:

- a) der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode geflossene Strom
- b) die Temperaturänderung am Sensor

Um Verwechslungen zu vermeiden, soll an dieser Stelle eine Abgrenzung der Begriffe „Elektroden-“ (E) bzw. „Startpotential“ (IP) von „Potentialpuls-Amplitude“ (η) vorgenommen werden:

- Das „Elektroden-“ (E) bzw. „Startpotential“ (IP) meint das über die Potentiostaten-Einstellung „Zelle“ manuell einstellbare Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode.
- Die „Potentialpuls-Amplitude“ (η) wird hingegen nur während eines Potentialpulses relevant und addiert sich zum voreingestellten „Startpotential“. Zwar lassen sich Höhe und Zeitdauer des Potentialpulses vorher manuell eingeben, doch das tatsächliche Anlegen der Potentialpuls-Amplitude erfolgt im Rahmen eines in dieser Arbeitsgruppe für IGOR Pro entwickelten, automatischen Messablaufes:
 1. Durch Kondensator-Entladung am Sensor wird die Temperaturdifferenz zwischen Sensor-Ober- und -Unterseite bei $t = 0$ auf $\Delta T = 0$ voreingestellt.
 2. Nach $t = 10$ ms wird an der Arbeitselektrode die jeweilige Potentialpuls-Amplitude η eingestellt.
 3. Bei $t = 20$ ms wird die Potentiostaten-Einstellung auf „OCP“ geändert (d. h. der äußere Stromkreis wird getrennt), so dass sich in der Zelle durch elektrische Entkopplung von WE und CE das neue Gleichgewicht ausbilden kann.
 4. Bei $t = 800$ ms wird die Verbindung zwischen WE und CE durch Ändern der Einstellung zu „Zelle“ wiederhergestellt.
 5. Bei $t = 1000$ ms wird die Aufzeichnung der Messwerte beendet.

Das weitere Vorgehen für die Puls-Experimente gestaltete sich so:

- Manuell wurden erneut Potentialpulse mit alternierendem Amplitudenvorzeichen und größer werdender Amplitudenhöhe von $\eta = \pm 0.05$, ± 0.1 und ± 0.15 V auf das System angewandt. Für jede Puls-Amplitude wurden drei Puls-Experimente durchgeführt, d. h. insgesamt wurden bei einem Startpotential 18 Messungen aufgezeichnet. Konsekutive Messungen beim gleichen Startpotential werden im Folgenden als „Pulsfolge“ bezeichnet.
- Das Elektroden-Potential wurde manuell um $\Delta E = +0.1$ V variiert, 1 min gewartet und erneut eine Pulsfolge appliziert.
- Bei Erreichen eines Potentials, das sich um $\Delta E = -0.2$ V von der anodischen Potential-Grenze unterschied, wurde nach 5-minütiger Wartezeit erneut eine Pulsfolge aufgezeichnet. Danach wurde das Potential manuell jeweils um $\Delta E = -0.1$ V verändert und Pulsfolgen appliziert.
- Bei einem um $\Delta E = +0.2$ V von der kathodischen Potential-Grenze entfernten Potential wurde analog zum vorherigen Punkt vorgegangen.

Das beschriebene Vorgehen wurde solange wiederholt, bis mindestens vier „Messreihen“ aufgenommen wurden. Eine „Messreihe“ beinhaltet alle Pulsfolgen zwischen dem positiven und negativen Potential-Grenzwert des festgelegten Doppelschichtbereichs, unabhängig davon, ob das Elektroden-Potential dabei in positive oder negative Potentialrichtung variiert wurde. Die Zeitdauer für eine Messreihe betrug je nach Größe des Doppelschichtbereichs 40 – 60 min.

3.5.3. Kalibrierung des Sensors

Da der LiTaO₃-Sensor eine Temperaturdifferenz nur in systeminternen Einheiten (a.u., eng. *arbitrary units*) angibt, ist für jeden Zusammenbau der Messapparatur wegen der einhergehenden Veränderungen der Sensorverspannung eine Kalibrierung erforderlich. Die Wahl des Kalibriersystems wurde bereits ausführlich in der Masterarbeit [98] begründet, weshalb hier nur eine kurze Erklärung gegeben werden soll:

In $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2+}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3+}$ findet eine schnelle Elektronentransferreaktion statt, wodurch hohe Stromdichten entstehen. Außerdem ist die Peltierwärme einer 0.1 M/0.1 M K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]-Mischung an Platin in der Literatur bekannt. Der von Boudeville bestimmte Wert beträgt $\Pi = -45.1$ kJ mol⁻¹ [129]. Durch Vergleich

dieses Wertes mit den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Peltierwärmern konnte somit die jeweilige Kalibrierkonstante berechnet werden.

Es wurde das folgende, experimentelle Vorgehen gewählt:

Im Anschluss an die mikrokalorimetrische und zykovoltammetrische Untersuchung des IL/Au(111)-Systems erfolgte ein Umschalten der Potentiostaten-Einstellung auf „Standby“, um den Goldfilm bei Entnahme der IL nicht durch ein unkontrolliertes Elektroden-Potential zu zerstören. Nach Entfernen der IL wurde die Zelle 5x mit Reinst-Wasser und 2x mit der 0.1 M/0.1 M - $K_{3/4}[Fe(CN)_6]$ -Kalibrierlösung gespült. Anschließend wurden ca. 200 μ L dieser Lösung eingefüllt.

Nach Kontrolle und Einstellung der Gleichgewichts-Spannung (OCP) wurde die Potentiostaten-Einstellung auf „Zelle“ geändert und ein Zykovoltammogramm mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ im Potentialbereich $-0.25 \text{ V} < E < +0.25 \text{ V}$ aufgenommen. Wenn nur die reversible Redox-Reaktion Fe^{3+}/Fe^{2+} zu erkennen war, wurde die Verbindung zwischen WE und CE für 15-30 min durch die „Standby“-Einstellung unterbrochen, um thermische Drift zu minimieren. Anschließend wurde das aktuelle Gleichgewichtspotential E_{OCP} vs. Pt $\approx 0 \text{ V}$ eingestellt und nach mindestens 10 min Wartezeit mit der mikrokalorimetrischen Untersuchung begonnen.

Wie für die IL wurden auch für das Kalibriersystem 10 ms-dauernde Potentialpulse verwendet, jedoch mit anderer Puls-Amplitude: Es wurden insgesamt 30 Puls-Messungen mit alternierendem Amplitudenvorzeichen und steigender Amplitudenhöhe von $\eta = \pm 0.02, \pm 0.04, \pm 0.06, \pm 0.08$ bis zu $\pm 0.1 \text{ V}$ aufgezeichnet, also jeweils 3 Messungen pro Puls-Amplitude. Im Anschluss an diese Pulsfolge wurde zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit nach einer Wartezeit von $t > 10 \text{ min}$ eine zweite, gleichartige Pulsfolge aufgenommen.

3.5.4. Laserpulse

Nach Beendigung der Kalibriermessung und Umschalten auf „Standby“ wurde die Kalibrierflüssigkeit gegen Reinst-Wasser ausgetauscht und die Zelle damit weitere 4x gespült. Dann wurde der Laser oben auf den Zelldeckel montiert, die Styroporhaube aufgesetzt und die Kabel angeschlossen. Nach einer Wartezeit von mindestens 10 min wurden 50 Laserpulse mit einer Pulsdauer von $t = 10 \text{ ms}$ im Abstand von 1 ms auf die Arbeitselektrode gestrahlt. Zum Abschluss wurden nach einer weiteren, 10-minütigen Wartezeit 50 Laserpulse mit einer Pulsdauer von nur $t =$

2 ms wieder im Abstand von 1 s appliziert.

Hierbei waren die langen Wartezeiten besonders für die kurzen Laserpulse von großer Wichtigkeit, um den anfänglichen Temperaturunterschied zwischen dem eingefüllten Wasser und der Arbeitselektrode zu minimieren. Wenn sie nicht eingehalten wurden, zeigte das Wärmesignal eine so starke Drift, dass die Transienten nicht zur Kurven-Anpassung der IL-Wärmen verwendet werden konnten.

3.5.5. Skalierungsmessung der Potential-Skala mit Ferrocenium

Da die Skalierungsmessungen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt werden sollten, wäre es nicht problemlos möglich gewesen, einer IL am Ende eines Messtags (d. h. für jeden Messaufbau) Ferroceniumhexafluorophosphat hinzuzugeben. Zu diesem Zweck hätte die Mess-Apparatur wieder an der Glovebox befestigt werden müssen und die damit einhergehende Druckänderung am Sensor hätte eine anschließende Kalibrierung mit $K_{3/4}[Fe(CN)_6]$ verfälscht. Deshalb wurden für jede der verwendeten, reinen ILs jeweils zwei gesonderte RE-Skalierungsmessungen mit gesäuberten Elektroden und Zellen durchgeführt. Dazu wurden ca. 200 μ L der entsprechenden IL 1 h vor Messbeginn in der Glovebox mit einem Körnchen Ferroceniumhexafluorophosphat ($\varnothing \ll 0.5$ mm, Sigma-Aldrich) versetzt und vor Licht geschützt stehen gelassen. Nach Zusammenbau der Apparatur wurde die IL-Fc⁺-Mischung eingefüllt und alles wie in Kapitel 3.4 beschrieben für die zykl voltammetrische Untersuchung unter Argon-Atmosphäre bereit gemacht. Anschließend wurde wie in Unterkapitel 3.5.1 erläutert ein „kleines“ gefolgt von einem „großen“ CV aufgenommen.

3.6. Auswertung der Messergebnisse

Für die Auswertung der Daten wurde wie auch für ihre Erfassung das Programm IGOR Pro Version 6.3 verwendet, wobei im Arbeitskreis entwickelte Prozeduren und Funktionen zum Einsatz kamen.

3.6.1. Zykl voltammetrie

Die zykl voltammetrische Auswertung setzt sich aus vier Aspekten zusammen:

a) Normierung der Stromwerte

Die erhaltenen Messwerte für den Strom I wurden durch Normierung auf die aktive Elektrodenfläche $A = 0.2 \text{ cm}^2$ in die Stromdichte j umgerechnet.

b) Berechnung der Ladungsdichte

Durch Integration der Stromdichte-Werte über die Messzeit erhält man analog zu Gl. 2.38 die Ladungsdichte der Metalloberfläche an einem bestimmten Potential E_1 bei einer Zeit t relativ zur Ladungsdichte an dem Potential E_0 zu Messbeginn bei $t = 0$: $\sigma_{M,tE_1} - \sigma_{M,tE_0} = \Delta\sigma_M = \int_{t=0}^t j_t dt$. Bei Kenntnis des pzc könnte man somit die absolute Ladungsdichte σ_M der Gold-Oberfläche bestimmen.

c) Glätten der Stromkurven

Die Aufnahme der Original-Daten der Strommessung erfolgte in 1 ms-Schritten, obwohl bei einer Scan-Geschwindigkeit von $v < 100 \text{ mV s}^{-1}$ eine s-Zeitskala ausreichen würde. Aus diesem Grund wurde für jeden Messwert ein Mittelwert aus den 50 vorherigen und nachfolgenden Werten gebildet.

d) Umrechnung der Potentialskala

In den Kapiteln 2.4.3 und 3.2 wurde bereits ausführlich die Problematik der Referenzelektrode in Ionischen Flüssigkeiten erläutert, weshalb hier nur das Vorgehen bei der Reskalierung erklärt wird.

In Abbildung 3.5 ist das CV für reines [BMP][TFSI]/Au(111) und bei Zugabe von FcPF₆ zu sehen. Hierbei wurde zunächst das Potential bestimmt, das in der Mitte zwischen Oxidations- und Reduktionspeak für das Ferrocen/Ferrocenium⁺-Redoxpaar liegt [118, 264]. Für die gezeigte Skalierungsmessung ergab sich eine Verschiebung von $\Delta E = -0.12 \text{ V}$ von Fc/Fc⁺ zur Pt-Pseudo-Referenz. Als Nächstes wurde die Potentialskala für die reine IL so angepasst, dass der im Graphen vermerkte Peak für die Gold-Reduktion exakt auf dem liegt, den man für die IL-Fc-Mischung erhält. Auf diese Weise ließ sich die Potentialskala von Platin nach Ferrocen/Ferrocenium⁺ umrechnen.

Das beschriebene Vorgehen wurde für alle CVs der reinen ILs durchgeführt, wo-

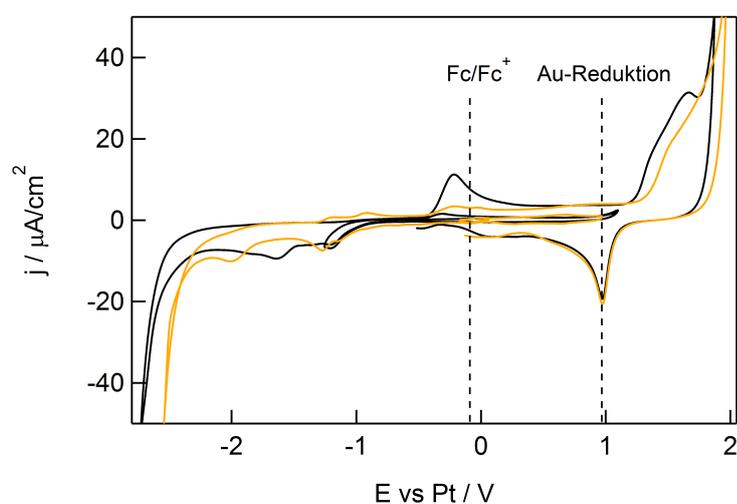


Abbildung 3.5.: Vergleich der Zyklovoltammogramme von reinem [BMP][TFSI] (**schwarz**) und Ferrocen/Ferrocenium⁺ in [BMP][TFSI] (**orange**) an Gold(111) zur Umrechnung der Potentialskala der Pt-Referenzelektrode. Der Peak für die Reduktions- und Oxidationsreaktion des Fc/Fc⁺-Redoxpaares ist auf der Skala nicht erkennbar, weshalb das zugehörige Potential gestrichelt eingezeichnet wurde. Ebenfalls markiert wurde das Potential der Gold-Reduktion. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit betrug $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

durch sich die in Tabelle 3.2 gezeigten Mittelwerte mit Standardabweichung⁶ für die Umrechnung der jeweiligen Potentialskala ergaben.

[BMP][TFSI]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Pt + 0.06 ± 0.04 V
[BMP][FSI]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Pt + 0.03 ± 0.01 V
[BMIM][TFSI]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Pt + 0.26 ± 0.01 V
[EMIM][TFSI]:	E vs. Fc/Fc^+	$= E$ vs. Pt + 0.06 ± 0.05 V

Tabelle 3.2.: Mittelwerte für die Umrechnung der Potentialskalen von Pt zu Fc/Fc^+ in reinen ILs

Für die mit Reinst-Wasser versetzten ILs und die Messungen an Luft erfolgten keine gesonderten Skalierungsmessungen, sondern eine Anpassung an die Gold-Reduktions-Peaks in den CVs der reinen, unter Argon untersuchten Systeme.

3.6.2. Potentialpulse am Beispiel der Kalibrierungsmessung

$\text{K}_{3/4}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Durch die während der Potentialpuls-Experimente aufgezeichneten Messgrößen Strom I und Temperaturänderung ΔT werden weitere, physikalische Größen zugänglich:

- die differentielle Kapazität C_d
- die Peltierwärme Π und damit die molare Entropieänderung $\Delta_R S_{ox}$

Im Folgenden werden die Messdaten exemplarisch für zwei Kalibrierpulse mit einer Puls-Amplitude von $\eta = \pm 0.1$ V ausgewertet. In Abb. 3.6 sind die zugehörigen Transienten für das Potential relativ zum Startpotential (oben), den Strom (mittig) und die Sensortemperatur relativ zur Temperatur vor Pulsbeginn (unten) zu sehen. Der linke Graph zeigt die Messwerte infolge negativer Potentialpuls-Amplituden und der rechte Graph die Werte infolge positiver Amplituden.

⁶hierbei wurde von einem erwartungstreuen Mittelwert \bar{E} ausgegangen [310], d. h. $\Delta E = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}$

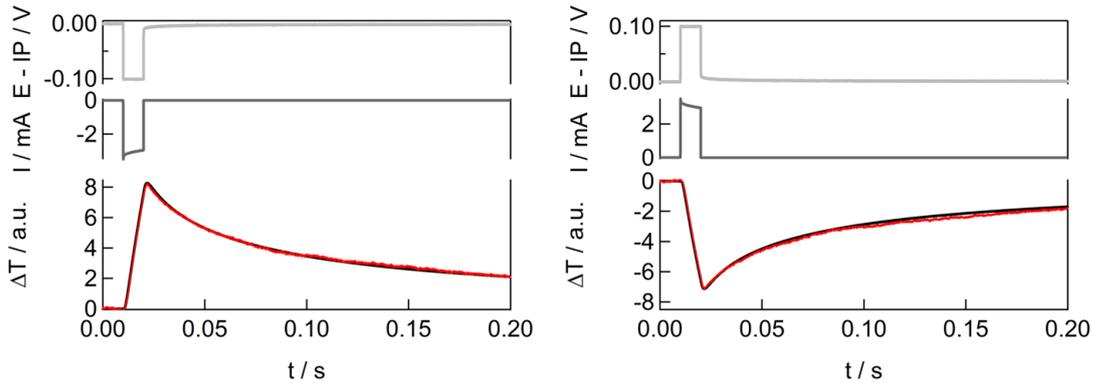


Abbildung 3.6.: Transienten des Potentials relativ zum Startpotential (**oben**), des Stroms (**mittig**) und der Sensortemperatur relativ zur Temperatur vor Pulsbeginn (**unten**) für negative (links) und positive (rechts) Potentialpulsamplituden im System 0.1 M/0.1 M $K_{3/4}[Fe(CN)_6]$ an Gold(111). Das Startpotential (IP, eng. *initial potential*) entspricht dem Gleichgewichtspotential (OCP, eng. *open cell potential*) E vs. Pt = 0 V. Die Temperatur ist in systeminternen Einheiten (a.u., eng. *arbitrary units*) angegeben. Die Wärmeantwort des Sensor-Elektrode-Wasser-Systems auf einen 10 ms-dauernden Laserpuls wurde als **rote** Kurve hinzugefügt.

a) Differentielle Kapazität C_d

Die Kenntnis der differentiellen Kapazitäten ist für die Kalibrierung irrelevant. Da die Bestimmung der potential- und zeitabhängigen, differentiellen Kapazitäten ausgehend von den gemessenen Strömen für die Ionischen Flüssigkeiten jedoch ein wichtiges Ergebnis der vorliegenden Arbeit darstellt, erfolgt sie in Kapitel 4.1.2 am Beispiel der reinen IL [BMP][TFSI] an Gold(111).

b) Peltierwärme Π und molare Entropieänderung $\Delta_R S_{ox}$

Bei Betrachtung von Abb. 3.6 wird ersichtlich, dass eine negative Puls-Amplitude (links) zu einer Erwärmung des Sensors und ein positives η (rechts) zu einer Abkühlung führt. Für das Verständnis der Transienten ist die **rote** Kurve wichtig: Diese Kurve zeigt das Ergebnis eines Laserpulses, der wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben am Ende jedes Messtages für 10 ms von oben auf die mit Wasser bedeckte Arbeitselektrode gestrahlt wurde. Der Laserpuls stellt eine definierte, um Reflexionsverluste korrigierte Energiemenge bereit, die im System Wasser-Elektrode-Sensor in Abwesenheit elektrochemischer Reaktionen als Wärme dissipiert wird. Somit ermöglicht

der Laserpuls die Kalibrierung des Ansprechverhaltens des Wärme-Sensors im Hinblick auf die Amplitude und das Zeitverhalten der Temperatur-Transienten. Durch Vergleich werden zwei elementare Informationen zugänglich und sichtbar: a) die Wärmemenge, die aufgrund eines Potentialpulses im elektrochemischen System erzeugt wird und b) das dynamische Zeitverhalten pulsnachgelagerter elektrochemischer Prozesse, die von Wärme-Effekten begleitet werden. Die elektrochemischen Wärme-Effekte können sich allgemein als Abkühlung oder Erwärmung manifestieren.

Ein Abweichen der **schwarzen** Temperatur-Transienten von den **roten** Kurven würde auf dem Puls nachgelagerte, stromfreie Prozesse hindeuten. Solch eine Abweichung ist zwar für die Kalibrierung nicht erkennbar, jedoch für Ionische Flüssigkeiten, wie z. B. in Abb. 4.5 veranschaulicht. Aus diesem Grund ist zur Bestimmung des in Kapitel 3.5.3 erwähnten Kalibrierwerts eine Kurven-Anpassung der Wärme-Einträge, die während und nach einem Potentialpuls entstehen, notwendig.

Das dafür verwendete Anpassung wurde bereits detailliert in den Arbeiten von Bickel und Frittmann beschrieben [99, 311, 312], weshalb hier nur eine kurze Erklärung erfolgt: Grundlage ist die Wärme-Antwort des Sensors auf einen 2ms-dauernden Laserpuls, der wie in Kapitel 3.5.4 erläutert auf die Elektrode gestrahlt wird. Nach wiederholter Messung werden mindestens 20 dieser Wärmesignale zu einem gemittelten Kurvenverlauf zusammengefasst, dem „Laser-Masterpuls“.

Zum Anpassen der Temperatur-Transienten infolge der Potentialpulse wurden 90 „Laser-Masterpulse“ konsekutiv aneinandergereiht und die Amplitude und das Abklingverhalten dieser einzelnen Kurvenverläufe bestmöglich an die ersten 200 ms des Temperatur-Verlaufs angepasst. Der Faktor, mit dem man die einzelnen „Laser-Masterpulse“ multiplizieren musste, entspricht dem in Abb. 3.7 oben gezeigten Wärmefluss. Die Summation des Wärmeflusses bis zu einer Zeit t ergibt die unten im Graphen abgebildete, zeitabhängige, mit der Umgebung ausgetauschte Gesamtwärme Q_{Umg} .

Die durch Gleichung 2.29 beschriebene Wärme Q_{Umg} wird auf die im Puls geflossene Ladung q normiert und gegen die jeweils angelegte Puls-Amplitude aufgetragen:

$$\frac{Q_{Umg}}{q} = \frac{\Pi}{zF} + |\eta| + \int R dt \quad (3.1)$$

3. Experimentelles

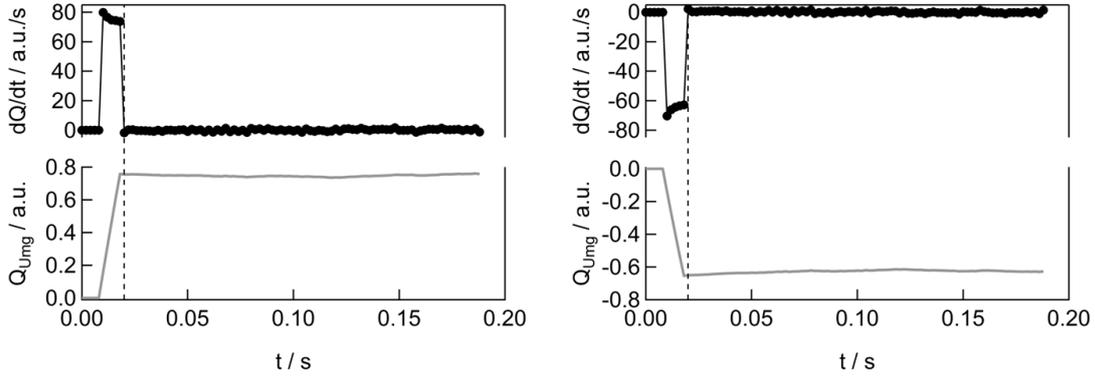


Abbildung 3.7.: Transienten für den Wärmefluss (oben) und die integrale Wärme (unten) aus der Anpassung (90 Pulse à 2 ms) für negative (links) und positive (rechts) Potentialpuls-Amplituden $\eta = \pm 0.1$ V beim Startpotential E vs. $\text{Pt} \approx 0$ V im System 0.1 M/0.1 M $\text{K}_{3/4}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ an Gold(111).

Die Joule-Wärme konnte dabei aufgrund der kurzen Pulsdauer von nur 10 ms vernachlässigt werden.

Exemplarisch sind in Abb. 3.8 die Mittelwerte der ladungsnormierten Wärmen nach $t = 20$ ms für eine Pulsfolge gezeigt. Die sehr kleinen Standardabweichungen⁷ der Mittelwerte wurden in **schwarz** hinzugefügt, während die Abweichungen zu den Mittelwerten, die man nach $t = 200$ ms aufgrund von thermischer Drift erhält, in **grün** eingezeichnet wurden. Es ist erkennbar, dass die Standardabweichung der Wärmen sehr klein ist und mit kleiner werdender Puls-Amplitude bei $\eta \leq |\pm 0.06$ V leicht zunimmt. Im Gegensatz dazu erhält man vor allem für positive Puls-Amplituden größere Abweichungen aufgrund von thermischer Drift.

Durch Interpolation der ladungsnormierten Wärmen auf eine Puls-Amplitude von $\eta = 0$ erhält man Zugang zu $\frac{\Pi}{zF}$ in der Einheit a.u./C. Daraus lässt sich durch Vergleich mit der von Boudeville bestimmten Peltierwärme $\Pi = -45.1$ kJ mol⁻¹ [129] der Kalibrierwert $kal = \frac{-45.1 \text{ kJ mol}^{-1}}{\frac{\Pi}{zF}}$ bestimmen. Für die in Abb. 3.8 gezeigten, normierten Wärmen bei der Kalibriermessung beträgt er demnach $kal = 0.00392 \text{ J C mol}^{-1} \text{ a.u.}^{-1} + 0.00007 \text{ J C mol}^{-1} \text{ a.u.}^{-1}$. Die Mittelwerte⁸ aus den Kali-

⁷es wurde von einem erwartungstreuen Mittelwert $\frac{\bar{Q}_{Umg}}{q}$ ausgegangen [310], d. h. $\Delta \frac{Q_{Umg}}{q} =$

$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{Q_{Umg,i}}{q} - \frac{\bar{Q}_{Umg}}{q} \right)^2}$$

⁸es wurde wieder von einem erwartungstreuen Mittelwert \overline{kal} ausgegangen, d. h. $\Delta kal =$

$$\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (kal_i - \overline{kal})^2}$$

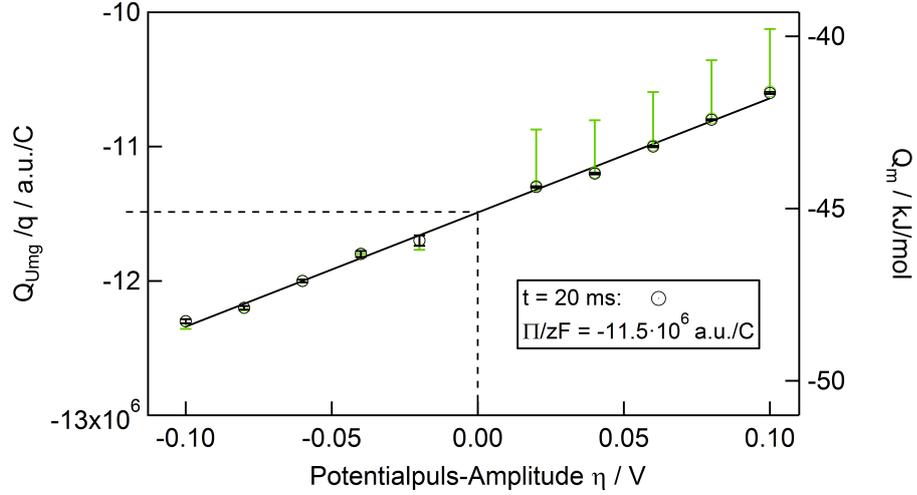


Abbildung 3.8.: Auftragung der ladungsnormierten Wärme $\frac{Q_{Umg}}{q}$ nach 20 ms aus der Kurven-Anpassung gegen die angelegte Puls-Amplitude η im System 0.1 M/0.1 M $K_{3/4}[Fe(CN)_6]$ an Gold(111). Die Unsicherheiten bei wiederholter Messung sind als **schwarze** Fehlerbalken eingezeichnet, während die Abweichung aufgrund von thermischer Drift bei Verwendung des Wärmeflusses bis $t = 200$ ms als **grüne** Fehlerbalken hinzugefügt wurden.

brierkonstanten für alle in dieser Arbeit verwendeten Messtage bzw. Mess-Aufbauten lagen bei $\overline{kal}_{20\text{ms}} = 0.006 \pm 0.003 \text{ J C mol}^{-1} \text{ a.u.}^{-1}$. Die Standardabweichungen betragen hierbei $\frac{\Delta kal}{kal} \approx 50\%$ des Kalibrierwerts, was auf eine sehr schlechte Reproduzierbarkeit hinweisen würde. Wenn man jedoch nur die Unsicherheiten der Kalibriermessungen für die einzelnen Messtage betrachtet, reduziert sich die Abweichung von $\frac{\Delta kal}{kal} \approx 50\%$ auf $\frac{\Delta kal}{kal} \ll 1\%$. Somit wird klar, dass eine Kalibriermessung für jeden neuen Zellaufbau zwar zwingend erforderlich ist, sich dadurch aber auch sehr gut reproduzierbare Kalibrierwerte für die einzelnen Messtage ergeben.

Insgesamt lässt sich durch Multiplikation der gemessenen, ladungsnormierten Wärmen mit der zugehörigen Kalibrierkonstante die molare Wärme Q_m bestimmen, die einen direkten Zugang zur Peltierwärme des betrachteten IL/Au(111)-Systems ermöglicht:

$$Q_m = \frac{Q_{Umg}}{q} zF = \Pi + zF |\eta| \quad (3.2)$$

3.6.3. Mittelwertbildung für Messungen in ILs

Um einen Überblick über die Verlässlichkeit der Mittelwerte mit Standardabweichung für die differentiellen Kapazitäten C_d , die Quotienten aus den Wärmen $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}}$ und die Peltierwärmen Π zu geben, erfolgt eine Auflistung der Gesamtzahl an Messwerten und der Anzahl an Messtagen, die pro System für die Mittelwert-Bildung herangezogen werden konnten. An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass der Wärmeaustausch, der mit reinen Doppelschicht-Umladungsprozessen einhergeht, mit $Q \approx 10^{-7}$ J an der Untergrenze des Detektierbaren liegen. Nur mit der in dieser Arbeitsgruppe entwickelten Mikrokalorimetrie-Apparatur konnten bisher solche kleinen Wärmen gemessen werden. Dementsprechend anfällig ist das System für thermische Drift und mechanische Schwingungen, so dass nur die in Tabelle 3.3 aufgelisteten, sinnvollen Messungen existieren, deren Aussagekraft jedoch als sehr hoch eingeschätzt wird.

IL	Messbedingung	Gesamtzahl Messwerte	Anzahl Messtage
[BMP][TFSI]:	Argon	8 *#	3
	Ar + H ₂ O	4	1
	Luft	4	1
	Ar + N ₂ /O ₂	4	2
[BMP][FSI]:	Argon	6	2
[BMIM][TFSI]:	Argon	9 *	3
	Ar + H ₂ O	3	1
	Luft	4	1
[BMP][TFSI]/ [BMIM][TFSI]:	Argon	4*	1
[EMIM][TFSI]:	Argon	8	2
	Ar + H ₂ O	8	2
	Luft	4	1

Tabelle 3.3.: Auflistung der aussagekräftigen, gelungenen Wärme-Messungen in ILs

In die mit einem Stern (*) bzw. einer Raute (#) gekennzeichneten Mittelwerte gingen je 4 Messwerte eines Messtages ein, die zusammen mit Schmidt [307] bzw. Weick [313] im Rahmen ihrer jeweiligen Bachelorarbeiten aufgenommen wurden. Mit [BMP][TFSI]/ [BMIM][TFSI] sind die beiden in Kapitel 3.4 beschriebenen Mi-

schungen der reinen ILs im Verhältnis 1 : 1 und 3 : 1 gemeint.

Um die Verlässlichkeit der Mittelwerte von C_d , $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}}$ und Π zu erhöhen, wurde bei der Berechnung der Standardabweichungen von der Existenz eines statistischen Fehlers und einem unbekanntem Mittelwert ausgegangen und dementsprechend beispielsweise für C_d folgende Berechnungsformel verwendet [310]:

$$\Delta C_d = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_{d,i} - \overline{C_d})^2} \quad (3.3)$$

Die Mittelwerte und Standardabweichungen für die molaren Entropieänderungen $\Delta_R S_{ox}$ wurden mittels Gl. 2.25 direkt aus den Werten für die Peltierwärme bestimmt. Hierbei wurde von einer Raumtemperatur von $T \approx 298\text{ K}$ ausgegangen, die mehrmals während eines jeden Messtages kontrolliert wurde.

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Mess-Ergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

Die elektrochemische Mikrokalorimetrie ermöglicht – wie in Kapitel 2.1 ausführlich beschrieben – eine direkte Bestimmung der Reaktionsentropien aus den Peltierwärmern bei Grenzschichtprozessen wie Metall-Abscheidungen oder Adsorptions- und Desorptionsvorgängen. Bisher wurde diese Untersuchungsmethode erfolgreich für die Bestimmung der Reaktionsentropien in diversen wässrigen [100, 101, 311, 314, 315] und Batteriesystemen [316, 317] eingesetzt, doch mikrokalorimetrische Entropiebestimmungen für Ionische Flüssigkeiten sind in der Literatur nicht zu finden. Allerdings sind genau zwei Messungen der Entropie der Doppelschichtbildung mittels Laserpuls-induzierter Temperatursprung-Methode für das System [EMIM][TFSI] an Pt(111) und Au(111) bekannt, wobei die Entropie aus der Potential-Relaxation infolge eines Laserpulses ermittelt wurde [242, 243]. Die erhaltenen Entropien konnten jedoch nur in willkürlichen Einheiten angegeben werden und sagen somit lediglich etwas über das Potential aus, an dem ein Entropiemaximum gefunden wurde.

Da die genaue Kenntnis der Bildungsentropie der Doppelschicht aber fundamental wichtig für das Verständnis der ablaufenden Prozesse an der Grenzfläche IL/Metall sowie für die elektrochemische Verwendung von ILs z. B. in Energiespeichern ist, wurden in der Masterarbeit der Autorin [98] erstmals Werte für die Entropieänderungen bei Bildung der Doppelschicht in Ionischen Flüssigkeiten an Gold(111) zugänglich und bestimmt. Hierbei wurde die IL [BMP][TFSI] verwendet. Im Verlauf der Arbeit zeigten sich vielfältige Entwicklungsmöglichkeiten, die zur Durchführung der vorliegenden, weiter- und tieferführenden Arbeit sowie begleitende, von

der Autorin betreute Abschlussarbeiten anregten. In einer dieser Arbeiten wurde das Doppelschichtverhalten von reinem [EMIM][TFSI] an Gold(111) untersucht [318]. Allerdings musste bei reproduzierenden Experimenten im Rahmen der vorliegenden Arbeit festgestellt werden, dass die dort als „wasserfrei“ verwendeten ILs wahrscheinlich mit Wasser kontaminiert waren. Um den Einfluss des Wassers auf die Umladung der Doppelschicht besser zu verstehen, beschäftigte sich deshalb eine hier betreute Bachelorarbeit mit Wasser in [BMP][TFSI] [313]. Schließlich wurde in einer weiteren, hier betreuten Bachelorarbeit auch das Verhalten einer Mischung aus [BMP][TFSI] und [BMIM][TFSI] untersucht [307].

Da sich in der hier vorliegenden Arbeit das Verständnis der Doppelschichtprozesse grundlegend verändert und vertieft hat, kann davon ausgegangen werden, dass nun erstmals die Potential- und Zeitabhängigkeit der Entropie der Doppelschichtladung in reinen ILs charakterisiert und dabei systematisch der Einfluss des Anions und des Kations betrachtet werden konnte. In Kapitel 5 werden die Einflüsse von Wasser und Luft auf das Ladungsverhalten der Doppelschicht in diversen ILs beschrieben.

4.1. Reine ILs am Bsp. [BMP][TFSI]

Als Beispielsystem für elektrochemische und mikrokolorimetrische Untersuchungen wurde die Ionische Flüssigkeit 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid [107] (kurz: [BMP][TFSI]) auf einer hauptsächlich (111)-strukturierten Goldoberfläche ausgewählt. Diese IL eignet sich besonders gut, da sie sich einerseits in sehr hoher Reinheit käuflich erwerben lässt¹ und andererseits bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv mittels u. a. CV [63, 108, 109], AFM (Rasterkraftmikroskopie) [110, 111], STM (Rastertunnelmikroskopie) [108, 109, 112, 113], DEMS (Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie) [63], NMR (Magnetresonanz-Spektroskopie) [138], EIS (Elektrochemische Impedanzspektroskopie) [86, 103, 114], SFB (*surface force balance*) [137] und der Immersionsmethode [111] erforscht wurde.

Eine Besonderheit des [BMP]-Kations ist seine lokalisierte Ladung am Stickstoffatom. Zur Charakterisierung des Einflusses einer lokalisierten im Vergleich zu einer delokalisierten Ladung auf das Doppelschichtverhalten wird in Kapitel 4.2 anstelle

¹siehe Kapitel 3.3 und das Chemikalienverzeichnis

des aliphatischen [BMP]-Kations das aromatische [BMIM]-Kation verwendet. Die Reinheit von ILs spielt wie in Kapitel 3.3 erläutert eine wichtige Rolle, da schon kleinste Verunreinigungen große Veränderungen des Grenzschichtverhaltens bewirken können [306]. Deshalb beschäftigt sich dieses Kapitel nur mit „reinen“ ILs, deren Reinheit in Tabelle 3.1 spezifiziert wurde, während in Kapitel 5 die Einflüsse von Wasser und Gasen untersucht werden sollen.

4.1.1. Zyklovoltammetrie

a) Konventioneller Doppelschichtbereich

Um die Reinheit der IL und der Oberfläche zu überprüfen und einen Überblick über etwaige Doppelschichtprozesse zu gewinnen, wurde ein CV für [BMP][TFSI] an Gold(111) aufgenommen. In Abb. 4.1a) sind die ersten beiden Zyklen abgebildet, in Abb. 4.1b) wurde ein dritter Zyklus hinzugefügt. Die Abbildungen 4.1c) und d) zeigen die entsprechenden Ladungsdichten der Elektrode $\Delta\sigma_M$, die aus den jeweiligen Stromdichten j mittels Integration berechnet wurden.

Im **ersten** Zyklus sind nur sehr kleine Strompeaks zu erkennen, wodurch sich eine Änderung der Ladungsdichte von $\Delta\Delta\sigma_M < |80 \mu\text{C cm}^{-2}|$ im betrachteten Potentialbereich ergibt. Zwischen $E = -0.7 \text{ V}$ und $E = -1.1 \text{ V}$ (Peak C1) wird die Stromdichte jedoch für negativere Potentiale stark negativ mit einer Ladungsänderung von $\Delta\Delta\sigma_M \approx -150 \mu\text{C cm}^{-2}$. Bei Umkehr der Potentialrichtung erscheint im **zweiten** Zyklus bei $E = -0.2 \text{ V}$ ein deutlich erkennbarer anodischer Strompeak (A1). Insgesamt ändert sich die Ladungsdichte bei $E = +1.2 \text{ V}$ vom **ersten** zum **zweiten** Zyklus irreversibel um $\Delta\Delta\sigma_M \approx -150 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Bei Verlängerung des **zweiten** Zyklus in kathodische Richtung (Abb. 4.1b) sind zwei kathodische Strompeaks bei $E = -1.5 \text{ V}$ (C2) und -1.1 V (C1) erkennbar. Dabei sinkt die Oberflächen-Ladung bei negativer Potentialvariation von $E = -1.0 \text{ V}$ zu -2.6 V um mehr als $2000 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Im **dritten** Zyklus lässt sich ein weiterer, anodische Peaks bei $+1.7 \text{ V}$ (A2) und ein kathodische Strompeak (C3) finden. Darüber hinaus verschieben sich die Peaks C1 und C2 im Vergleich zum **zweiten** Zyklus um $\Delta E \approx +0.3 \text{ V}$. Durch den Oxidationsprozess bei $E = -0.1 \text{ V}$ steigt die Oberflächen-Ladung nur um ca. $1000 \mu\text{C cm}^{-2}$ an, was die negative Ladung aufgrund des Peaks C2 nicht vollständig kompensiert. Wird das Potential auf $E > +1.0 \text{ V}$ angehoben, nimmt die Oberflächen-Ladung um

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

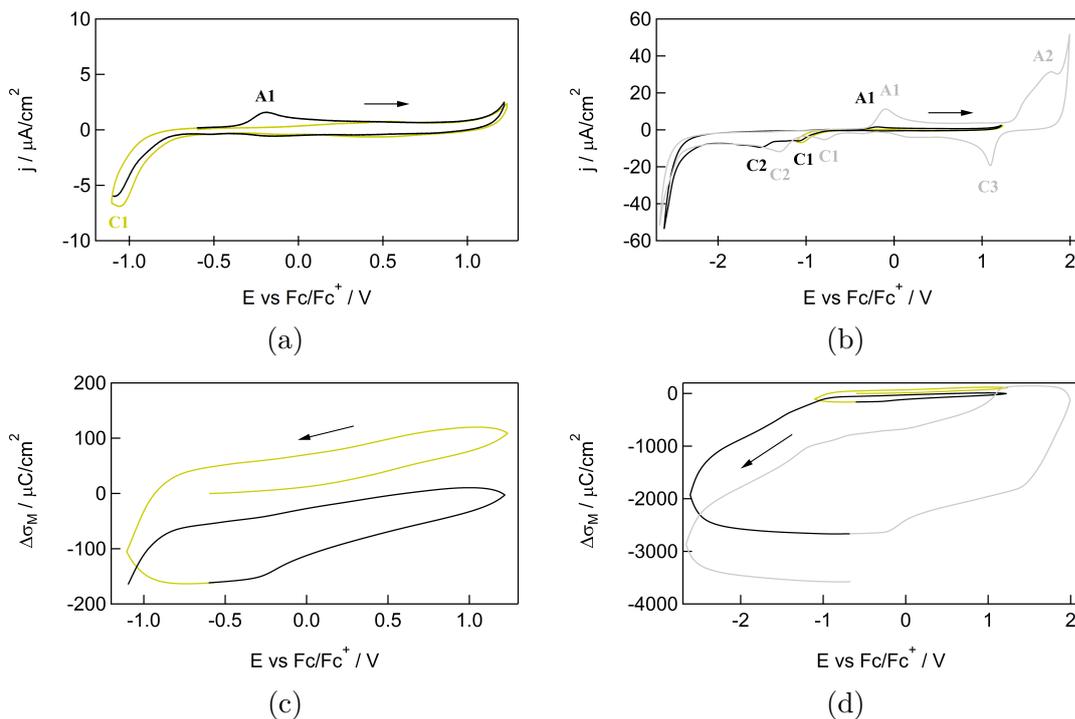


Abbildung 4.1.: Zyklovoltammogramme (a, b) mit zugehörigen, integrierten Ladungsdichten (c, d) in reinem [BMP][TFSI] an Gold(111) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Die nacheinander aufgenommenen Zyklen sind in **gelb**, **schwarz** und **grau** markiert.

$\Delta\Delta\sigma_M \approx +2000 \mu\text{C cm}^{-2}$ zu, was durch die Ladung, die zum Strompeak C3 gehört, nur geringfügig ausgeglichen wird. Vom **zweiten** zum **dritten** Zyklus ergibt sich somit bei $E \approx -2.5 \text{ V}$ eine irreversible Gesamtänderung der Ladungsdichte von $\Delta\Delta\sigma_M \approx -1000 \mu\text{C cm}^{-2}$.

Diskussion

Für einen Vergleich der CVs mit Literaturdaten von Alwast *et al.* [63] muss deren Potentialskala zuerst wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben auf dasselbe Referenzsystem umgerechnet werden. Der Korrekturfaktor für das Alwast-CV in Abbildung 2.7 wäre demnach $\Delta E = -0.18 \text{ V}$. Im Unterschied zu den CVs in dieser Arbeit, wo Saphirplättchen mit überwiegend (111)-strukturierten Gold-Filmen zum Einsatz kamen, verwendeten Alwast *et al.* polykristalline Gold-Elektroden.

Das betrachtete Potentialfenster wurde von Alwast *et al.* wie bei Vergleich von Abbildung 2.7 mit Abbildung 4.1b) ersichtlich deutlich größer gewählt als in dieser Arbeit. Damit gehen vermutlich auch sehr viel größere Ströme an den Potentialumkehrpunkten einher. Jedoch geben Alwast *et al.* weder die Größe ihrer aktiven Elektrodenfläche noch ihre Ströme umgerechnet in Stromdichten an, weshalb kein quantitativer Vergleich zwischen ihren und den CVs dieser Arbeit möglich wird. Die Potentialvorschubgeschwindigkeit ist jedoch die gleiche, was einen qualitativen Vergleich gestattet:

Die Peaks C1 und C2 sind in dem CV von Alwast *et al.* und in dieser Arbeit mit einer Ungenauigkeit von E vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = \pm 0.1 \text{ V}$ vorhanden. Wen *et al.* [109] setzen sie mit der Bildung einer Monolage von Kationen in zur Oberfläche paralleler Anordnung² (C1) bzw. mit von der Oberfläche weggeklappter Alkylkette (C2) in Verbindung. Wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, finden Alwast *et al.* mittels DEMS bereits ab E vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = -1.2 \text{ V}$ bei negativer Potentialänderung Zersetzungsprodukte des Kations bzw. abgetrennte Butylketten. Dies deutet darauf hin, dass sich am Peak C2 eine Monolage 1-Methylpyrrolidinium statt 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium an der Oberfläche befindet. Folglich wären die großen Stromdichten, die in Abb. 4.1 d) sichtbar sind, auf die Zersetzungsreaktion des Kations zurückzuführen. Darauf weist auch der Peak A1 in Abb. 4.1a) hin, der erst im **zweiten** Zyklus auftaucht, wenn das Potential Werte negativer als -1.2 V erreicht hat. Je länger

²die fertige Monolage ist bei $E_{Peak} - 0.1 \text{ V}$ erkennbar [109]

das Potential bei solchen oder negativeren Werten gehalten oder variiert wird, desto mehr Ladung fließt und desto größer wird der Peak A1, wie der **dritte** Zyklus in Abb. 4.1b) zeigt. Die Vermutung liegt nahe, dass bei diesem Potential ein Zeretzungsprodukt des Kations oxidiert wird. Dabei stimmt der Peak A1 vermutlich mit Peak A3 im Alwast-CV in Abb. 2.7 überein. Alwast *et al.*'s Peak A4 ist in Abbildung 4.1 nicht vorhanden. Dieser Unterschied zwischen den CVs könnte auf die von Alwast *et al.* verwendeten, polykristallinen Gold-Oberflächen im Vergleich zu den Au(111)-Filmen in der vorliegenden Arbeit zurückgehen.

Die Peaks A2 und C3 lassen sich auf die Gold-Oxidation und -Reduktion bedingt durch geringe Spuren von Wasser zurückführen [65, 82, 319], wie in Kapitel 5 näher behandelt.

Allgemein wäre die Erwartung wie in Kapitel 2.4.1 erläutert, dass sich die Oberflächen-Ladungsdichte im gesamten Doppelschichtbereich nur um $\Delta\Delta\sigma_M \approx 59 \mu\text{C cm}^{-2}$ verändert. Ausgehend vom *pzc*, das wie in Tabelle 2.8 ersichtlich vermutlich zwischen $-0.3 \text{ V} < E < -0.1 \text{ V}$ liegt und deshalb in erster Näherung mit $E_{pzc} = -0.2 \pm 0.1 \text{ V}$ angegeben wird, würde sich die Ladungsdichte also nur um $\pm 30 \mu\text{C cm}^{-2}$ ändern. Bei Betrachtung der Ladungsdichte in Abbildung 4.1c) wird deutlich, dass folglich nur ein kleiner Potentialbereich zwischen $-0.8 \text{ V} < E < +1.1 \text{ V}$ mit $\Delta E \approx 2 \text{ V}$ als Doppelschichtbereich bezeichnet werden kann und nicht ein Bereich von $\Delta E > 4 \text{ V}$, wie oft in der Literatur beschrieben [108, 109]. Dieser kleinere Doppelschichtbereich, in dem nur reversible Prozesse stattfinden, soll in Abgrenzung zum in der Literatur häufig verwendeten, „konventionellen“ Doppelschichtbereich im Folgenden als „reversibler“ Doppelschichtbereich bezeichnet werden.

b) „Reversibler“ Doppelschichtbereich

Das Ergebnis einer zykl voltammometrischen Untersuchung für den Potentialbereich $-0.8 \text{ V} < E < +1.1 \text{ V}$ ist in Abbildung 4.2 dargestellt.³ Die gemessenen Stromdichten in Abb. 4.2a) sind sehr klein, weshalb die Änderung der Ladungsdichte in Abb. 4.2b) innerhalb eines Zyklusses bei $\Delta\sigma_{M,+1.1 \text{ V}} - \Delta\sigma_{M,-0.8 \text{ V}} = \Delta\Delta\sigma_M < 50 \mu\text{C cm}^{-2}$ liegt. Dieser Potentialbereich wird dementsprechend wie im letzten Unterkapitel begründet als „reversibler Doppelschichtbereich“ mit einem *pzc* bei

³Dieses CV entstand gemeinsam mit Fabian Weick im Rahmen seiner Bachelorarbeit [313]

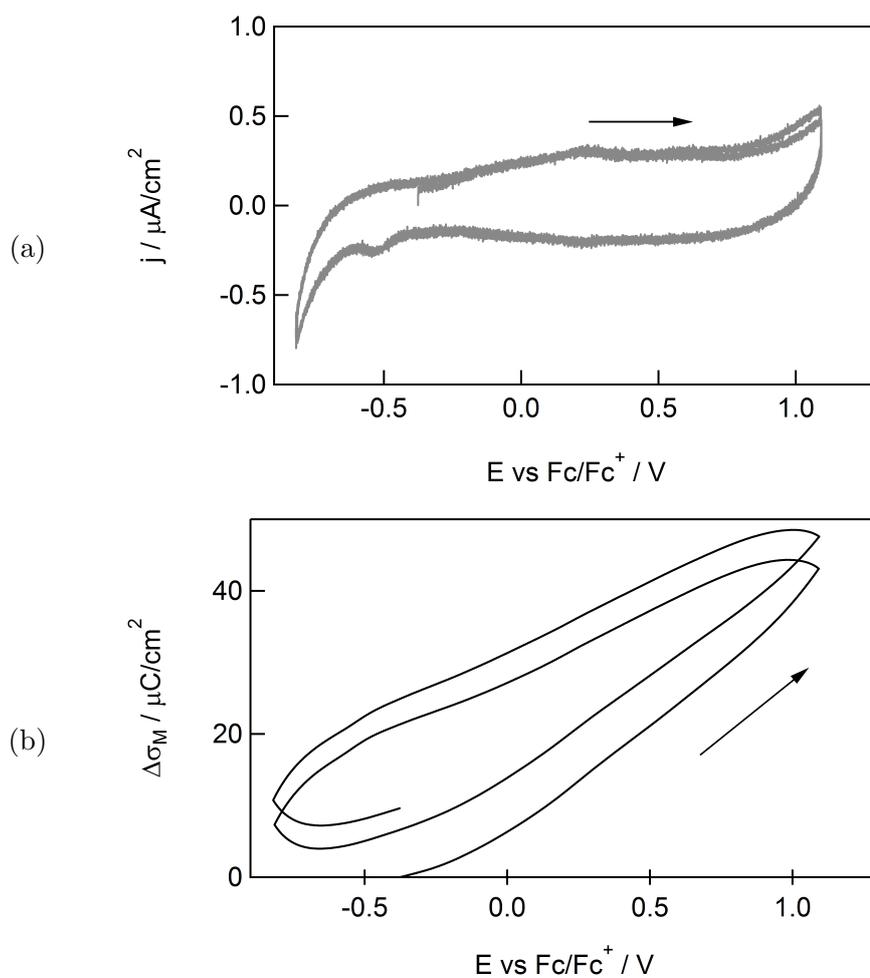


Abbildung 4.2.: Zyklovoltammogramm (a) mit zugehöriger, integrierter Ladungsdichte (b) in reinem [BMP][TFSI] an Gold(111) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

$E_{pzc} = -0.2 \pm 0.1$ V bezeichnet und für die nachfolgenden, reversiblen Kapazitäts- und Wärme-Messungen verwendet.

4.1.2. Chronoamperometrie

In Abb. 4.3 sind einige Potentialverläufe E relativ zum eingestellten Startpotential (IP, eng. *initial potential*) gezeigt (a, b), die während der 10 ms-dauernden Potentialpulse aufgezeichnet wurden. Die einhergehenden Stromflüsse I (c, d) sowie die damit berechneten differentiellen Kapazitäten $C_{d,t}$ (e, f) wurden ebenfalls aufgetragen. Die linke Spalte zeigt die Antwortsignale bei negativen und die rechte Spalte bei positiven Puls-Amplituden für die ersten 800 ms bzw. 200 ms der Aufnahmedauer der Messgrößen. Die Potentialpulse mit einer Amplitude von $\eta = \pm 0.1$ V beginnen bei $t = 10$ ms und haben eine Dauer von 10 ms. Anschließend wird die Zelle elektronisch abgekoppelt, so dass der Potentialverlauf nach $t = 20$ ms die allmähliche Einstellung des Gleichgewichtspotentials ohne äußeren Stromfluss (OCP, eng. *open cell potential*) abbildet.

Der Stromverlauf zeigt nach Pulsbeginn eine definierte Spitze und fällt innerhalb des Pulses de facto auf 0 ab. Wie in Abb. 4.3c) und d) zu erkennen ist die Höhe des Strom-Maximums für alle IPs ungefähr gleich.

Das Potential nimmt innerhalb der Pulse den eingestellten Wert $E - \text{IP} = \pm 0.1$ V an und relaxiert nach Pulsende bei elektrischer Abkopplung der Zelle. Je nach IP erfolgt diese Relaxation unterschiedlich schnell und stark, wobei sie für $\text{IP} > 0$ mit steigendem IP stärker wird.

Da die Umladung der Doppelschicht in ILs wie in Kapitel 2.4.4 erläutert stark zeitabhängig und auch im Sekunden-Bereich noch nicht vollständig abgelaufen ist, wird in dieser Arbeit nicht die konventionelle differentielle Kapazität C_d aus Gleichung 2.44 verwendet, sondern eine zeitabhängige, differentielle Kapazität $C_{d,t}$ definiert:

$$C_{d,t} = \frac{\int_{t_0=10\text{ms}}^t I_t dt}{E_t - \text{IP}} = \frac{q_t - q_{t_0}}{E_t - \text{IP}} \quad (4.1)$$

mit dem zeitabhängigen Stromfluss I_t , dem zeitabhängigen Elektroden-Potential E_t , dem Startpotential $E_{t_0=10\text{ms}} \equiv \text{IP}$ und der zeitabhängigen, geflossenen Ladung q_t . Zu Beginn des Pulses gilt $q_t = q_{t_0} = 0$.

Der Unterschied zwischen C_d und $C_{d,t}$ besteht darin, dass für die geflossene Ladung

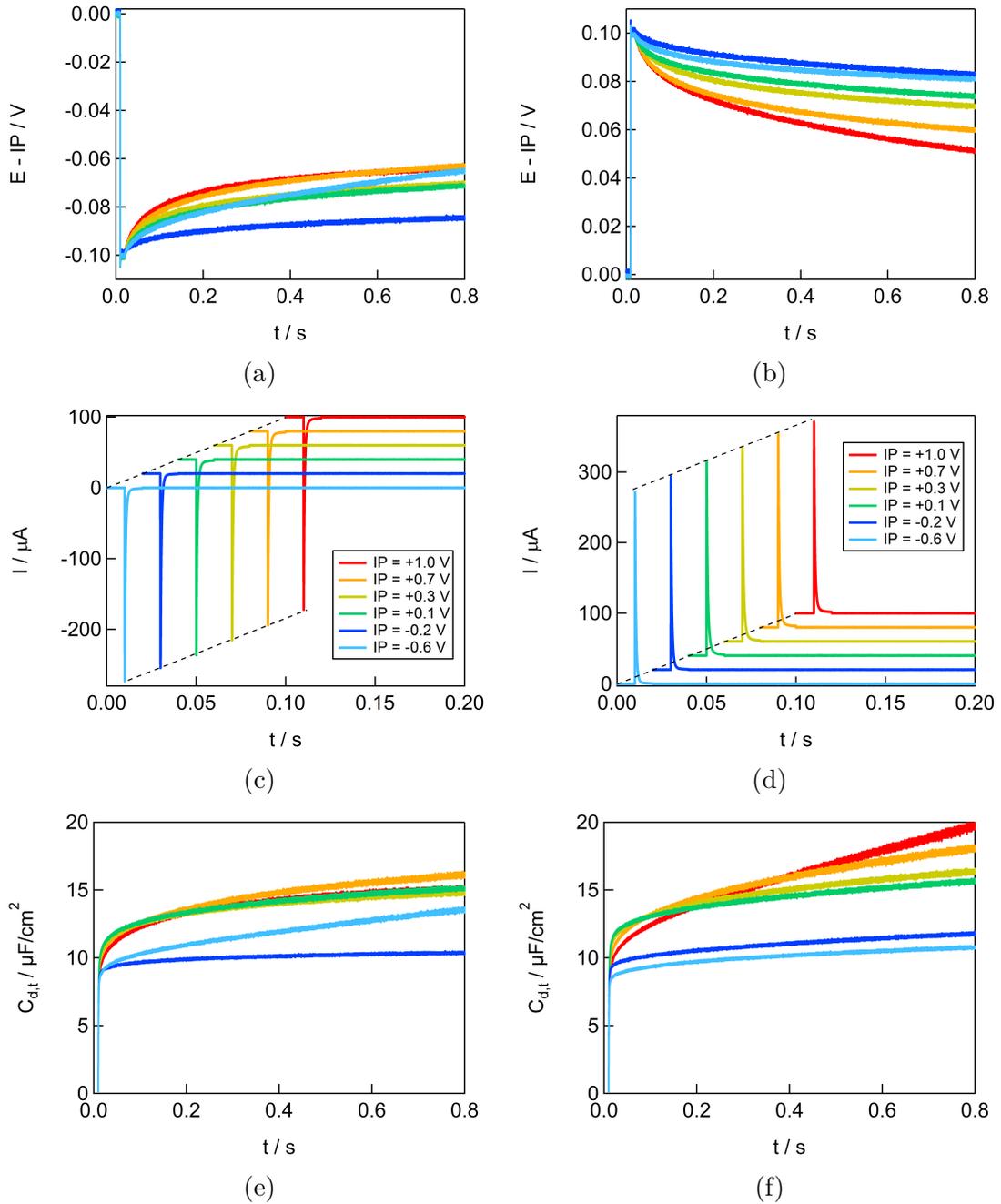


Abbildung 4.3.: Transienten für das Potential relativ zum Startpotential (a, b), für die Stromdichte (c, d) sowie die daraus berechnete, differentielle Kapazität $C_{d,t}$ für negative (links) und positive (rechts) Potentialpuls-Amplituden ($\eta = \pm 0.1 V$) bei verschiedenen IPs im System [BMP][TFSI]/Au(111). Es gilt zu beachten, dass für den Strom eine kürzere Zeitachse verwendet wird.

und die betrachtete Potentialänderung in $C_{d,t}$ keine infinitesimal kleinen Abstände verwendet werden, sondern die Differenzen der Größen zwischen dem Wert vor Pulsbeginn bei $t = 0$ und einem definierten Zeitpunkt t . Dadurch werden die Intervalle mit der Zeit größer. Die Definition in Gl. 4.1 ist also insofern sinnvoll, dass sie eine Quantifizierung des Einflusses der stromfreien Potential-Relaxation auf die Kapazität ermöglicht.

Es wird ersichtlich, dass der $C_{d,t}$ - Verlauf nach Pulsende aufgrund des abwesenden Stromflusses direkt zum Potentialverlauf proportional ist. Die Relaxation des Potentials geht folglich mit einer Zunahme der differentiellen Kapazität einher. Dadurch ergibt sich die in Abb. 4.3f) erkennbar langsamere, aber insgesamt stärkere Zunahme von $C_{d,t}$ mit steigendem IP für $IP > 0$ und positive Puls-Amplituden. So ist im Extremfall bei $IP = +1.0\text{ V}$ für die Kapazität nach Pulsende und bei 800 ms ungefähr eine Verdopplung erkennbar. Bei $IP < 0$ bleiben die Kapazitäten nach Pulsende relativ konstant.

In Abb. 4.3e) fällt auf, dass $C_{d,t}$ für negative Puls-Amplituden bei $IP = +1.0\text{ V}$ nicht so stark und bei $IP = -0.6\text{ V}$ stärker relaxiert als man entsprechend dem Trend bei positiven Pulsen erwarten würde. Im Vergleich dazu relaxiert das Potential für die anderen IPs und negative Puls-Amplituden etwas weniger stark als für positive Amplituden.

Die beschriebenen Trends und Kurvenverläufe lassen sich auch an den anderen Messtagen⁴ finden, doch liegen dort die Kapazitäten und Potential-Relaxationen bei insgesamt etwas kleineren Werten. Aus diesem Grund werden im Folgenden Mittelwerte für $C_{d,t}$ verwendet.

Zur Veranschaulichung der Potential-Relaxation bzw. Kapazitätzunahme mit der Zeit wurden in Abbildung 4.4 die Mittelwerte mit Standardabweichungen der differentiellen Doppelschichtkapazitäten nach 20 ms und 200 ms im reversiblen Doppelschichtbereich dargestellt. Diese beiden Zeitpunkte wurden im Hinblick auf ihre Relevanz für die mikrokolorimetrischen Messungen im nachfolgenden Kapitel gewählt. Positive Potentialpulse ergaben die **gelben/graue**n Dreiecke, negative Pulse die **grünlichen/schwarzen** Kreise. Die relativ großen Fehler gehen aus der Mittelwertbildung für verschiedene Messungen hervor und ändern nichts an der generellen Kurvenform für die Einzelmessungen. Da am größten untersuchten Potential $E = +1.1\text{ V}$ nur Messwerte für einen Messtag vorlagen, ist der Fehler für

⁴d. h. bei Einbau einer frischen Elektrode und einer gereinigter Zelle

den Kapazitätswert verhältnismäßig klein.

Die Kapazität nach $t = 20$ ms ist im Potentialbereich weitestgehend konstant und nimmt nur an den Rändern bei $E < -0.2$ V und $E > +0.8$ V etwas ab. Die Ausnahme bildet $E = +1.1$ V, wo die höchsten $C_{d,t}$ -Werte erhalten werden.

Für positive Puls-Amplituden ergeben sich bei 0 V $< E < +0.8$ V minimal größere Werte als für negative Pulse. Unabhängig vom Amplitudenvorzeichen sind sehr schwache Minima bei $E = -0.5$ V, -0.1 V und $+0.5$ V erkennbar, denen aber aufgrund der vergleichsweise großen Unsicherheiten keine Bedeutung beigemessen wird. Insgesamt ist die Potentialabhängigkeit der differentiellen Kapazität nur schwach ausgeprägt, so dass ein Mittelwert über den gezeigten Doppelschichtbereich gebildet werden kann. Er beträgt bei Verwendung aller gezeigten Werte⁵ $\bar{C}_{d,20\text{ms}} = 8.69 \pm 0.11$ $\mu\text{F cm}^{-2}$.

Im Hinblick auf die Kurven im Graphen kann grundsätzlich vermutet werden, dass die Kapazitäten nach $t = 200$ ms trotz Unsicherheit über denen nach 20 ms liegen. Dieser Trend hatte sich auch in den Einzelmessungen gezeigt. Hierbei beträgt der Mittelwert⁶ $\bar{C}_{d,200\text{ms}} = 10.1 \pm 0.2$ $\mu\text{F cm}^{-2}$. Wie auch für die auf der kürzeren Zeitskala bestimmten Werte, ist für $C_{d,200\text{ms}}$ nur eine geringe Potentialabhängigkeit und sehr schwach ausgeprägte Minima bzw. Maxima erkennbar.

Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse der Strom- bzw. Kapazitätssmessungen hinsichtlich der generellen Kurvenformen in Abhängigkeit von der verwendeten Zeitskala⁷ und dem Elektroden-Potential⁸ sowie dem reziproken Esin-Markov-Koeffizienten⁹ (s. Kapitel 2.2) analysiert und interpretiert werden.

Allgemein deuten die in Kapitel 2.4.4 beschriebenen Ergebnisse in der Literatur darauf hin, dass an der Grenzfläche IL/Au unterschiedliche Doppelschichtprozesse auf verschiedenen Zeitskalen stattfinden. Dies zeigt sich auch in der vorliegenden Arbeit in Abb. 4.3e) und f) anhand der erkennbaren Zunahme der differentiellen

⁵hierbei wurde zuerst ein Mittelwert mit Standardabweichung gemäß Gl. 3.3 für die positiven und negativen $C_{d,20\text{ms}}$ -Werte gebildet und dann daraus der Mittelwert sowie ein Fehler mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung bestimmt

⁶die Berechnung erfolgte analog zu $\bar{C}_{d,20\text{ms}}$

⁷s. S. 48

⁸s. Gl. 2.46 auf S. 29

⁹s. Gl. 2.42 auf S. 27

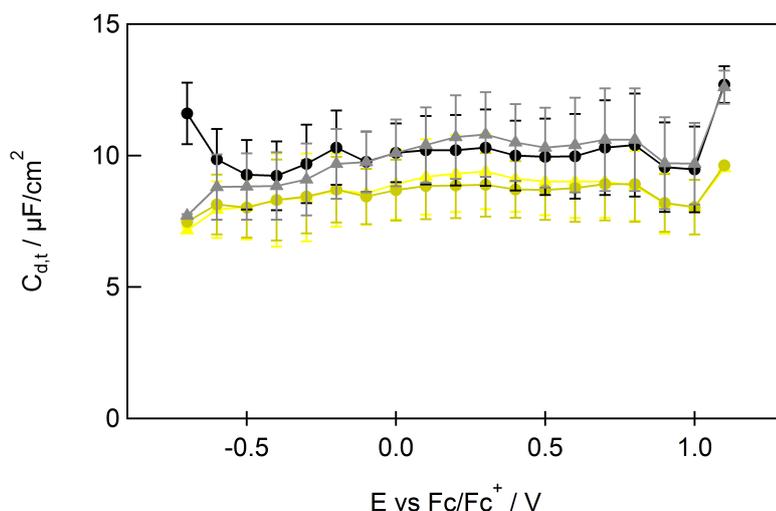


Abbildung 4.4.: Differentielle Kapazitäten nach $t = 20$ ms am Pulsende (Dreiecke/Kreise) und nach 200 ms (Dreiecke/Kreise) aus chronoamperometrischen Messungen in reinem [BMP][TFSI] an Gold(111). Durch positive Potentialpulse gewonnene Kapazitäten sind als Dreiecke dargestellt, negative Potentialpulse als Kreise.

Kapazität einhergehend mit der Abnahme des Potentials (Abb. 4.3a, b) bei Unterbrechung des Stromflusses (Abb. 4.3c, d) nach Pulsende. Die genaue Dauer und Reihenfolge der Prozesse hängt von diversen Faktoren ab, wie z. B. den Diffusionskonstanten [102–104], der Energie der Ionenadsorption [272], der sterischen Hinderung an der Oberfläche durch die Ionengröße [117] und der zu überwindenden Energiebarriere aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Ionen in der kompakten Schicht miteinander und mit der Oberfläche [102–104].

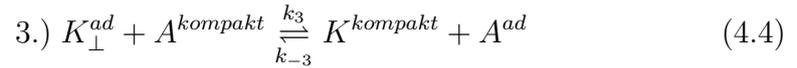
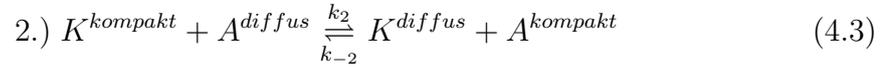
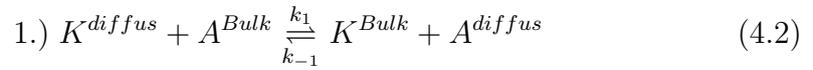
Während der (z. B. positiven) Potentialpulse bei $10 \text{ ms} < t < 20 \text{ ms}$ sollten nur schnelle Ladungsprozesse stattfinden, die wie auf S. 48 erläutert vermutlich mit einer Migration von „Gegen“-Ionen¹⁰ (z. B. Anionen) aus dem Flüssigkeitsvolumen in die diffusen Schichten der Multischicht¹¹ beginnen [233]. Die Zunahme der (in diesem Beispiel negativen) Ladungsdichte in den diffusen Schichten würde entsprechend der Kontinuumstheorie von Lee *et al.* [268] eine Migration (und Diffusion) der „Gegen“-Ionen (z. B. Anionen) innerhalb der diffusen Schichten und zur Oberfläche erleichtern, da die Beweglichkeit der „Gegen“-Ionen innerhalb der diffusen Schichten mit zunehmender „Gegen“-Ionen-Konzentration und dadurch zunehmen-

¹⁰damit sind die Ionen gemeint, die eine Ladung mit entgegengesetztem Vorzeichen zur Änderung der Oberflächen-Ladung infolge des Potentialpulses besitzen

¹¹ausführlich in Kapitel 2.3 erläutert

der Abstoßung zwischen gleich geladenen „Gegen“-Ionen steigen dürfte. Gleichzeitig könnte auch Desorption der „Ko“-Ionen¹² (z. B. Kationen) von der Oberfläche und ihre Migration (bzw. Diffusion) in die diffusen Schichten und von dort in das Flüssigkeitsvolumen außerhalb des Grenzsichtbereichs stattfinden. Dabei könnte die Abfolge und Zeitskala der einzelnen Prozesse mit den Energiebarrieren für die Diffusion und die Adsorption/Desorption korreliert sein.

Die folgenden Reaktionsgleichungen veranschaulichen die vermuteten Prozesse, wobei die Kationen bei positiven Potentialen $E \gg E_{pzc}$ gemäß dem Gittergasmodell von Kornyshev¹³ fast senkrecht (\perp) zur Oberfläche stehen sollten:



Hierbei bezeichnet A bzw. K das Anion bzw. Kation. Die Indices *Bulk*, *diffus* und *kompakt* stehen für die Spezies im Flüssigkeitsvolumen, in den diffusen Schichten der Multischicht und in der kompakten Schicht an der Elektroden-Oberfläche. Der Index *ad* meint die adsorbierte Spezies. k_1 , k_2 und k_3 beschreiben die Geschwindigkeitskonstanten der Hinreaktionen, die bei einer Potentialpuls-Amplitude $\eta > 0$ relevant werden, während sich k_{-1} , k_{-2} und k_{-3} auf die Rückreaktionen beziehen, die bei $\eta < 0$ bevorzugt werden. Die Aufteilung in die Schritte 2 und 3 soll vor allem Anschauungszwecken dienen, da in ILs kein Lösungsmittel vorhanden ist und deshalb eigentlich bereits der Wechsel der ionischen Spezies von den diffusen Schichten in die kompakte, oberflächennahe Schicht als „Adsorption“ bezeichnet werden kann.

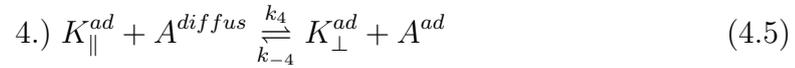
Schließlich sollten sich die Ionen während $t \approx 120$ ms [104] in der kompakten Schicht reorientieren, wobei sich der Neigungswinkel zwischen der Molekülachse¹⁴ und der Oberflächensenkrechten ändern kann [75, 237–239]. Infolgedessen würden bei positiver Elektroden-Polarisierung Gitterplätze an der Oberfläche für die (weitere) Ad-

¹²Ionen mit einer Ladung, die das gleiche Vorzeichen wie die Änderung der Oberflächen-Ladung infolge des Potentialpulses besitzt

¹³siehe Kapitel 2.3

¹⁴hiermit ist die Symmetrieachse, die durch das Stickstoffatom im Ring verläuft, gemeint

sorption von Anionen frei, was auch als „Elektrostriktion“ [116] bezeichnet wird.¹⁵ Die Kationen-Reorientierung könnte sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:



Hierbei werden die zur Oberfläche geneigten Kationen mit K_{\parallel}^{ad} und die senkrecht zur Elektrode stehenden Kationen mit K_{\perp}^{ad} bezeichnet. Eine formale Unterteilung in A^{diffus} und $A^{kompakt}$ wie in Gl. 4.3 und 4.4 wird aus Übersichtlichkeitsgründen nicht vorgenommen. Eine mögliche Anionen-Reorientierung wurde bisher in der Literatur nicht behandelt. Da die [TFSI]-Anionen jedoch keine unpolaren Alkylketten besitzen, die sich wie auf S. 29 beschrieben wie „latente“ Löcher verhalten können, wird eine mögliche Anionen-Reorientierung im Folgenden vernachlässigt. Auf einer ähnlichen Zeitskala wie die Kationen-Reorientierung sollte sich das Ionenverhältnis und die Anordnung in den diffusen Schichten verändern, um eine Kompensation der Überschussladung der kompakten Schicht zu ermöglichen, d. h. die Multischicht restrukturiert sich aufgrund des „Overscreening“-Effekts, der wie in Abb. 2.4 ersichtlich im gesamten Doppelschichtbereich mehr oder weniger stark ausgeprägt ist [187]. Dieser Restrukturierungs-Prozess könnte sich ebenso wie eine 2D-Neuorientierung der Ionen in der kompakten Schicht mit Ausbildung von polaren und unpolaren Domänen¹⁶ [320–322] eventuell einhergehend mit Rekonstruktionen der Gold-Oberfläche bei sehr negativen IPs [105, 109, 228] auch bis in den Sekundenbereich ($\Delta t \approx 10 - 100$ s [104]) hinziehen.

Folglich sollten die in Abbildung 4.4 gezeigten $C_{d,20\text{ms}}$ -Werte nur auf schnelle Prozesse wie Diffusion/Migration zwischen den diffusen Schichten und dem Flüssigkeitsvolumen außerhalb der Multischicht zurückgehen, während sich bei $C_{d,200\text{ms}}$ auch Einflüsse von spezifischer Adsorption/Desorption und Reorientierung der Ionen in der kompakten und den diffusen Schichten deutlich bemerkbar machen sollten. Deshalb wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Umladung der Doppelschicht bei $t \approx 200$ ms ungefähr abgeschlossen sein sollte und bei $t > 200$ ms z. B. langsame Elektroden-Rekonstruktionen stattfinden [102].

¹⁵siehe Abb. 2.3

¹⁶hiermit ist eine Phasentrennung auf der Nanometer-Skala gemeint, wobei die Kationen im Flüssigkeitsvolumen aufgrund ihrer unpolaren Alkylketten eine großporige, schwammartige Struktur ausbilden, in deren Poren sich polare Anionen aufhalten [320–322]

In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass $C_{d,20\text{ms}}$ nur der reinen DL-Umladung C_∞ aus Gl. 2.39 und dem Reaktionsschritt in Gl. 4.2 (und eventuell Gl. 4.3) entspricht, so dass sich die $C_{d,20\text{ms}}$ -Werte mit denen von Lockett *et al.* [114] vergleichen lassen. Die Gruppe fand mittels elektrochemischer Impedanzmessungen für [BMP]/[TFSI] an Gold(111) auf einer Zeitskala von $t = 1\text{ ms}$ nur eine schwache Potentialabhängigkeit der Kapazitäten mit Werten um $C_{d,1\text{ms}} \approx 8.5 \pm 0.5\ \mu\text{F cm}^{-2}$, was sehr gut mit den Werten der vorliegenden Arbeit übereinstimmt. Die $C_{d,200\text{ms}}$ -Werte liegen aufgrund der in Abb. 4.3a) und b) erkennbaren Potential-Relaxation nach Pulsende um ca. $2\ \mu\text{F cm}^{-2}$ über den nach 20 ms gefundenen Werten. Wie schon für die Gleichungen 4.3 bis 4.5 erläutert, geht dieser Unterschied auf nachgelagerte Relaxationsprozesse in der Doppelschicht zurück, wie z. B. Ionen-Reorientierung mit vorhergehender oder anschließender Adsorption/Desorption eines anderen Ions. Dementsprechend deuten die bei negativen Puls-Amplituden (**Kreise**) im Vergleich zu positiven Puls-Amplituden (**Dreiecke**) größeren $C_{d,200\text{ms}}$ -Werte besonders bei $E < -0.5\text{ V}$ (d. h. negativer) darauf hin, dass hier infolge negativer Pulse entweder mehr dem Puls nachgelagerte Prozesse stattfinden oder die Relaxationsprozesse infolge negativer Pulse schneller (bei $t \leq 200\text{ ms}$) abgeschlossen sind als die infolge positiver Pulse (bei $t > 200\text{ ms}$). Betrachtet man die stark zunehmende differentielle Kapazität mit der Zeit bei $E = -0.6\text{ V}$ in Abb. 4.3 e), dann erscheint die erste Erklärung wahrscheinlicher zu sein. Eine ausführlichere Diskussion erfolgt ausgehend von den Wärme-Quotienten auf S. 115. Bei diesem negativen Potential zeigt sich zudem im CV in Abb. 4.2a) eine starke betragsmäßige Zunahme der Stromdichte bei kathodischer Elektroden-Polarisierung, was allerdings im Strom in den Abbildungen 4.3c) und d) nicht erkennbar ist. Dieser Unterschied hängt vermutlich mit der unterschiedlichen Zeitdauer des Stromflusses während der zykovoltammetrischen und der chronoamperometrischen Messung zusammen. Wie in Kapitel 4.1.1 für das CV erläutert, lässt sich die zunehmende Stromdichte wahrscheinlich auf eine Reorientierung der Kationen in der kompakten Schicht bei Ausbildung einer reinen Kationen-Monolage zurückführen.

Insgesamt können die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Kapazitätskurven nicht zweifelsfrei als „kamelförmig“ oder „glockenförmig“ beschrieben werden, wie es das Kornyshev-Modell postuliert [179]. Der Kapazitätsverlauf ist deutlich komplexer, auch im Vergleich zu den Ergebnissen der chronoamperometrischen Messungen von Jitvisate *et al.* für [BMP]/[TFSI] an Pt, die einen eindeutig kamelförmigen Verlauf zeigen.

gen Kurvenverlauf fanden [206]. Diese Diskrepanz könnte auf die unterschiedlichen Zeitskalen, Elektrodenmaterialien¹⁷ und Untersuchungsmethoden [323] zurückgeführt werden. Außerdem zeigen Jitvisate *et al.* nur einen sehr kleinen Kapazitätsbereich von $\Delta C_{d,100\text{ ms}} = 2\ \mu\text{F cm}^{-2}$, wodurch die Maxima rein optisch sehr groß wirken.

Einen tieferen Einblick in das Verhalten der Doppelschicht bei Umladung gewährt die Elektrosorptionswertigkeit l bzw. der reziproke Esin-Markov-Koeffizient n' , wodurch die Abhängigkeit der Oberflächen-Ladung $\partial\sigma_M$ von der Ladung $\partial\sigma_S$ der Adsorbatschicht bei Betrachtung der Spezies S beschrieben wird. Die dazugehörigen Gleichungen 2.31 und 2.34 werden in Kapitel 2.2 eingeführt und erklärt. Da bei ILs wahrscheinlich von Koadsorption ausgegangen werden kann, werden die auf S. 24ff motivierten Koeffizienten und Kopplungsterme verwendet.

Experimentell lassen sich l und n' aus der Ladungsänderung der Elektrode berechnen. Allerdings müsste für die Bestimmung von l das Elektroden-Potential konstant gehalten und das chemische Potential der Ionen variiert werden, was für reine, d. h. lösungsmittelfreie Ionische Flüssigkeiten nicht möglich ist. Aus diesem Grund soll im Folgenden nur der reziproke Esin-Markov-Koeffizient abgeschätzt werden, der im Gegensatz zur Elektrosorptionsvalenz eine nur schwach von der Oberflächen-Ladung abhängige und darum für den gesamten Doppelschichtbereich relativ konstante Ladungszahl ist.

Für die Bestimmung des reziproken Esin-Markov-Koeffizienten aus der gesamten Ladungsänderung soll ein Umweg über die Kapazität analog zu Gl. 2.39 gegangen werden. Die Gesamtkapazität C_{ges} entspricht der Doppelschicht-Kapazität inklusive aller langsamen Prozesse wie Reorientierungen an der Oberfläche und Restrukturierungen in der Doppelschicht bzw. Multischicht. Wie in Kapitel 2.4.4 und auf Seite 100 erläutert, sollten diese Prozesse¹⁸ vermutlich bei $t \approx 200\text{ ms}$ abgeschlossen sein¹⁹, deshalb wird der in dieser Arbeit gemessene $\bar{C}_{d,200\text{ ms}}$ -Wert als differentielle Kapazität für die Umladung der gesamten Doppelschicht aufgefasst: $C_{ges} \approx \bar{C}_{d,200\text{ ms}} \approx 10.1\ \mu\text{F cm}^{-2}$.

Mit dieser Kapazität lässt sich mittels Gl. 2.44 die integrale Ladungsänderung der

¹⁷siehe Kapitel 2.2

¹⁸hierzu zählen keine faradayschen Prozesse

¹⁹die Restrukturierungen in den diffusen Teilen der Multischicht könnte sich allerdings wie auf Seite 100 beschrieben noch länger hinziehen

Oberfläche $\Delta\Delta\sigma_M$ bei Anlegen einer Potentialdifferenz ($E_2 - E_1$) bestimmen:

$$\Delta\Delta\sigma_M \approx C_{ges} (E_2 - E_1) \quad (4.6)$$

Betrachtet man die Adsorption einer Monolage Kationen, dann lässt sich die Potentialdifferenz ($E_2 - E_1$) folgendermaßen abschätzen:

Es kann davon ausgegangen werden, dass sich das *pzc* mit einer Gleichbesetzung von Anionen und Kationen an der Oberfläche²⁰ wie in Kapitel 4.1.1 motiviert bei $E_{pzc} = -0.2 \pm 0.1 \text{ V}$ befindet. Wenn man außerdem davon ausgeht, dass sich eine Monolage Kationen²¹ wie mittels STM gezeigt bei $E_{ML} \approx -1.2 \text{ V}$ ausbildet [109], dann beträgt die Potentialdifferenz, die mit einer Konzentrationsänderung der Kationen in der kompakten Schicht von $\Delta\Gamma = \frac{1}{2}$ Monolagen Kationen einhergeht $\Delta E \approx -1.0 \text{ V}$ mit einer Ungenauigkeit von $\Delta\Delta E = \pm 0.1 \text{ V}$. Somit lässt sich mittels Gl. 4.6 eine integrale Ladungsänderung für die Adsorption einer Monolage Kationen ($\Delta\Gamma = 1 \text{ ML}$ und $\Delta E = -2.0 \pm 0.2 \text{ V}$) in Höhe von $\Delta\Delta\sigma_{M,ML} \approx -20 \pm 2 \mu\text{C cm}^{-2}$ berechnen.

Aus dieser Änderung der Gesamtladung für die Ausbildung einer Monolage Kationen kann mittels Gl. 2.42 der reziproke Esin-Markov-Koeffizient für die Umladung der gesamten Doppelschicht bestimmt werden:

$$\Delta\Delta\sigma_M \approx -F \int_{\Gamma_{K,Exzess,E_1}}^{\Gamma_{K,Exzess,E_2}} n'_K d\Gamma_{K,Exzess} = -e n'_K \Delta\Gamma'_{K,Exzess} \quad (4.7)$$

Mit $\Delta\Gamma'_{K,Exzess}$ ist in dieser Formel die Änderung der Kationen-Exzess-Konzentration gemeint. Da für [BMP][TFSI] jedoch nur die Änderung der Kationen-Konzentration in der kompakten Schicht $\Delta\Gamma'_{K,OF} = \Gamma'_{K,OF,max} - 0$ während der Ausbildung einer Monolage Kationen bekannt ist, soll an dieser Stelle analog zu Gl. 2.34 ein neuer, reziproker Esin-Markov-Koeffizient definiert und im Folgenden verwendet werden, der sich auf die Bedeckungsänderung in der kompakten Schicht bezieht:

$$n'_K \equiv -\frac{1}{F} \cdot \left(\frac{\partial\sigma_M}{\partial\Gamma_{K,OF}} \right)_{\mu_K, \mu_A} = -\frac{1}{e} \cdot \left(\frac{\partial\sigma_M}{\partial\Gamma'_{K,OF}} \right)_{\mu_K, \mu_A} \quad (4.8)$$

$$\approx -\frac{1}{e} \cdot \left(\frac{\Delta\Delta\sigma_{M,ML}}{\Delta\Gamma'_{K,OF,ML}} \right)_{\mu_K, \mu_A} \quad (4.9)$$

²⁰d. h. Kationen-Oberflächen-Konzentration in der kompakten Schicht $\Gamma_{pzc} = \frac{1}{2}$ Monolage Kationen

²¹d. h. Kationen-Oberflächen-Konzentration in der kompakten Schicht $\Gamma = 1 \text{ ML}$ Kationen

Wie bereits oben für die Potentialdifferenz erläutert wurde die Kationen-Konzentration in der kompakten Schicht $\Gamma'_{K,OF,ML} = 1.9 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} via STM von Wen *et al.* [109] bestimmt, so dass man bei Adsorption der Kationen von diesem Wert ausgehen kann: $\Delta\Gamma'_{K,OF} = \Gamma'_{K,OF,ML} = 1.9 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2} . Somit beträgt der reziproke Esin-Markov-Koeffizient für die Kationen $n'_K = +0.66 \pm 0.07$.

Für die Interpretation dieses Wertes sind zwei Aspekte wichtig:

1. Welche Prozesse laufen bei Stromfluss im äußeren Stromkreis zwischen Flüssigkeitsvolumen (d. h. außerhalb der Grenzschicht) und Grenzschichtvolumen (d. h. in der Doppelschicht bzw. Multischicht) ab?

Wenn man Abb. 2.1 auf S. 11 betrachtet, dann sollte der Fluss von 1 Elektron im äußeren Stromkreis zur Metall-Oberfläche mit dem Übergang von 1 Kation aus dem Flüssigkeitsvolumen durch die Ebene H in das Grenzschichtvolumen verknüpft sein. Andererseits könnte aber auch 1 Anion das Grenzschichtvolumen durch H verlassen. Diese Reaktionen lassen sich durch Gl. 4.2 veranschaulichen.

2. Welche Prozesse könnten innerhalb des Grenzschichtvolumens bzw. der „Multischicht“ auftreten?

Die vermuteten Reaktionen wurden bereits detailliert auf S. 99f anhand der Gleichungen 4.3 bis 4.5 erläutert. Es kann u. a. zu Diffusion/Migration zwischen und innerhalb der diffusen Schichten und der kompakten Schicht sowie zu Adsorption/Desorption und Reorientierungen an der Elektroden-Oberfläche kommen.

Entsprechend dem reziproken Esin-Markov-Koeffizienten $n'_K \approx - \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \sigma_K} \right)_{\mu_K, \mu_A} \approx +0.66$ wäre die Adsorption eines einfach geladenen Kations an der Oberfläche mit einem Ladungsfluss von ≈ 0.66 Elektronen im äußeren Stromkreis verknüpft. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass ein Ladungsfluss von 1 Elektron im äußeren Stromkreis mittels folgender Gleichung mit der Kationen-Adsorption korreliert wäre:

$$\frac{1}{n'_K} = - \left(\frac{\partial \sigma_K}{\partial \sigma_M} \right)_{\mu_K, \mu_A} \quad (4.10)$$

Der Fluss von 1 Elektron sollte also mit der Adsorption von $\frac{1}{n'_K} = \frac{1}{0.66} \approx 1.5$ Kationen an der Oberfläche verbunden sein. Da wie oben in Punkt 1.) erklärt jedoch die

Netto-Ladung = 0 sein muss und somit zum Ladungsausgleich nur 1 Ladungsträger bzw. Ion durch die Ebene H wandern dürfte, müsste die überschüssige Ladung ($1.5 - 1 = +0.5$ Elementarladungen pro Elektronenumsatz), die sich aufgrund der Kationen-Adsorption im Grenzschichtvolumen ausbildet, auf andere Weise innerhalb des Grenzschichtvolumens kompensiert werden. Diese Kompensation könnte z. B. auf eine der folgenden Arten geschehen:

- Durch Koadsorption von 0.5 Anionen mit den 1.5 Kationen an der Oberfläche. Dadurch würde der Rest des Grenzschichtvolumens verhältnismäßig wenig vom Ladungsüberschuss spüren.
- Durch Ausbildung eines Anionen-Überschusses in der Schicht, die direkt an die kompakte Schicht angrenzt und im Folgenden als „2. Schicht“ bezeichnet wird. Dieser Sachverhalt und die Konsequenzen lassen sich wie auf S. 30 beschrieben als „Overscreening“-Effekt bezeichnen und führen zur Ausbildung einer Multischicht bestehend aus einer kompakten Schicht an der Oberfläche gefolgt von mehreren „diffusen“ Schichten mit einem oszillierenden Vorzeichen der Ladungsdichte und abnehmendem Ladungsüberschuss innerhalb der Schichten.

Da u. a. Röntgenreflexionsmessungen für [BMP]⁺ auf negativ geladenem Saphir in Anwesenheit des [FAP]-Anions [191] eine Oszillation der Ladungsdichte senkrecht zur Oberfläche zeigen, erscheint die 2. Erklärungsmöglichkeit wahrscheinlicher zu sein. Demnach würde der reziproke Esin-Markov-Koeffizient $n'_K \approx +0.66$ das von Kornyshev aufgestellte Multischicht-Modell sowie das Auftreten des „Overscreening“-Effekts bekräftigen.

Darüber hinaus zeigt sich bei Vergleich des experimentell bestimmten Koeffizienten mit dem auf S. 39 motivierten Erwartungswert von $n'_{K,theo} \approx +1.93$ ein Unterschied um einen Faktor 3. Diese große Diskrepanz könnte sich womöglich dadurch erklären lassen, dass $n'_{K,theo}$ von einem gleichmäßigen Austausch von Ionen in der ersten Schicht ausgeht. Dabei wird weder die „Elektrostriktion“ noch das „Overscreening“ berücksichtigt. Der experimentelle n'_K -Wert hingegen bezieht sich nur auf eine mittlere Kapazität $\bar{C}_{d,200\text{ms}}$, die an den Rändern des in Abb. 4.4 gezeigten Potentialbereichs vermutlich zunehmen könnte, da auch die Stromdichte im CV in Abb. 4.1 bei großen positiven bzw. negativen Potentialen $E \gg |E_{pzc}|$ zunimmt. Eine größere differentielle Kapazität würde einen größeren $\Delta\Delta\sigma_M$ -Wert und somit ein größeres n'_K zur Folge haben. Hinzu kommt, dass die Abschätzung

der Potentialdifferenz ($E_2 - E_1$) auf Näherungen basiert. Insgesamt entspricht n'_K folglich nur einem groben Richtwert für den reziproken Esin-Markov-Koeffizienten in einem Potentialbereich nahe des *pzc*.

Aus dem reziproken Esin-Markov-Koeffizienten der Kationen n'_K lässt sich vermutlich mittels dem auf S. 39 motivierten Kopplungsfaktor²² $\rho_{n'} = -1.08$ der reziproke Esin-Markov-Koeffizient für die Anionen-Adsorption/-Desorption $n'_A = n'_K \cdot \rho_{n'} = -0.72 \pm 0.07$ bestimmen. Analog zur Beschreibung für die Kationen würde dieser Koeffizient bedeuten, dass pro von der Elektroden-Oberfläche über den äußeren Stromkreis abgeflossenem Elektron $\left| \frac{1}{n'_K} \right| = \frac{1}{0.72} \approx 1.4$ Anionen an der Oberfläche adsorbiert würden, wodurch sich ein Ladungsüberschuss von $-1.4 - (-1) = -0.4$ Elementarladungen pro Elektronenumsatz im Grenzschichtvolumen ergeben würde. Dieser Überschuss würde vermutlich durch eine erhöhte Kationen-Konzentration in der zweiten Schicht kompensiert werden.

Alles in allem erlaubt die Bestimmung der reziproken Esin-Markov-Koeffizienten einen tieferen Einblick in das Ladungsverhalten der Doppelschicht für kleine bis mittlere²³ Oberflächen-Ladungen nahe des *pzc* und bekräftigt wahrscheinlich das „Overscreening“-Konzept.

Die Größe der im Rahmen dieser Arbeit auf einer Zeitskala von $t < 200$ ms gemessenen Doppelschichtkapazitäten wird u. a. von folgenden Faktoren beeinflusst:

- a) der Bedeckungsänderung der ionischen Spezies an der Oberfläche,
- b) dem Neigungswinkel der Kationen und die Größe des damit einhergehenden Dipolmoments und
- c) dem „Overscreening“-Effekt gekoppelt mit einer Multischicht-Bildung.

Wie stark diese Einflüsse sind, lässt sich allein anhand des Zyklovoltammogramms (Abb. 4.2 auf S. 93) und der differentiellen Kapazitäten (Abb. 4.4 auf S. 98) nicht feststellen. Zur Klärung dieser und weiterer offener Fragen zum Doppelschichtverhalten in ILs können jedoch andere Messmethoden herangezogen werden. Eine solche Methode ist die elektrochemische Mikrokalorimetrie, die im Rahmen dieser Arbeit wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erläutert zum ersten Mal zur de-

²²er beruht auf dem Verhältnis der Flächen der an der Oberfläche adsorbierten Anionen und Kationen

²³ $\kappa \approx 0.5$ in Abb. 2.4

taillierten Untersuchung von reinen²⁴ Ionischen Flüssigkeiten eingesetzt wird. Mit ihrer Hilfe werden thermodynamische und kinetische Informationen wie Entropie und Zeitverhalten der Doppelschichtbildung zugänglich.

4.1.3. Elektrochemische Mikrokalorimetrie

Im Rahmen dieser Arbeit und den betreuten Bachelorarbeiten [307, 313] wurden erstmals die Wärme-Effekte aufgrund elektrochemischer Reaktionen in reinen Ionischen Flüssigkeiten zugänglich. Im Folgenden werden zunächst alle Ergebnisse der mikrokalorimetrischen Untersuchung des Systems [BMP][TFSI]/Au(111) vorgestellt und dann gemeinsam diskutiert.

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Strommessungen während 10 ms-dauernder Potentialpulse im „reversiblen“ Doppelschichtbereich wurden von Wärmemessungen begleitet. In Abbildung 4.5a) und b) sind die zugehörigen Temperaturen relativ zur Temperatur vor Pulsbeginn, die am Sensor registriert wurden, für verschiedene Startpotentiale (IP, eng. *initial potential*) gezeigt. Links sind die Temperaturverläufe infolge negativer Potentialpulse ($\eta = -0.1$ V) und rechts infolge positiver Pulse ($\eta = +0.1$ V) für die ersten 200 ms der Temperatureaufzeichnung abgebildet.

Innerhalb der ersten 10 ms vor Pulsbeginn registriert der Sensor keinen Temperaturunterschied zwischen Arbeitselektrode und Umgebung. Mit Anlegen der Puls-Amplituden bei $t = 10$ ms steigt bzw. sinkt die gemessene Temperatur bis zum Pulsende bei $t = 20$ ms. Trotz der elektrischen Abkoppelung der Zelle setzt sich die Erwärmung/Abkühlung danach bis $t \approx 23$ ms - 35 ms fort, um dann zum Ausgangswert zurückzukehren.

Für das Verständnis der Transienten ist der Vergleich mit der **schwarzen** Kurve wichtig. Diese Kurve zeigt, wie in Kapitel 3.6.2 beschrieben, die Wärmeantwort des Sensors auf einen Laserpuls. Ist eine große Abweichung zwischen dem Verlauf der Wärme aufgrund eines Potentialpulses und dem Verlauf infolge eines Laserpulses erkennbar, deutet dies auf dem Puls nachgelagerte Prozesse im elektrochemischen System hin.

Wie in Abbildung 4.5b) erkennbar, erwärmt sich der Sensor bei Anlegen von positiven Puls-Amplituden für positive Startpotentiale. Auffällig ist, dass negative Puls-Amplituden in einer betragsmäßig gleich großen Abkühlung des Sensors (Abb.

²⁴d. h. fast wasser- und sauerstofffrei mit dem in Tabelle 3.1 angegebenen Gehalt an Verunreinigungen in der Merck-IL

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

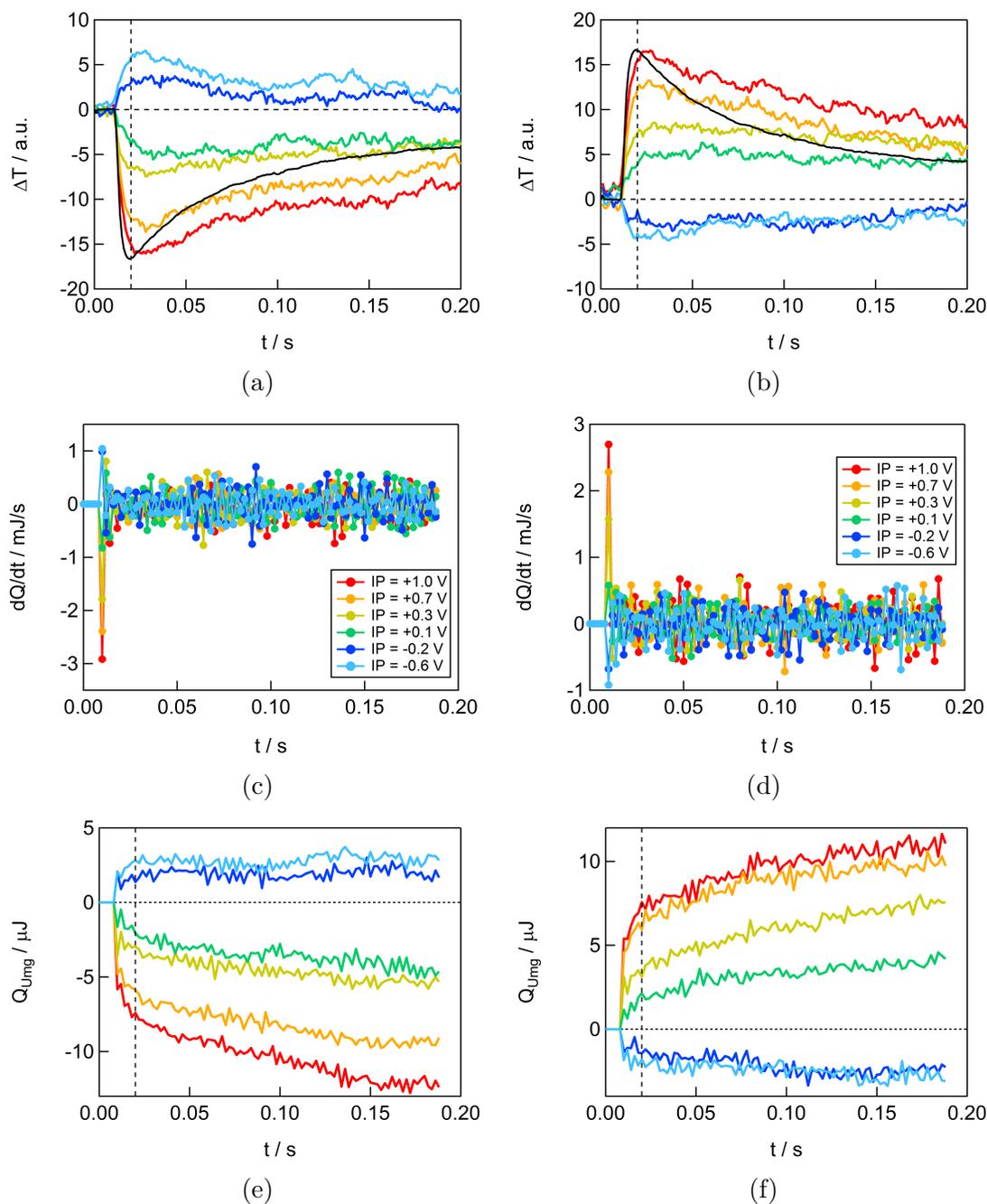


Abbildung 4.5.: Transienten für die Sensortemperatur relativ zur Temperatur vor Pulsbeginn (a und b), den Wärmefluss (c und d) und die integrierte Wärme (e und f) aus der Kurven-Anpassung (90 Pulse à 2 ms) für negative (links) und positive (rechts) Potentialpuls-Amplituden ($\eta = \pm 0.1$ V) bei verschiedenen Startpotentialen (IP) im System [BMP][TFSI]/Au(111). Der Wärmeverlauf am Sensor infolge eines Laserpulses ist in **schwarz** hinzugefügt. Die Temperatur ist in systeminternen Einheiten (a.u., eng. *arbitrary units*) angegeben. Das Pulsende ist gestrichelt eingezeichnet.

4.5a) resultieren. Mit steigendem, positivem IP nimmt die gemessene Sensortemperatur zu. Der Maximal- bzw. Minimalwert wird nicht genau am Pulsende, sondern einige ms später erreicht.

Besonderes Augenmerk soll darauf gerichtet werden, dass das Abklingen der Wärme bzw. Kälte nach $t = 20$ ms (gestrichelte Linien) bei positiven IPs langsamer stattfindet als die oben beschriebene Wärmeantwort des Sensor-Zell-Aufbaus auf einen Laserpuls (**schwarze** Kurve). So erreicht die Wärme bzw. Kälte innerhalb der gezeigten 200 ms nicht ihren Ausgangswert von $\Delta T = 0$ a.u.

Im Unterschied zu positiven IPs findet bei negativen IPs (**blaue** Kurven) unter Verwendung positiver Puls-Amplituden (Abb. 4.5b) eine erkennbare Abkühlung des Sensors statt. Negative Potentialpulse (Abb. 4.5a) bewirken hingegen wieder eine betragsmäßig fast gleich große Erwärmung.

Zur Quantifizierung des langsamen Wärme-Eintrags am Sensor nach Pulsende ist eine Anpassung des gesamten Wärmeflusses nötig. Um den Einfluss von Drift und eventuell auftretenden, sehr langsamen und irreversiblen Veränderungen der Elektroden-Oberfläche [102, 106] möglichst gering zu halten, wurde der Temperaturverlauf bis $t = 200$ ms mit Hilfe der Wärmeantwort des Sensors auf einen 2 ms-dauernden Laserpuls nachgebildet. Das Vorgehen ist detaillierter in Kapitel 3.6.2 und den Arbeiten von Bickel [311] und Frittmann [99, 312] beschrieben.

Der aus der Anpassung resultierende Wärmefluss (c, d) wurde zusammen mit der daraus berechneten, integralen Wärme (e, f) zu dem Temperaturverlauf in Abbildung 4.5 hinzugefügt. Die Transienten infolge negativer bzw. positiver Potentialpuls-Amplituden bei verschiedenen Startpotentialen sind wieder links bzw. rechts dargestellt.

Der Peak bei $t = 12$ ms deutet darauf hin, dass der Wärmefluss für alle IPs und Pulsamplituden hauptsächlich zu Beginn des Potentialpulses stattfindet. Bei $t > 12$ ms ist mit dem bloßen Auge keine Tendenz zu positiven oder negativen Werten erkennbar. Die Betrachtung der Wärme (e, f), die zwischen Pulsbeginn und dem Zeitpunkt t zu- bzw. abgeführt wurde, zeigt allerdings, dass die mit der Umgebung ausgetauschte Kälte bzw. Wärme für negative (Abb. e) bzw. positive Überpotentiale (Abb. f) bei positiven IPs auch nach Pulsende zunimmt. Dieses Verhalten erinnert an die in Abb. 4.3 e) und f) erkennbare und im vorangegangenen Kapitel ausführlich diskutierte Zunahme der Kapazität bei $t > 20$ ms.

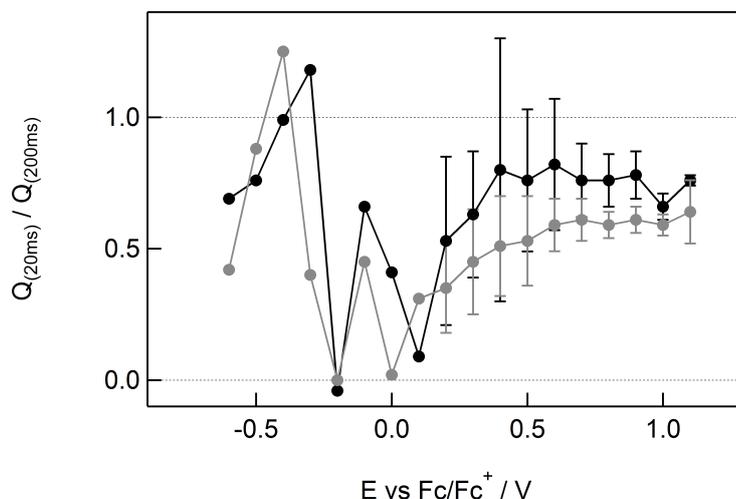


Abbildung 4.6.: Quotienten aus der Wärme nach 20 ms und 200 ms für **positive** und **negative** Potentialpuls-Amplituden ($\eta = \pm 0.1$ V). Die Aussagekraft der Quotienten im negativen Potentialbereich ist als gering einzuschätzen.

Zur weiteren Charakterisierung der nach Pulsende²⁵ gemessenen Wärme-Einträge werden die Quotienten $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}}$ gebildet. Sie beschreiben den Anteil der Wärme, die schon bei Pulsende nach 20 ms am Sensor registriert wurde im Verhältnis zur Wärme, die insgesamt nach 200 ms gemessen wurde.

In Abbildung 4.6 wurden die Mittelwerte der Quotienten für positive (**grau**) und negative (**schwarz**) Potentialpuls-Amplituden aufgetragen. Bei $IP < +0.2$ V liefern die Quotienten und ihre Ungenauigkeiten keine sinnvollen Erkenntnisse, da die integralen Wärmen nach 20 ms und 200 ms sehr klein sind und sich sehr ähneln. Deshalb wurden die überproportional großen Fehlerbalken aus Übersichtlichkeitsgründen nicht angegeben.

Wie im Graphen gezeigt, nehmen die Quotienten für positive Potentialpulse (**grau**) von $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}} \approx 0.35$ bei $E = +0.2$ V zu $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}} \approx 0.6$ bei $E = +0.6$ V zu und bleiben dann bis $E = +1.1$ V konstant. Für negative Potentialpulse (**schwarz**) vergrößern sich die Quotienten von $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}} \approx 0.50$ bei $E = +0.2$ V zu $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}} \approx 0.8$ bei $E = +0.4$ V und bleiben dann für positivere IPs ungefähr bei diesem Wert. Insgesamt liegen die Quotienten für negative Puls-Amplituden im betrachteten Potentialbereich über den Quotienten für positive Puls-Amplituden.

²⁵d. h. $t > 20$ ms

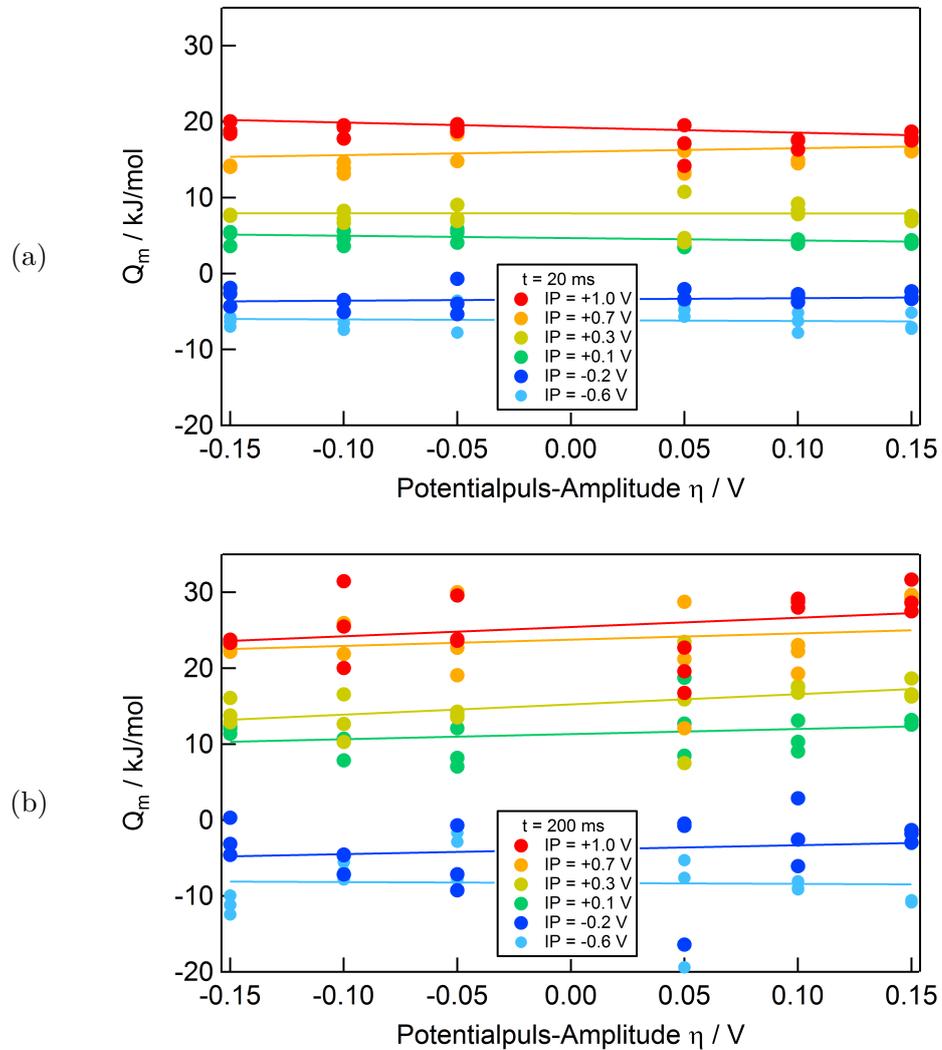


Abbildung 4.7.: Auftragung der molaren Wärme Q_m nach 20 ms (a) und nach 200 ms (b) aus der Kurven-Anpassung gegen die angelegte Puls-Amplitude η für verschiedene Startpotentiale (IP, eng. *initial potential*).

Aus den mittels Kurven-Anpassung bestimmten Wärmen Q_t erhält man wie in Kapitel 3.6.2 erläutert durch Normierung auf die im Puls geflossene Ladung und Multiplikation mit dem Kalibrierwert die molare Wärme Q_m beim entsprechenden Startpotential. Diese molaren Wärmen sind in Abbildung 4.7 bei verschiedenen IPs gegen die jeweils angelegte Puls-Amplitude η gezeigt. Erkennbar ist, dass die beim gleichen Startpotential gemessenen molaren Wärmen ungefähr auf einer Geraden liegen, wie es auch im Hinblick auf Gl. 3.2 zu erwarten war. Es fällt auf, dass die Messwerte bei identischem IP und η für $t = 200$ ms infolge von Drift mehr streuen als nach 20 ms. Überdies besitzen die Steigungen der Regressionsgeraden für die nach 20 ms gemessenen molaren Wärmen in Abb. 4.7a) für $IP > 0$ einen Wert von 0 oder ein negatives Vorzeichen, während die Geraden durch die Wärmen nach 200 ms in Abb. 4.7b) ganz leicht zunehmen mit Werten von $\frac{Q_{m,200\text{ms}} - \Pi}{\eta} = 6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$ bis $12 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

Durch Interpolation der molaren Wärmen auf eine Puls-Amplitude $\eta = 0 \text{ V}$ erhält man gemäß Gleichung 3.2 direkten Zugang zur Peltierwärme Π , die mittels Gl. 2.25 mit der molaren Entropieänderung $\Delta_R S_{ox}$ bei Betrachtung der anodischen Reaktionsführung verknüpft ist.²⁶

Die aus den Wärmen bei $t = 20$ ms und 200 ms ermittelten Π - bzw. $\Delta_R S_{ox}$ -Werte wurden in Abb. 4.8a) bzw. b) gegen das jeweilige Startpotential aufgetragen. Da die Umladung der Doppelschicht wie für die differentielle Kapazität auf S. 100ff diskutiert vermutlich erst bei $t \approx 200$ ms beendet ist, dienen die Werte nach $t = 20$ ms zur Veranschaulichung des Zeitverhaltens der reversiblen Prozesse. Aus diesem Grund soll der Fokus auf $\Pi_{200\text{ms}}$ bzw. $\Delta_R S_{200\text{ms}}$ gelegt werden.

Die Peltierwärme nimmt stetig zu von $\Pi_{200\text{ms}} = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $E = -0.6 \text{ V}$ bis $\Pi_{200\text{ms}} = +24 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $E = +1.1 \text{ V}$ mit einem Nulldurchgang bei $E_{200\text{ms}} \approx -0.2 \text{ V}$. Dementsprechend sinkt die molare Entropieänderung von $\Delta_R S_{200\text{ms}} = +27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei $E = -0.6 \text{ V}$ zu $\Delta_R S_{200\text{ms}} = -80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei $E = +1.1 \text{ V}$. Wie in Gl. 2.25 ersichtlich, muss sich für $\Delta_R S_{ox}$ ebenfalls ein Nulldurchgang bei den gleichen Potentialen wie für Π ergeben.

Da die Doppelschicht-Bildung infolge eines Potentialpulses wie oben erwähnt bei $t = 20$ ms wahrscheinlich noch nicht abgeschlossen ist, wird die folgende Auswertung nur für die $\Delta_R S_{200\text{ms}}$ -Werte durchgeführt: Integration bzw. Summation der molaren Entropieänderung über die im CV geflossene Ladungsdichte in Abb. 4.2

²⁶die Raumtemperatur der Messungen betrug $T = 298 \text{ K}$

und Normierung auf die Ladungszahl z und die Elementarladung e ergibt die integrierte Entropie S . Durch Zuordnung der berechneten Entropie-Werte S zu dem jeweiligen Elektroden-Potential, bei dem die molaren Entropieänderungen gemessen wurden, erhält man die potentialabhängige, integrierte Entropie S_E :

$$S_E = \int_{\Delta\sigma_{M,-0.6\text{V}}}^{\Delta\sigma_{M,+1.1\text{V}}} \frac{\Delta_R S_{ox}}{ze} d\sigma_M = \sum_{\Delta\sigma_{M,-0.6\text{V}}}^{\Delta\sigma_{M,+1.1\text{V}}} \frac{\Delta_R S_{ox}}{ze} \Delta\sigma_M \quad (4.11)$$

Somit beschreibt S_E die Zustandsänderung zwischen einem Start- und Endzustand, wie er bei einem jeweils gegebenen Potential in der Doppelschicht vorliegt. Aus Übersichtlichkeitsgründen wird S_E im Folgenden mit S abgekürzt.

Da es sich bei der Skala der Entropie S um eine relative Skala handelt, wird das Maximum der S -Kurve willkürlich als Nullpunkt festgelegt.²⁷ Der resultierende Kurvenverlauf für $S - S_{max}$ ist in Abb. 4.8c) für $t = 200$ ms gezeigt. Das Maximum befindet sich am gleichen Potential wie das pzc , so dass die Entropie von diesem Potential zu negativeren oder positiveren Potentialen hin allmählich abnimmt.

Insgesamt zeigt sich also, dass die Zunahme der Peltierwärme von negativen zu positiven Potentialen im gesamten Doppelschichtbereich zu einer parabelförmigen Entropiekurve mit einem Maximum am Ladungsnullpunkt führt.

Diskussion

Bei Betrachtung des Temperaturverlaufs (a, b) und der integrierten Wärme (e, f) in Abbildung 4.5 fällt zuallererst auf, dass positive Potentialpuls-Amplituden (b, f) je nach Startpotential mit einer Erwärmung bzw. Abkühlung der Arbeitselektrode einhergehen, während negative Amplituden (a, e) bei den gleichen Startpotentialen den gegenteiligen Effekt haben und zu betragsmäßig gleich großen Abkühlungen bzw. Erwärmungen führen. Ein Vergleich der experimentellen Temperatur-Transienten mit der Wärmeantwort des Sensors (**schwarze** Kurve) auf einen Laserpuls zeigt zudem, dass nachgelagerte Prozesse auftreten, die die Elektrode noch länger als erwartet abkühlen oder erwärmen. Dieser nach Pulsende²⁸ gemessene Wärme-Eintrag mit dem gleichen Vorzeichen wie die im Puls erzeugte Wärme ist erstaunlich, da wie in Kapitel 2.1.2 geschildert das Anlegen eines Überpotentials

²⁷dadurch wird die Vergleichbarkeit mit anderen ILs oder Modellen verbessert

²⁸d. h. $t > 20$ ms

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

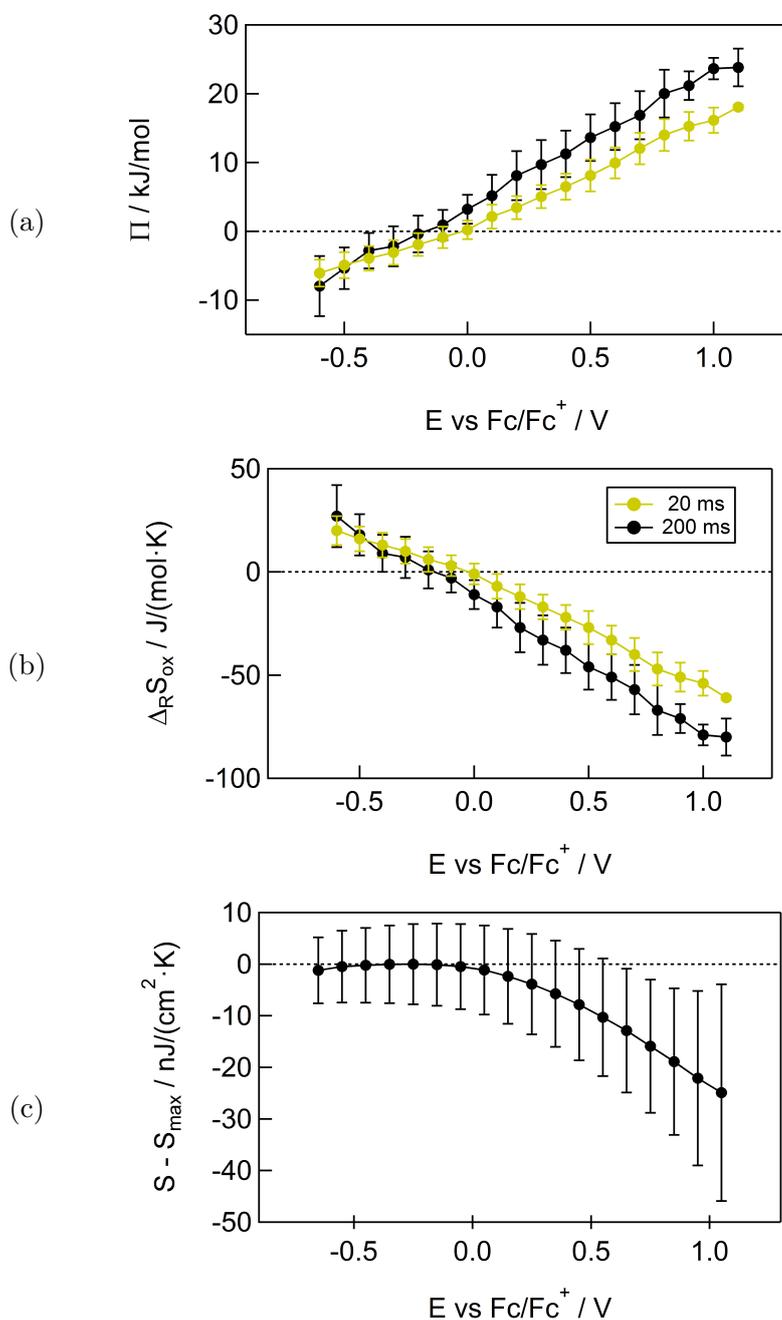


Abbildung 4.8.: Peltierwärme Π (a) und molare Entropieänderung $\Delta_R S_{ox}$ bei anodischer Reaktionsführung (b) nach $t = 20$ ms (**gelb**) und nach 200 ms (**schwarz**) in reinem [BMP][TFSI] an Gold(111). Für die integrierte Entropie relativ zum Entropiemaximum $S - S_{max}$ (c) werden nur Werte nach 200 ms gezeigt.

immer eine Erwärmung des Systems bewirken sollte.

Eine Erklärung für die Vorzeichenumkehr des Temperaturverlaufs in ungefähr gleicher Höhe bei Umkehr der Puls-Amplitude könnte eine schnelle Gleichgewichtseinstellung und -Verschiebung des Systems bei Anlegen eines Potentialpulses sein, wie man es für einen idealen Kondensator erwarten würde. Das tatsächliche Überpotential würde somit sehr klein werden, weshalb die stattfindenden Prozesse als weitestgehend reversibel bezeichnet werden können. Dementsprechend scheint sich die in Kapitel 4.2 getroffene Wahl des Doppelschichtbereichs als richtig erwiesen zu haben.

Zur Quantifizierung der nach Pulsende²⁹ gemessenen Wärme-Einträge dienen die Quotienten in Abbildung 4.6. Die phänomenologische Bedeutung der Quotienten ist folgendermaßen: Bei $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}} \approx 1$ sind alle Prozesse bereits am Pulsende bei $t = 20\text{ ms}$ bzw. $\Delta t = 10\text{ ms}$ abgeschlossen, so dass keine nach Pulsende gemessenen Wärme-Einträge am Sensor registriert werden. Je weiter sich der Quotient hingegen dem Wert 0 annähert, desto länger dauern die zugrundeliegenden, stromflussfreien Prozesse und desto mehr Wärme kommt zeitversetzt zum Pulsende am Sensor an. Quotienten > 1 deuten darauf hin, dass z. B. eine schnelle, starke Erwärmung gefolgt von einer langsameren, schwächeren Abkühlung stattfindet, wie es bei Metall-Abscheidungen gekoppelt mit chemischen Reaktionen auftreten kann [324]. Die Abfolge abkühlender und erwärmender Prozesse kann sich auch in einem negativen Quotienten äußern, wobei dann der langsamere Prozess mehr Wärme bzw. Kälte erzeugt als der schnelle.

Für die $Q_{20\text{ ms}}$ -Werte in Abb. 4.6 sollten wie auf Seite 48 und 99 beschrieben hauptsächlich Migrations- (und Diffusions-) Prozesse der „Gegen“-Ionen³⁰ aus dem Flüssigkeitsvolumen in die Multischicht und der „Ko“-Ionen³¹ aus der Multischicht in das Flüssigkeitsvolumen relevant sein [106, 233, 268], während $Q_{200\text{ ms}}$ zusätzlich Reorientierungen und Umstrukturierungen in der kompakten und den diffusen Schichten umfassen dürfte.

Eine Übersicht der ausgehend vom Gittergasmodell in Kapitel 2.3 vermuteten und im Folgenden teilweise näher erläuterten Prozesse bietet Tabelle 4.1.

Von den in Abb. 4.6 erkennbaren Quotienten sind nur die Werte bei $E \leq -0.5\text{ V}$

²⁹d. h. $20\text{ ms} < t < 200\text{ ms}$

³⁰Ionen mit einer Ladung, die das entgegengesetzte Vorzeichen zur Pulsladung besitzt

³¹Ionen mit einer Ladung, die das gleiche Vorzeichen zur Pulsladung besitzt

4. Elektrochemische und mikrokolorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

	$E \leq -1.2 \text{ V}$	$-1.2 \text{ V} < E \leq -0.5 \text{ V}$	$-0.5 \text{ V} < E \leq +0.1 \text{ V}$	$+0.1 \text{ V} < E < +0.5 \text{ V}$	$E \geq +0.5 \text{ V}$
K:	Adsorption/ Desorption +Reorientierung (Ring zur OF)	Adsorption/ Desorption (+Reorientierung) (Ring zur OF)	Reorientierung (Ring zur OF)	Reorientierung (Alkylkette zur OF)	Adsorption/ Desorption
A:	-	Adsorption/ Desorption	Adsorption/ Desorption	Adsorption/ Desorption	Adsorption/ Desorption

Tabelle 4.1.: Vermutete Reorientierungsprozesse in der Doppelschicht [BMP][TFSI]/ Gold(111). Bedeutung der Abkürzungen:

K: [BMP]-Kation; A: [TFSI]-Anion

und $E \geq +0.2 \text{ V}$ relevant, da sowohl $Q_{20 \text{ ms}}$ als auch $Q_{200 \text{ ms}}$ für Startpotentiale $-0.5 \text{ V} < E < +0.2 \text{ V}$ sehr klein sind. Dadurch werden die Fehler sehr groß und die Quotienten lassen keine verlässliche Schlussfolgerung zu.

Für $E \leq -0.5 \text{ V}$ und $E \geq +0.2 \text{ V}$ sind aber verlässliche Aussagen möglich. Hier liegen die Quotienten zwischen 0.35 und 0.9. Dadurch ergeben sich zwei Schlussfolgerungen, die die Vermutungen ausgehend von den differentiellen Kapazitäten in Abb. 4.3 bestätigen und ergänzen:

1. Es finden vermutlich Reorientierungsprozesse in der Multischicht nach Pulsende statt (wegen $\frac{Q_{20 \text{ ms}}}{Q_{200 \text{ ms}}} \neq 1$).
2. Die langsameren Prozesse nach Pulsende besitzen in Hinblick auf die Wärmeentwicklung das gleiche Vorzeichen wie die schnellen Prozesse, die während des Pulses stattfinden (wegen $0 < \frac{Q_{20 \text{ ms}}}{Q_{200 \text{ ms}}} < 1$). Da die schnellen Prozesse wie anhand der Transienten in Abb. 4.5 diskutiert großteils reversibel sind, sollten folglich auch die langsamen Prozesse überwiegend reversiblen Charakter besitzen.

Bei $E \leq +0.5 \text{ V}$ kommt es wie in Kapitel 2.4.4 beschrieben und in Tabelle 4.1 gezeigt vermutlich hauptsächlich zu Reorientierungen der Kationen direkt an der Elektrode. Die Kationen verändern ihren Neigungswinkel zur Oberfläche mit dem angelegten Potential, anstatt (nur) adsorbiert/desorbiert zu werden. Infolge positiver Potentialpulse richten sich die zur Oberfläche geneigten Kationen demnach wahrscheinlich auf, während davon unabhängig auf der gleichen oder einer schnelleren Zeitskala eine Anionen-Adsorption stattfindet.³² Diese Prozesse werden anhand von Gleichung 4.5 veranschaulicht. Wenn die Wechselwirkungen der

³²abhängig davon, wie dicht die Elektrode mit Ionen besetzt ist

flacher adsorbierten Kationen miteinander (aufgrund des hydrophoben Charakters der Kationen-Alkylketten) bzw. mit der Elektrode³³ stärker wären als für die eher senkrecht adsorbierten Kationen, könnte sich dadurch eine höhere Energiebarriere für die Reorientierung als für die Adsorption/Desorption der Kationen ergeben. Andererseits könnte sich der Neigungswinkel der Kationen an der Oberfläche auch kollektiv für viele Kationen ändern. In beiden Fällen könnten sich unabhängig vom Vorzeichen der Puls-Amplitude z. B. vergleichsweise größere $Q_{200\text{ms}}$ -Werte als ohne Reorientierung ergeben, wenn Adsorption/Desorption und Reorientierung voneinander unabhängige Prozesse wären.

Diese Überlegungen wären eine mögliche Erklärung dafür, wieso die Quotienten für positive und negative Pulse wie in Abb. 4.6 ersichtlich im Bereich $0.1\text{ V} < E \leq +0.6\text{ V}$ mit sinkendem Startpotential abnehmen, anstatt konstant zu bleiben.

Aus den in Abb. 4.7 gezeigten Steigungen der Regressionsgeraden bei Auftragung der molaren Wärme gegen die angelegte Puls-Amplitude lässt sich mittels Gl. 3.2 die irreversible Erwärmung Q_{Pol} in der Doppelschicht aufgrund eines angelegten Überpotentials η bestimmen. Dieses Überpotential muss nicht mit der jeweiligen Höhe der Potentialpuls-Amplitude übereinstimmen. Stattdessen ergibt sich das tatsächliche Überpotential aus der Differenz zwischen der Puls-Amplitude und einem sehr schnell eingestellten, unbekanntem Gleichgewichtspotential. Wie auf S. 100 motiviert kann davon ausgegangen werden, dass die DL-Umladung erst bei $t \approx 200\text{ ms}$ abgeschlossen ist. Folglich sollte das Überpotential mit der für Abb. 4.3 diskutierten Potential-Relaxation nach Pulsende (Puls-Amplitude von $\eta = +0.1\text{ V}$) in Höhe von ungefähr $\Delta E \approx 0.005\text{ V}$ bis 0.025 V korreliert sein. Im Folgenden werden deshalb nur die Steigungen für $Q_{m,200\text{ms}}$ interpretiert, da sich das System bei $t = 20\text{ ms}$ noch nicht im Gleichgewicht befindet und deshalb auch Steigungen nahe 0 oder mit schwach negativen Werten gefunden werden.

Für $t = 200\text{ ms}$ erhält man nur positive Steigungen von $\frac{Q_{m,200\text{ms}} - \Pi}{\eta} = 6\text{ kJ mol}^{-1}\text{ V}^{-1}$ bis $12\text{ kJ mol}^{-1}\text{ V}^{-1}$. Diese Steigungen bedeuten, dass infolge eines Potentialpulses mit einer Puls-Amplitude von $\eta = +0.1\text{ V}$ eine irreversible Erwärmung von $Q_{m,200\text{ms}} - \Pi \approx +1\text{ kJ mol}^{-1}$ festgestellt werden kann. Das heißt, dass aufgrund eines tatsächlichen Überpotentials in Höhe von $\eta \approx +0.01\text{ V}$ $W_{el} \approx +1\text{ kJ mol}^{-1}$ mehr elektrische Energie in das System eingebracht wurde, als für die Umladung der Doppelschicht nötig wäre.

³³dies wird auf S. 23 motiviert

Die grafische Darstellung der molaren Wärmen als Funktion der Puls-Amplitude in Abb. 4.7 veranschaulicht und spezifiziert die Vermutungen, die im Hinblick auf die Quotienten in Abb. 4.6 geäußert wurden:

1. Bei der Auftragung der molaren Wärme nimmt der Wert für den y-Achsenabschnitt, d. h. die reversibel ausgetauschte Wärme Π , sowie die Steigungen der Ausgleichsgeraden, d. h. der irreversible Wärme-Eintrag aufgrund des Überpotentials, mit der Zeit zu. Dementsprechend sind die Doppelschicht-Prozesse wie bereits auf S. 100 motiviert bei $t = 20$ ms noch nicht vollständig abgelaufen.
2. Die Zunahme des Werts für den y-Achsenabschnitt mit der Zeit bedeutet, dass die Erwärmung/Abkühlung bei $t > 20$ ms das gleiche Vorzeichen wie die im Puls verzeichnete Wärme/Kälte besitzt. Die zugrundeliegenden Prozesse müssen folglich reversibel sein, da irreversible Prozesse immer eine Erwärmung bewirken würden.

Die reversiblen Prozesse auf der kurzen und längeren Zeitskala können anhand der Peltierwärmen Π und molaren Entropieänderungen $\Delta_R S_{ox}$ bei anodischer Reaktionsführung näher charakterisiert werden. Da die Doppelschicht-Umladung wahrscheinlich erst bei $t \approx 200$ ms abgeschlossen ist,³⁴ sollen die Werte bei $t = 20$ ms hauptsächlich zur Veranschaulichung des Zeitverhaltens der reversiblen Doppelschicht-Prozesse dienen.

Die durch Interpolation der molaren Wärmen bestimmten Peltierwärmen in Abb. 4.8a) bzw. molaren Entropieänderungen in Abb. 4.8b) besitzen bei $t = 20$ ms betragsmäßig kleinere Werte als bei $t = 200$ ms.

Darüber hinaus ergibt sich aus den Gleichungen 2.25 und 4.11 die in den Abb. a) bis c) erkennbare Korrelation zwischen Π , $\Delta_R S$ und $S - S_{max}$: eine positive Peltierwärme (Abb. a) geht mit einer negativen Entropieänderung (Abb. b) bzw. Abnahme der Entropie (Abb. c) einher und umgekehrt. Dadurch erhält man einen parabelförmigen Kurvenverlauf für die integrierte Entropie (Abb. c) bei der Doppelschicht-Umladung mit einem Maximum bei dem Potential, an dem die Peltierwärme und die Entropieänderung einen Nulldurchgang aufweisen. Ungefähr dort befindet sich für den Doppelschichtzustand nach $t = 200$ ms auch das auf Seite 92 erwähnte

³⁴siehe S. 100

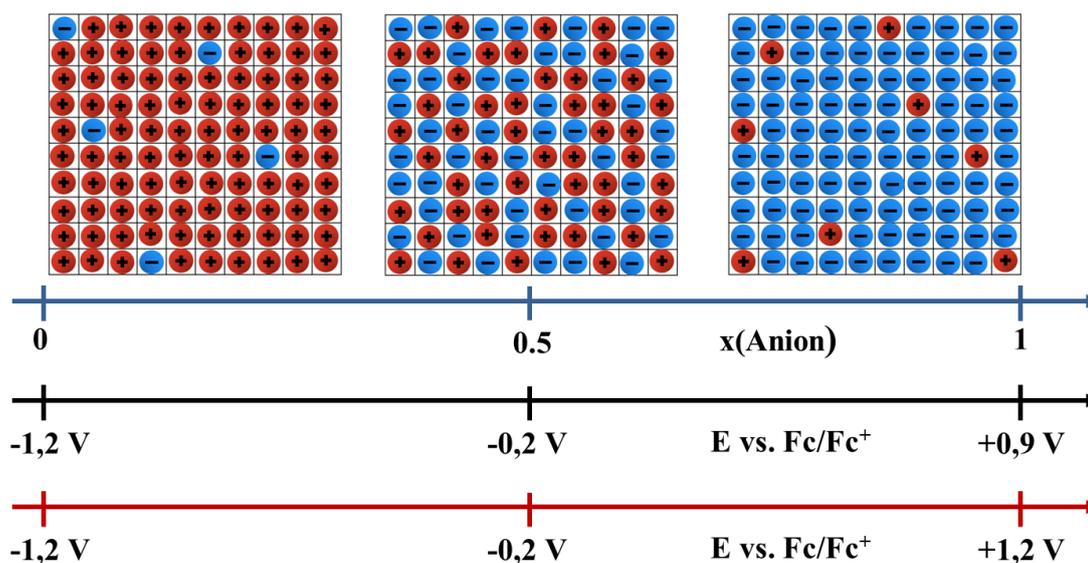


Abbildung 4.9.: Schematische Darstellung des Gittergasmodells für eine IL bestehend aus sphärischen, gleich großen Kationen (**rot**) und Anionen (**blau**). Beispielhafte Ionenanordnungen sind bei Elektrodenpotentialen nahe einer Monolage Anionen ($x \approx 0$), einer Monolage Kationen ($x \approx 1$) und am pzc ($x \approx 0.5$) dargestellt. Die Korrelation mit der Potentialskala wird im Text erläutert.

Nullladungspotential $E_{pzc} = -0.2 \pm 0.1$ V.

Die kleine Verschiebung des Maximums um $\Delta E < -0.1$ V von $t = 20$ ms zu $t = 200$ ms passt zu den Erkenntnissen aus Immersions-Messungen von Vargas-Barbosa *et al.* [106]. Sie fanden für die IL [BMIM][PF₆] an Gold(111) eine pzc -Verschiebung um $\Delta E \approx -0.08$ V zwischen $\Delta t = 10$ ms und $\Delta t = 200$ ms.

Somit stellt der Zusammenhang $E_{\text{Nulldurchgang}} \approx E_{pzc}$ ein zentrales Ergebnis der vorliegenden Arbeit dar. Wenn sich eine Allgemeingültigkeit für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold herauskristallisieren würde, könnte es sich bei der elektrochemischen Mikrokolorimetrie um eine neue und direkte Methode zur Bestimmung des Ladungsnullpunkts in diesen komplizierten, empfindlichen Systemen handeln. Dies ist ein Grund, weshalb in den folgenden Kapiteln andere ILs an Gold untersucht werden.

Anhand der Kurvenform und Werte der integrierten Entropie bei $t = 200$ ms in Abb. 4.8c) können weitere Vermutungen über die zugrundeliegenden Prozesse getroffen werden: Die erkennbare Abnahme von $S - S_{max}$ bei negativen und positiven

Elektroden-Polarisierungen ausgehend vom *pzc* lässt sich wahrscheinlich durch die Ausbildung einer Monolage Kationen bzw. Anionen begründen.³⁵ Dies wurde im Rahmen des in Kapitel 2.3 vorgestellten Kornyshev-Modells für zwei Ionensorten auf einem 2-dimensionalen Gitter beschrieben [179]. Somit lässt sich ausgehend von der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten N zweier ideal mischbarer Komponenten auf einem Gitter³⁶ bei Vernachlässigung kurzreichweitiger Wechselwirkungen³⁷ die Konfigurationsentropie S_{konfig} berechnen [325]:

$$S_{konfig} = k_B \cdot \ln \left(\frac{(N_A + N_K)!}{N_A! \cdot N_K!} \right) = k_B \cdot (\ln(N_A + N_K)! - \ln(N_A!) - \ln(N_K!)) \quad (4.12)$$

Hierbei wurden als Indizes A für das [TFSI]-Anion und K für das [BMP]-Kation verwendet. k_B entspricht der Boltzmannkonstanten. Bei Verwendung der Stirling-schen Näherung für große Zahlen $\ln(N!) = N \cdot \ln(N) - N$ erhält man somit [325]:

$$S_{konfig} = -k_B \cdot \left(N_A \cdot \ln \left(\frac{N_A}{N_A + N_K} \right) + N_K \cdot \ln \left(\frac{N_K}{N_A + N_K} \right) \right) = S_{mix,ideal} \quad (4.13)$$

Dieser Ausdruck entspricht auch der Mischungsentropie einer idealen Lösung $S_{mix,ideal}$ [326].

Im Folgenden wird anstatt der Anzahl der z. B. vom Anion eingenommenen Gitterplätze N_A der Molenbruch x_A verwendet, der sich bei Division durch die Gesamtzahl an Gitterplätzen N_{ges} ergibt: $x_A = \frac{N_A}{N_{ges}}$. Zur Veranschaulichung der Anordnungsmöglichkeiten sind in Abb. 4.9 beispielhafte Ionenanordnungen für drei verschiedene Kation-Anion-Verhältnisse gezeigt. Am *pzc* liegt mit einem Molenbruch von $x_{Anion} = 0.5$ eine 1 : 1-Bedeckung von Kationen und Anionen [113] vor. Hier ergibt sich eine größtmögliche Zahl an Anordnungsmöglichkeiten für beide Ionensorten und dadurch ein Entropiemaximum. Bei einem Molenbruch nahe $x_{Anion} = 0$ und $x_{Anion} = 1$ besitzt die kaum vorhandene Ionensorte zwar eine sehr große Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten, für die andere, viel häufigere Spezies ergibt sich aber die entgegengesetzte Situation. Insgesamt erhält man dadurch im Vergleich zum

³⁵siehe auch Abb. 2.5

³⁶Die Gitterkonstante muss dabei den Ionenabständen entsprechen.

³⁷gemäß Lee *et al.* gehen die langreichweitigen, elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Ionen direkt an einer Metalloberfläche aufgrund von Bildladungs-Wechselwirkungen in Dipol-Dipol-Wechselwirkungen über [272]

pzc deutlich negativere integrierte Entropien.³⁸

Für die tatsächliche Berechnung der Konfigurationsentropie mittels Gittergasmodell und dem Vergleich mit den experimentellen Daten müssen zuerst zwei Fragen beantwortet werden:

- a) Welche Gesamtzahl an Gitterplätzen N_{ges} bzw. maximale Ionen-Konzentration Γ'_{max} in der kompakten Schicht soll verwendet werden?

In der Literatur wurden mittels STM eine gemischte Bedeckung [113] und die Bedeckung der [BMP]-Monolage [109] auf Gold(111) bestimmt. Für die [TFSI]-Monolage ließ sich aufgrund starken Rauschens kein Bild erkennen. Da in erster Näherung von einer maximal bedeckten Oberfläche ausgegangen werden soll, wird im Folgenden der Wert für die [BMP]-Monolage in Höhe von $\Gamma'_{Kationen\ ML} = 1.9 \cdot 10^{14}$ Ionen $\text{cm}^{-2} = N_{ges} = N_K + N_A$ verwendet.

- b) Wie ist die Korrelation zwischen Molenbruch x_{Anion} und Elektroden-Potential E ?

Für $x_{Anion} = 0$ und $x_{Anion} = 0.5$ stellt sich der Sachverhalt relativ einfach dar: $x_{Anion} = 0$ entspricht einer vollständigen Kationen-Monolage bei $E = -1.2$ V und $x_{Anion} = 0.5$ der Gleichbesetzung am *pzc* bei $E = -0.2 \pm 0.1$ V. Mit diesen beiden Zuordnungen der Molenbrüche wird eine Anpassung aller x_{Anion} -Werte des Gittergasmodells an die Bedeckungsskala in Abb. 4.9 möglich, wenn man einen linearen Zusammenhang zwischen Bedeckung und Potentialabstand $E - E_{pzc}$ vom *pzc* annimmt. Dadurch würde sich die schwarze Potentialskala in Abb. 4.9 mit einem Potential $E_{Anionen-ML} \approx +0.9$ V für die Anionen-Monolage ergeben.

Allerdings bestehen die Kationen aus einer unpolaren Alkylkette und einem hydrophilen Ring, wodurch eine nanoskalige Segregation in hydrophile und hydrophobe Bereiche resultieren dürfte [320]. Im Gegensatz dazu besitzen die Anionen keine unpolaren Gruppen, so dass eine andere, vermutlich dichtere Oberflächenanordnung als für Kationen möglich sein könnte. Insgesamt könnte daraus eine Vergrößerung der maximal möglichen Oberflächenkonzentration pro Anionen-Monolage und eine Verschiebung des zugehörigen Potentials zu größeren Werten resultieren. Ein daraus folgender, möglicher Zusammenhang zwischen Potential und Molenbruch ist anhand der roten Skala in Abb. 4.9 dargestellt.

³⁸bei Betrachtung von $S - S_{max}$

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

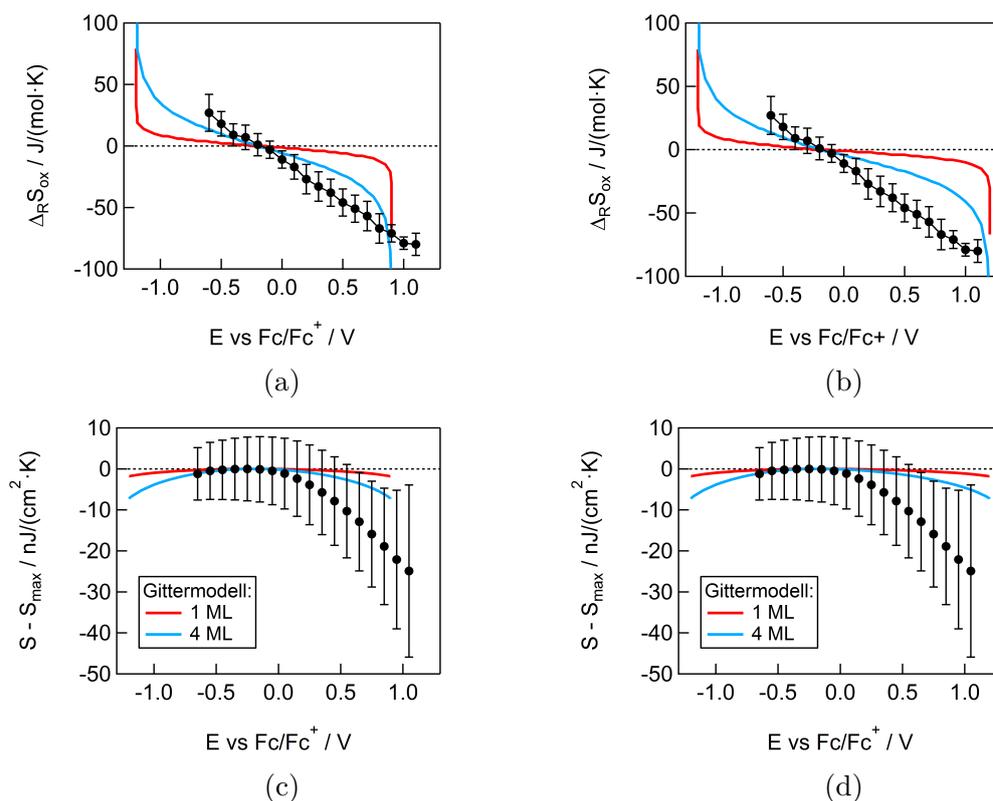


Abbildung 4.10.: Experimentelle molare Entropieänderungen $\Delta_R S_{ox}$ (a und b) und daraus integrierte Entropie relativ zum jeweiligen Maximalwert $S - S_{max}$ (c und d) nach $t = 200$ ms (**schwarz**) für [BMP][TFSI]/Au(111) sowie mittels Gittergasmodell für eine (**rot**) und vier (**blau**) voneinander unabhängige Ionen-Schichten berechnet. Für die Monolage Anionen wurde $E_{ML Anion} = +0.9$ V (links) und $E_{ML Anion} = +1.2$ V (rechts) angesetzt.

Die unter Verwendung der getroffenen Annahmen berechneten Entropien sind zusammen mit den experimentell bestimmten in Abb. 4.10c) und d) gezeigt. Bei der Bestimmung der molaren Entropieänderungen ausgehend von den mittels Gittergasmodell berechneten Entropien S gilt es zu beachten, dass sich die theoretischen Entropien auf die Anzahl der ausgetauschten Anionen dN_A und nicht auf die im äußeren Stromkreis fließenden Elektronen $dN_{e^-} = \frac{q}{e}$ (q : geflossene Ladung, e : Elektronenladung) beziehen würden. Die Korrelation zwischen dN_A und dN_{e^-} wird durch Gl. 4.10 auf S. 104 gegeben, sodass bei Berechnung der molaren Entropieänderungen mittels Gittergasmodell ein Korrekturfaktor von $\left| \frac{1}{n'_{Anion}} \right|$ hinzugefügt werden muss. Da hier ein Modell behandelt wird, soll nicht der mittels $\bar{C}_{d,200\text{ms}}$ auf S. 104 bestimmte, experimentelle reziproke Esin-Markov-Koeffizient $|n'_A| \approx 0.72$ eingesetzt werden. Stattdessen wird im Folgenden der auf S. 39 mittels Gl. 2.53 abgeschätzte, theoretische Erwartungswert $|n'_{A,theo}| \approx 2.1$ verwendet. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass die Verwendung des experimentellen $|n'_A|$ -Wertes zu dreifach höheren, molaren Entropieänderungen führen würde als die im Folgenden berechneten.

Die theoretischen, molaren Entropieänderungen lassen sich folgendermaßen bestimmen:

$$\Delta_R S_{A,theo} = \frac{\partial S_A}{\partial N_{e^-}} = \frac{\partial S_A}{|n'_A| \partial N_A} \approx \frac{\Delta S_A}{|n'_A| \Delta N_A} = \frac{\Delta S_A}{|n'_A| N_{ges} \Delta x_A} \quad (4.14)$$

Der zu einem $\Delta_R S_{A,theo}$ -Wert gehörige Molenbruch x_A lässt sich wie oben anhand von Abbildung 4.9 erläutert auf die experimentelle Potentialskala umrechnen, wodurch sich die in Abb. 4.10a) und b) gezeigten, **roten** Kurven ergeben.

Im Folgenden werden nur die molaren Entropieänderungen verglichen, da es sich dabei im Gegensatz zu den in Abb. 4.8c) und d) gezeigten Entropien um direkte, experimentell via Peltierwärme zugängliche Messwerte handelt. Die Kurvenverläufe der Entropien $S - S_{max}$ wurden nur zu Anschauungszwecken unten in den Graphen hinzugefügt. Bei Vergleich der theoretischen mit den experimentellen molaren Entropieänderungen in 4.10a) lassen sich mehrere Auffälligkeiten erkennen:

1. Die Kurvenverläufe der theoretischen und experimentellen Ergebnisse stimmen qualitativ überein. Deshalb ergibt sich als erste Schlussfolgerung, dass sich die gemessenen molaren Entropieänderungen wie oben vermutet tatsächlich im Rahmen eines Gittergasmodells als Konfigurationsentropien beschreiben lassen könnten.

2. Vergleicht man die Werte quantitativ, wird jedoch deutlich, dass die experimentellen Werte für eine Monolage (**schwarze** Kurve) die theoretischen (**rote** Kurve) im Potentialbereich $-0.6 \text{ V} \leq E < +0.9 \text{ V}$ um das 6- bis 8-fache übertreffen. Zur Veranschaulichung wurde die **blaue** Kurve hinzugefügt, die die Entropieänderung für die Konfiguration von vier unabhängigen Schichten (d. h. $4 \cdot x_A$), wie sie maximal mittels AFM [189] für dieses System gefunden wurden, enthält. Zwar könnten auf diese Weise die experimentellen $\Delta_R S_{200 \text{ ms}}$ -Werte mittels Theorie zumindest angenähert werden, doch erscheint es aus folgenden Gründen unphysikalisch: a) Es würde bedeuten, dass keine Abschirmung des Elektroden-Potentials durch die kompakte Schicht stattfinden würde, so dass die diffusen Schichten das volle Potential spüren. b) Die diffusen Schichten müssten sich völlig unabhängig von den Restrukturierungen in der kompakten Adsorbatschicht neu anordnen können. Wenn man also stattdessen davon ausgeht, dass die diffusen Schichten von der kompakten Schicht und der Abschirmung beeinflusst wären, dürfte sich die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten deutlich reduzieren, wodurch kleinere Entropieänderungen für diese weiter entfernten Schichten im Vergleich zur oberflächennahen Schicht resultieren würden.
3. Bei Betrachtung von Abb. 4.10a) wird klar, dass die Anionen-Monolagen wie für Abb. 4.9 diskutiert nicht bei $E_{A,ML} = +0.9 \text{ V}$ abgeschlossen sein kann, da sonst bei diesem Potential vermutlich ein rasanter, betragsmäßiger Anstieg von $\Delta_R S_{\text{exp}}$ stattfinden sollte. Deshalb sind die theoretischen Werte in Abb. 4.10b) (und d) für eine veränderte Potentialskala³⁹ mit $E_{A,ML} = +1.2 \text{ V}$ dargestellt, wobei wieder von einer linearen Korrelation zwischen Elektroden-Potential⁴⁰ und Molenbruch ausgegangen wurde. Das Potential für $E_{A,ML}$ wurde im Hinblick auf den dort einsetzenden, starken Stromfluss in Abb. 4.1a) ausgewählt.

Insgesamt ist das einfache Gittergasmodell also selbst bei Verwendung des experimentellen $|n'_A|$ -Wertes⁴¹ keine adäquate Grundlage zur quantitativen Beschreibung der experimentell gefundenen molaren Entropieänderungen, sondern ergibt konsequent zu geringe Werte. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Einflüsse von

³⁹siehe auch die **rote** Skala in Abb. 4.9

⁴⁰dabei würde sich $|E - E_{pzc}|$ für positive und negative Potentiale E unterscheiden

⁴¹dadurch würden die molaren Entropieänderungen wie oben beschrieben die dreifache Größe bekommen

a) „Elektrostriktion“ und b) „Overscreening“, die in Abb. 2.3 auf S. 30 gezeigt sind und in Kapitel 2.3 erläutert wurden, untersucht:

- a) „Elektrostriktion“ (kurz: ES) beschreibt die Fähigkeit der Kationen, die Orientierung ihrer unpolaren Alkylketten zur Oberfläche sowie das mittlere Molekülvolumen je nach Elektroden-Potential zu verändern. Dadurch kann bei Laden bzw. Entladen (mehr) Platz für Gegen-Ionen geschaffen oder der Abstand des geladenen Pyrrolidiniumrings zur Oberfläche variiert werden. Gemäß dem schon vielfach zitierten Kornyshev-Modell [115, 116, 179, 185] bedeutet „Elektrostriktion“ also, dass während der Umladung der Doppelschicht bei einer festgelegten normierten Oberflächen-Ladung⁴² $\kappa < 0.5$, d. h. Elektroden-Potentialen nahe am *pzc*, nur ein Austausch von Anionen und eine Reorientierung von Kationen in der kompakten Schicht stattfinden würde.⁴³ Dadurch würde sich der auf S. 39 hergeleitete Wert für den reziproken Esin-Markov-Koeffizienten $n'_{A,theo} = -2.1$ bei diesen Oberflächen-Ladungen bzw. -Potentialen ungefähr halbieren: $n'_{A,ES} \approx 0.5 \cdot n'_A \approx -1$. Diese Überlegung scheint im Hinblick auf den auf S. 104 aus der differentiellen Kapazität abgeschätzten, reziproken Esin-Markov-Koeffizienten sinnvoll, der bei kleinen IPs nahe dem *pzc* ungefähr bei $n'_{A,C_d} \approx -0.7$ liegen dürfte. Insgesamt würde man somit bei Verwendung von $|n'_{A,ES}|$ in Gleichung 4.14 bei kleinen Elektroden-Potentialen größere molare Entropieänderungen als ohne „Elektrostriktion“ erhalten.

Für $\kappa > 0.5$ wird hingegen keine Reorientierung, sondern ein gleichmäßiger Austausch von Ionen erwartet, wodurch hier $n'_{A,theo} \approx -2.1$ gelten sollte. Demnach hätte die Elektrostriktion bei diesen großen Oberflächen-Ladungen bzw. -Potentialen keinen Einfluss auf die molare Entropieänderung.

Die somit berechneten molaren Entropieänderungen wurden als **violetter** Kurvenverlauf in Abbildung 4.11a) gegen das entsprechende Elektroden-Potential⁴⁴ aufgetragen. Es ist erkennbar, dass man für kleine Elektroden-Potentiale nahe des Ladungsnullpunktes betragsmäßig größere $\Delta_R S_{theo}$ -Werte als ohne „Elektrostriktion“ erhält, diese jedoch immer noch keine quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Werten nach 200 ms aufwei-

⁴²siehe Gl. 2.50

⁴³zum Vergleich siehe Tabelle 4.1 auf S. 116

⁴⁴die Umrechnung von Molenbruch in Potential wurde bereits anhand von Abb. 4.9 erklärt

sen.⁴⁵ Folglich liefert die Einbeziehung der „Elektrostriktion“ in das Gittergasmodell zwar eine Verbesserung, aber keine hinreichende Erklärung für die großen, experimentellen Entropieänderungen bei der Doppelschicht-Umladung.

- b) „Overscreening“ (kurz: OS) wurde ebenfalls im Rahmen des Kornyshev-Modells in Kapitel 2.3 beschrieben. Aufgrund der hohen Elektrolytkonzentration in ILs wird dabei angenommen, dass die Ladung der kompakten Schicht die der Oberfläche übersteigt, wodurch sich senkrecht zur Elektrode weitere Ionen-Schichten mit oszillierender Ladungsdichte ausbilden. Die Überschussladung kann anhand des in Abbildung 2.4 auf S. 31 gezeigten Parameters λ für die 1. und 2. Schicht⁴⁶ charakterisiert werden.

Für die Berechnung der entsprechenden integrierten Entropieänderungen im Rahmen des Gittergasmodells muss ein Zusammenhang zwischen $\lambda_{j,i}$ und dem Molenbruch $x_{j,i}$ durch Umstellen von Gl. 2.51 auf S. 31 hergestellt werden:

$$\frac{\lambda_{j,i}}{\kappa_{j,i}} + 1 = \left| \frac{cn_Q(r_i)}{\sigma_M} \right| = \frac{x_{j,i,OS}}{x_{j,i,ohne}} \quad (4.15)$$

Hierbei meint i die Nummerierung der Schicht, j steht für die ionische Spezies, $x_{j,i,OS}$ für den Molenbruch von j in der i . Schicht bei Beachtung des „Overscreenings“ und $x_{j,i,ohne}$ für den theoretischen Molenbruch ohne „Overscreening“. Somit erhält man für die in Abb. 2.4 erkennbaren κ -Bereiche:

1. Schicht:	2. Schicht:
$x_{K,1,OS} = \left(\frac{\lambda_{K,1}}{\kappa_{K,1}} + 1 \right) \cdot x_{K,1,ohne}$	$x_{K,2,OS} = \left(\frac{\lambda_{K,2}}{\kappa_{K,2}} + 1 \right) \cdot x_{K,2,ohne}$
$x_{A,1,OS} = \left(\frac{\lambda_{A,1}}{\kappa_{A,1}} + 1 \right) \cdot x_{A,1,ohne}$	$x_{A,2,OS} = \left(\frac{\lambda_{A,2}}{\kappa_{A,2}} + 1 \right) \cdot x_{A,2,ohne}$

Hierbei betrachtet man die zweite Schicht ebenfalls als Gitter und geht von einer theoretischen „Gleichbesetzung“ der Ionen $x_{A,2,ohne} = x_{K,2,ohne} = 0.5$ aus. Außerdem gilt ebenso wie für das einfache Gittergasmodell $x_{j,i} = \frac{\kappa_j + 1}{2}$ und $x_A = 1 - x_K$, so dass sich die vier oben gezeigten Gleichungen als Ausdrücke für $x_{A,i}$ angeben lassen. Damit kann bei Verwendung des Gittergas-

⁴⁵auch nicht bei Verwendung des experimentellen $|n'_A|$ -Wertes

⁴⁶die Nummerierung der Schichten erfolgt ausgehend von der Elektroden-Oberfläche

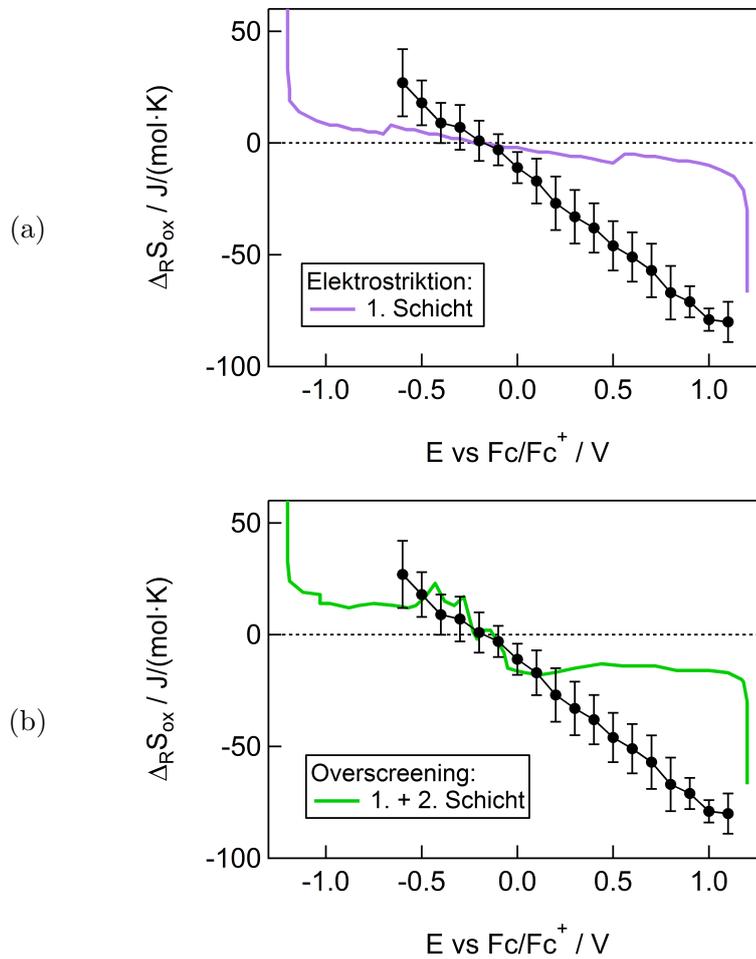


Abbildung 4.11.: Experimentelle molare Entropieänderungen $\Delta_R S_{ox}$ für $t = 200$ ms (**schwarz**) im Doppelschichtbereich für [BMP][TFSI]/Au(111) sowie mittels Gittergasmodell unter Einbeziehung der „Elektrostriktion“ (a, **violett**) und des „Overscreening“-Effekts (b, **grün**) berechnete Werte für die 1. bzw. 1. + 2. Ionen-Schicht. Für die Monolage Anionen wurde $E_{A,ML} = +1.2$ V angesetzt. Die Knicke in der **violetten** Kurve gehen darauf zurück, dass die „Elektrostriktion“ nur nahe am pzc bei $\kappa < 0.5$ berücksichtigt wird. Im Gegensatz dazu ergeben sind die Knicke in der **grünen** Kurve direkt aus dem „Overscreening“: Der Anionen-Molenbruch und damit einhergehend die molare Entropie ändert sich nahe am pzc wegen dem Ladungsüberschuss sehr stark mit dem Potential, während dies bei großem Potentialabstand vom pzc kaum noch geschieht, so dass dort ein relativ konstanter $\Delta_R S_{ox}$ -Wert vorliegt.

modells die Entropie $S_A = S_{ox}$ für $x_{A,i,OS}$ berechnet werden. Um die molare Entropieänderung $\Delta_R S_A = \Delta_R S_{ox}$ zu erhalten, muss die Entropie gemäß Gleichung 4.14 nach der im äußeren Stromkreis geflossenen Molzahl an Elektronen abgeleitet werden. Hierbei wird der Molenbruch $x_{A,i,OS}$ der Anionen bei Berücksichtigung des „Overscreenings“, die maximale Anzahl an Gitterplätzen an der Oberflächen N_{ges} und der auf S. 123 motivierte Korrekturfaktor $\left| \frac{1}{n'_{Anion}} \right|$ verwendet. Dieser Korrekturfaktor geht auf die Annahme zurück, dass bei Vernachlässigung der Elektrostriktion die Adsorption eines Anions an der vollständig mit Ionen bedeckten Elektroden-Oberfläche vermutlich mit der Desorption eines Kations einhergeht, so dass man wieder den Betrag des reziproken Esin-Markov-Koeffizienten $|n'_{A,theo}| = +2.1$ verwenden kann. Insgesamt lassen sich somit die molaren Entropieänderungen unter Berücksichtigung des „Overscreening“-Effekts $\Delta_R S_{ox,i,OS}$ für die beiden Schichten bestimmen. Auftragung dieser Werte gegen den zu $x_{A,i,OS}$ gehörigen Wert $x_{A,i,ohne}$ für den Molenbruch ohne Einbeziehung des „Overscreenings“ sowie Umrechnung von $x_{A,i,ohne}$ in die Potentialskala⁴⁷ ergibt den in Abbildung 4.11 gezeigten Kurvenverlauf für $\Delta_R S_{ox,OS}$ (violette Kurve).

Bei Betrachtung des Graphen fällt direkt die gute Übereinstimmung von $\Delta_R S_{ox,OS}$ und $\Delta_R S_{ox,200ms}$ bei $-0.6\text{ V} < E < +0.2\text{ V}$ auf. An dieser Stelle soll betont werden, dass der Einfluss der „Elektrostriktion“ vernachlässigt wurde und der experimentelle Kurvenverlauf sich dennoch sehr gut durch $\Delta_R S_{ox,OS}$ annähern lässt.⁴⁸

Im Gegensatz zu den molaren Entropien, die in der Nähe des *pzc* gefunden werden, liegen die theoretischen Werte für $E > +0.2\text{ V}$ allerdings wie für das einfache Gittergasmodell und für das um die „Elektrostriktion“ korrigierte Modell wieder sehr deutlich unter den experimentellen Werten. Anhand der beiden Graphen wird ersichtlich, dass sich für diesen Potentialbereich auch bei Kombination von „Overscreening“ und „Elektrostriktion“ keine höheren, theoretischen Werte berechnen lassen würden, so dass eine andere Erklärung gefunden werden muss.

Insgesamt ermöglicht das Gittergasmodell unter Berücksichtigung des „Overscreening“-Effekts eine quantitative Beschreibung der experimentellen $\Delta_R S_{ox,200ms}$ -Werte

⁴⁷wie auf Seite 121 beschrieben

⁴⁸Inwiefern „Elektrostriktion“ das „Overscreening“ beeinflussen könnte, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

für Potentiale nahe des Ladungsnullpunktes. Die Relevanz des „Overscreenings“ hatte sich auch schon ausgehend von den mittels $\bar{C}_{d,200\text{ms}}$ bestimmten, reziproken Esin-Markov-Koeffizienten von $n'_A \approx -0.72 \neq z_{\text{Anion}}$ angedeutet.

Bei größeren, positiven Potentialen spielt vermutlich die zunehmende Immobilisierung der Anionen in der ersten Schicht eine Rolle [269]. Diese Festsetzung hängt wahrscheinlich vor allem mit der zunehmenden Feldstärke aufgrund der Aufladung der Doppelschicht zusammen und sollte für Anionen relativ analog wie für Kationen bei negativen Potentialen nahe dem einer fertig ausgebildeten Monolage sein. Lahiri *et al.* fanden mit stärker negativ werdendem Potential eine Zunahme der Kraft, die die AFM-Spitze bei Durchstoßung der kompakten Schicht aufbringen muss [189]. Dies weist auf eine stärkere Wechselwirkung der Kationen innerhalb der Schicht oder mit der Oberfläche hin.

Für Anionen könnte man demnach eine ebensolche Zunahme der Wechselwirkung bei Zunahme der Oberflächen-Konzentration infolge des steigenden Potentials erwarten. Die resultierende Erstarrung an der Oberfläche im Vergleich zu den darüber liegenden Schichten wird auch im Rahmen des Kornyshev-Modells [185] und ausgehend von Echtzeit-XRR-Messungen an Graphit [269] beschrieben.

Ein weiteres Argument für die Immobilisierung bei Potentialzunahme stellt der Vergleich mit der Schmelz- bzw. Erstarrungsentropie für [BMP][TFSI] dar. Sie beträgt $\Delta_R S_{\text{Erstarrung}} = -\Delta_R S_{\text{Schmelz}} \approx -83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [327], was nahe dem Wert liegt, der sich bei $E = +1.0 \text{ V}$ aus der Differenz zwischen theoretischem und experimentellem Wert ergibt: $\Delta_R S_{\text{ox},200\text{ms}} - \Delta_R S_{\text{theo,OS}} \approx -60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Auch wenn die Schmelzentropie das Verhalten der Kation-Anion-Mischung und nicht der einzelnen Ionensorten beschreibt, ist die großemäßige Ähnlichkeit der Werte verblüffend.

Insgesamt scheint es also naheliegend, dass die Immobilisierung eine wichtige Rolle bei Potentialen fernab vom Ladungsnullpunkt spielen sollte und die dort gefundenen, großen molaren Entropieänderungen erklären könnte.

Somit ergibt sich als wichtige Erkenntnis dieser Arbeit, dass sich die experimentell zugängliche, molare Entropieänderung⁴⁹ $\Delta_R S_{\text{exp}}$ vermutlich aus der Entropieänderung aufgrund der Konfiguration unter Einbeziehung des „Overscreenings“ $\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$ und der Entropieänderung aufgrund der Immobilisierung $\Delta_R S_{\text{immob}}$

⁴⁹nach vollständig abgelaufener Umladung der Doppelschicht, d. h. 200 ms

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

zusammensetzt:

$$\Delta_R S_{\text{exp}} = \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} \quad (4.16)$$

Um diese und alle weiter oben aufgestellten Thesen zu überprüfen und gegebenenfalls Allgemeingültigkeiten abzuleiten oder Verbesserungen vorzunehmen, werden die elektrochemischen und mikrokalorimetrischen Untersuchungen im Folgenden auf andere Ionische Flüssigkeiten an Gold(111) ausgeweitet. Dabei wird immer nur ein Parameter verändert, d. h. entweder der Typ oder die Größe eines der Ionen. Abgeschlossen wird die Beschreibung der reinen Systeme mit einer Zusammenführung der in dieser Arbeit gewonnenen, experimentellen Erkenntnisse zu reinen Ionischen Flüssigkeiten an Gold(111).

4.2. Einfluss des Ionentyps und der Ionengröße auf das Doppelschichtverhalten in reinen ILs

In dieser Arbeit sollte der Einfluss des Ionentyps und der Ionengröße auf das Doppelschichtverhalten charakterisiert werden. Da sowohl Größe und Form [90, 115–117] als auch die damit einhergehende Hydrophobie [13, 81, 114] entscheidende Faktoren für das Doppelschichtverhalten sind, wurde einerseits eine IL mit dem gleichen [BMP]-Kation, aber einem ca. 35% kleineren⁵⁰ Anion (Bis(fluorosulfonyl)imid: [FSI] in Abb. 4.12b) mit dem Referenzsystem [BMP][TFSI] (Abb. 4.12a) verglichen und andererseits eine IL mit einem anderen Kation (1-Butyl-3-methylimidazolium: [BMIM] in Abb. 4.12c), d. h. unter Beibehaltung der Alkylkettenlänge wurde anstelle des aliphatischen Pyrrolidinium-Rings ein aromatischer Imidazolium-Ring verwendet. Wie sich im Folgenden zeigen wird, besitzt das Imidazolium bzw. [BMIM]-Kation ein distinguierteres Doppelschichtverhalten als das Pyrrolidinium bzw.

[BMP]-Kation. Deshalb erfolgt als Nächstes eine Verkürzung der Alkylkettenlänge um C_2H_4 unter Beibehaltung des Imidazolium-Rings (1-Ethyl-3-methylimidazolium: [EMIM] in Abb. 4.12d).

4.2.1. Zyklovoltammetrie

In Abb. 4.13 sind die Ergebnisse der zykvoltammetrischen Untersuchung in den verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten an Gold(111) zu sehen. In den Graphen a, c, e sind die Stromdichten und in den Graphen b, d, f die durch Integration erhaltenen Ladungsdichten gezeigt. Generell sind in allen CVs im betrachteten Potentialbereich, in dem die Werte der Stromdichte bei $j < |\pm 60 \mu A cm^{-2}|$ bleiben, verschiedene Strompeaks sichtbar. Da die Strompeaks nach ihrem Auftauchen benannt wurden, sind einige Peaks in [BMIM][TFSI] und [EMIM][TFSI] nur in den CVs im „reversiblen“ Potentialbereich in Abb. 4.14b) und c) erkennbar und beschriftet. Auf diesen Potentialbereich wird später eingegangen.

Die nicht markierten Peaks in Abb. 4.13 bei $E > +1.0 V$ wurden bereits in Kapitel 4.1 als Gold-Reduktions- und Oxidationspeaks diskutiert [319].

Bei Vergleich der jeweils in einem Graphen gezeigten Kurvenverläufe in Abb. 4.13

⁵⁰Ionenvolumen $V_{[TFSI]} = 0.233 nm^3$ vs. $V_{[FSI]} = 0.148 nm^3$ [5]

4. Elektrochemische und mikrokolorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

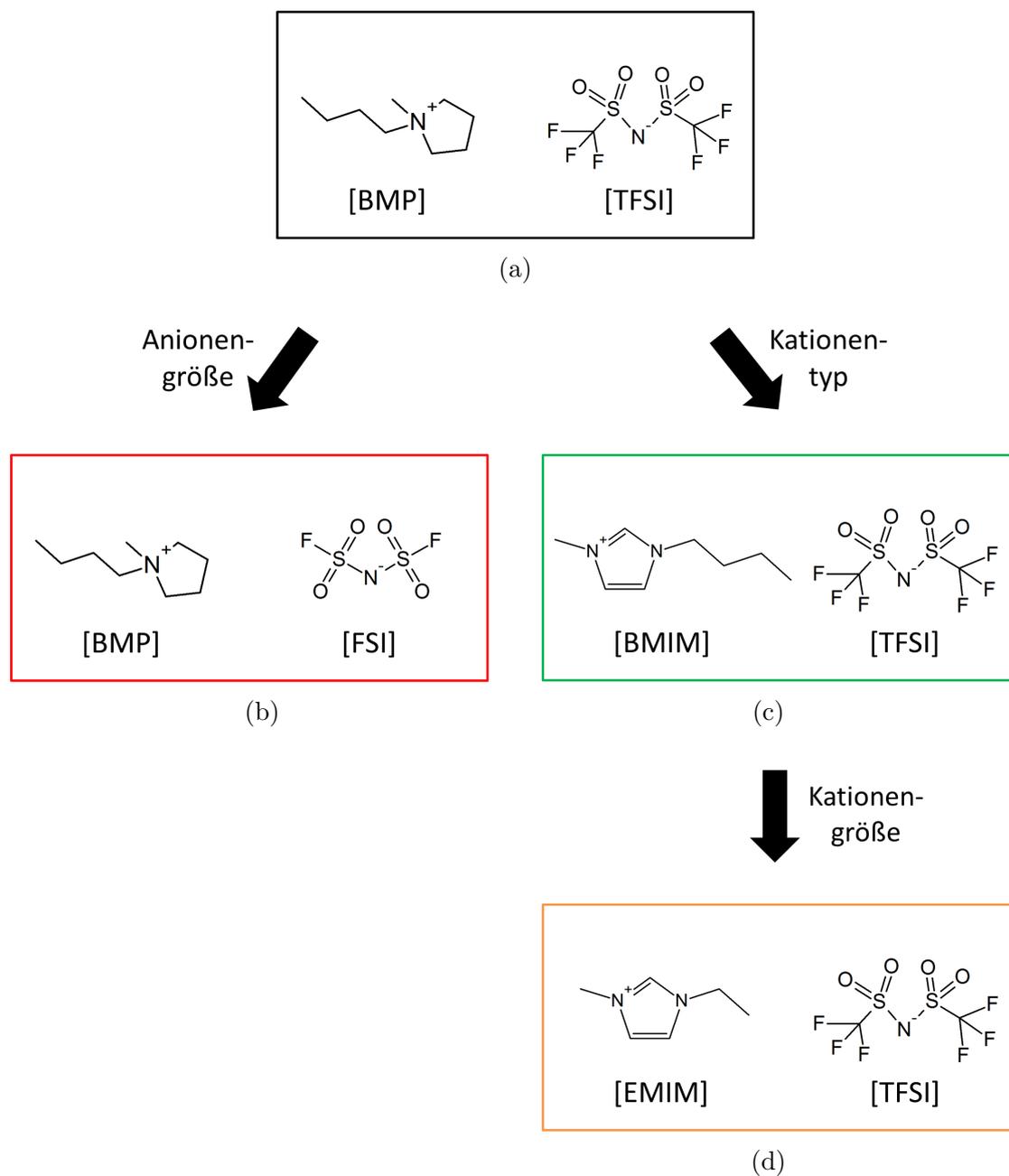


Abbildung 4.12.: Variation der ionischen Bestandteile der in dieser Arbeit verwendeten Ionischen Flüssigkeiten.

[BMP]: 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium

[BMIM]: 1-Butyl-3-methylimidazolium

[EMIM]: 1-Ethyl-3-methylimidazolium

[TFSI]: Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

[FSI]: Bis(fluorosulfonyl)imid

wird Folgendes deutlich:

- Einfluss der Anionengröße: [TFSI] (**groß**) vs. [FSI] (**klein**) (Abb. 4.13a, b)
 - Für [BMP][FSI] wird ein geringfügig in negative Potentialrichtung vergrößerter, konventioneller Doppelschichtbereich erhalten.
 - Die Stromdichte j ist bei Potentialen von $E < -0.8\text{ V}$ (d. h. negativer) nur ca. halb so groß wie in [BMP][TFSI], was mit einer ebenfalls nur halb so großen Ladungsdichteänderung von $\Delta\Delta\sigma_M = -1000\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ zwischen $E = -1.0\text{ V}$ und -2.7 V einhergeht.
 - Die kathodischen Strompeaks C1 und C2 sind in [BMP][FSI] vorhanden, aber zu negativeren Potentialen verschoben. Statt einem Oxidationspeak A1 finden sich in [BMP][FSI] zwei Peaks A1 und A2 bei leicht positiveren Potentialen.
- Einfluss des Kationentyps: [BMP] (**Aliph**) vs. [BMIM] (**Aromat**) (Abb. 4.13c, d)
 - Das Potentialfenster ist für [BMIM][TFSI] um $\Delta E \approx 0.5\text{ V}$ kleiner als für [BMP][TFSI].
 - Die geflossene Ladung bei negativer Polarisierung ist in [BMIM][TFSI] trotz gleicher Stromdichte bei Potentialumkehr um ca. $\Delta\Delta\sigma_M = 300\text{ }\mu\text{C cm}^{-2}$ kleiner als bei [BMP][TFSI], wodurch sich die Ladungsdichteänderung in den beiden ILs für einen gesamten Zyklus⁵¹ um diesen Wert unterscheidet.
 - Anstelle von den nah beieinander liegenden Peaks C1 und C2 in [BMP][TFSI] (**schwarz**) erhält man in [BMIM][TFSI] (**grün**) zwei weiter auseinanderliegende Peaks C3 und C4. Nach Variation des Elektrodenpotentials zu sehr negativen Werten erscheinen in [BMIM][TFSI] (**grün**) die Peaks A3 und A4 bei anderen Potentialen als A1 in [BMP][TFSI].
- Einfluss der Kationengröße: [BMIM] (**groß**) vs. [EMIM] (**klein**) (Abb. 4.13e, f)
 - Das Potentialfenster und die Ladungsdichte unterscheiden sich in [EMIM][TFSI] und [BMIM][TFSI] nur geringfügig.

⁵¹d. h. einmalig positive und negative Potentialvariation im gesamten Potentialbereich

- Für [EMIM][TFSI] sind mehrere Peaks erkennbar, von denen sich die Peaks C4 und A4 bei fast den gleichen Potentialen befinden wie die Peaks C6 und A4 in [BMIM][TFSI].

Diskussion

Die Unterschiede zwischen den in Abb. 4.13 gezeigten Kurvenverläufen lassen sich wahrscheinlich folgendermaßen erklären:

- Einfluss der Anionengröße: [TFSI] (**groß**) vs. [FSI] (**klein**) (Abb. 4.13a, b)
 - In beiden ILs ist das gleiche [BMP]-Kation enthalten, dessen Zersetzung, Zersetzungsprodukte und Monolagen-Bildung wie auf S. 91ff beschrieben für die markierten Strompeaks in [BMP][TFSI] verantwortlich sind. Die unterschiedlichen Positionen der Peaks in den beiden ILs und das Auftreten von zwei anodischen Peaks statt einem in [BMP][FSI] könnten etwas mit der Kristallstruktur der Metallelektrode zu tun haben oder womöglich mit einer zusätzlichen reduktiven Zersetzung des Anions bei negativen Potentialen.
 - Die deutlich größere Stromdichte in [BMP][TFSI] könnte auf eine minimal höhere Wasserkonzentration zurückgehen. Dafür spricht auch das für negative Potentiale verkleinerte Potentialfenster [64, 76]. Da das Anion einen entscheidenden Einfluss darauf hat, wie viel Wasser eine IL aufnehmen kann und wie viel sich durch Trocknung unter Vakuum entfernen lässt [64], könnte die größere Stromdichte in [BMP][TFSI] (**schwarz**) auf eine höhere Affinität des polareren [TFSI]-Anions [223, 226] gegenüber Wasser hindeuten. Der Einfluss von Wasser wird in Kapitel 5 erläutert.
- Einfluss des Kationentyps: [BMP] (**Aliphatisch**) vs. [BMIM] (**Aromatisch**) (Abb. 4.13c, d)
 - Die unterschiedlichen Positionen der Strompeaks und der in [BMIM][TFSI] bei $E \approx -2.2\text{ V}$ einsetzende, starke reduktive Stromfluss lassen sich wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Orbital-Energien der zwar ungefähr gleich großen, aber einerseits aliphatischen ([BMP]) und

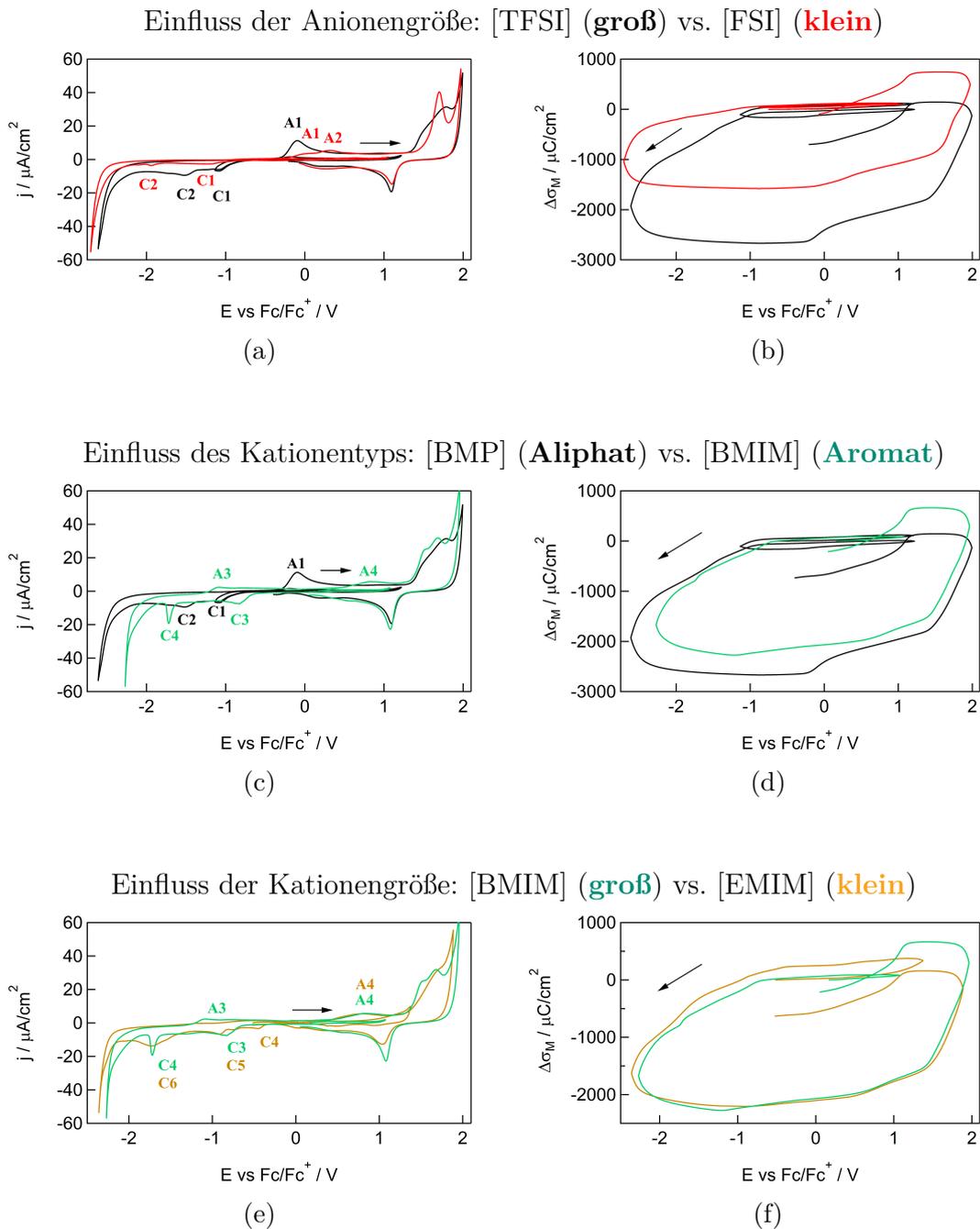


Abbildung 4.13.: Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die Zyklovoltammogramme und Ladungsdichten im „konventionellen“ Doppelschichtbereich in reinen ILs an Gold(111) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. [BMP][TFSI] (**schwarz**), [BMP][FSI] (**rot**), [BMIM][TFSI] (**grün**), [EMIM][TFSI] (**orange**).

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

	[BMP][TFSI]	[BMP][FSI]	[BMIM][TFSI]	[EMIM][TFSI]
E_{pzc}	-0.2 ± 0.1 V	0 ± 0.2 V	0 ± 0.1 V	-0.1 V
$E_{K,ML}$	-1.2 V	-1.3 V	-0.9 ± 0.1 V	-1.0 ± 0.1 V
$\Gamma'_{K,ML}$	$1.9 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2}	$1.9 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2}	$2.3 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2}	$2.8 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2}
$\rho_{n'}$	-1.08	-0.54	-1.27	-1.56
$n'_{K,theo}$	$+1.93$	$+2.85$	$+1.79$	$+1.64$
$\Delta\Delta\sigma_{M,theo}$	$\approx 59 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\approx 87 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\approx 66 \mu\text{C cm}^{-2}$	$\approx 74 \mu\text{C cm}^{-2}$

Tabelle 4.2.: Zur Abschätzung des „reversiblen“ Doppelschicht-Bereichs in den untersuchten, reinen Ionischen Flüssigkeiten an Gold(111) benötigte Größen.

Nullladungspotential E_{pzc} ; Potential $E_{K,ML}$, an dem eine Monolage Kationen an der Oberfläche vorliegt; Kationen-Konzentration $\Gamma'_{K,ML}$ in der Kationen-Monolage; Kopplungsfaktor $\rho_{n'}$; reziproker Esin-Markov-Koeffizient $n'_{K,theo}$ bei Betrachtung der Kationen/-Adsorption/-Desorption; Änderung der Oberflächen-Ladungsdichte $\Delta\Delta\sigma_{M,theo}$ bei Ausbildung einer Monolage Kationen.

andererseits aromatischen ([BMIM]) Kationen erklären. Diese Energie-Unterschiede bewirken unterschiedliche Zersetzungspotentiale. Außerdem entstehen verschiedene kathodische Zersetzungsprodukte [62, 209], die wiederum bei unterschiedlichen Potentialen oxidiert werden.

- Einfluss der Kationengröße: [BMIM] (**groß**) vs. [EMIM] (**klein**) (Abb. 4.13e, f)
 - Die geringen Unterschiede in der Breite des Potentialfensters, der Stromdichte und der Anzahl und Position der Strompeaks lassen sich wahrscheinlich durch geringfügig unterschiedliche Orbital-Energien und geringfügig unterschiedliche Zersetzungsprodukte der unterschiedlich großen, aromatischen Kationen zurückführen.

Zur Bestimmung der „reversiblen“ Doppelschichtbereiche analog zu S. 92 werden die in Tabelle 4.2 aufgelisteten, physikalischen Größen benötigt. Für die Abschätzung dieser Größen wurde folgende Literatur bzw. folgendes Vorgehen verwendet:

- [BMP][FSI] (kleines Anion, **rote** Kurven)

- Nullladungspotential E_{pzc} :
Das pzc ist in der Literatur nicht bekannt, lässt sich allerdings durch MD-Simulationen von Vatamanu *et al.* für [PMP][TFSI] vs. [PMP][FSI] an Graphit abschätzen.⁵² Die Gruppe erhielt einen um $\Delta E_{pzc} \approx +0.2\text{ V}$ positiveren Wert für die [FSI]-haltige IL, was in grober Näherung auf die vorliegende Arbeit übertragen und mit einem für sinnvoll erachteten Fehler zu $E_{pzc} = 0 \pm 0.2\text{ V}$ führen würde.
 - Potential $E_{K,ML}$, an dem eine Monolage Kationen an der Oberfläche vorliegt:
In der Literatur findet sich kein CV zu [BMP][FSI] an Gold, doch existiert eines von Hu *et al.* [219] zu [PMP][FSI] an Au(111) mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} . Der von der Gruppe gefundene Peak C1 lässt sich vermutlich wie für [BMP][TFSI] auf S. 91 beschrieben mit der Bildung einer Kationen-Monolage begründen. Direkt nach dem Peak sollte die Monolage Kationen fertig ausgebildet sein, was auf Peak C1 im CV in Abb. 4.13 bezogen eine fertige [BMP]-Monolage bei $E_{K,ML} = -1.3\text{ V}$ bedeuten würde.
 - Kationen-Konzentration $\Gamma'_{K,ML}$ in der Kationen-Monolage:
STM-Messungen von Wen *et al.* für [BMP][TFSI] an Gold(111) ergaben $\Gamma'_{ML\text{ Kationen}} = 1.9 \cdot 10^{14}\text{ Ionen cm}^{-2}$ [109].
 - Kopplungsfaktor $\rho_{n'}$:
Nimmt man an, dass ρ wie auf S. 39 motiviert nur von den Flächen, die ein Anion und Kation an der Oberfläche einnehmen, abhängt, dann ergibt sich mit $A_{Anion} = 0.28\text{ nm}^2\text{ Ion}^{-1}$ [5]⁵³ und $A_{BMP} = 0.52\text{ nm}^2\text{ Ion}^{-1}$ [109] für $A_{Anion} : A_{Kation} = 0.54 : 1$ ein Kopplungsparameter von $\rho_{n',theo} \approx -0.54$.
- [BMIM][TFSI] (großes, aromatisches Kation, grüne Kurven)
 - E_{pzc} :
Impedanz- und Elektrokapillaritäts-Messungen [106, 114, 198] deuten darauf hin, dass sich der Ladungsnullpunkt für [BMIM][TFSI]/Au(111) vermutlich bei etwas positiveren Potentialen als in [BMP][TFSI] und

⁵²[PMP]: 1-Propyl-1-methylpyrrolidinium

⁵³aus dem Anionenvolumen via $A = \sqrt[2]{V_{Anion}}$ berechnet

[EMIM][TFSI] befindet. Costa *et al.* [198] finden an Hg eine Potentialverschiebung von $\Delta E_{pzc} = +0.05 \text{ V}$ von [EMIM] zu [BMIM], was aber an Gold aufgrund der auf S. 23 beschriebenen, stärkeren Wechselwirkungen mit der Oberfläche größer sein dürfte. Immersions-Messungen von Vargas-Barbosa *et al.* für [EMIM][TFSI]/Au(111) ergaben $E_{pzc} \approx -0.1 \text{ V}$ [106], weshalb für [BMIM][TFSI] insgesamt von $E_{pzc} = 0 \pm 0.1 \text{ V}$ ausgegangen wird, was auch mit dem von Lockett *et al.* gefundenem C_d -Minimum übereinstimmt [114].

– $E_{K,ML}$:

Für [BMIM][TFSI] existieren keine STM-Bilder, doch für das etwas länger-kettige [HMIM]-Kation⁵⁴ mit [TFSI] an Au(111) zeigen STM-Bilder von Wen *et al.* die Ausbildung einer Monolage [HMIM]-Kationen ohne im CV erkennbaren Strompeak bei E vs. Pt $\approx -0.7 \text{ V}$ [217]. Für [BMP][TFSI] fand die Gruppe allerdings einen Strompeak⁵⁵, der sich bei einem etwas positiveren Potential befindet als eine per STM erkennbare, fertig ausgebildete [BMP]-Monolage [109]. Aufgrund der kleineren Größe von [BMIM] im Vergleich zu [HMIM] sollte die Ladungsdichte einer Monolage [BMIM] höher und die Monolagen-Ausbildung folglich bei negativeren Potentialen abgeschlossen sein. Deshalb wird davon ausgegangen, dass bei Peak C3 in Abb. 4.13b) der zugehörige Phasenübergang zur Kationen-Monolage stattfinden und bei $E_{K,ML} \approx -0.9 \pm 0.1 \text{ V}$ eine Monolage [BMIM]-Kationen vorliegen könnte.⁵⁶

– $\Gamma'_{K,ML}$:

Aus dem auf S. 38 abgeschätzten Platzbedarf für ein [BMIM]-Kation an der Oberfläche $A_{[BMIM]} \approx 0.44 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1}$ erhält man $\Gamma'_{K,ML} = \frac{1}{A} \approx 2.3 \cdot 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$.

– $\rho_{n',theo} = -1.27$ wurde bereits auf S. 39 hergeleitet.

- [EMIM][TFSI] (kleines, aromatisches Kation, orange Kurven)

– E_{pzc} :

Das pzc für [EMIM][TFSI]/Au(111) befindet sich entsprechend den Im-

⁵⁴[HMIM]: 1-Hexyl-3-methylimidazolium

⁵⁵dieser Peak korreliert mit einem via STM gefundenen Phasenübergang von einer ungeordneten Oberflächen-Struktur zu einer geordneten Monolage Kationen

⁵⁶wie es auch in Kapitel 4.1.1 für C1 in [BMP][TFSI] diskutiert wurde

mensions-Messungen von Vargas-Barbosa *et al.* bei E vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = -0.11 \text{ V}$ [106].⁵⁷

– $E_{K,ML}$:

Analog zur obigen Erläuterung für [BMIM][TFSI] entspricht Peak C5 in [EMIM][TFSI] wahrscheinlich dem Phasenübergang bei Bildung einer Monolage Kationen. Somit wäre die Erwartung, dass die Monolage bei $E_{K,ML} \approx -1.0 \pm 0.1 \text{ V}$ fertig ausgebildet ist.

– $\Gamma'_{K,ML}$:

Analog wie für ein [BMIM]-Kation auf S. 38 lässt sich der Platzbedarf für ein [EMIM]-Kation an der Oberfläche via $A_{[\text{EMIM}]} = A_{K, \text{senkrecht}} + 2/6 \cdot A_{[\text{Hexyl}]} = 0.36 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1}$ abschätzen. Somit erhält man $\Gamma'_{K,ML} = \frac{1}{A} \approx 2.8 \cdot 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$.

– $\rho_{n', \text{theo}}$:

Mit⁵⁸ $A_{\text{Anion}} : A_{\text{Kation}} = 0.56 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1} : 0.36 \text{ nm}^2 \text{ Ion}^{-1}$ ergibt sich $\rho_{n'} = -1.56$.

Die theoretischen, reziproken Esin-Markov-Koeffizienten $n'_{K, \text{theo}}$ lassen sich bei Einsetzen des jeweiligen Kopplungsfaktors $\rho_{n', \text{theo}}$ und der Ionenladung $z_K = +1$ und $z_A = -1$ in Gleichung 2.53 auf S. 39 abschätzen. Mit $n'_{K, \text{theo}}$ und der Änderung der Oberflächen-Konzentration der Kationen $\Delta\Gamma'_{K,ML} = \Gamma'_{K,ML} - 0$ bei Ausbildung der Kationen-Monolage ist via Gl. 2.42 eine Änderung der zugehörigen Oberflächen-Ladungsdichte $\Delta\Delta\sigma_{M, \text{theo}}$ möglich. Die Werte sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Ausgehend von diesen Werten werden die in Abb. 4.14 gezeigten Potentialbereiche als „reversible“ Doppelschicht-Bereiche der jeweiligen IL-Gold-Systeme betrachtet:

- [BMP][TFSI] (**schwarze** Kurven): $-0.8 \text{ V} < E < +1.1 \text{ V}$
- [BMP][FSI] (**rote** Kurven): $-0.9 \text{ V} < E < +1.1 \text{ V}$
- [BMIM][TFSI] (**grüne** Kurven): $-0.6 \text{ V} < E < +1.2 \text{ V}$
- [EMIM][TFSI] (**orange** Kurven): $-0.7 \text{ V} < E < +1.1 \text{ V}$

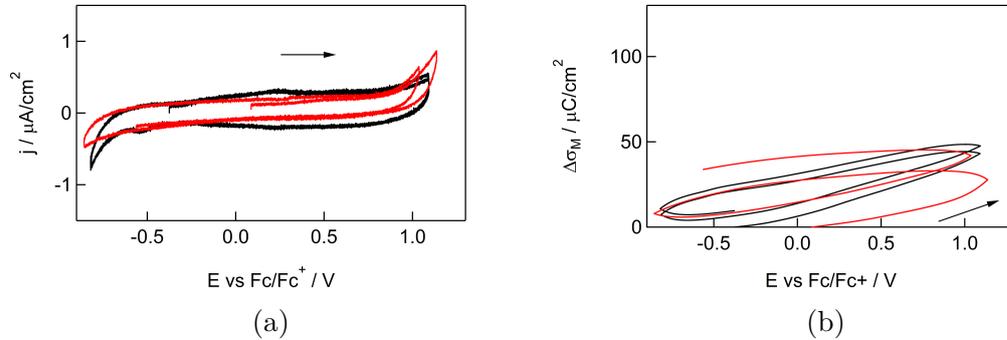
In Abb. 4.14b, d, f ist erkennbar, dass die Ladungsdichte-Änderungen im Potentialbereich für [BMP][TFSI] (**schwarz**) und [BMP][FSI] (**rot**) deutlich unter den

⁵⁷wenn man die Doppelschicht-Umladung auf einer Zeitkonstanten $t < 100 \text{ ms}$ betrachtet

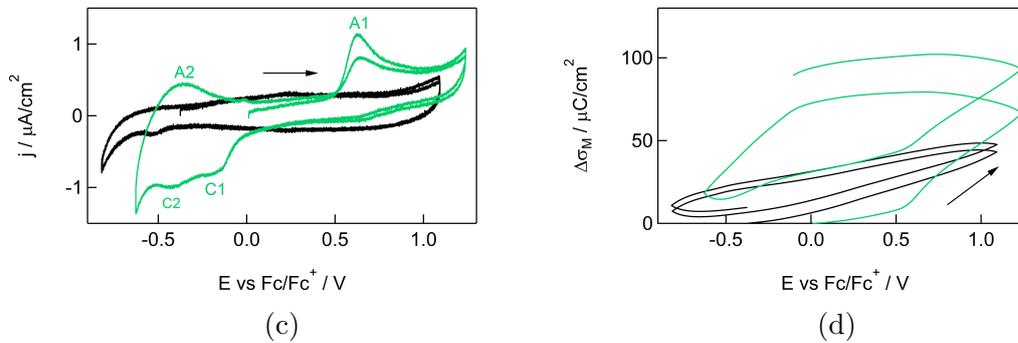
⁵⁸Herleitung Anion auf S. 38

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

Einfluss der Anionengröße: [TFSI] (**groß**) vs. [FSI] (**klein**)



Einfluss des Kationentyps: [BMP] (**Aliph**) vs. [BMIM] (**Aromat**)



Einfluss der Kationengröße: [BMIM] (**groß**) vs. [EMIM] (**klein**)

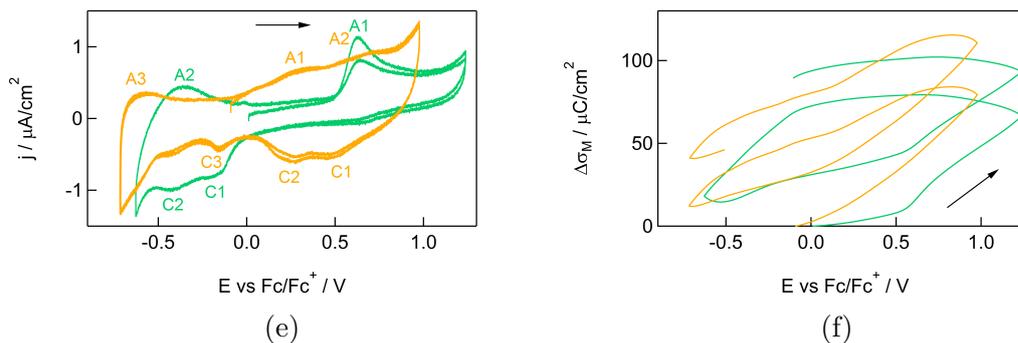


Abbildung 4.14.: Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die Zyklovoltammogramme im „reversiblen“ Doppelschichtbereich in reinen ILs an Gold(111) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. [BMP][TFSI] (**schwarz**), [BMP][FSI] (**rot**), [BMIM][TFSI] (**grün**), [EMIM][TFSI] (**orange**).

in Tabelle 4.2 aufgelisteten Erwartungswerten für die Ausbildung einer Kationen-Monolage liegen, während $\Delta\Delta\sigma_{M,exp}$ in [BMIM][TFSI] (**grün**) und [EMIM][TFSI] (**orange**) etwas über den Erwartungswerten liegt.

Die Diskrepanz zwischen den experimentellen und erwarteten Ladungsdichte-Änderungen in [BMIM][TFSI] (**grün**) und [EMIM][TFSI] (**orange**) erscheint noch größer, wenn man bedenkt, dass die Kationen-Monolage vermutlich erst bei $E \approx -0.9\text{ V}$ bzw. $E \approx -1.0\text{ V}$ vollständig vorliegen dürfte. Somit lassen sich die Peaks in den CVs (Abb. 4.13c, e) und die starken Änderungen der Ladungsdichten (Abb. 4.13d, f) wahrscheinlich nicht allein durch Doppelschicht-Umladung der reinen ILs erklären. Stattdessen finden in beiden ILs vermutlich noch weitere Prozesse statt:

- $E > 0\text{ V}$:
Koadsorption von geringen Wassermengen mit dem Anion [79, 251] und/oder Reaktion von Verunreinigungen, die infolge des Herstellungsprozesses [306] oder durch ganz allmähliche Zersetzung des Kations bei Raumtemperatur entstanden sein könnten.
- $E < 0\text{ V}$:
Für [BMIM][TFSI]/Au fanden Müller *et al.* [232] und Gore *et al.* [229] die korrespondierenden Peaks C1/C2 und A2 bei ungefähr den gleichen Potentialen wie in dieser Arbeit.⁵⁹ Gleichzeitig entwickelt sich bei diesem Potential eine mittels STM erkennbare Lochstruktur an der Oberfläche, die bereits auf S. 42 erwähnt wurde [228]. Folglich könnte dieses Peakpaar in [BMIM][TFSI] (und [EMIM][TFSI]) auch mit Rekonstruktions-Prozessen der Oberfläche aufgrund der Kationen-Gold-Wechselwirkung korreliert sein. Dieser Zusammenhang wird später ausführlich für die molaren Entropieänderungen erläutert.

Zur Vermeidung eventueller Zersetzungen und damit das Potential während eines Pulses keine Werte außerhalb des reversiblen Potential-Bereichs erreicht, wird der für die Potentialpuls-Experimente verwendete, „reversible“ Doppelschichtbereich⁶⁰ weiter beschränkt.

⁵⁹jedoch mit deutlich höherer Stromdichte

⁶⁰Die Definition erfolgte auf S. 92

Mischungen

Um den Unterschied des Doppelschichtverhaltens von [BMP] im Vergleich zu [BMIM] weiter zu spezifizieren, wurden Mischungen aus beiden ILs mit einem [BMP] : [BMIM]- Ionen-Verhältnis von 1 : 1 (**violett**) und 3 : 1 (**pink**) untersucht.⁶¹ Die resultierenden CVs, differentiellen Kapazitäten und molaren Entropieänderungen sind in Abb. 4.15 zusammen mit denen in reinem [BMP][TFSI] (**schwarz**) und [BMIM][TFSI] (**grün**) an Gold(111) aufgetragen. Auf die differentiellen Kapazitäten (Abb. 4.15b) und molaren Entropieänderungen (Abb. 4.15c) wird in den entsprechenden Kapiteln näher eingegangen. Im Rahmen eines Vorgriffs auf diese Daten soll an dieser Stelle nur auf die generellen Gemeinsamkeiten der $C_{d,20\text{ms}}$ - bzw. $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Kurvenverläufe der Mischungen und [BMIM][TFSI] (**grün**) hingewiesen werden.

Die Strompeaks in den CVs (Abb. 4.15a) für die Mischungen gleichen großteils denen in [BMIM][TFSI], wobei allerdings in der 3 : 1 - Mischung der Peak C4 (**pink**) zu negativen Potentialen hin verschoben ist und die zusätzlichen Peaks C5 und A4 in der Nähe der in [BMP][TFSI] vorgefundenen Peaks C3 und A1 auftauchen.

Bei Betrachtung der Strompeaks in den Mischungen und den reinen ILs lässt sich vermuten, dass das [BMIM]-Kation (**grüne** Kurven) bei Doppelschichtprozessen eine dominierende Rolle einnimmt, während die Elektrochemie von [BMP] (**schwarze** Kurven) unterdrückt wird. Dieses Dominanz-Verhältnis wird dadurch ersichtlich, dass der für [BMP] charakteristische A1 Zersetzungs-Peak⁶² in der 1 : 1 - Mischung nicht vorhanden und in der 3 : 1 - Mischung nur sehr schwach ausgeprägt ist. Im Gegensatz dazu werden in den Mischungen die gleichen Peaks wie in [BMIM] vorgefunden. Hierbei handelt es sich also wahrscheinlich um eine konkurrierende Adsorption der Kationen, die mit den unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen den Kationen und der Oberfläche zusammenhängen könnte. So fanden Dahms *et al.* für aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Zyklohexan kleinere Adsorptionswärmen als für ansonsten ungefähr gleich große, aber aromatische Moleküle wie Benzol [328]. Diese unterschiedlichen Wechselwirkungen gehen vermutlich auf den auf S. 23 und 42 beschriebenen Ladungstransfer zwischen Imi-

⁶¹Diese Messungen wurden gemeinsam mit Sandra Schmidt im Rahmen ihrer Bachelorarbeit durchgeführt [307]

⁶²ausführlich in Kapitel 2.4.1 und auf S. 91 beschrieben

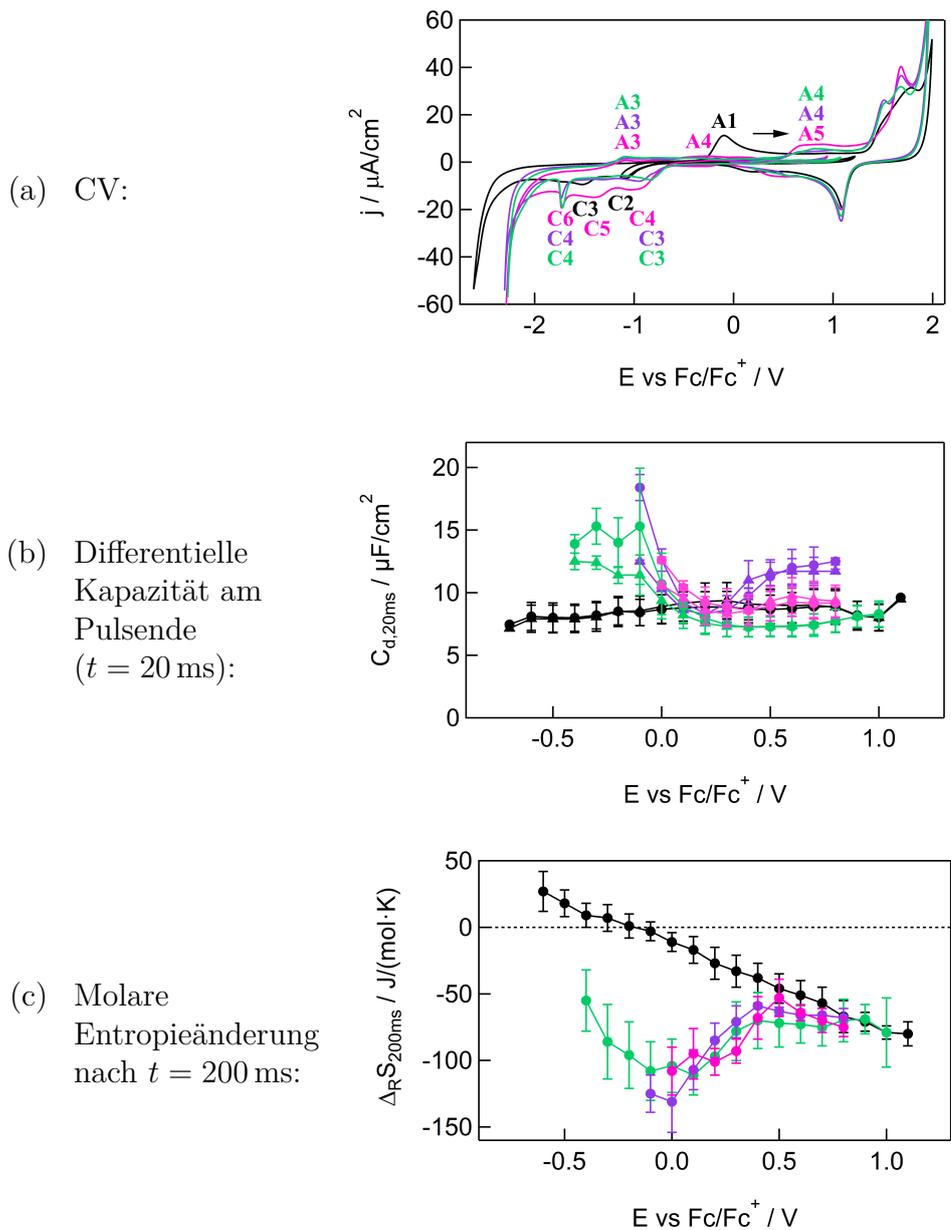


Abbildung 4.15.: Vergleich der Zyklovoltammogramme (a), differentiellen Kapazitäten nach $t = 20$ ms (b) und molaren Entropieänderungen nach $t = 200$ ms (c) in reinen ILs und zwei IL-Mischungen an Gold(111). Es gilt zu beachten, dass sich die Potentialachsen unterscheiden. Potentialvorschubgeschwindigkeit: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Kapazitäten infolge positiver Potentialpulse ($\eta = +0.1 \text{ V}$): Dreiecke; infolge negativer Potentialpulse ($\eta = -0.1 \text{ V}$): Kreise. [BMP][TFSI] (schwarz), [BMIM][FSI] (grün), Mischungen mit [BMP] : [BMIM] = 1 : 1 (violett) und 3 : 1 (pink)

dazolium und Gold zurück, wobei vor allem bei negativen Elektroden-Potentialen Elektronendichte vom Metall in die π -Orbitale des Aromaten verschoben wird. Die resultierende, stärkere Wechselwirkung zwischen [BMIM] und der Oberfläche im Vergleich zu [BMP] könnte die Annäherung von [BMP]-Kationen an die Elektrode verhindern, so dass je nach Kationenverhältnis keine oder nur eine geringe [BMP]-Zersetzung stattfinden kann.

Die insgesamt größeren Strom- und Ladungsdichten für die 3 : 1-Mischung hängen vermutlich mit einem höheren Wassergehalt zusammen, der durch eine am Glas haftende Monolage Wasser in das System gekommen sein könnte. Wasser sollte die Adsorption und Desorption der hydrophoben Kationen kaum beeinflussen.⁶³

4.2.2. Chronoamperometrie

Die experimentellen Rohdaten der Potentialpuls-Experimente für die drei IL-Systeme [BMP][FSI] (kleines Anion, Abb. 4.12b), [BMIM][TFSI] (großes, aromatisches Kation, Abb. 4.12c) und [EMIM][TFSI] (kleines, aromatisches Kation, Abb. 4.12d) sind im Anhang (Abb. G.1, G.2 und G.3) gezeigt. Die relevanten Erkenntnisse aus den Strommessungen werden anhand der zeitabhängigen, differentiellen Kapazitäten⁶⁴ $C_{d,t}$ in Abb. 4.16 veranschaulicht und diskutiert. Die jeweiligen Ladungsnullpunkte⁶⁵ sind darin mit Pfeilen markiert.

Allgemein fällt in den Graphen auf:

- Für keine der ILs mit Ausnahme von [EMIM][TFSI] (**orange**) ist ein $C_{d,t}$ -Minimum zu erkennen. Das Minimum in [EMIM][TFSI] befindet sich ungefähr beim gleichen Potential wie das *pzc*.
- Die differentielle Kapazität nimmt in allen ILs zwischen dem Pulsende bei $t = 20$ ms (**helle** Werte), wo der Stromfluss unterbrochen wird, und $t = 200$ ms (**dunkle** Werte) zu.

Spezielle Besonderheiten bei Vergleich der unterschiedlichen Systeme sind:

- Einfluss der Anionengröße: [TFSI] (**groß**) vs. [FSI] (**klein**) (Abb. 4.16a)

⁶³in Kapitel 2.4.5 erläutert

⁶⁴auf S. 94 definiert

⁶⁵siehe Tabelle 4.2

- [BMP][FSI] zeigt ein qualitativ ähnliches Kapazitäts-Verhalten wie [BMP][TFSI] mit weitestgehend Potential-unabhängigen, konstanten $C_{d,t}$ -Werten. Die Ausnahme bildet der Bereich $E > +0.7$ V.
- Die Kapazitäten in [BMP][FSI] sind nur ca. halb so groß wie in [BMP][TFSI].
- In [BMP][FSI] liegen die Kapazitäten aufgrund positiver Puls-Amplituden (**Dreiecke**) v. a. bei $E = +0.9$ V über denen infolge negativer Potentialpulse (**Kreise**).
- Einfluss des Kationentyps: [BMP] (**Aliphatisch**) vs. [BMIM] (**Aromatisch**) (Abb. 4.16b)
 - Bei $E > +0.2$ V sind die Kapazitätswerte in beiden ILs sehr ähnlich.
 - Im Gegensatz zu [BMP][TFSI] weisen die $C_{d,t}$ -Kurven in [BMIM][TFSI] bei $E = -0.1$ V ein Maximum auf. Dieses Maximum zeigt sich auch für die IL-Mischungen in Abb. 4.15b). Die $C_{d,t}$ -Kurven der Mischungen stimmen insgesamt gut mit den Werte für reines [BMIM][TFSI] (**grüne** Kurven) überein.
 - Für [BMIM][TFSI] übersteigen die Kapazitäten infolge negativer Puls-Amplituden (**Kreise**) bei $E < +0.3$ V unabhängig von der betrachteten Zeitskala die Werte infolge positiver Pulse (**Dreiecke**).
- Einfluss der Kationengröße: [BMIM] (**groß**) vs. [EMIM] (**klein**) (Abb. 4.16c)
 - Die Kurvenform in [EMIM][TFSI] lässt sich beinahe als „kamelförmig“ beschreiben mit einem Maximum bei $E = +0.5$ V, das in [BMIM][TFSI] nicht vorkommt. Die Höhe dieses Maximums verdoppelt sich fast von $t = 20$ ms zu 200 ms.
 - Auch in [EMIM][TFSI] liegen die differentiellen Kapazitäten infolge negativer Pulse (**Kreise**) bei $E < 0$ V über denen infolge positiver Pulse (**Dreiecke**).

Diskussion

Die generellen Trends in allen untersuchten Systemen lassen sich folgendermaßen erklären:

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

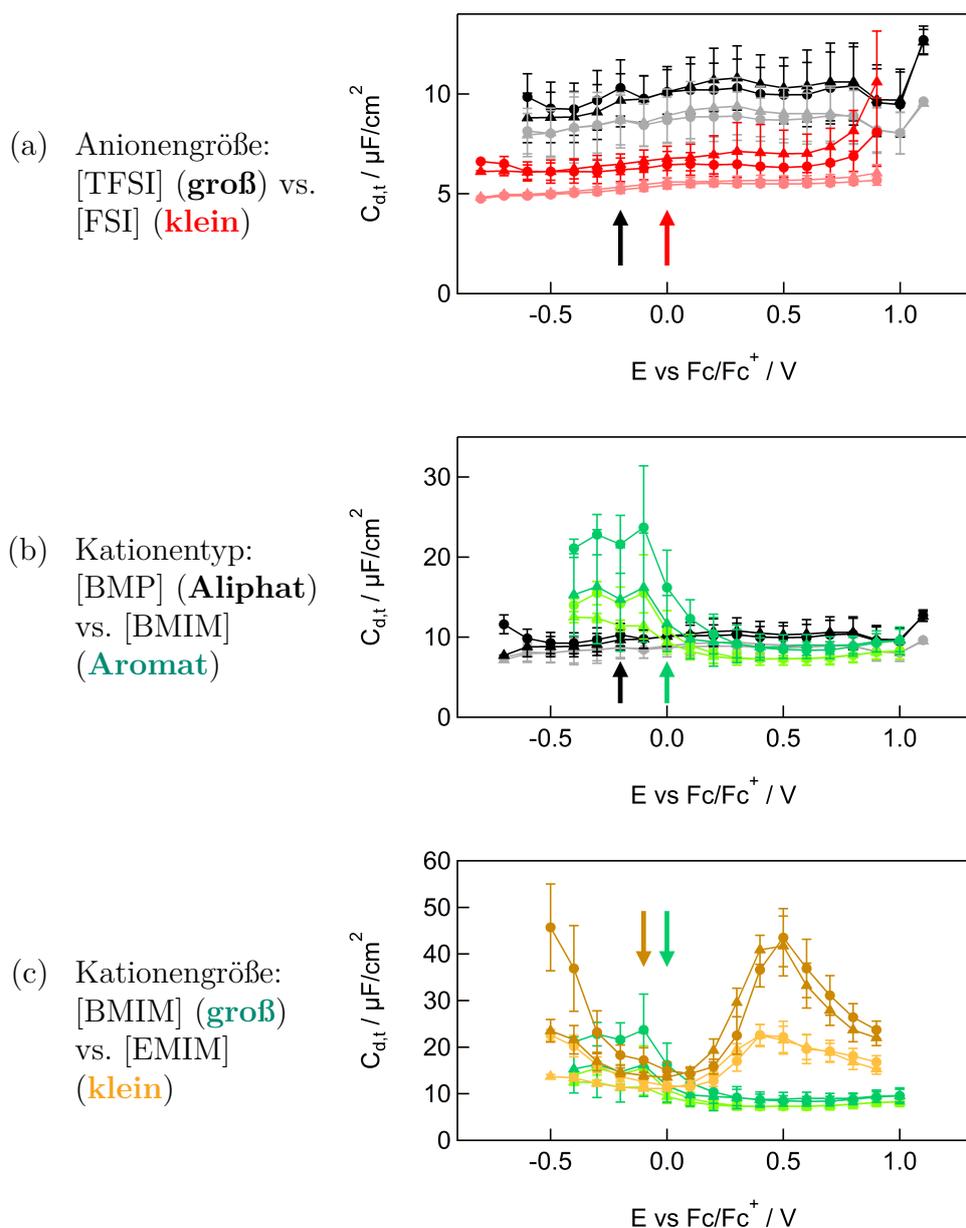


Abbildung 4.16.: Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die differentiellen Kapazitäten nach $t = 20$ ms am Pulsende (**helle** Werte) und nach $t = 200$ ms (**dunkle** Werte) aus chronoamperometrischen Messungen ($\eta = \pm 0.1$ V) in reinen ILS an Gold(111). Es gilt zu beachten, dass sich die Skalierung der $C_{d,t}$ -Achsen unterscheidet. Die Nullladungspotentiale (pzc) in den jeweiligen ILS sind mit Pfeilen markiert. [BMP][TFSI] (**schwarz**), [BMP][FSI] (**rot**), [BMIM][TFSI] (**grün**), [EMIM][TFSI] (**orange**). Positive Potentialpulse ($\eta = +0.1$ V): Dreiecke Negative Potentialpulse ($\eta = -0.1$ V): Kreise.

- Im Rahmen des in Kapitel 2.3 beschriebenen Kornyshev-Modells würde man am pzc ein $C_{d,t}$ -Minimum oder Maximum erwarten, je nach Packungsparameter⁶⁶ γ . Die Abweichungen von dieser Erwartung werden für die einzelnen ILS getrennt diskutiert.
- Die $C_{d,t}$ -Zunahme zwischen $t = 20$ ms (**helle** Werte) und $t = 200$ ms (**dunkle** Werte) ist ein Resultat der Potential-Relaxation nach Pulsende ($t > 20$ ms), die in allen Potential-Transienten (Beispiele siehe die Abb. G.1, G.2 und G.3 im Anhang) erkennbar, aber unterschiedlich ausgeprägt ist. Eine Potential-Relaxation ohne Stromfluss deutet auf langsame Reorientierungs- und Restrukturierungs-Prozesse in der Doppelschicht hin, wie sie ausführlich auf S. 48 und 100 erläutert wurden. Deshalb wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Umladung der Doppelschicht in Ionischen Flüssigkeiten erst bei $t \approx 200$ ms beendet ist.
- Einfluss der Anionengröße: [TFSI] (**groß**) vs. [FSI] (**klein**) (Abb. 4.16a)
 - Die relativ konstante, differentielle Kapazität bedeutet, dass die Doppelschicht gleichmäßig aufgeladen wird, ohne dass z. B. „Elektrostriktion“⁶⁷ eine große Rolle zu spielen scheint oder Phasenübergänge auftreten, die eine $C_{d,t}$ -Zunahme bewirken würden.
 - Die deutliche Zunahme der Kapazitäten und der $C_{d,200\text{ms}}$ -Unterschied je nach Vorzeichen der Puls-Amplitude in [BMP][FSI] bei $E > +0.8$ V könnten mit dem Anstieg der Stromdichten zusammenhängen, der in den CVs in Abb. 4.14a) erkennbar ist. Dieser Anstieg könnte bei $E \approx +1.0$ V auf eine Phasenumwandlung bei Ausbildung einer Monolage Anionen hinweisen. Dadurch könnte es infolge positiver Potential-Pulse (**Dreiecke**) bei $E > +0.9$ V zu stärkeren Restrukturierungen der Doppelschicht nach Pulsende kommen als infolge negativer Pulse (**Kreise**).
 - Die insgesamt kleineren Kapazitäten in [BMP][FSI] (**rot**) könnten wie für das CV auf S. 134 diskutiert mit einem geringfügig kleineren Wassergehalt als in [BMP][TFSI] zusammenhängen. Der Einfluss von Wasser auf die differentielle Kapazität wird in Kapitel 5 behandelt.

⁶⁶siehe S. 29

⁶⁷auf S. 30 anhand von Abb. 2.3 erklärt

- Einfluss des Kationentyps: [BMP] (**Aliphatisch**) vs. [BMIM] (**Aromatisch**) (Abb. 4.16b)

– In beiden ILs werden bei $E > +0.2\text{ V}$ fast die gleichen $C_{d,t}$ -Werte gemessen. Da in diesem Potential-Bereich die Anionen-Konzentration direkt an der Oberfläche wegen $E > E_{pzc}$ größer als die Kationen-Konzentration sein sollte und beide ILs das gleiche [TFSI]-Anion enthalten, scheint hier das Anion das Doppelschichtverhalten zu dominieren.

– Bei $E < +0.2\text{ V}$ nimmt die differentielle Kapazität in [BMIM][TFSI] (**grün**) unabhängig von der betrachteten Zeitkonstanten mit sinkendem Startpotential und somit zunehmender Kationen-Konzentration in der Adsorbatschicht zu. Im Vergleich dazu bleibt $C_{d,t}$ in [BMP][TFSI] (**schwarz**) ungefähr gleich. Eine ähnliche Abhängigkeit der Kapazität vom Kationentyp fanden auch Zhang *et al.* mittels Impedanz-Messungen [234]. Sie beobachteten für [BMIM][PF₆] an Graphit ein sehr viel größeres Ansteigen der Kapazität mit negativer Elektroden-Polarisierung als für die analoge, [BMP]-haltige IL. Diesen Unterschied erklärten sie sich mit π -Wechselwirkungen zwischen flach adsorbierten [BMIM]-Kationen und der Graphit-Oberfläche. Diese Wechselwirkungen könnten wie für das CV auf S. 141 beschrieben mit einer Oberflächen-Rekonstruktion bzw. einem „surface etching“ einhergehen. Wenn dabei die Rauigkeit der Oberfläche zunimmt, könnte das, wie mittels MD-Simulationen von Vatamanu *et. al* gefunden, die Kapazität erhöhen [244].

Zudem sollte ein kleinerer Abstand d zwischen flach adsorbierten Kationen und Elektrode gemäß Gl. 2.46 mit einer größeren differentiellen Kapazität $C_{kompakt}$ der kompakten Schicht und dadurch via Gl. 2.45 auch einer größeren, differentiellen Gesamtkapazität C_{DL} einhergehen. Auf stärkere Wechselwirkungen zwischen [BMIM]-Kationen und der Gold-Oberfläche im Vergleich zu [BMP]-Kationen deutet auch die Übereinstimmung der CVs, der $C_{d,t}$ -Kurvenverläufen und der molaren Entropieänderungen in den Mischungen und in reinem [BMIM][TFSI] in Abb. 4.15 hin. Diese grundsätzliche Übereinstimmung zwischen den Mischungen und der [BMIM]-haltigen IL ist ein deutlicher Hinweis für Verdrängungsadsorption aufgrund von stärkeren Wechselwirkungen zwischen [BMIM] (**grüne** Kurven) und der Oberfläche.

- Die Unterschiede der $C_{d,t}$ -Werte in [BMIM][TFSI] je nach Vorzeichen der Puls-Amplitude bei $E < 0\text{ V}$ hängen mit einem größeren Ladungsfluss im Puls für negative Puls-Amplituden zusammen. Dieser Zusammenhang wird in Abb. G.2 (im Anhang) ersichtlich, wo die $C_{d,t}$ -Werte infolge negativer Pulse schon bei Pulsende ($t = 20\text{ ms}$) deutlich höher sind als infolge positiver Pulse. Folglich könnten während negativer Pulse zusätzliche Prozesse stattgefunden haben, z. B. langsame Oberflächen-Rekonstruktionen.
- Einfluss der Kationengröße: [BMIM] (**groß**) vs. [EMIM] (**klein**) (Abb. 4.16c)
 - Der annähernd „kamelförmige“ Kurvenverlauf der differentiellen Kapazität in [EMIM][TFSI] wurde bereits ausgehend von MD-Simulationen dieser IL an glatten und rauen Graphit-Oberflächen [244] postuliert und ist auch unter bestimmten Voraussetzungen eine Eigenschaft des Kornyshev-Gittergasmodells [179]. Auch Klein *et al.* [207] und Jitvivate *et al.* [206] konnten für [EMIM][TFSI] an Graphit bzw. Platin solch eine Kurvenform feststellen. Quantitativ unterscheiden sich ihre Werte allerdings von denen in dieser Arbeit. In Kapitel 5 wird darauf eingegangen, ob möglicherweise eine stärkere Verunreinigung mit Wasserspuren zu diesem Kurvenverlauf führen könnte oder ob es sich bei dieser $C_{d,t}$ -Kurvenform um eine intrinsische Eigenheit von [EMIM][TFSI] handelt.
 - Die gefundene Asymmetrie der Kapazität je nach Vorzeichen der Puls-Amplitude bei $E < 0\text{ V}$ könnte in [EMIM][TFSI] (**orange**) analog wie für [BMP][FSI] (**rot**) erläutert mit einem betragsmäßigen Anstieg der Stromdichte zusammenhängen, der in den CVs in Abb. 4.14c) erkennbar ist. Dieser Anstieg der kathodischen Stromdichte bei zunehmend negativer Elektroden-Polarisierung in [EMIM][TFSI] (**orange**) könnte mit einem Phasenübergang bei Ausbildung der Monolage Kationen verknüpft sein. Durch negative Puls-Amplituden würde es somit zu einem stärkeren Stromfluss während des Pulses und eine stärkere Potential-Relaxation nach Pulsende kommen.

Analog zum Vorgehen für [BMP][TFSI] auf S. 102 können auch für die drei in diesem Kapitel betrachteten ILs reziproke Esin-Markov-Koeffizienten n'_K abgeschätzt

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

	[BMP][TFSI]	[BMP][FSI]	[BMIM][TFSI]	[EMIM][TFSI]
$\bar{C}_{200\text{ms}}$	$10\ \mu\text{F cm}^{-2}$	$7\ \mu\text{F cm}^{-2}$	$12\ \mu\text{F cm}^{-2}$	$26\ \mu\text{F cm}^{-2}$
$\Delta E_{K,ML}$	$-2.0 \pm 0.2\ \text{V}$	$-2.6 \pm 0.4\ \text{V}$	$-1.8 \pm 0.4\ \text{V}$	$-1.8 \pm 0.2\ \text{V}$
$\Delta\Delta\sigma_{M,exp}$	$-20 \pm 2\ \mu\text{C cm}^{-2}$	$-17 \pm 3\ \mu\text{C cm}^{-2}$	$-22 \pm 4\ \mu\text{C cm}^{-2}$	$-47 \pm 5\ \mu\text{C cm}^{-2}$
$\Delta\Gamma'_{K,ML}$	$1.9 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2}	$1.9 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2}	$2.3 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2}	$2.8 \cdot 10^{14}$ Ionen cm^{-2}
$n'_{K,exp}$	$\approx +0.7$	$\approx +0.6$	$\approx +0.6$	$\approx +1.0$
$\frac{1}{n'_{K,exp}}$	≈ 1.5	≈ 1.7	≈ 1.7	≈ 1.0
$\rho_{n'}$	-1.08	-0.54	-1.27	-1.56
$n'_{A,exp}$	≈ -0.7	≈ -0.3	≈ -0.7	≈ -1.6
$\frac{1}{n'_{A,exp}}$	≈ 1.4	≈ 3.2	≈ 1.3	≈ 0.6

Tabelle 4.3.: Zur Abschätzung der reziproken Esin-Markov-Koeffizienten benötigte Größen in den untersuchten, reinen Ionischen Flüssigkeiten an Gold(111).

Mittelwert der experimentell bestimmten, differentiellen Kapazität $\bar{C}_{200\text{ms}}$ nach $t = 200\ \text{ms}$; abgeschätzter Potentialbereich $\Delta E_{K,ML}$ für die Ausbildung der Kationen-Monolage; abgeschätzte Änderung der Oberflächen-Ladungsdichte $\Delta\Delta\sigma_{M,exp}$ bei Ausbildung einer Monolage Kationen; Änderung der Kationen-Konzentration $\Delta\Gamma'_{K,ML}$ bei Ausbildung der Kationen-Monolage; reziproker Esin-Markov-Koeffizient $n'_{K,exp}$ bei Betrachtung der Kationen-Adsorption/-Desorption; reziproker Esin-Markov-Koeffizient $n'_{A,exp}$ bei Betrachtung der Anionen-Adsorption/-Desorption; Kopplungsfaktor $\rho_{n'}$.

werden. In Tabelle 4.3 sind die hierfür relevanten Größen aufgelistet, die teilweise aus Tabelle 4.2 übernommen wurden. Es wird vom jeweiligen $C_{d,200\text{ ms}}$ -Mittelwert ausgegangen. Mit dem abgeschätzten Potentialbereich $\Delta E_{K,ML}$ für die Ausbildung der Kationen-Monolage lässt sich mittels Gl. 4.6 auf S. 103 die Änderung der Oberflächen-Ladungsdichte $\Delta\Delta\sigma_{M,exp}$ bei Ausbildung einer Monolage Kationen abschätzen. Bei Einsetzen von $\Delta\Delta\sigma_{M,exp}$ und der Änderung der Kationen-Konzentration $\Delta\Gamma'_{K,ML}$ bei Ausbildung der Kationen-Monolage in Gl. 4.8 erhält man die in Tabelle 4.3 gezeigten reziproken Esin-Markov-Koeffizienten n' . Die Kehrwerte der Koeffizienten liegen für [BMP][FSI] (**rot**) und [BMIM][TFSI] (**grün**) mit $\left|\frac{1}{n'_{K,exp}}\right| \approx 1.7$ nahe bei dem Wert für [BMP][TFSI] $\left|\frac{1}{n'_{K,exp}}\right| \approx 1.5$. Das bedeutet, dass der Fluss von 1 Elektron im äußeren Stromkreis mit der Adsorption von ≈ 1.7 Kationen an der Oberfläche verbunden sein sollte. Die überschüssige Ladung in der ersten Schicht würde wahrscheinlich ebenfalls durch einen Anionen-Überschuss in der zweiten Schicht kompensiert werden. Insgesamt würde man also auch in diesen beiden ILs von „Overscreening“ gekoppelt mit einer Multischicht-Bildung ausgehen.

In [EMIM][TFSI] (**orange**) beträgt $n'_{K,exp} \approx \left|\frac{1}{n'_{K,exp}}\right| \approx 1$, was auf das Fehlen von „Overscreening“ hinweisen würden. Dabei muss allerdings bedacht werden, dass es sich bei dem zugrunde liegenden $\bar{C}_{d,200\text{ ms}}$ -Wert um einen Mittelwert handelt. Bei Betrachtung von Abb. 4.16c) sollten sich demnach in [EMIM][TFSI] bei $E_{pzc} = -0.1\text{ V}$ kleinere n' -Werte finden lassen und bei $E \pm 0.5\text{ V}$ größere als die oben bestimmten.

Kleinere Koeffizienten würden wie für die anderen ILs erläutert auf „Overscreening“ hindeuten.

Größere Koeffizienten könnte sich folgendermaßen erklären lassen:

- Die Kationen könnten sich wie in Abb. 2.8 auf S. 42 gezeigt an der Oberfläche reorientieren, wodurch sich die Ausrichtung ihres Molekül-Dipolmoments zur Oberfläche ändern würde. Gemäß Gl. 2.33 auf S. 21 müsste sich das Dipolmoment auf die Elektrosorptionswertigkeit und dadurch wahrscheinlich auch auf den reziproken Esin-Markov-Koeffizienten auswirken. Der Dipolterm für die Elektrosorptionswertigkeit l_{Dipol} in Gl. 2.33 würde für [EMIM]-Kation mit fast senkrechter⁶⁸ Anordnung zur Oberfläche⁶⁹ $l_{Dipol} = \cos \varphi \cdot \kappa_K \approx 0.06$

⁶⁸ $\varphi \approx 80^\circ$ [237, 238]

⁶⁹Mittelwert für den Abstand zur Oberfläche $\bar{d} \approx 0.42\text{ nm}$ aus $d = 0.37\text{ nm}$ [329], $d = 0.42\text{ nm}$ [206], $d = 0.50\text{ nm}$ [136] und $d = 0.38\text{ nm}$ [82]

betragen.

Die Argumentation ausgehend vom Dipolmoment kann allerdings nicht der ausschlaggebende Faktor für die Erklärung der großen n' -Werte in [EMIM][TFSI] sein, da für das größere und mit einem höheren Dipolmoment ausgestattete [BMIM]-Kation in [BMIM][TFSI] kleinere Koeffizienten erhalten werden. Aus diesem Grund könnte die folgende Interpretation realistischer sein:

- Vor allem bei Potentialen, an denen die [EMIM]-Kationen vermutlich relativ flach an der Oberfläche adsorbiert sein sollten ($E < E_{pzc}$), könnte es, wie bereits auf S. 142 für die Mischungen diskutiert, zu Ladungstransfer zwischen der Gold-Oberfläche und den Kationen kommen. Dabei könnte das Kation einen kleinen Teil der negativen OF-Ladung kompensieren. Aufgrund der kürzeren Alkylkette sollte sich [EMIM] wie auf S. 43 beschrieben flacher an der Oberfläche anordnen können als [BMIM], so dass der Ladungstransfer für [EMIM] höher sein sollte.

4.2.3. Elektrochemische Mikrokalorimetrie

Während der 10 ms-dauernden Potentialpulse im „reversiblen“ Doppelschichtbereich wurden neben den Strommessungen auch Wärme-Messungen durchgeführt. Im Anhang in den Abbildungen G.4, G.5 und G.6 sind exemplarische Temperaturverläufe für die ILs [BMP][FSI] (**rote** Kurven), [BMIM][TFSI] (**grüne** Kurven) und [EMIM][TFSI] (**orange** Kurven) gezeigt. Die relevanten Erkenntnisse sollen anhand der Wärme-Quotienten $\frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}}$ und der molaren Entropieänderung $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ bei anodischer Reaktionsführung vorgestellt und diskutiert werden.

Wärme-Quotienten

Eine Möglichkeit zur Charakterisierung der nach Pulsende⁷⁰ gemessenen Wärme-Einträge für alle Startpotentiale bieten die Quotienten aus der Wärme Q_t nach 20 ms und 200 ms. Die Wärmen Q_t wurden durch die auf S. 109 beschriebene Kurven-Anpassung des Wärmeflusses gewonnen.⁷¹ Die Wärme-Quotienten sind in

⁷⁰d. h. $20\text{ ms} < t < 200\text{ ms}$

⁷¹Beispielhafte Transienten sind im Anhang in Abb. G.4, G.5 und G.6 jeweils c) und d) zu sehen.

Abb. 4.17 veranschaulicht.

Für [BMP][TFSI] (**schwarze** Kurven) wurden wie im letzten Kapitel beschrieben aufgrund sehr kleiner Werte für $Q_{20\text{ms}}$ und $Q_{200\text{ms}}$ keine Ungenauigkeiten für die Quotienten bei $E < +0.2\text{V}$ eingezeichnet. Da somit auch die zugehörigen Quotienten keine relevante Aussage liefern, wurden sie in Abb. 4.17 weggelassen. Analoges gilt aus dem gleichen Grund bei $E > 0\text{V}$ in [BMP][FSI]. Bei $-0.4\text{V} < E < 0\text{V}$ werden in letztgenannter IL zwar messbare Q_t -Werte erreicht, doch unterscheiden sie sich auf einer Zeitskala von $t < 200\text{ms}$ kaum, so dass die Quotienten stark fehlerbehaftet sind. Somit sind nur die gezeigten Quotienten physikalisch aussagekräftig.

Für die Wärme-Quotienten in den ILs [BMP][TFSI] (**schwarz**), [BMIM][TFSI] (**grün**) und [EMIM][TFSI] (**orange**) in Abb. 4.17b) und c) lassen sich generelle Aussagen treffen, wobei [BMP][FSI] (**rote** Kurven) gesondert behandelt werden soll:

- In den drei untersuchten ILs werden Quotienten zwischen 0.1 und 0.9 erhalten.
- In den drei ILs liegen die Quotienten der Wärmen infolge negativer Pulse (**dunklen** Kreise) über den Quotienten der Wärme infolge positiver Pulse (**helle** Dreiecke).
- Bei $E > +0.2\text{V}$ besitzen die Quotienten in den ILs sehr ähnliche Werte $0.5 < \frac{Q_{20\text{ms}}}{Q_{200\text{ms}}} < 0.8$.

Für [BMP][FSI] (**rote** Kurven) sind die Ungenauigkeiten sehr groß. Dennoch lässt sich im gezeigten Potentialbereich der Trend erkennen, dass die Quotienten ungefähr zwischen 0.5 und 1.1 und die Quotienten infolge negativer Pulse (**Kreise**) um ca. 0.2 unter denen infolge positiver Pulse (**Dreiecke**) liegen.

Diskussion

Für [BMP][TFSI] (**schwarz**), [BMIM][TFSI] (**grün**) und [EMIM][TFSI] (**orange**) lassen sich bei Betrachtung der Quotienten in Abb. 4.17 folgende Schlussfolgerungen ziehen:

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

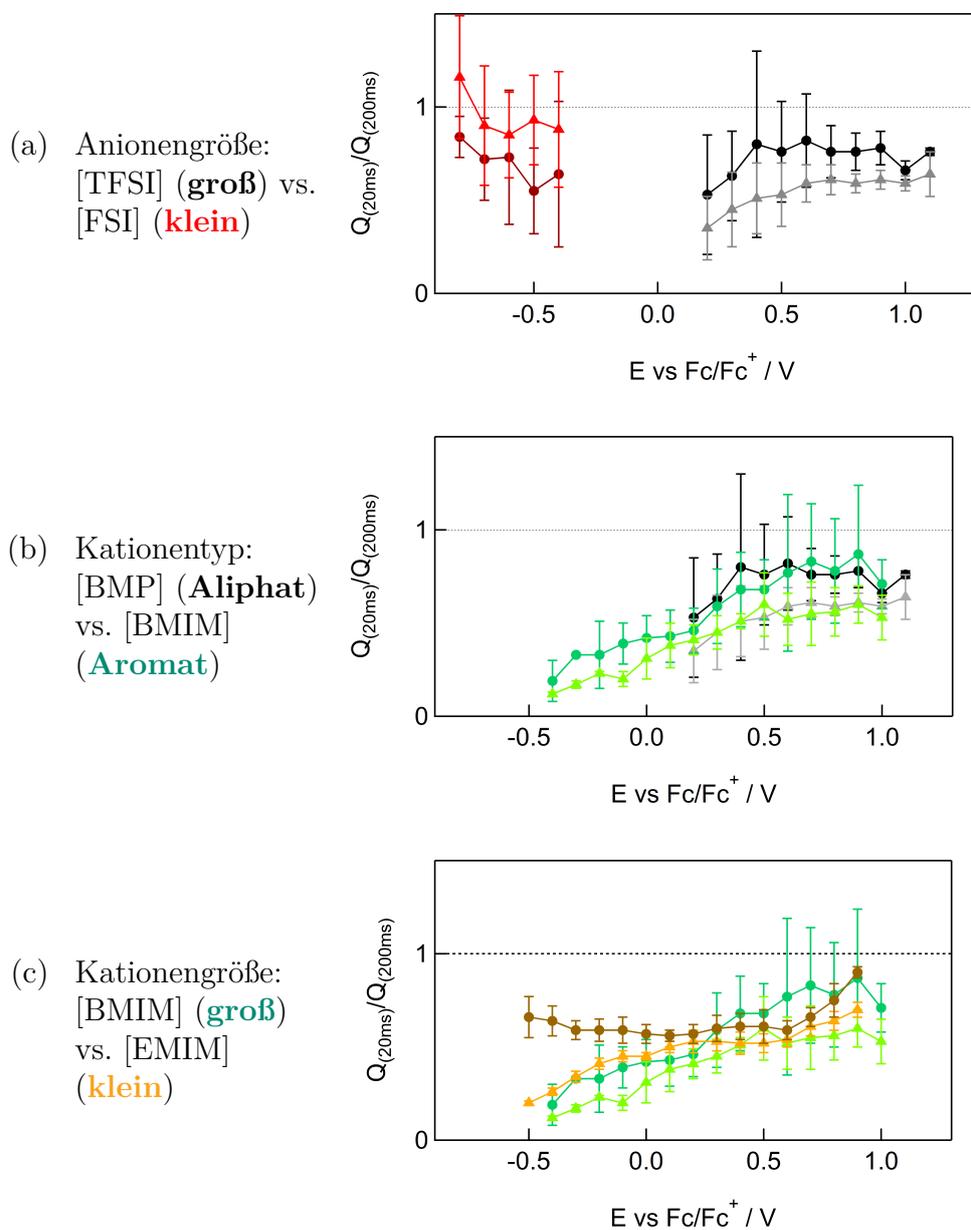


Abbildung 4.17.: Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die Quotienten aus der Wärme nach $t = 20$ ms am Pulsende und nach $t = 200$ ms in reinen ILs an Gold(111). [BMP][TFSI] (**schwarz**), [BMP][FSI] (**rot**), [BMIM][TFSI] (**grün**), [EMIM][TFSI] (**orange**). Positive Potentialpulse ($\eta = +0.1$ V): **helle** Dreiecke Negative Potentialpulse ($\eta = -0.1$ V): **dunklen** Kreise.

- Die Quotienten haben je nach Elektroden-Potential unterschiedliche Werte $\neq 1$. Ein Quotient = 1 würde bedeuten, dass alle relevanten Prozesse bereits während des Pulses ($t \leq 20$ ms) abgelaufen sind. Dementsprechend weisen die Quotienten $\neq 1$ darauf hin, dass Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden.
- Die Quotienten zwischen $0.1 < \frac{Q_{20\text{ms}}}{Q_{200\text{ms}}} < 0.9$ veranschaulichen, dass in allen ILs (mit Ausnahme von [BMP][FSI] (**rot**)) im gesamten, untersuchten Potentialbereich nachgelagerte, stromflussfreie Prozesse auftreten. Diese Prozesse sind mit einem Wärmeaustausch gekoppelt, der das gleiche Vorzeichen wie die im Puls erzeugte Wärme/Kälte besitzt. Ein gleiches Vorzeichen der Wärme im und nach dem Puls deutet darauf hin, dass die nachgelagerten Prozesse zumindest teilweise reversibel sind.
- Bei $E > +0.2$ V, wo sich die kompakte Schicht hauptsächlich aus Anionen zusammensetzen sollte, liegen die Quotienten für positive und negative Puls-Amplituden in den drei ILs sehr nah beieinander. Hier scheint der Einfluss der Anionen das Doppelschichtverhalten zu dominieren.
- Die Quotienten infolge negativer Puls-Amplituden (**dunklen** Kreise) liegen immer über denen infolge positiver Pulse (**helle** Dreiecke).
 - Bei $E > +0.2$ V könnte sich dieser Sachverhalt mit einer nach Pulsende gemessenen, irreversiblen Erwärmung v. a. für positive Puls-Amplituden erklären lassen. Dadurch würde der positive $Q_{200\text{ms}}$ -Wert infolge positiver Pulse (**helle** Dreiecke) vergrößert werden, d. h. der Quotient wird kleiner, während der negative $Q_{200\text{ms}}$ -Wert infolge negativer Pulse (**dunkle** Kreise) durch die Erwärmung verkleinert würde, d. h. der Quotient wird größer. Folglich könnte die zunehmende Diskrepanz zwischen den Quotienten mit abnehmendem Potential in [EMIM][TFSI] ein deutliches Indiz für irreversible, dem Puls nachgelagerte Prozesse sein.
 - Bei $E < +0.1$ V werden die Quotienten mit sinkendem Elektroden-Potential insgesamt kleiner. Diese Abnahme könnte wie auf S. 116 für [BMP][TFSI] erläutert mit der Reorientierung der Kationen an der Oberfläche zusammenhängen.
 - Gleichzeitig mit der Abnahme der Quotienten für positive Pulse (**orange**) steigen die Quotienten infolge negativer Pulse (**braun**) in [EMIM][TFSI]

mit abnehmendem Potential leicht an. Diese zunehmende Diskrepanz zwischen den Quotienten je nach Vorzeichen der Puls-Amplitude könnte sich mit einer Zunahme der irreversiblen Erwärmung erklären lassen.

- Der Unterschied zwischen den Quotienten für negative Puls-Amplituden bei $E < 0\text{ V}$ ist in [EMIM][TFSI] im Vergleich zu [BMIM][TFSI] sehr stark ausgeprägt. Dieser Unterschied könnte mit den bereits ausgehend von den unterschiedlichen reziproken Esin-Markov-Koeffizienten auf S. 152 vermuteten, stärkeren Wechselwirkungen zwischen [EMIM]-Kationen und der Oberfläche aufgrund der kürzeren Alkylkette und der flacheren Anordnung von [EMIM] im Vergleich zu [BMIM] zusammenhängen.⁷²

Auch in [BMP][FSI] (**rot**) deuten die Quotienten zwischen $0.5 < \frac{Q_{20\text{ ms}}}{Q_{200\text{ ms}}} < 1.1$ auf nachgelagerte, teilweise reversible Prozesse hin. Die vermeintliche Tendenz, dass die Quotienten infolge negativer Pulse (**dunkelrot**) um ca. 0.2 unter denen infolge positiver Pulse (**hellrot**) liegen, lässt sich nicht in allen Messungen erkennen und geht hauptsächlich auf die großen Ungenauigkeiten der Quotienten zurück. Die wahrscheinlichste Erklärung für die relativ großen Mess-Unsicherheiten setzt sich aus zwei Teilaspekten zusammen:

- a) Die Wärmen infolge kleiner Pulamplituden $\eta = \pm 0.05\text{ V}$ sind insgesamt kleiner und darum auf einer Zeitskala von $t = 200\text{ ms}$ anfälliger für Störungen durch Drift, mechanische Schwingungen etc. und
- b) damit einhergehend wird besonders für die $Q_{m,200\text{ ms}}$ -Werte relevant, dass auch der Sensor nicht immer von gleichbleibender Qualität, sondern Alterungsprozessen unterworfen ist. Es gibt Messungen, die davon stärker betroffen sind als andere. Insgesamt operieren die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente an der Grenze der Messbarkeit.

⁷²auf S. 43 beschrieben

Molare Entropieänderungen

Analog zum Vorgehen⁷³ für [BMP][FSI] auf S. 109 lässt sich aus den Wärmen Q_t die molare Entropieänderung $\Delta_R S_{ox,t}$ bestimmen. Die Werte für die untersuchten IL-Systeme sind in Abb. 4.18 gezeigt.

Da die Umladung der Doppelschicht erst bei $t \approx 200$ ms beendet sein dürfte,⁷⁴ sollen die Werte nach $t = 20$ ms nur das Zeitverhalten der reversiblen Prozesse veranschaulichen. Der Fokus der Interpretation wird auf $\Delta_R S_{200\text{ms}}$ gelegt.

Generelle Auffälligkeiten bei Betrachtung der Graphen sind:

- In den Imidazolium-haltigen ILs (**grün** und **orange**) besitzen die $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Kurven keinen Nulldurchgang.
- Für alle ILs bis auf [BMP][FSI] (**rot**) nimmt die molare Entropieänderung zwischen $t = 20$ ms und 200 ms betragsmäßig zu.

Bei Vergleich der Kurvenverläufe in den jeweiligen Graphen zeigt sich Folgendes:

- Einfluss der Anionengröße: [TFSI] (**groß**) vs. [FSI] (**klein**) (Abb. 4.18a)
 - $E \leq +0.4$ V:
Die $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Kurven stimmen in den beiden ILs ungefähr überein mit fast der gleichen Steigung, aber verschiedenen Nulldurchgängen. In [BMP][TFSI] befindet sich der Nulldurchgang am pzc , wohingegen er in in der [FSI]-haltigen IL bei $E \approx E_{pzc} + 0.2$ V zu finden ist.
 - $E > +0.4$ V:
Hier bleiben die $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte in [BMP][FSI] ungefähr konstant bei leicht negativen Werten $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}} \approx 0$, anstatt wie in [BMP][TFSI] betragsmäßig zuzunehmen.
- Einfluss des Kationentyps: [BMP] (**Aliph**) vs. [BMIM] (**Aromat**) (Abb. 4.18b)
 - $E > +0.4$ V:
Hier nähern sich die Kurven in den beiden ILs an und stimmen schließlich bei $E = +0.8$ V überein.

⁷³d. h. durch Normierung der integrierten Wärmen auf die im Puls geflossene Ladung, Multiplikation mit der Kalibrierkonstanten, graphische Auftragung der molaren Wärme gegen die verwendete Potentialpuls-Amplitude, Interpolation gegen $\eta = 0$ V und Umrechnung von Π zu $\Delta_R S_{ox}$

⁷⁴auf S. 100 erklärt

- $E \leq +0.4 \text{ V}$:
 $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ hat in [BMIM][TFSI] (**grün**) sehr viel größere, negative Werte als [BMP][TFSI] (**schwarz**). Der Unterschied ist bei $E = -0.1 \pm 0.2 \text{ V}$ am größten.
- Einfluss der Kationengröße: [BMIM] (**groß**) vs. [EMIM] (**klein**) (Abb. 4.18c)
 - In beiden ILs ähneln sich die $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Kurvenverläufe qualitativ mit einem betragsmäßigen lokalen Maximum bei $E \approx 0 \text{ V}$ und einem betragsmäßigen lokalen Minimum bei $E \approx -0.3 \text{ V}$.
 - Die molaren Entropieänderungen besitzen in [EMIM][TFSI] (**orange**) betragsmäßig größere Werte als in [BMIM][TFSI] (**grün**).
 - Bei $E = +0.9 \text{ V}$ stimmen die Entropieänderungen in beiden ILs überein.

Diskussion

Die in Abb. 4.18 erkennbare, betragsmäßige Zunahme der molaren Entropieänderung zwischen $t = 20 \text{ ms}$ und 200 ms in allen ILs bis auf [BMP][FSI] (**rot**) deutet darauf hin, dass in den drei ILs reversible Prozesse nach Pulsende stattfinden, während diese reversiblen Prozesse in [BMP][FSI] bereits bei $t = 20 \text{ ms}$ abgeschlossen sind. Der für die letztgenannte IL (**rot**) gefundene und anhand der Wärme-Quotienten diskutierte Wärme-Eintrag nach Pulsende muss folglich irreversibler Natur sein.

Die fehlenden Nulldurchgänge in den Imidazolium-haltigen ILs (**grün** und **orange**) werden für die ILs gesondert diskutiert. Bei Vergleich der Kurvenverläufe in den jeweiligen Graphen zeigt sich Folgendes:

- Einfluss der Anionengröße: [TFSI] (**groß**) vs. [FSI] (**klein**) (Abb. 4.18a)
 - a) Die Kurvenverläufe von $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ in Abb. 4.15a) haben für [BMP][TFSI] und [BMP][FSI] bei $E < +0.4 \text{ V}$ ungefähr die gleiche, konstante Steigung. Der Unterschied der Steigungen bei $E > +0.4 \text{ V}$ könnte bei diesen Potentialen, wo sich hauptsächlich Anionen in der kompakten Schicht befinden sollten, also auf einen Einfluss der Anionengröße auf das Doppelschichtverhalten hinweisen.

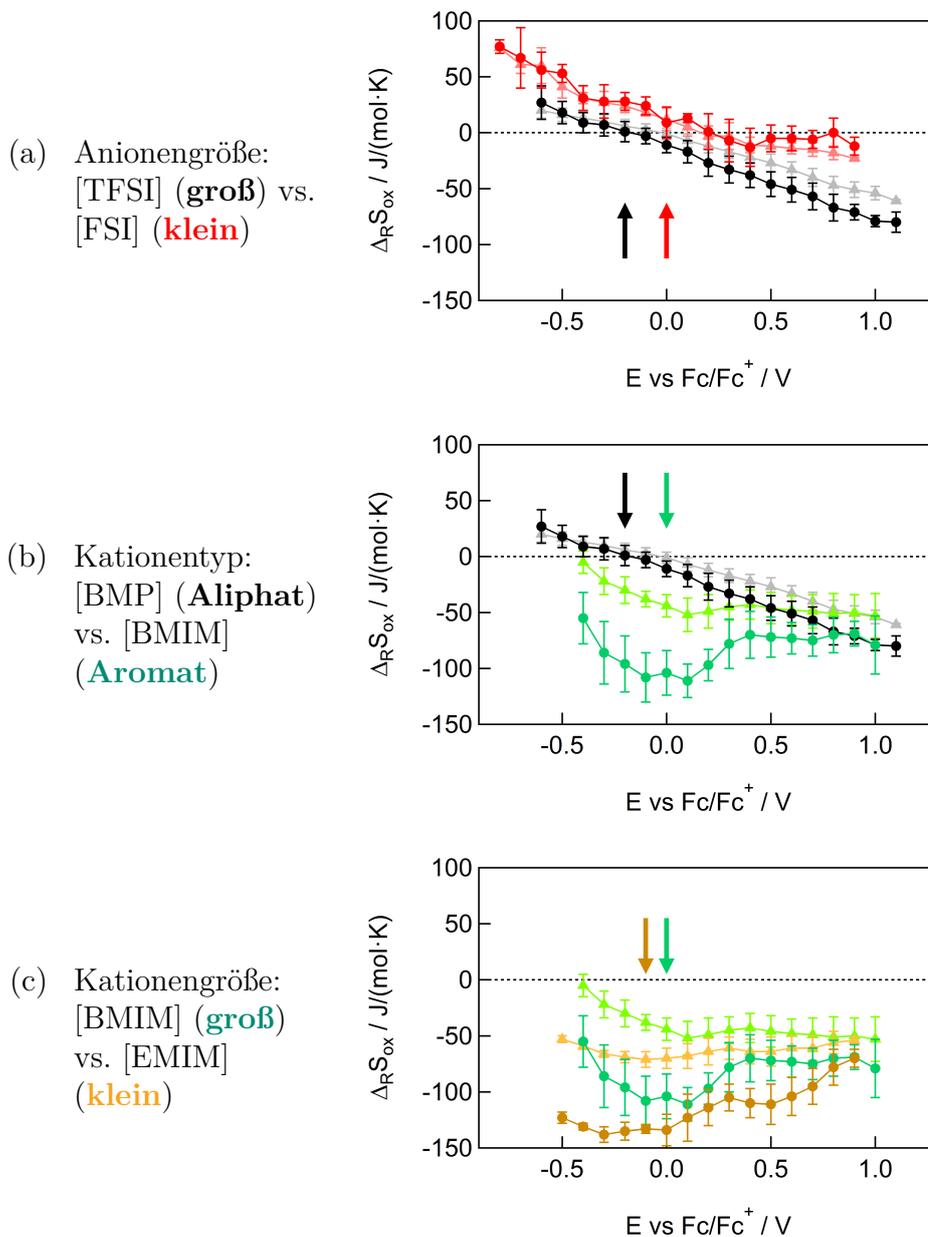


Abbildung 4.18.: Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die molare Entropieänderung $\Delta_R S_{ox}$ bei anodischer Reaktionsführung nach $t = 20$ ms am Pulsende (**helle** Dreiecke) und nach $t = 200$ ms (**dunkle** Kreise) in reinen ILs an Gold(111). Die pzc s in den jeweiligen ILs sind mit Pfeilen markiert. [BMP][TFSI] (**schwarz**), [BMP][FSI] (**rot**), [BMIM][TFSI] (**grün**), [EMIM][TFSI] (**orange**).

- b) Der Nulldurchgang der molaren Entropieänderung nach $t = 200$ ms stimmt für [BMP][TFSI] (**schwarz**) zwar mit dem Ladungsnullpunkt der Oberfläche bei $E_{pzc} \approx -0.2$ V (**schwarzer** Pfeil) überein, für [BMP][FSI] (**rot**) liegt der pzc jedoch wie auf S. 137 motiviert wahrscheinlich bei $E_{pzc} \approx 0$ V (**roter** Pfeil) und somit etwas negativer als der Nulldurchgang bei $E \approx +0.2$ V.

Dadurch zeigt sich ein Trend, dass sich der Nulldurchgang in dieselbe Richtung verschiebt wie der pzc , doch ein quantitativer Zusammenhang lässt sich nicht eindeutig feststellen. Die leicht positiven, molaren Entropieänderungen am pzc in [BMP][FSI] und die gleichbleibend kleinen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte bei $E > +0.4$ V lassen sich folgendermaßen interpretieren:

- * Im Rahmen des einfachen Gittergasmodells⁷⁵ würde man für eine maximale Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten der Kationen und Anionen an der Elektroden-Oberfläche (d. h. am pzc mit einer Gleichbesetzung von Kationen und Anionen $x_A = x_K = 0.5$) ein Entropiemaximum bzw. einen Nulldurchgang der molaren Entropieänderung erwarten. Von diesem Potential aus würde die Entropie mit zunehmender Elektroden-Polarisierungen $|E| > E_{pzc}$ abnehmen, d. h. der $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Kurvenverlauf hätte eine negative Steigung.

Der experimentelle Nulldurchgang befindet sich allerdings bei positiveren Potentialen, was sich mittels des einfachen Gittergasmodells nicht erklären lässt.

- * Der auf S. 31 erklärte „Overscreening“-Effekt beschreibt die Ausbildung eines Ladungsüberschusses in der kompakten Schicht durch eine Anreicherung von mehr Ionen⁷⁶, als zur Kompensierung der OF-Ladung nötig wären. Im Kontext dieses Effekts würde ein positiver $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Wert am pzc darauf hinweisen, dass keine Gleichbesetzung mit Ionen, sondern ein leichter Kationen-Überschuss direkt an der Oberfläche vorliegen müsste.

Die $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte ≈ 0 bei $E > +0.1$ V würden bedeuten, dass das Verhältnis von Anionen und Kationen auch bei zunehmend po-

⁷⁵siehe Kapitel 2.3 und die Diskussion für [BMP][TFSI] auf S. 120ff

⁷⁶deren Ladung das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Oberflächen-Ladung besitzt

sitiver Elektroden-Ladung gleich bleiben müsste ($x_A = x_K \approx 0.5$).

- * Die Ionen-Immobilisierung bei Ausbildung einer Monolage Anionen sollte erst bei $E \gg E_{pzc}$ relevant werden. Dabei sollte sich vor allem bedingt durch die stark positiv polarisierte Elektrode eine Coulomb-Anziehung zwischen Anionen und Gold-Oberfläche ergeben, wodurch die Anionen in ihrer Bewegungsfreiheit sehr eingeschränkt werden und die Schicht quasi „erstarrt“, wie ex-situ STM-Messungen von Uhl *et al.* für [BMP][TFSI] an Gold(111) andeuten [112, 113]. $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}} \approx 0$ würde demnach bedeuten, dass die Entropie nicht mit zunehmender Elektroden-Polarisierung abnimmt und die Anionen an der Oberfläche trotz zunehmender Coulomb-Wechselwirkungen mit der Oberfläche mobil bleiben. Somit bietet auch die Ionen-Immobilisierung keine physikalisch sinnvolle Erklärung der experimentellen Entropieänderungen.

- * Möglicherweise lassen sich der positive $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Wert am *pzc* und die nur schwach negativen Werte bei $E > +0.2\text{V}$ durch den Größenunterschied der Ionen erklären:

Der für [BMP][FSI] auf S. 137 abgeschätzte Kopplungsterm $\rho_{n',theo} \approx -0.54$ beschreibt das Verhältnis der Flächen, die die Anionen und Kationen vermutlich bei der Adsorption an der Elektroden-Oberfläche einnehmen. Der abgeschätzte Wert bedeutet folglich,⁷⁷ dass die Adsorption eines Anions mit der Desorption von 0.54 Kationen einhergehen würde. Die überschüssige Ladung würde durch die diffusen Schichten kompensiert werden. Im Umkehrschluss hieße das, dass die Desorption von 1 Kation die Adsorption von 1.85 Anionen bewirken würde. Somit würde die Gesamtzahl der Ionen an der Oberfläche mit zunehmend positiver Elektroden-Polarisierung zunehmen, was sich im Gittergasmodell⁷⁸ durch eine beständige Erhöhung von $N_{ges} = N_K + N_A$ manifestieren würde. Wenn sich die Gesamtzahl der Gitterplätze N_{ges} und die Anzahl der Anionen N_A an der Oberfläche gleichmäßig erhöhen, würde der Molenbruch $x_A = \frac{N_A}{N_{ges}}$ und somit auch die Entropie S ungefähr gleich bleiben. Das Resultat wäre eine molare Entropieänderung von $\Delta_R S_{ox} \approx 0$.

⁷⁷der Zusammenhang wird durch Gl. 2.52 ersichtlich

⁷⁸der Zusammenhang wird auf S. 121 näher beschrieben

Insgesamt könnte sich die molare Entropieänderung durch ein Gittergasmodell, das die Anordnungsmöglichkeiten unter Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts ($\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$) quantifiziert und die Immobilisierung in der kompakten Schicht bei zunehmender Elektroden-Polarisierung ($\Delta_R S_{\text{immob}}$) berücksichtigt, beschreiben lassen. Die Anionengröße ($\Delta_R S_{\text{Anionengröße}}$) ist in den Termen der ersten Gleichung⁷⁹ bereits enthalten:

$$\begin{aligned}\Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{FSI}]} &= \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} & (4.17) \\ &\approx \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]} + \Delta_R S_{\text{Anionengröße}}\end{aligned}$$

Eine Abschätzung des phänomenologischen $\Delta_R S_{\text{Anionengröße}}$ -Terms für die Verkleinerung der Anionengröße⁸⁰ um 35% ausgehend von der Differenz $\Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{FSI}]} - \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]}$ ergibt für [BMP]-haltige ILs den in Abb. 4.19a) gezeigten Kurvenverlauf mit Werten zwischen $\Delta_R S_{\text{Anionengröße}} \approx +10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $\Delta_R S_{\text{Anionengröße}} \approx +80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- Einfluss des Kationentyps: [BMP] (**Aliph**at) vs. [BMIM] (**Arom**at) (Abb. 4.18b)
 - a) Die Annäherung der Kurvenverläufe für die beiden ILs bei $E > +0.5 \text{ V}$ deuten darauf hin, dass die bei diesen Elektroden-Potentialen ablaufenden Prozesse hauptsächlich von den Anionen und kaum von den Kationen abhängig sind. Hier sollte sich die molare Entropieänderung also ebenfalls mit dem in Kapitel 4.1.3 für [BMP][TFSI] vorgestellten Gittergasmodell und Gleichung 4.16 beschreiben lassen.
 - b) Bei $E < +0.5 \text{ V}$ unterscheiden sich die Kurvenverläufe in den beiden ILs allerdings signifikant. Auffällig ist dabei, dass die molare Entropieänderung in [BMIM][TFSI] im gesamten, untersuchten Potentialbereich stark negativ ist. Folglich lässt sich am pzc bei $E_{pzc} \approx 0 \text{ V}$ kein Nulldurchgang von $\Delta_R S_{200\text{ms}}$ und somit auch kein Maximum der Entropie

⁷⁹d. h. $\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$ und $\Delta_R S_{\text{immob}}$

⁸⁰Ionenvolumen $V_{[\text{TFSI}]} = 0.233 \text{ nm}^3$ vs. $V_{[\text{FSI}]} = 0.148 \text{ nm}^3$ [5]

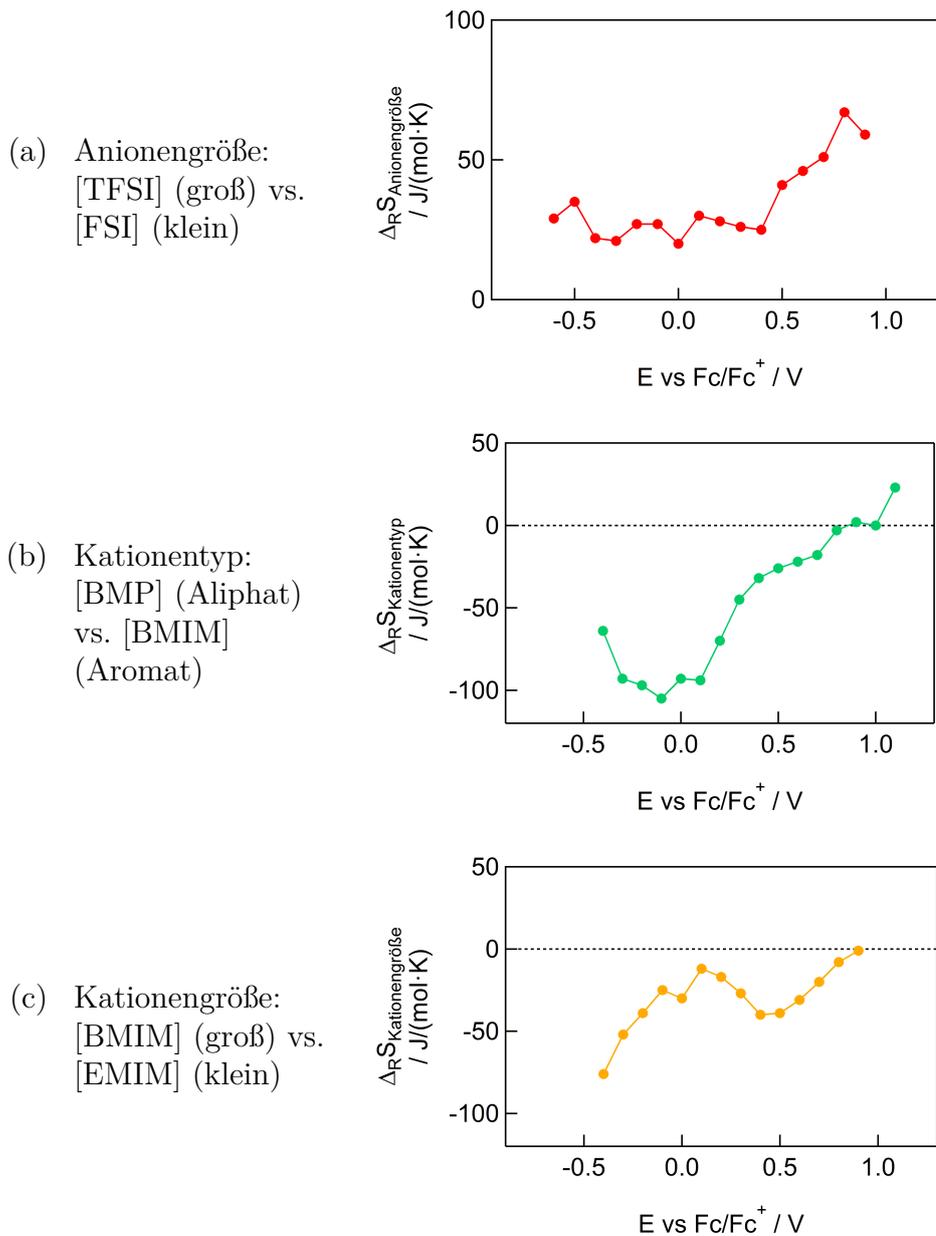


Abbildung 4.19.: Abschätzung des Einflusses der Ionengröße und des Ionentyps auf die molare Entropieänderung anhand der Differenzen der $\Delta_R S_{ox}$ -Werte nach $t = 200$ ms. Es gilt zu beachten, dass sich die Skalierung der $\Delta_R S$ -Achsen unterscheidet.

Anionengröße: $\Delta_R S_{\text{Anionengröße}} \approx \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{FSI}]} - \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]}$ (rot),

Kationentyp: $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}} \approx \Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}]} - \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]}$ (grün),

Kationengröße: $\Delta_R S_{\text{Kationengröße}} \approx \Delta_R S_{[\text{EMIM}][\text{TFSI}]} - \Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}]}$ (orange).

finden, wie man es im Rahmen des auf Seite 120ff motivierten Gittergasmodells erwarten würde.

Wie lässt sich dieser bedeutende Unterschied zwischen [BMP][TFSI] und [BMIM][TFSI] erklären? Und lässt sich das Gittergasmodell dennoch auf [BMIM][TFSI] anwenden?

- * Das einfache Gittergasmodell⁸¹ beruht auf der Idee, dass die Entropie mit der Zahl der Anordnungsmöglichkeiten der Kationen und Anionen an der Oberfläche verknüpft ist [179, 185]. Am pzc mit Gleichbesetzung von beiden Ionensorten ($x_A = x_K = 0.5$) sollte die Entropie folglich maximal sein und zu positiveren und negativeren Potentialen hin abnehmen. Die experimentell gefundenen, negativen molaren Entropieänderungen bei $E < E_{pzc}$ würden also bedeuten, dass die Entropie infolge negativer Potentialpulse zunehmen müsste, d. h. die Anzahl an möglichen Anordnungsmöglichkeiten müsste weiter ansteigen. Solch ein Anstieg lässt sich im Rahmen des einfachen Gittergasmodells nicht erklären.
- * Der „Overscreening“-Effekt beschreibt die Ausbildung einer Überschuss-Ladung⁸² an der Oberfläche und in den darauffolgenden, diffusen Schichten. $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ bezeichnet die molare Entropieänderung bei Betrachtung der anodischen Reaktionsführung. Negative $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte bei $E < E_{pzc}$ würden im Kontext von „Overscreening“ also für eine Anionen-Anreicherung an der Oberfläche sprechen, was bei negativer Elektroden-Ladung unphysikalisch ist. Insgesamt ergibt „Overscreening“ bei $E < E_{pzc}$ wie in Abb. 4.11 ersichtlich nur positive $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte und bietet demnach keine Erklärung für die negativen Werte in diesem Potentialbereich.
- * Bezieht man die auf S. 129 diskutierte Immobilisierung der Ionen bei Ausbildung einer Monolage Kationen mit ein, dann würde man erwarten, dass eine Adsorbatschicht, die großteils aus Kationen besteht und sich bei negativ werdender Elektroden-Polarisierung (d. h.

⁸¹siehe Kapitel 2.3

⁸²d. h. es sammeln sich mehr Ionen mit entgegengesetzter Ladung zur OF-Ladung an der Oberfläche, als zur Kompensierung der OF-Ladungs benötigt werden; die Konsequenzen sind auf S. 30 beschrieben

bei kathodischer Reaktionsführung) weiterhin mit Kationen füllt, mit einer negativen, molaren Entropieänderung $\Delta_R S_{red}$ bei kathodischer Reaktionsführung bzw. einer positiven, molaren Entropieänderung $\Delta_R S_{ox}$ bei anodischer Reaktionsführung einhergehen sollte. Die Immobilisierung sollte einerseits mit den hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den unpolaren Alkylketten der Kationen innerhalb der Schicht zusammenhängen und andererseits eine Folge der Erhöhung der Oberflächen-Polarisierung und dadurch Zunahme der elektrostatischen Anziehung zwischen negativ geladener Oberfläche und Kationen sein. In diesem Zusammenhang würden negative $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werte bedeuten, dass die Kationen-Adsorbatschicht mit zunehmender Kationen-Anzahl und zunehmend negativer Elektroden-Polarisierung mobiler und/oder ungeordneter wird. Folglich widersprechen die negativen, molaren Entropieänderungen der Ionen-Immobilisierung an der Oberfläche.

Das für [BMP][TFSI] eingeführte Gitter-Modell mit Einbeziehung von „Overscreening“ und Ionen-Immobilisierung scheint sich nicht mit den negativen $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werten in Einklang bringen zu lassen. Folglich muss noch ein anderer Effekt vorliegen, der die positiven, molaren Entropieänderungen, die man im Rahmen des erweiterten Gittergasmodells bei $E < E_{pzc}$ erwarten würde, sehr stark überkompensiert, so dass $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ insgesamt negativ wird.

- * Eine mögliche Erklärung für die experimentellen $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werte könnte sich aus der vermutlich stärkeren Wechselwirkung zwischen aromatischem Kation und Gold-Oberfläche im Vergleich zu einem aliphatischen Kation ergeben.⁸³

Auf die Existenz solch stärkerer Wechselwirkungen deuten die Untersuchungen in 1 : 1- und 1 : 3-Mischungen aus [BMIM][TFSI] (**grün**) und [BMP][TFSI] (**schwarz**) hin, in denen sich eine Übereinstimmung der Strompeaks in den CVs (Abb. 4.15a mit Diskussion auf S. 142), sowie eine Übereinstimmung der $C_{d,t}$ -Werte (Abb. 4.15b mit Diskussion auf S. 148) und der molaren Entropieänderungen (s. Abb. 4.15c) mit reinem [BMIM][TFSI] (**grün**) ergab.

⁸³diese Wechselwirkungen könnten bei einer zunehmenden Kationen-Konzentration in der kompakten Schicht bei zunehmend negativen Elektroden-Potentialen relevant werden

Insgesamt kann also wie auf S. 142 motiviert von Verdrängungsadsorption ausgegangen werden.

Stärkere Wechselwirkungen könnten wie auf S. 42 und 144 erläutert zu einer Mobilisierung der Gold-Atome an der Oberfläche und zu einer damit einhergehenden Oberflächen-Rekonstruktion (z. B. „surface etching“) führen. Dadurch würde die Oberfläche mit negativer werdendem Elektroden-Potential und dadurch steigender Kationen-Konzentration in der kompakten Schicht immer rauer und löchriger werden, was man mit Hilfe von STM-Untersuchungen gefunden hat [228].⁸⁴ Durch die höhere Rauigkeit würde sich einerseits die differentielle Kapazität erhöhen⁸⁵ [244] und andererseits wäre die Immobilisierung der Kationen an der Oberfläche bzw. die Ausbildung einer geordneten Kationen-Monolage gestört. Folglich würden sich mit den Wechselwirkungen zwischen [BMIM] und Gold-Oberfläche sowohl die mit negativer Elektroden-Polarisierung zunehmende, differentielle Kapazität $C_{d,t}$, als auch die negativen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte erklären lassen.

Insgesamt dürfte sich die molare Entropieänderung infolge der Doppelschicht-Umladung also auch in [BMIM][TFSI] (**grün**) mit dem auf S. 120ff motivierten Gittergasmodell und Gl. 4.16 beschreiben lassen, wobei ein phänomenologischer, besonders bei $E < E_{pzc}$ relevanter und Potential-abhängiger Term für den Einfluss des Kationentyps $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$ hinzugefügt werden muss:⁸⁶

$$\begin{aligned}\Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}]} &= \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}} \\ &\approx \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}}\end{aligned}\quad (4.18)$$

Bei Abzug des $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$ -Terms sollte sich auch in [BMIM][TFSI] ein Nulldurchgang für die molaren Entropieänderungen am pzc ergeben, wodurch eine indirekte pzc -Bestimmung möglich würde. Im Rahmen dieser Arbeit war eine direkte Messung von $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$ nicht möglich, sondern nur eine Ab-

⁸⁴genauer erklärt auf S. 42

⁸⁵die Temperaturabhängigkeit von C_d ist mit der Entropieänderung bei der Doppelschichtbildung korreliert [330]

⁸⁶der Unterschied der Kationengrößen sollte wie in Tabelle 2.1 ersichtlich relativ klein und deshalb näherungsweise vernachlässigbar sein

schätzung anhand der Differenz $\Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}]} - \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]}$ bei negativen Startpotentialen. Sie liegt wie in Abb. 4.19b) veranschaulicht zwischen $-60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $-100 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

- Einfluss der Kationengröße: [BMIM] (**groß**) vs. [EMIM] (**klein**) (Abb. 4.18c)
Für die in Abb. 4.18c) gezeigten $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Kurvenverläufe sind jeweils lokale, betragsmäßige Minima bei $E \approx +0.3 \text{ V}$ erkennbar. Diese betragsmäßig kleinen $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Werte korrelieren nicht mit den Nullladungspotentialen in den beiden ILs $E_{pzc,[\text{EMIM}][\text{TFSI}]} = -0.1 \text{ V}$ und $E_{pzc,[\text{BMIM}][\text{TFSI}]} \approx 0 \text{ V}$. Stattdessen lassen sich die kleinen, negativen Entropieänderungen bei $E > E_{pzc}$, wo sich hauptsächlich [TFSI]-Anionen an der Oberfläche aufhalten sollten, finden.⁸⁷ In der folgenden Diskussion sollen die Potentialbereiche $E < +0.3 \text{ V}$ und $E > +0.3 \text{ V}$ separat betrachtet werden:
 - a) $E > +0.3 \text{ V}$: Hier lassen sich in [EMIM][TFSI] (**orange**) und [BMIM][TFSI] (**grün**) relativ stark negative $\Delta_R S_{200 \text{ ms}}$ -Werte feststellen, die bei $E = +0.9 \text{ V}$ in beiden ILs den gleichen Wert annehmen. Da in diesem Potentialbereich hauptsächlich Anionen in der kompakten Schicht vorliegen sollten, deutet die Ähnlichkeit und Annäherung der Kurvenverläufe (Abb. 4.18c) bei $E > +0.5 \text{ V}$ darauf hin, dass das Anion hier eine dominante Rolle auf die DL-Prozesse ausübt, wie es bereits für [BMIM][TFSI] auf S. 162 diskutiert wurde. Die betragsmäßig höheren $\Delta_R S_{200 \text{ ms}}$ -Werte in [EMIM][TFSI] (**orange**) könnten mit dem Einfluss des wahrscheinlich geringfügig höheren Wassergehalts als in [BMIM][TFSI] zusammenhängen. Diese Korrelation wird in Kapitel 5 untersucht.
 - b) $E < +0.3 \text{ V}$: Auch in diesem Potentialbereich sind die $\Delta_R S_{200 \text{ ms}}$ -Werte in beiden ILs durchgehend negativ. Daraus ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:
 - * Die negativen $\Delta_R S_{ox}$ -Werte (Abb. 4.18c) und der somit fehlende Nulldurchgang in [EMIM][TFSI] (**orange**) stimmen qualitativ mit den Ergebnissen der Lasersprung-Methode von Sebastian *et al.* im gleichen System überein [243]. Die Gruppe fand für eine kürzere Pulsdauer $t \ll 1 \text{ ms}$ einen $\Delta_R S_{1 \text{ ms}}$ -Nulldurchgang bei E vs.

⁸⁷siehe Abb. 2.2

$\text{Fc}/\text{Fc}^+ \approx -0.7 \text{ V}$, was sich außerhalb des in dieser Arbeit untersuchten Potentialbereichs befindet.

Der fehlende Nulldurchgang in [BMIM][TFSI] (**grün**) wurde ausführlich auf S. 162 diskutiert. Das Gittergasmodell unter Einbeziehung von „Overscreening“ und Ionen-Immobilisierung an der Oberfläche⁸⁸ bietet keine Erklärung für die durchgehend negativen $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Werte, sondern würde bei $E < E_{pzc} = -0.1 \text{ V}$ nur positive Werte ergeben. Als mögliche Erklärung für das negative Vorzeichen der molaren Entropieänderungen wurden in [BMIM][TFSI] die Wechselwirkungen zwischen flach adsorbierten, aromatischen [BMIM]-Kationen und der Gold-Oberfläche vorgeschlagen. Die Wechselwirkungen könnten zu einer Mobilisierung der Gold-Atome und einer Rekonstruktion der Elektroden-Oberfläche bei zunehmender Kationen-Konzentration in der kompakten Schicht⁸⁹ führen. Die Oberfläche würde rauer und löchriger werden, wodurch die Ausbildung einer geordneten Kationen-Monolage gestört würde. Diese Zusammenhänge bieten eine Erklärung für die Erhöhung der Entropie bei zunehmend negativer Elektroden-Polarisierung nach dem Durchgang durch das betragsmäßige Minimum der molaren Entropieänderung bei $E \approx +0.3 \text{ V}$. Ähnliche Wechselwirkungen wie in [BMIM][TFSI] lassen sich auch für das kleinere, ebenfalls aromatische [EMIM]-Kation erwarten.

- * Die $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Werte (Abb. 4.18c) sind in [EMIM][TFSI] (**orange**) im gesamten, betrachteten Potentialbereich betragsmäßig größer als in [BMIM][TFSI] (**grün**). Das bedeutet, dass in [EMIM][TFSI] die Entropie infolge negativer Potentialänderungen ($\eta < 0 \text{ V}$) pro Mol im äußeren Stromkreis geflossener Elektronen stärker zunimmt als in [BMIM][TFSI]. Dieser Trend ist verwunderlich, da die Abschätzung der reziproken Esin-Markov-Koeffizienten für beide ILs ergab, dass pro geflossenem Elektron weniger [EMIM]-Kationen ($\frac{1}{n'_{K,[EMIM]}} = +0.96$) als [BMIM]-Kationen ($\frac{1}{n'_{K,[BMIM]}} = +1.71$) an der Gold-Oberfläche adsorbiert werden sollten. Somit würde man vermuten, dass die Entropieänderung pro adsorbiertem [EMIM]-

⁸⁸Beschreibung auf S. 120ff

⁸⁹d. h. zunehmend negative Elektroden-Polarisierung

Kation im Vergleich zu einem [BMIM]-Kation eigentlich noch größer ausfallen müsste, als es ausgehend von der Entropieänderungen pro Elektron für die beiden ILs in Abb. 4.18c) der Fall ist.

Die stärkere Zunahme der Entropie bei negativen Potentialpulsen in [EMIM][TFSI] könnte die folgende Ursache haben:

[EMIM] könnte aufgrund der kleineren Alkylkette und einer damit einhergehenden, flacheren Anordnung⁹⁰ in der kompakten Schicht [238, 239] stärkere Wechselwirkungen mit der Gold-Oberfläche eingehen als [BMIM][TFSI]. Diese vermutlich auf Ladungstransfer beruhenden Wechselwirkungen⁹¹ könnten zu einer stärkeren Mobilität der Gold-Atome in [EMIM][TFSI] führen, was mit einer ausgeprägteren Rekonstruktion bzw. höheren Rauigkeit der Elektroden-Oberfläche (z. B. „surface etching“) als in [BMIM][TFSI] einhergehen könnte. Je rauer die Oberfläche, desto schlechter kann sich eine geordnete Kationen-Monolage ausbilden. Insgesamt könnten stärkere Wechselwirkungen zwischen [EMIM] und Gold-Oberfläche also zu einer größeren Entropiezunahme (d. h. betragsmäßig größere $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte) bei zunehmend negativer Elektroden-Oberfläche führen. Auch die erhöhte Gold-Mobilität könnte hier eine Rolle spielen.

Zu einem Teil lässt sich die Entropieänderung vermutlich analog zu Gl. 4.18 für [BMIM][TFSI] mit einem Gittergasmodell unter Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts ($\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$) und der Ionen-Immobilisierung ($\Delta_R S_{\text{immob}}$) erklären. Ein bedeutender, potentialabhängiger Teil, der den Unterschied zwischen [EMIM] vs. [BMIM] (Kationengröße) auf der einen Seite und [BMP] (Imidazoliums vs. Pyrrolidinium) auf der anderen Seite beschreibt, ist mikroskopisch noch nicht verstanden. Er wird im Folgenden wie für [BMIM][TFSI] als phänomenologischer, additiver Term $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$ berücksichtigt, wobei die Kationengröße bereits in

⁹⁰auf S. 43 ausführlicher erklärt

⁹¹siehe auch S. 42

den einzelnen Termen⁹² der ersten Gleichung enthalten ist:

$$\begin{aligned}\Delta_R S_{[\text{EMIM}][\text{TFSI}]} &= \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}} \quad (4.19) \\ &\approx \Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}]} + \Delta_R S_{\text{Kationengröße}}\end{aligned}$$

Eine Abschätzung des $\Delta_R S_{\text{Kationengröße}}$ -Terms für die Verkürzung der Alkylkette um C_2H_4 ausgehend von der Differenz $\Delta_R S_{[\text{EMIM}][\text{TFSI}]} - \Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}]}$ ergibt für Imidazolium-haltige ILs bei $E < +0.2\text{ V}$ den in Abb. 4.19c) gezeigten Kurvenverlauf mit Werten zwischen $\Delta_R S_{\text{Kationengröße}} \approx -10\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ und $\Delta_R S_{\text{Kationengröße}} \approx -80\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

⁹²d. h. $\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$, $\Delta_R S_{\text{immob}}$ und $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$

4.3. Zusammenführung der Ergebnisse aller reinen IL-Systeme

In der vorliegenden Arbeit wurden die in Abbildung 4.12 gezeigten, sauberen⁹³ ionischen Flüssigkeiten elektrochemisch und mikrokalorimetrisch untersucht. Dazu wurde zuerst das Doppelschichtverhalten des Referenzsystems [BMP][TFSI] (Abb. 4.12a) eingehend analysiert und interpretiert, bevor eine systematische Untersuchung der Einflüsse, die einerseits die Größe der Ionen (Abb. 4.12b und d) und andererseits der Ionentyp (Abb. 4.12c) auf die Prozesse bei der Doppelschicht-Umladung haben, durchgeführt wurde. Dabei wurde das komplexe Doppelschichtverhalten u. a. anhand der Messgrößen zeitabhängige, differentielle Kapazität⁹⁴ $C_{d,t}$ und molare Entropieänderung⁹⁵ $\Delta_R S_{ox}$ bei anodischer Reaktionsführung zugänglich gemacht. Durch die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse ließen sich viele der in den Kapiteln 2.2 bis 2.4 erläuterten theoretischen und experimentellen Erkenntnisse zur Zeit- und Potentialabhängigkeit der Doppelschicht-Prozesse in Ionischen Flüssigkeiten bestätigen und weitere hinzufügen.

Im Folgenden wird das in Kapitel 2.3 vorgestellte Gittergasmodell von Kornyshev *et al.* [179] als Grundlage für das Verständnis des potentialabhängigen Doppelschichtverhaltens in Ionischen Flüssigkeiten vorausgesetzt. Das Modell geht wie in Abb. 2.2 erkennbar von einer kompakten Ionenschicht direkt an der Elektrode⁹⁶ gefolgt von mehreren diffusen Ionenschichten mit senkrecht zur Elektroden-Oberfläche oszillierender Ladungsdichte (d. h. „Overscreening“ wie in Abb. 2.3 auf S. 30 veranschaulicht) aus. Folglich lässt sich die Doppelschicht im Rahmen des Kornyshev-Modells besser als „Multischicht“ beschreiben. In der Literatur gibt es wie auf S. 31 erläutert experimentelle Hinweise auf die Existenz einer Multischicht. Die Potentialabhängigkeit der Multischicht ist in Abb. 2.5 auf S. 32 veranschaulicht: Am Nullladungspotential pzc der Oberfläche besteht die kompakte Schicht aus ebenso vielen Anionen wie Kationen (d. h. gleiche Molenbrüche $x_A = x_K = 0.5$). Mit zunehmender Elektroden-Polarisierung bzw. Oberflächen-Ladungsdichte steigt die Anzahl der Kationen bzw. Anionen in der kompakten Schicht an, während die Anzahl der jeweils anderen Ionensorte sinkt, bis eine vollständige Monolage einer Ionensorte vorliegt (d. h. $x_A = 0$ und $x_K = 1$ oder umgekehrt).

⁹³Reinheit in Tabelle 3.1 ersichtlich

⁹⁴mittels Gl. 4.1 auf S. 94 definiert

⁹⁵bzw. Peltierwärme

⁹⁶vergleichbar mit der Helmholtz-Schicht im GCS-Modell

In dieser Arbeit ließen sich folgende Gemeinsamkeiten in allen untersuchten ILs feststellen:

- a) Der tatsächliche Doppelschicht-Bereich ist kleiner als oftmals in der Literatur angegeben⁹⁷ [11, 23, 58–61, 289]. Diese Erkenntnis deckt sich mit neueren, massenspektrometrischen Untersuchungen in der IL [BMP][TFSI] an Gold [63].

Für die Abschätzung des Potentialbereichs, in dem sich das IL-Elektroden-System ideal polarisierbar verhält und lediglich Adsorptions- und Desorptionsvorgänge stattfinden⁹⁸, wurde eine Abschätzung der Ladungsdichteänderung $\Delta\Delta\sigma_M$ (s. Gl. 2.41 auf S. 26) an der Oberfläche, die mit der Ausbildung einer Monolage Kationen einhergehen sollte, getroffen. Dafür wurde ein theoretischer, reziproker Esin-Markov-Koeffizient⁹⁹ n'_{theo} (s. Gl. 2.53 auf S. 39) abgeschätzt, der das Verhältnis der Flächen, die die Anionen und Kationen an der Oberfläche einnehmen, in Form des Kopplungsterms $\rho_{n'}$ (s. S. 24) miteinbezieht. n' beschreibt die Ladungsänderung der Oberfläche bei Änderung der Ionen-Konzentration in der Adsorbatschicht (s. Gl. 2.34 auf S. 23). Wie in Tabelle 4.2 ersichtlich wurde die größte Ladungsdichteänderung $\Delta\Delta\sigma_M \approx 87 \mu\text{C cm}^{-2}$ für die IL [BMP][FSI] (kleines Anion) abgeschätzt und führte zu einem Doppelschichtbereich von nur ungefähr $\Delta E \approx 2 \text{ V}$ (s. die Auflistung auf S. 139 und Abb. 4.14). Für die anderen, untersuchten ILs ließ sich ein Doppelschichtbereich von $\Delta E \approx 1.4 \text{ V}$ bis 2.0 V abschätzen.

- b) In Ionischen Flüssigkeiten laufen bei Umladung der Doppelschicht verschiedene Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen ab.

Diese Schlussfolgerung ergab sich aus den Potentialpuls-Experimenten, da auch nach Ende des Pulses bei $t > 20 \text{ ms}$ (d. h. ohne Stromfluss) eine Erwärmung oder Abkühlung des Systems (anhand der Quotienten in Abb. 4.17 ersichtlich) sowie eine Relaxation des Potentials mit einhergehender Zunahme der zeitabhängigen, differentiellen Kapazität¹⁰⁰ $C_{d,t}$ stattfand (siehe Abb. 4.16).¹⁰¹

⁹⁷z. B. $\Delta E > 5 \text{ V}$ für [BMP][TFSI] an Gold(111) [110]

⁹⁸per Definition als der „Doppelschicht-Bereich“

⁹⁹in Kapitel 2.2 erläutert

¹⁰⁰mittels Gl. 4.1 auf S. 94 definiert

¹⁰¹Die Ausnahme bildet [BMP][FSI], wo die DL-Umladung wie auf S. 158 erläutert schon nach $t \approx 20 \text{ ms}$ beendet zu sein scheint.

Unterschiedliche Zeitskalen wurden auch in der Literatur u. a. bei Immersionsmessungen in [EMIM][TFSI] an Gold(111) [106] und XRR-Messungen in [BMP][FAP] an Diamant [104] gefunden. Dabei ließen sich die zwei in der vorliegenden Arbeit relevanten Zeitskalen, die auf S. 48 ausführlich vorgestellt wurden, folgendermaßen mit der Literatur in Einklang bringen:

– $t \leq 20$ ms:

Bei Stromfluss im äußeren Stromkreis (s. Abb. 2.1 mit Erklärung auf S. 19) laufen die auf S. 99 mittels Gl. 4.2–4.4 erläuterten Prozesse ab, d. h. Migration (und Diffusion) aus dem Flüssigkeitsvolumen in das Grenzschichtvolumen und umgekehrt, Migration und Diffusion innerhalb der diffusen Schichten sowie in die kompakte Schicht an der Oberfläche und von der Oberfläche weg. Die beiden letztgenannten Schritte¹⁰² entsprechen einer Adsorption/Desorption je nach Vorzeichen der Potentialpuls-Amplitude.

– $t \leq 200$ ms:

Bis zu diesem Zeitpunkt sollten zusätzlich zu den oben genannten, schnellen Prozessen auch langsamere Doppelschicht-Prozesse wie die Reorientierung der Kationen an der Oberfläche (siehe Gl. 4.5 auf S. 100) und die Restrukturierung der diffusen Schichten abgelaufen sein. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen, dass die Umladung der Doppelschicht bei $t = 200$ ms beendet ist und sich spätestens dann ein Gleichgewicht eingestellt hat. Dementsprechend sind nur die gemessenen Peltierwärmern bzw. molaren Entropieänderungen bei $t = 200$ ms relevante, thermodynamische Größen, während die Werte nach $t = 20$ ms das Zeitverhalten veranschaulichen.

Die Neuordnung der diffusen Schichten nach einem Potential-Puls hängt mit dem „Overscreening“-Effekt¹⁰³ zusammen, für dessen Existenz in dieser Arbeit deutliche Hinweise gefunden wurden. So ließen sich aus den gemessenen $C_{d,t}$ -Werten (Abb. 4.16) die in Tabelle 4.3 aufgelisteten, reziproken Esin-Markov-Koeffizienten für die Betrachtung der Kationen-Adsorption zwischen $n'_K \approx +0.6$ und $+0.7$ abschätzen.¹⁰⁴ Aus den Kehrwerten konnte eine Änderung der Kationen-Konzentration in der Adsor-

¹⁰²s. Gl. 4.3 und 4.4

¹⁰³s. Abb. 2.3 mit Erklärung auf S. 30

¹⁰⁴eine Ausnahme bildet [EMIM][TFSI], was später erörtert wird

batschicht von $\left| \frac{1}{n_K} \right| \approx 1.4 - 1.7$ Kationen pro im äußeren Stromkreis geflossenem Elektron ermittelt werden.¹⁰⁵ Der positive Ladungsüberschuss in der kompakten Schicht wird höchstwahrscheinlich durch die Ausbildung einer negativen Überschussladung (d. h. Anionen-Anreicherung) in der direkt an die kompakte Schicht angrenzenden Schicht kompensiert, d. h. es tritt „Overscreening“ auf.

[BMP][TFSI] als Referenzsystem

Die Abhängigkeit der Doppelschicht-Prozesse vom Elektroden-Potential wurde ausführlich anhand der molaren Entropieänderungen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ bei anodischer Reaktionsführung im Referenzsystem [BMP][TFSI] an Gold(111) diskutiert (siehe S. 118ff).

- Die gefundenen, molaren Entropieänderungen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ in Abb. 4.8b) ließen sich mittels Gl. 4.11 in die Entropie S umrechnen. Der $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Nulldurchgang entspricht wie in Abb. 4.8c) gezeigt dem Maximum der Entropiekurve. Am gleichen Potential wie das Entropie-Maximum befindet sich auch das pzc ¹⁰⁶ $E_{pzc} \approx -0.2\text{V}$, weshalb die Entropiekurve mit dem Gittergasmodell¹⁰⁷ von Kornyshev *et al.* [179] interpretiert wurde:¹⁰⁸
 - Im Rahmen des Modells lässt sich die Entropie S der Bildung der Doppelschicht aus der Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Kationen und Anionen auf einem Gitter mit N_{ges} Gitterplätzen (d. h. bei vollständig mit Ionen besetzter Elektroden-Oberfläche) berechnen. Am pzc ist S maximal und nimmt mit zunehmender Oberflächen-Ladung bis zur Ausbildung einer Monolage Anionen bzw. Kationen ab. Da die maximal mögliche Kationen-Konzentration $\Gamma'_{K,ML}$ in der kompakten Schicht für [BMP][TFSI] an Gold(111) aus STM-Messungen [109] bekannt ist, ließ sich mittels des Gittergasmodells und der Näherung $N_{ges} \approx \Gamma'_{K,ML}$ die Entropie sowie die molare Entropieänderung im Doppelschichtbereich bestimmen und mit den experimentellen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werten vergleichen. Dabei wurde die Skala der theoretisch ermittelten Werte wie in

¹⁰⁵Erklärung auf S. 104

¹⁰⁶die Abschätzung erfolgte auf S. 92

¹⁰⁷ohne Erweiterungen wie Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts

¹⁰⁸zur Erklärung des Modells siehe oben und Kapitel 2.3

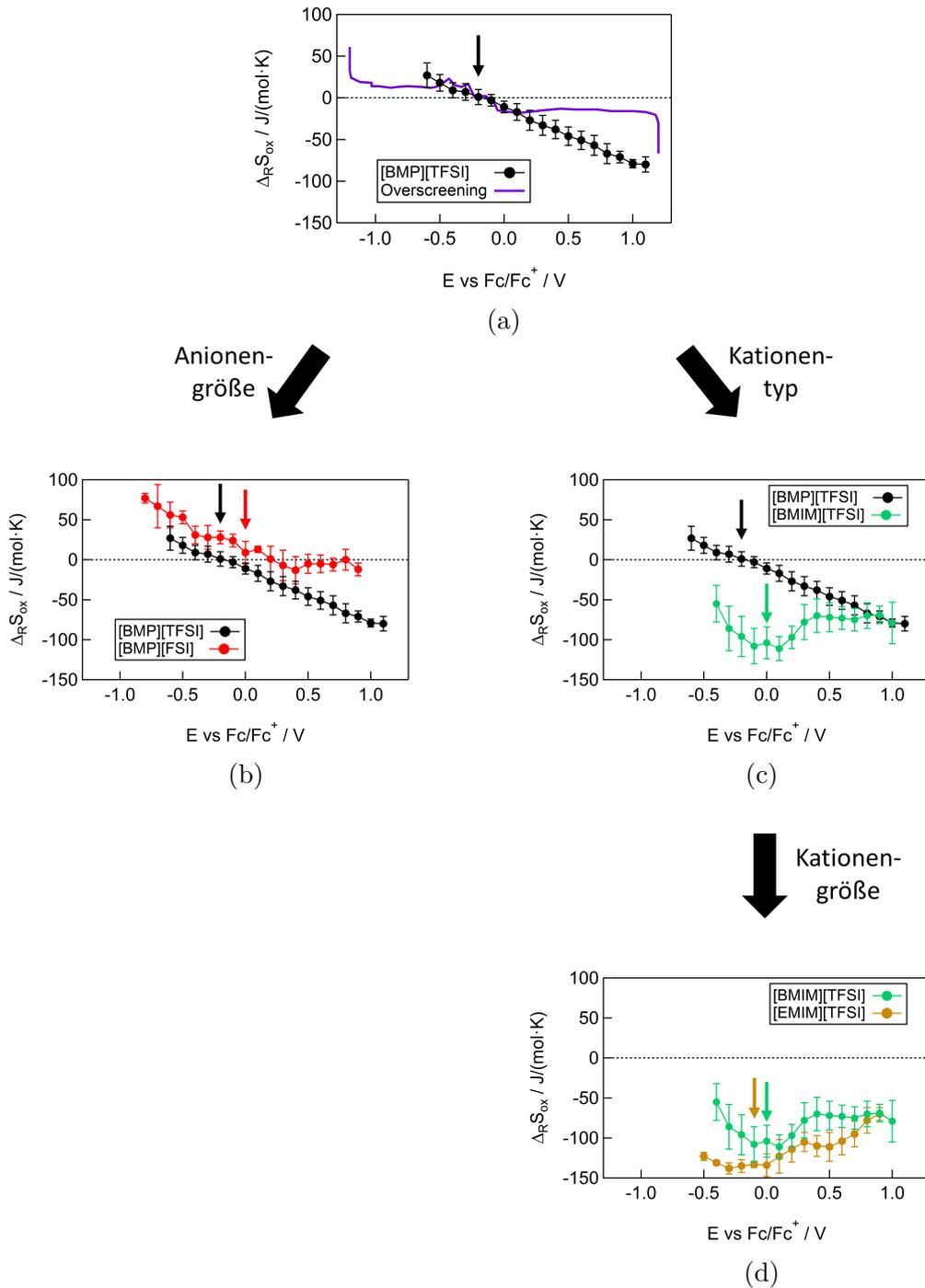


Abbildung 4.20.: Vergleich der molaren Entropieänderungen nach $t = 200$ ms in den verschiedenen ILs. Die Pfeile in den Graphen kennzeichnen die jeweiligen Nullladungspotentiale (pzc) der Oberfläche. [BMP][TFSI] (**schwarz**), [BMP][FSI] (**rot**), [BMIM][TFSI] (**grün**), [EMIM][TFSI] (**orange**).

Abb. 4.9 zeigt an die experimentelle Potentialskala angepasst, wobei von einem linearen Zusammenhang zwischen Bedeckung und Potentialabstand $E - E_{pzc}$ ausgegangen wurde (s. S. 121). Wie in Abbildung 4.10b) erkennbar stimmen die theoretisch ermittelten molaren Entropieänderungen (**rote** Kurve in Abb. 4.10b) zwar qualitativ mit den experimentellen Werten (**schwarze** Kurve) überein, doch sind die theoretischen Werte betragsmäßig zu klein.

- Die Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts¹⁰⁹ in das Gittergasmodell¹¹⁰ lieferte wie in Abb. 4.20a) (**violette** Kurve) erkennbar für kleine Potentiale nahe dem pzc ($|E| > E_{pzc}$) quantitativ mit den experimentellen Werten (**schwarze** Kurve) zusammenpassende molare Entropieänderungen.

Hierfür wurde wie auf S. 126f ausführlich beschrieben ein von Kornyshev *et al.* eingeführter Überschussparameter λ (s. Gl. 2.51 auf S. 31) verwendet, der den Ladungsüberschuss in der kompakten und der direkt darauffolgenden, diffuseren Schicht quantifiziert. Bei Verrechnung mit der Zahl der Teilchen in den Schichten (via Molenbruch x_A der Anionen) ließ sich mit dem so bestimmten Molenbruch¹¹¹ $x_{A,OS}$ die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Teilchen $N_{A,OS}$ mittels Gittergasmodell berechnen. Durch Ableitung nach der Teilchenzahländerung¹¹² $dN_{A,OS}$ wurde die **violette** Kurve in Abb. 4.20a) erhalten.¹¹³ Die betragsmäßig großen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte fernab des pzc ($|E| \gg E_{pzc}$) bei Potentialen nahe einer vollständigen Monolage Kationen bzw. Anionen kann das „Overscreening“ allerdings nicht erklären.

- Eine Erklärung für diese betragsmäßig großen Werte bietet die Einbeziehung der Ionen-Immobilisierung auf S. 129. Mit zunehmender Elektroden-Polarisierung ($|E| \gg E_{pzc}$) steigt die Coulomb-Anziehung zwischen Oberfläche und entgegengesetzt geladenen Ionen, so dass deren Beweg-

¹⁰⁹auf die Existenz dieses Effekts hatten bereits die oben beschriebenen reziproken Esin-Markov-Koeffizienten hingewiesen

¹¹⁰und die Einbeziehung einer zweiten Schicht zum Ladungsausgleich der Überschussladung in der kompakten Schicht

¹¹¹OS steht für Overscreening

¹¹²unter Berücksichtigung des Terms $\left| \frac{1}{n'_{A,theo}} \right| \approx 0.5$ zur Umrechnung auf die Anzahl der geflossenen Elektronen

¹¹³die Zuordnung zum Elektroden-Potential ist auf S. 128 beschrieben

lichkeit an der Oberfläche immer stärker gehemmt wird, bis die Schicht „erstarrt“. Interessanterweise liegt die Schmelz- bzw. Erstarrungsentropie¹¹⁴ $\Delta_R S_{Erstarrung}$ [327] für [BMP][TFSI] in der Größenordnung des Unterschieds zwischen Gittergasmodell mit „Overscreening“ und den experimentell gefundenen $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werten.

Insgesamt wurde Gl. 4.16 zur Beschreibung der molaren Entropieänderung in [BMP][TFSI] postuliert, die sowohl das Gittergasmodell mit „Overscreening“ ($\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$), als auch die Ionen-Immobilisierung der Ionen ($\Delta_R S_{\text{immob}}$) an der Oberfläche miteinbezieht:

$$\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}} = \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}}$$

Variation der Anionengröße: [TFSI] (groß, schwarze Kurven) vs. [FSI] (klein, rote Kurven)

Die Unterschiede, die sich beim Austausch des Anions vom großen, unpolaren [TFSI] (Abb. 4.12a) zum deutlich kleineren, ebenfalls unpolaren [FSI] (Abb. 4.12b) ergeben, lassen sich anhand der molaren Entropieänderungen in Abb. 4.20b) veranschaulichen.

- Der $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Kurvenverlauf ähnelt sich in beiden ILs sehr mit einer ähnlichen Steigung bei $E < +0.4\text{ V}$.
- Zwei wichtige Unterschiede sind, dass sich der Nulldurchgang der molaren Entropieänderung in [BMP][FSI] (rot) nicht am vermuteten¹¹⁵ pzc bei $E_{pzc} \approx 0\text{ V}$, sondern bei $E \approx +0.2\text{ V}$ befindet und dass $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ bei $E > +0.4\text{ V}$ ungefähr 0 wird. Diese Unterschiede wurden ausführlich auf S. 158 diskutiert:
 - Ausgehend vom einfachen Gittergasmodell¹¹⁶ würde man am pzc mit einer Gleichbesetzung von Kationen und Anionen an der Oberfläche und dadurch einer maximalen Zahl an Anordnungsmöglichkeiten für die Ionen ausgehen. Folglich würde man ein Maximum der Entropie und einen

¹¹⁴diese Entropieänderung gilt für die Kristallisation der gesamten IL, während sich die Erstarrung an der Oberfläche nur auf eine Monolage Anionen bezieht

¹¹⁵ E_{pzc} wurde auf S. 137 motiviert

¹¹⁶d. h. ohne Einbeziehung des „Overscreenings“

Nulldurchgang der molaren Entropieänderung erwarten. Die leicht positiven $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte am pzc würden im Kontext des Gittergasmodells also bedeuten, dass die maximale Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten N_{ges} bei positiver Elektroden-Polarisierung weiter ansteigt. Hinzu kommen die betragsmäßig sehr kleinen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte bei $E > +0.4\text{V}$, die bedeuten würden, dass sich der Molenbruch x_A mit zunehmend positivem Potential und dadurch zunehmender Anionen-Konzentration N_A in der kompakten Schicht nicht verändert. Im Rahmen des einfachen Gittergasmodells scheinen diese molaren Entropieänderungen nicht erklärbar zu sein.

- Doch auch die Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts würde keine Abhilfe schaffen, da bei $E > E_{pzc}$ mehr Anionen in der kompakten Schicht erwartet würden, als zur Kompensierung der positiven Oberflächen-Ladung nötig wäre. Folglich würde man stark negative $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte erwarten und keine Werte ≈ 0 .
- Eine Ionen-Immobilisierung in der kompakten Schicht aufgrund einer starken Elektroden-Polarisierung bei $E \gg E_{pzc}$ würde wahrscheinlich stark negative $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte zur Folge haben. Die experimentell gefundenen, betragsmäßig kleinen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte würden in diesem Kontext bedeuten, dass die Anionen trotz zunehmender Elektroden-Polarisierung und damit einhergehender Coulomb-Anziehung zwischen Anionen und Oberfläche sehr mobil bleiben oder die Adsorbatschicht immer ungeordneter wird.
- Eine mögliche Erklärung für den zu positiven Potentialen verschobenen Nulldurchgang der molaren Entropieänderungen und die nur leicht negativen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ -Werte könnte der Größenunterschied der Ionen darstellen. Der sehr kleine, abgeschätzte Kopplungsterm¹¹⁷ $\rho_{n',theo} \approx -0.54$ für [BMP][FSI] bedeutet, dass die Desorption eines Kations mit der Adsorption von $\left| \frac{1}{\rho_{n',theo}} \right| \approx 1.85$ Anionen einhergehen sollte. Die überschüssige Ladung würde durch die diffusen Schichten kompensiert werden. Folglich würde eine positive Elektroden-Polarisierung zu einer Zunahme der Gesamtzahl der Ionen an der Oberfläche führen. Dieser Effekt könnte besonders bei Potentialen relevant werden, an denen die Zahl der

¹¹⁷Herleitung auf S. 137

Anionen überwiegt (d. h. $E > E_{pzc}$). Auf das Gittergasmodell bezogen hieße das, dass mit zunehmender Anzahl an Anionen an der Oberfläche N_A auch die Gesamtzahl der Anordnungsmöglichkeiten $N_{ges} = N_K + N_A$ bei positiver Polarisierung steigt, wodurch der Molenbruch x_A und somit auch die Entropie S ungefähr konstant bleiben würde. Folglich wäre die molare Entropieänderung ≈ 0 .

Insgesamt wurde Gl. 4.17 für die Beschreibung der molaren Entropieänderung mittels Gittergasmodell¹¹⁸ vorgeschlagen.¹¹⁹ Der Einfluss der Anionengröße auf die molare Entropieänderung $\Delta_R S_{\text{Anionengröße}}$ könnte sich also aus der Differenz der experimentellen Werte $\Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]} - \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{FSI}]}$ (in Abb. 4.19a gezeigt) abschätzen lassen. In den Termen der ersten Gleichung ist die Anionengröße bereits enthalten:

$$\begin{aligned}\Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{FSI}]} &= \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} \\ &\approx \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]} + \Delta_R S_{\text{Anionengröße}}\end{aligned}$$

Variation des Kationentyps: [BMP] (Pyrrolidinium, schwarze Kurven) vs. [BMIM] (Imidazolium, grüne Kurven)

Ein Austausch des Kations von Pyrrolidinium ([BMP] in Abb. 4.12a) mit lokalisierter Ladungsdichte zu Imidazolium ([BMIM] in Abb. 4.12c) mit delokalisierte Ladungsdichte hat wie in Abb. 4.20c) gezeigt und auf S. 162 diskutiert weitreichende Konsequenzen für die molare Entropieänderung.

- Bei $E > +0.5 \text{ V}$ dominiert wahrscheinlich das Anion das Doppelschichtverhalten.

Darauf deutet die Annäherung und schließlich Übereinstimmung der $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Kurvenverläufe in [BMIM][TFSI] (**grün**) und [BMP][TFSI] (**schwarz**), die beide das gleiche [TFSI]-Anion besitzen, bei zunehmend positivem Elektroden-Potential hin. Auch die zeitabhängigen, differentiellen Ka-

¹¹⁸unter Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts ($\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$), der Immobilisierung in der kompakten Schicht bei zunehmender Elektroden-Polarisierung ($\Delta_R S_{\text{immob}}$)

¹¹⁹Der Index *ox*, 200 ms wird aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

pazitäten (Abb. 4.16b) besitzen in diesem Potentialbereich, in dem v. a. Anionen in der kompakten Schicht vorliegen sollten, sehr ähnliche Werte.

- Bei $E < +0.5$ V zeigt sich ein starker Einfluss des Kations auf das Doppelschichtverhalten.

Dieser Einfluss manifestiert sich in allen gemessenen Größen, d. h. in [BMIM][TFSI] (**grün**) unterscheiden sich die Transienten für das Potential, für die zeitabhängige, differentielle Kapazität (siehe. Abb. G.2 im Anhang) und für die Temperatur bzw. Wärme (siehe Abb. G.5 im Anhang) deutlich im Vergleich zu [BMP][TFSI] (**schwarz**). Dadurch ergeben sich auch große Unterschiede in den potentialabhängigen C_{d,t^-} (Abb. 4.16b) und $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}^-}$ Werten (Abb. 4.20c).

Eine ausführliche Diskussion der molaren Entropieänderungen erfolgte auf S. 162:

- Wie in Abb. 4.20c) gezeigt, wurden in [BMIM][TFSI] (**grün**) bei Potentialen um $E \approx 0$ V stark negative $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}^-}$ -Werte bei Betrachtung der anodischen Reaktionsführung gemessen. Folglich lässt sich bei $E_{pzc} \approx 0$ V kein Nulldurchgang der molaren Entropieänderung und somit auch kein Entropiemaximum finden, wie man es im Rahmen des einfachen Gittergasmodells (s. S. 118ff) für eine Gleichbesetzung von Kationen und Anionen an der Oberfläche erwarten würde. Die negativen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}^-}$ -Werte am pzc bedeuten, dass die Entropie für negative Elektroden-Polarisierung (bzw. Potential-Pulse) weiter zunimmt. Im Kontext des Gittergasmodells würde das bedeuten, dass die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten der Ionen zunehmen müsste. Wenn man von einer bereits vollständig mit Ionen besetzte Oberfläche ausgeht, dann dürfte eine Zunahme der Gitterplätze nicht möglich sein. Das Gittergasmodell kann die negativen Entropieänderungen demnach nicht erklären.
- Bei Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts würde man bei $E < E_{pzc}$ einen starken Überschuss an Kationen in der kompakten Schicht erwarten, wodurch die Oberflächen-Ladungsdichte überkompensiert würde. Die resultierenden, molaren Entropieänderungen¹²⁰ würden positiv sein. Experimentell wurden jedoch stark negative $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}^-}$ -Werte gefunden, was einen Überschuss von Anionen an der zunehmend negativ

¹²⁰bei Betrachtung der anodischen Reaktionsführung

geladenen Elektroden-Oberfläche bedeuten würde. Physikalisch gesehen würde das keinen Sinn machen.

- Bei zunehmend negativer Elektroden-Ladungsdichte sollte die Coulomb-Anziehung zwischen Kationen und Oberfläche und dadurch die Kationen-Immobilisierung zunehmen. Die geringere Beweglichkeit der Kationen sollte zu einer Erniedrigung der Entropie bei Abnahme des Elektroden-Potentials (d. h. positive $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werte bei Betrachtung der anodischen Reaktionsführung) führen. Die gemessenen, negativen $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werte würden in diesem Zusammenhang bedeuten, dass die Kationen trotz zunehmend negativer Oberfläche-Ladungsdichte beweglicher werden und/oder die Kationen-Adsorbatschicht ungeordneter wird. Somit kann das Gittergasmodell unter Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts und der Ionen-Immobilisierung keine Erklärung für die negativen $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werte bei $E \leq E_{pzc}$ liefern.
- Wie auf S. 164ff erläutert könnten sich die negativen $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werte dadurch erklären lassen, dass es vermutlich zu starken Wechselwirkungen zwischen relativ flach an der Elektrode adsorbierten Imidazolium-Kationen in [BMIM][TFSI] (**grün**) und der Gold-Oberfläche kommt und darüber hinaus die Kationen-Konzentration in der kompakten Schicht zunimmt. Die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Kationen mit der Oberfläche erlauben somit eine Interpretation der $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werte in Abb. 4.20c): Wie auf S. 42 und 144 beschrieben könnten stärkere Wechselwirkungen mit den [BMIM]-Kationen (**grün**) zu einer Mobilisierung der Gold-Atome an der Oberfläche und zu einer damit einhergehenden Oberflächen-Rekonstruktion (z. B. „surface etching“) führen. Die Folge wäre, dass die Oberfläche bei zunehmend negativer Polarisierung und dadurch zunehmender Anzahl an Kationen in der Adsorbatschicht immer rauer wird. Dadurch wäre einerseits die Ausbildung einer geordneten Monolage Kationen und andererseits die Kationen-Immobilisierung an der Oberfläche gestört, wodurch sich negative $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ -Werte ergeben könnten.

Insgesamt wurde Gl. 4.18 zur Beschreibung der molaren Entropieänderung in [BMIM][TFSI] mittels eines Gittergasmodells¹²¹ unter Einbeziehung eines phä-

¹²¹bei Einbeziehung des „Overscreening“-Effekts ($\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$) und der Ionen-Immobilisierung

nomenologischen Terms ($\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$), der den „Overscreening“-Effekt und die Ionen-Immobilisierung bei $E < E_{pzc}$ wahrscheinlich überkompensiert, postuliert:¹²²

$$\begin{aligned}\Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}]} &= \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}} \\ &\approx \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}}\end{aligned}$$

Variation der Kationengröße: [EMIM] (klein, orange Kurven) vs. [BMIM] (groß, grüne Kurven)

Der Einfluss der Alkylketten-Länge auf das Doppelschichtverhalten zeigt sich für Imidazolium-Kationen beim Übergang vom länger-kettigen [BMIM] (Abb. 4.12c) zum kürzeren [EMIM] (Abb. 4.12d).

- Bei $E > +0.2 \text{ V}$ zeigen sich in den beiden ILs leichte Unterschiede zwischen den $C_{d,t}$ - (Abb. 4.16c) und $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Werten (Abb. 4.20d), obwohl sich bei diesen Potentialen ($E > E_{pzc}$) in beiden ILs hauptsächlich [TFSI]-Anionen in der kompakten Schicht aufhalten sollten. Diese Unterschiede manifestieren sich in einer größeren differentiellen Kapazität und einer betragsmäßig größeren Entropieänderung in [EMIM][TFSI] (orange) und könnten mit einem etwas höheren Wassergehalt in dieser IL (auf S. 44 erklärt) zusammenhängen. Da Wasser wahrscheinlich mit den Anionen an der Oberfläche koadsorbiert wird (s. S. 52), könnte ein höherer Wassergehalt in der IL zu höheren $C_{d,t}$ - und $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Werten führen. Auf den Einfluss von Wasser wird in Kapitel 5 näher eingegangen.
- Bei $E < +0.2 \text{ V}$ sind die $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Kurvenverläufe in beiden ILs qualitativ ähnlich (Abb. 4.20d), doch lassen sich in [EMIM][TFSI] (orange) betragsmäßig größere, molare Entropieänderungen finden. Negative $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Werte bei $E < E_{pzc}$ (in [EMIM][TFSI] an Au(111): $E_{pzc} = -0.1 \text{ V}$ [106]) wurden bereits oben für [BMIM][TFSI] (grün) diskutiert und mit einer starken Wechselwirkung zwischen Imidazolium-Kation und Gold-Oberfläche in Zusammenhang gebracht. In [EMIM][TFSI] (orange) werden stärker negative $\Delta_R S_{ox,200 \text{ ms}}$ -Werte als in [BMIM][TFSI] erhalten, was auf S. 167ff mit

($\Delta_R S_{\text{immob}}$)
¹²²Der Index *ox*, 200 ms wird aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

der kürzeren Alkylkette des [EMIM]-Kations begründet wurde. Eine kürzere Alkylkette sollte wie auf S. 43 erklärt eine flachere Anordnung der [EMIM]-Kationen an der Oberfläche [238, 239] ermöglichen, wodurch stärkere Wechselwirkungen zwischen Kationen und Oberfläche entstehen sollten. Diese Wechselwirkungen beruhen vermutlich auf einem Ladungstransfer zwischen Elektronen-Energiebändern der Gold-Oberfläche und π -Orbitalen der aromatischen Kationen und könnten wie oben für [BMIM][TFSI] erläutert zu einer stärkeren Mobilität der Gold-Atome und Elektroden-Rekonstruktion führen. Wenn sich dabei die Rauigkeit der Oberfläche stärker erhöht, könnte die Ausbildung der Kationen-Monolage noch mehr gestört werden als in [BMIM][TFSI].

Insgesamt wurde Gl. 4.19 zur Beschreibung der molaren Entropieänderung bei der Doppelschicht-Umladung in [EMIM][TFSI] vorgeschlagen. Der phänomenologische Term $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$ überkompensiert wahrscheinlich bei $E < E_{pzc}$ den „Overscreening“-Effekt und die Ionen-Immobilisierung. Die Kationengröße (Abschätzung des Größen-Einflusses bei der Verkürzung der Alkylkette um C_2H_4 via $\Delta_R S_{\text{Kationengröße}} \approx \Delta_R S_{[\text{EMIM}][\text{TFSI}],200\text{ms}} - \Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}],200\text{ms}}$ in Abb. 4.19c) ist in den Termen der ersten Gleichung bereits enthalten:

$$\begin{aligned} \Delta_R S_{[\text{EMIM}][\text{TFSI}]} &= \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}} \\ &\approx \Delta_R S_{[\text{BMIM}][\text{TFSI}]} + \Delta_R S_{\text{Kationengröße}} \end{aligned}$$

Fazit für die molare Entropieänderung in reinen Ionischen Flüssigkeiten

Allgemein hatte sich in der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass sich die in Abb. 4.20 dargestellten, molaren Entropieänderungen $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}}$ bei anodischer Reaktionsführung in reinen Ionischen Flüssigkeiten an Gold(111) zum Teil durch ein Gittergasmodell, das den „Overscreening“-Effekt ($\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$) und die Ionen-Immobilisierung an der Oberfläche ($\Delta_R S_{\text{immob}}$) miteinbezieht, ausdrücken lässt. Ein vor allem bei $E < E_{pzc}$ relevanter, potentialabhängiger Teil, der den Unterschied zwischen den Ionentypen (Imidazoliums vs. Pyrrolidinium) beschreibt, ist mikroskopisch noch nicht verstanden. Aus diesem Grund wird ein phänomenologi-

4. Elektrochemische und mikrokalorimetrische Messergebnisse für reine Ionische Flüssigkeiten an Gold(111)

scher, additiver Term eingefügt ($\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$). Die Ionengröße ist bereits in den einzelnen Termen¹²³ der folgenden Gleichung enthalten:¹²⁴

$$\Delta_R S_{exp} \approx \Delta_R S_{\text{konfig,OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}} \quad (4.20)$$

Ein möglicher Einfluss des Anionentyps ($\Delta_R S_{\text{Anionentyp}}$) wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Außerdem wird ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit (siehe die Unterschiede zwischen den ILs in Form der Terme $\Delta_R S_{\text{Anionengröße}}$, $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$ und $\Delta_R S_{\text{Kationengröße}}$ in Abb. 4.19) vorgeschlagen, dass sich die molare Entropieänderung $\Delta_R S_{ox,200\text{ ms}}$ bisher nicht untersuchter ILs an Gold(111) bei Kenntnis der Einflüsse der Ionentypen und -Größen ($\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$, $\Delta_R S_{\text{Anionentyp}}$, $\Delta_R S_{\text{Kationengröße}}$, $\Delta_R S_{\text{Anionengröße}}$) im Vergleich zum Referenz-System [BMP][TFSI] durch folgende Gleichung abschätzen lassen könnte:¹²⁵

$$\begin{aligned} \Delta_R S_{exp} \approx \Delta_R S_{[\text{BMP}][\text{TFSI}]} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}} + \Delta_R S_{\text{Anionentyp}} \\ + \Delta_R S_{\text{Kationengröße}} + \Delta_R S_{\text{Anionengröße}} \end{aligned} \quad (4.21)$$

Diese Empirie wartet auf (weitere) experimentelle Bestätigung durch die systematische Untersuchung anderer ILs mit unterschiedlichen Ionengrößen und -typen. So würde sich z. B. die Verwendung des Imidazolium-Kations [HMIM]¹²⁶, das eine um C₂H₄ längere Alkylkette als [BMIM] besitzt, anbieten. Für [HMIM][TFSI] würde man einen $\Delta_R S_{exp}$ -Kurvenverlauf wie für [BMIM][TFSI] in Abb. 4.20c) erwarten, jedoch mit Werten, die um die Differenz zwischen [BMIM][TFSI] und [EMIM][TFSI] (siehe Abb. 4.19c) betragsmäßig erniedrigt sind.

Dass es sich lohnt mit dieser Methode weitere IL-Systeme zu untersuchen, zeigt sich durch ihre Zuverlässigkeit, obwohl man an den Grenzen der Messbarkeit operiert: An völlig unterschiedlichen Tagen und Jahreszeiten erhält man bei unabhängigen Zusammenbauten mit verschiedenen Wärme-Sensoren für so unterschiedliche Systeme wie [BMP][TFSI] und [BMIM][TFSI] in den Potentialbereichen, in denen

¹²³d. h. $\Delta_R S_{\text{konfig,OS}}$, $\Delta_R S_{\text{immob}}$ und $\Delta_R S_{\text{Kationentyp}}$

¹²⁴Der Index *ox*, 200 ms wird aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

¹²⁵Der Index *ox*, 200 ms wird aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen.

¹²⁶[HMIM]: 1-Hexyl-3-methylimidazolium

das Anion das Doppelschichtverhalten dominiert ($E > +0.5\text{ V}$) im Rahmen der Fehlergrenzen sehr ähnliche Messwerte. Diese Übereinstimmung gibt besonderes Vertrauen in die Apparatur und die Methode.

In den bisherigen Untersuchungen wurden atmosphärische Einflüsse auf das Doppelschichtverhalten, wie sie z. B. durch Wasser und Gase ausgeübt werden können, durch präparative Maßnahmen weitgehend ausgeschlossen. Da die trockene, gasfreie¹²⁷ Handhabung der ILs jedoch wie in Kapitel 3.3 erläutert mit einem sehr hohen präparativen Aufwand verbunden ist und weder immer gewährleistet werden kann noch vom Industriemaßstab aus betrachtet soll, erfolgt im nächsten Kapitel eine genaue Charakterisierung und Quantifizierung des Einflusses von Wasser, trockener und feuchter Luft.

¹²⁷damit ist die Abwesenheit aller nicht-inerten Gase gemeint

5. Einfluss atmosphärischer Bedingungen auf das Doppelschichtverhalten

Die Einflüsse, die Wasser und Sauerstoff auf die Grenzschicht-Prozesse in ILs ausüben können, wurden bereits ausführlich in Kapitel 2.4.5 vorgestellt. In diesem Kapitel sollen die Erkenntnisse aus der Literatur durch Messungen der differentiellen Kapazität bekräftigt und durch Wärme-Messungen erweitert werden. Dabei soll dieses Kapitel als Abgrenzung zu den reinen Systemen und als Ausblick verstanden werden, weshalb nur eine qualitative bis semi-quantitative Interpretation der Ergebnisse erfolgt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderer Forschungsgruppen wird zuerst eine zykovoltammetrische Charakterisierung der „konventionellen“ und „reversiblen“ Doppelschichtbereiche in Anwesenheit von Wasser und/oder Luft vorgenommen.

5.1. Zykovoltammetrie

a) „Konventioneller“ Doppelschichtbereich

Die Ergebnisse der zykovoltammetrischen Untersuchung des „konventionellen“¹ Doppelschichtbereichs sind in Abbildung 5.1 und 5.2 für [BMP][TFSI] (**schwarz**, a), [BMIM][TFSI] (**grün**, c) und [EMIM][TFSI] (**orange**, e) dargestellt. In den linken Spalten sind die CVs bzw. Ladungsdichten der „reinen“² sowie der mit Wasser gesättigten ILs unter Argon (**blau**) aufgetragen, während in den rechten Spalten die feuchten ILs unter Argon (**blau**) mit den reinen ILs unter Luft (**grau**) verglichen werden.

¹die Begriffsdefinition findet sich in Kapitel 3.5.1

²der vernachlässigbar kleine Wasser- und Sauerstoffgehalt ist in Tabelle 3.1 aufgelistet

5. Einfluss atmosphärischer Bedingungen auf das Doppelschichtverhalten

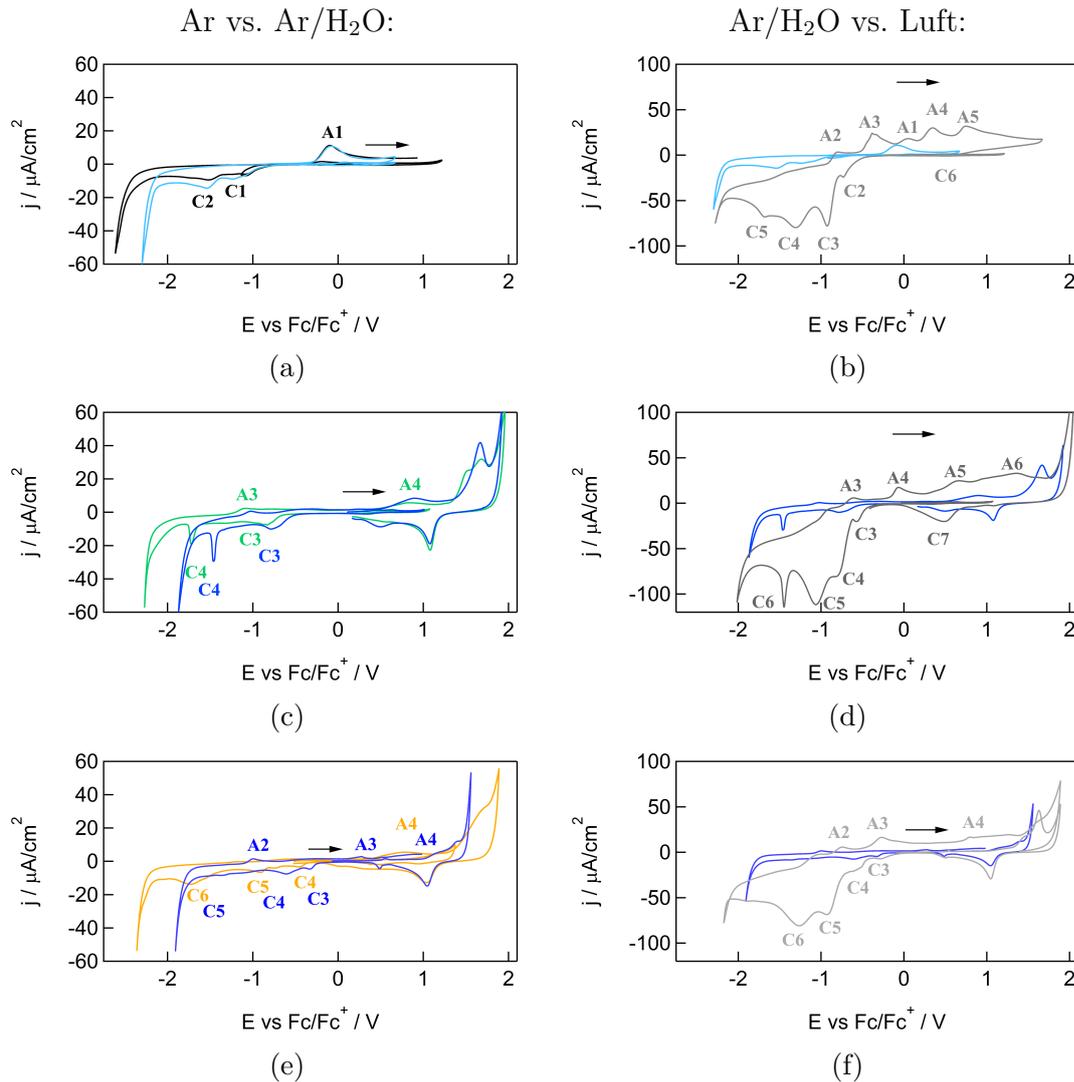


Abbildung 5.1.: Vergleich der Zyklovoltammogramme in reinem [BMP][TFSI] (schwarz, a), [BMIM][TFSI] (grün, c) und [EMIM][TFSI] (orange, e) vs. den jeweils mit Wasser gesättigten ILs (blau, links) vs. an Luft (grau, rechts) an Gold(111) bei einer Potentialvoranschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Es gilt zu beachten, dass sich die Skalen der Stromdichten in der rechten und linken Spalte unterscheiden. Die Peaks mit kleiner Nummerierung, die auf der Skala nicht erkennbar wären, wurden nicht markiert. Das anodische Potential-Limit wurde für wässriges [BMP][TFSI] auf $E < 1 \text{ V}$ begrenzt. Für die Systeme mit Kontakt zu Wasser oder Luft erfolgte eine Anpassung des Gold-Reduktionspeaks (Erklärung s. S. 77) an das saubere System und keine separate Skalierungsmessung gegen Fc/Fc^+ , weshalb für die Skala eine Ungenauigkeit von $\Delta E = \pm 0.2 \text{ V}$ erwartet wird.

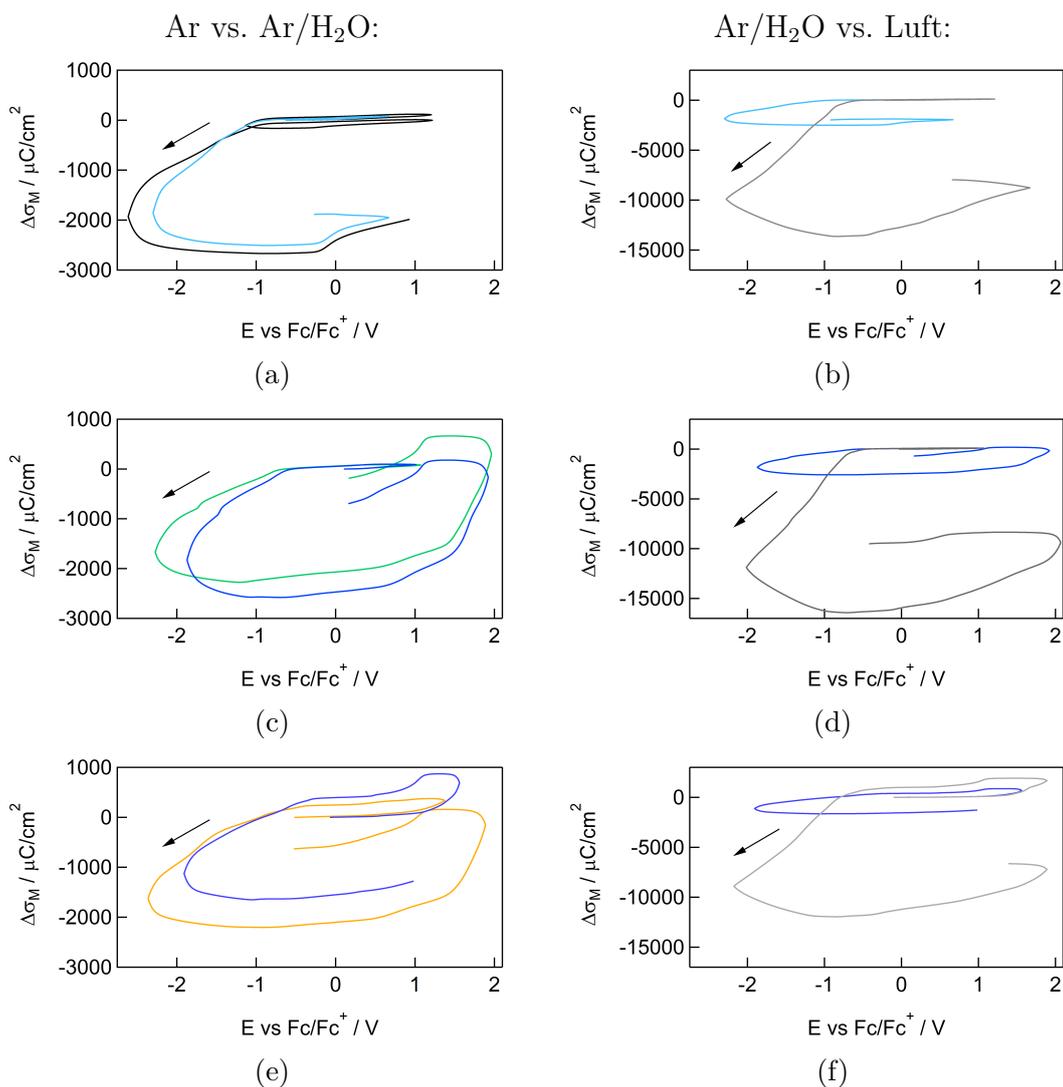


Abbildung 5.2.: Vergleich der durch Integration der CVs gewonnenen Ladungsdichten in reinem [BMP][TFSI] (**schwarz**, a), [BMIM][TFSI] (**grün**, c) und [EMIM][TFSI] (**orange**, e) vs. den jeweils mit Wasser gesättigten ILs (**blau**, links) vs. an Luft (**grau**, rechts) an Gold(111) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Es gilt zu beachten, dass sich die Skalen der Ladungsdichte in der rechten und linken Spalte unterscheiden. Das anodische Potentiallimit wurde für wässriges [BMP][TFSI] auf $E < 1 \text{ V}$ begrenzt. Für die Systeme mit Kontakt zu Wasser oder Luft erfolgte eine Anpassung des Gold-Reduktionspeaks (Erklärung s. S. 77) in den CVs in Abb. 5.1 an das saubere System und keine separate Skalierungsmessung gegen Fc/Fc^+ , weshalb für die Skala eine Ungenauigkeit von $\Delta E = \pm 0.2 \text{ V}$ erwartet wird.

Bei Betrachtung der Graphen fällt Folgendes auf:

- Ar vs. Ar/H₂O (Abb. 5.1 und 5.2a, c, e):
 1. In allen ILs verkleinert sich das elektrochemische Potentialfenster in Abb. 5.1. Dabei zeigt sich im kathodischen Potentialbereich ($E < 0\text{ V}$) eine Verschiebung um $\Delta E \approx +0.4\text{ V}$, während im anodischen Bereich keine einheitliche Quantifizierung möglich ist.
 2. Die in den ILs erkennbaren Strompeaks bleiben bei Wasserzugabe zahlenmäßig fast gleich, besitzen allerdings höhere Werte und verschieben sich bei $E < 0\text{ V}$ zu positiveren Potentialen. Dies geht mit stark negativ werdenden Ladungsdichten in Abb. 5.2 (a, c, e) einher.
- Ar/H₂O vs. Luft (Abb. 5.1 und 5.2b, d, f):
 1. Die an Luft gemessenen Stromdichten weisen mehr und um ein Vielfaches größere Peaks auf als die CVs in wässrigen ILs unter Argon (Abb. 5.1). Damit verbunden ist eine schon bei kleinen Elektroden-Potentialen $E \approx -0.5\text{ V}$ einsetzende, betragsmäßige Zunahme der Ladungsdichte (Abb. 5.2) bei kathodischer Reaktionsführung. So erreicht die Ladungsdichte am gleichen Potential-Umkehrpunkt an Luft Werte in ungefähr 5-facher Höhe von den Werten in den entsprechenden, wässrigen ILs.
 2. Wenn man die Stromdichte-Grenzen bei $j < |\pm 120\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}|$ belässt, kann bei Vergleich der CVs in Abb. 5.1 (b, d, f) keine signifikante Verkleinerung des Potentialbereichs festgestellt werden.

Zur Abgrenzung der Effekte des Sauerstoffs von Luftfeuchtigkeit und anderen Bestandteilen der Raumluft wurden in Abbildung 5.3 die Zyklovoltammogramme (a) und Ladungsdichten (b) von [BMP][TFSI] an Luft mit denen unter trockenem N₂/O₂ (d. h. $< 2\text{ ppm-mol H}_2\text{O}$) verglichen.³ Dabei fällt auf, dass vor allem die anodischen Stromdichte-Peaks in Anzahl und Position fast übereinstimmen und sich auch eine große Ähnlichkeit der Ladungsdichten (b) feststellen lässt. Einzig die reduktiven Stromdichten bzw. Ladungsdichten sind bei $E < -0.9\text{ V}$ (d. h. negativere Potentiale) unter trockenem N₂/O₂ etwas geringer.

³N₂/O₂: Alphagaz 1 Luft mit 99.999 % Reinheit

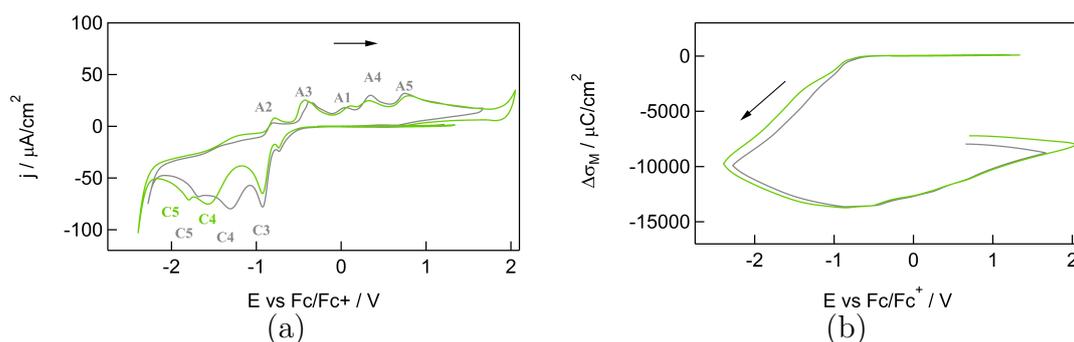


Abbildung 5.3.: Vergleich der Zyklovoltammogramme (a) und integrierten Ladungsdichten (b) in [BMP][TFSI]/Au(111) an Luft (**grau**) und unter trockenem Ar mit N_2/O_2 (**grün**) an Gold(111) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Für das System in Kontakt mit Luft erfolgte eine Anpassung des Gold-Reduktionspeaks an das saubere System in Abb. 5.1a und keine separate Skalierungsmessung gegen Fc/Fc^+ . Für das System in Kontakt mit N_2/O_2 wurde eine Anpassung der erkennbaren Strompeaks an das System in Kontakt mit Luft vorgenommen. Für die Messungen an Luft und N_2/O_2 wird deshalb von einer Ungenauigkeit der Skala von $\Delta E = \pm 0.2 \text{ V}$ ausgegangen.

Diskussion

Die für die Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 beschriebenen Trends lassen sich wie in Kapitel 2.4.5 erläutert auch in der Literatur finden und folgendermaßen interpretieren:

- Wasser reduziert vor allem in negative Potentialrichtung den Doppelschichtbereich. Der Grund dafür ist vermutlich die Wasser-Zersetzung bei $E < -1.2 \text{ V}$, die auch schon in der Literatur für verschiedene ILs an Platin oder Gold gefunden wurde [64, 76]. Dieser Effekt des Wassers auf den Potentialbereich scheint von Größe und Typ des Kations⁴ relativ unbeeinflusst zu sein.
- Die größeren Stromdichten für Adsorptions- und Desorptionsvorgänge in Anwesenheit von Wasser lassen sich dadurch erklären, dass Wasser die Dielektrizitätskonstante verändert [288]. Auch für diese Eigenschaft des Wassers kann keine besondere Kationen-Abhängigkeit festgestellt werden.

⁴zumindest bei Pyrollidinium vs. Imidazolium

- Die Vielzahl der anodischen Strompeaks an Luft in Abb. 5.1 (b, d, f) können sich wahrscheinlich wie in Kapitel 2.4.5 erläutert durch die Elektroreduktion des Luft-Sauerstoffs zum Superoxid bei negativen Potentialen erklären lassen. Das Superoxid kann z. B. mit H_2O oder CO_2 zu Wasserstoffperoxid weiterreagieren und die entstandenen Zersetzungsprodukte könnten wiederum oxidiert werden. Hierbei zeigt sich für die verschiedenen ILs keine Allgemeingültigkeit bezüglich Anzahl und Position der Peaks, so dass von einem Einfluss der enthaltenen Kationen ausgegangen werden kann.
- Auffällig ist zudem die gute Übereinstimmung zwischen den Messungen an Luft und unter trockenem N_2/O_2 (Abb. 5.3a). Hierbei muss allerdings angemerkt werden, dass die zum Spülen verwendeten Kunststoff-Schläuche⁵ nicht völlig dicht gegenüber Luftfeuchtigkeit sind, weshalb eine geringe Wasserkonzentration nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass hauptsächlich der Luft-Sauerstoff und eventuelle Wasser-Spuren für die anodischen Strompeaks in der Luft-Messung (Abb. 5.1b) verantwortlich sind, während der höhere Wassergehalt oder die Anwesenheit von CO_2 für die im Vergleich zur N_2/O_2 -Messung höheren Stromdichten (Abb. 5.2b) an Luft im kathodischen Potentialbereich verantwortlich sein könnten.

Überraschenderweise ähnelt sich das Verhalten der verschiedenen ILs an Wasser bzw. Luft in diesem großen Potentialbereich deutlich, wobei hauptsächlich Zersetzungsreaktionen eine Rolle spielen dürften. Für eine Untersuchung der reversiblen Prozesse wird deshalb im Folgenden der Potentialbereich auf den „reversiblen“ Doppelschichtbereich ohne faradaysche Ströme reduziert.

b) „Reversibler“ Doppelschichtbereich

Die Zyklovoltammogramme im „reversiblen“ Doppelschichtbereich sind in Abbildung 5.4 für [BMP][TFSI] (**schwarz**, a), [BMIM][TFSI] (**grün**, c) und [EMIM][TFSI] (**orange**, e) gezeigt. Links wurden CVs in trockenen und feuchten ILs unter Argon verglichen und rechts erfolgt eine Gegenüberstellung der feuchten ILs unter Argon (**blau**) und der ILs an Luft (**grau**). Es sind folgende Gemeinsamkeiten und Unterschiede erkennbar:

⁵für das Material siehe Kapitel 3.2

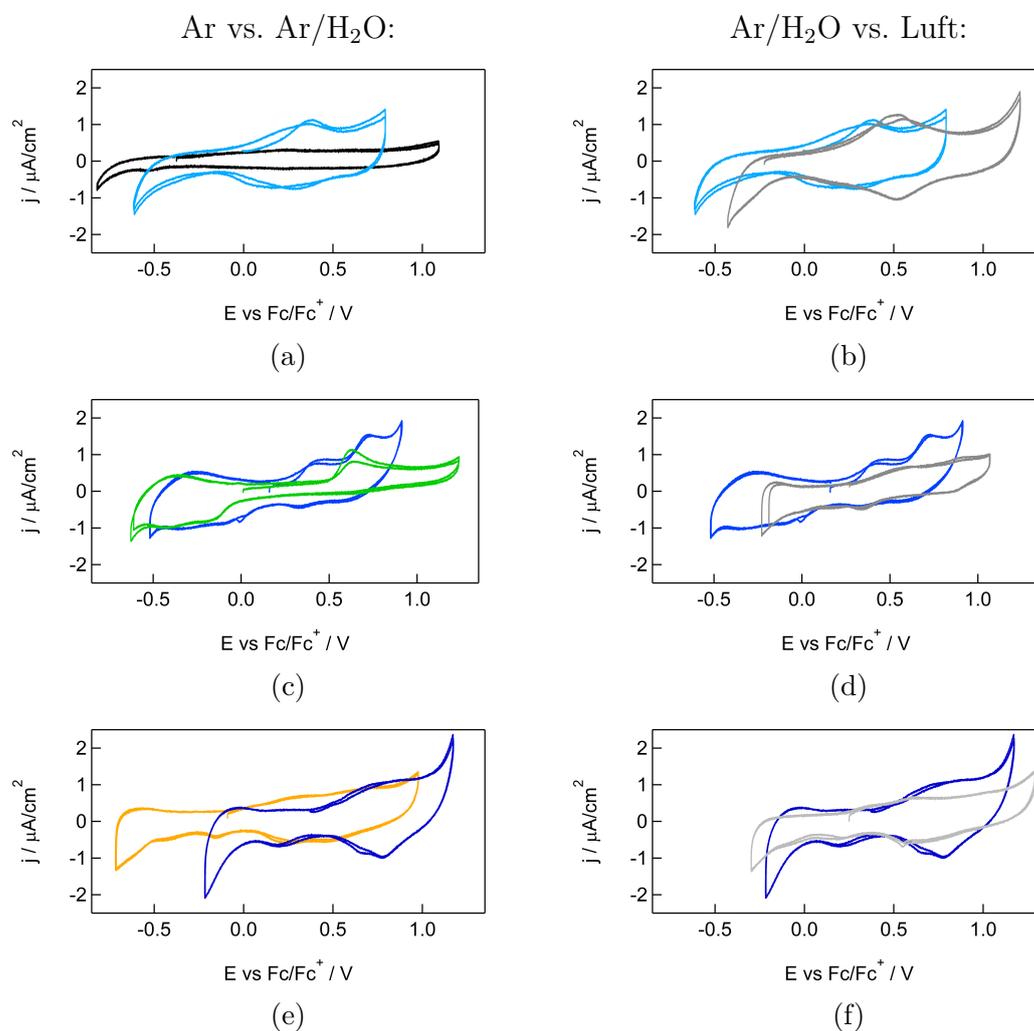


Abbildung 5.4.: Vergleich der Zyklovoltammogramme im reversiblen Doppelschichtbereich in reinem [BMP][TFSI] (**schwarz**, a), [BMIM][TFSI] (**grün**, c) und [EMIM][TFSI] (**orange**, e) vs. den jeweils mit Wasser gesättigten ILs (**blau**, links) vs. an Luft (**grau**, rechts) an Gold(111) bei einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$. Für die Systeme mit Kontakt zu Wasser oder Luft erfolgte eine Anpassung des Gold-Reduktionspeaks (Erklärung s. S. 77) in den CVs in Abb. 5.1 an das saubere System und keine separate Skalierungsmessung gegen Fc/Fc^+ , weshalb für die Skala eine Ungenauigkeit von $\Delta E = \pm 0.2 \text{ V}$ erwartet wird.

- Ar vs. Ar/H₂O (Abb. 5.4a, c, e):
 1. Insgesamt verkleinert sich der Potentialbereich bei Wasserzugabe in allen ILs, doch erfolgt diese Verkleinerung je nach IL unterschiedlich stark. Zudem weist [EMIM][TFSI] eine starke Verschiebung des Potentialbereichs zu positiven Werten auf.
 2. Vor allem bei positiven Potentialen ergeben sich höhere Stromdichten und neue Peaks. Dabei lässt sich in [BMP][TFSI] (a) ein Peakpaar bei $E \approx +0.3\text{ V}$ und in [EMIM][TFSI] (e) bei $E \approx +0.8\text{ V}$ finden. In [BMIM][TFSI] (c) erscheint ein schwach ausgeprägtes Peakpaar bei $E \approx +0.4\text{ V}$.
- Ar/H₂O vs. Luft (Abb. 5.4b, d, f):
 1. An Luft verschiebt sich der Potentialbereich für [BMP][TFSI] (b) und [BMIM][TFSI] (d) zu negativeren Potentialen, während für [EMIM][TFSI] (f) keine Verschiebung zu erkennen ist.
 2. In [BMP][TFSI] (b) sind die Strompeaks an Luft größer, während sie in den Imidazolium-haltigen ILs (d und f) kleiner und weniger ausgeprägt sind als in feuchten ILs unter Argon.

Diskussion

Die tendenziellen Ähnlichkeiten der CVs in trockenen und feuchten ILs unter Argon in Abb. 5.4 (a, c, e) deuten wie auch für die CVs im „konventionellen“ Doppelschichtbereich in Abb. 5.1a, c, e) auf einen eher Kationen-unabhängigen Einfluss des Wassers auf die Doppelschicht-Umladung hin. Dieser Einfluss setzt sich vermutlich aus drei Aspekten zusammen, die teilweise schon für die „großen“ CVs diskutiert wurden:

- Der erhöhte Stromfluss könnte sich auf die Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten durch Wasser zurückführen lassen [288], was bedeuten würde, dass sich Wasser direkt an der Elektroden-Oberfläche befindet.
- Die Verschiebung des Potentials in Anwesenheit von Wasser könnte auf einer Oxidation der Platin-Referenzelektrode durch Zersetzungsprodukte des Wassers (z. B. Sauerstoff) beruhen.⁶ Für die wässrigen Systeme erfolgte kei-

⁶Näheres in Kapitel 2.4.3

ne separate Skalierungsmessung gegen Fc/Fc^+ , sondern eine Anpassung des Gold-Reduktionspeaks⁷ in den CVs in Abb. 5.1 (a, c, e) an das saubere⁸ System. Dadurch ergibt sich eine Ungenauigkeit der Potentialskala von ungefähr $\Delta E = \pm 0.2 \text{ V}$.

- Das Auftauchen der Peakpaare in Abb. 5.4a, c) bei höherem Wassergehalt könnte mit einer Koadsorption von Wasser und Anionen zusammenhängen [69, 79, 91, 117, 251], da Wasser wie in Kapitel 2.4.5 erläutert vermutlich hauptsächlich mit den Anionen wechselwirkt.

Der Einfluss von Raumluft bzw. Sauerstoff lässt sich unter Einbeziehung der unterschiedlichen Probenvorbereitung in Kapitel 3.4 besser verstehen. Das weniger hygroskopische [BMP][TFSI] wurde im Gegensatz zu den Imidazolium-haltigen ILs vor Messbeginn für $t > 12 \text{ h}$, anstatt nur für 1 h mit Luft in Kontakt gebracht. Dadurch wird in der IL gemäß der von Bi *et al.* durchgeführten Untersuchung der zeitlichen Zunahme der Wasserkonzentration fast der Sättigungswert erreicht [91]. In [BMIM][TFSI] und [EMIM][TFSI] bleibt der Wassergehalt an Luft hingegen weit unter dem Wert in der gesättigten IL unter Argon. Somit lassen sich die Messwerte in Abb. 5.4a, c, e) folgendermaßen verstehen:

- Die Potentialverschiebung hängt vermutlich mit einer Oxidation der Platin-Referenzelektrode durch Sauerstoff zusammen [257].⁹ Wie oben für die wässrigen ILs beschrieben, beruht die Umrechnung der Potentialskala von Platin-RE zu Fc/Fc^+ für die ILs an Luft nur auf einem Vergleich mit Peaks in den saubereren ILs. Verschieben sich diese Peaks aufgrund der Platin-Oxidation, verschiebt sich somit auch die Potentialskala für die Messungen an Luft.
- Die kleineren Stromdichten in [BMIM][TFSI] und [EMIM][TFSI] an Luft im Vergleich zu den feuchten ILs unter Argon könnten sich mit einem kleineren Wassergehalt erklären lassen.
- Analog dazu könnten die größeren Stromdichten und -peaks in [BMP][TFSI] auf einen größeren Wassergehalt in der an Luft äquilibrierten IL im Vergleich zur feuchten IL unter Argon zurückgeführt werden.

⁷Erklärung auf S. 77

⁸Reinheit in Tabelle 3.1 veranschaulicht

⁹siehe Kapitel 2.4.3

Für eine eindeutige Klassifizierung und Abgrenzung der Effekte an Luft sollte eine systematische, wiederholte Untersuchung mit variiertem und genau definiertem Wassergehalt durchgeführt werden. Mit den bisher gewonnenen Erkenntnissen können zu den in dieser Arbeit bestimmten differentiellen Kapazitäten dennoch einige Annahmen getroffen werden.

5.2. Chronoamperometrie

Die mittels Potentialpuls-Experimenten bestimmten differentiellen Kapazitäten bei Pulsende nach $t = 20$ ms sind in Abbildung 5.5 für [BMP][TFSI] (**schwarz**, a), [BMIM][TFSI] (**grün**, c) und [EMIM][TFSI] (**orange**, e) aufgetragen. Wie schon für die CVs sind links die Messwerte in den reinen sowie den mit Wasser gesättigten ILs unter Argon gezeigt, während rechts ein Vergleich der feuchten ILs unter Argon (**blau**) mit den reinen ILs unter Luft (**grau**) erfolgt.

Dabei zeigen sich folgende Trends und Auffälligkeiten:

- Ar vs. Ar/H₂O (Abb. 5.5a, c, e):
 1. In [BMP][TFSI] (a) und [BMIM][TFSI] (c) liegen die $C_{d,20\text{ms}}$ -Werte bei feuchten Bedingungen über denen in trockener Atmosphäre. Hierbei zeigt sich in [BMP][TFSI] ein deutlich erkennbares $C_{d,20\text{ms}}$ -Maximum bei $E = +0.4$ V, während sich in [BMIM][TFSI] ein kleines Maximum bei $E = +0.3$ V ausbildet. Dies korreliert mit den Redoxpaaren in den CVs in Abb. 5.4a und c).
 2. Verwunderlich ist, dass sich in [EMIM][TFSI] (e) die differentielle Kapazität bei Erhöhung des Wassergehalts und unter Einbeziehung der Potentialverschiebung bei positiven Potentialen verkleinert, während die Stromdichte im CV (Abb. 5.4 e) zunimmt. Das kleine $C_{d,20\text{ms}}$ -Maximum in der feuchten IL befindet sich bei $E = +0.7$ V, wo auch ein Strommaximum erkennbar ist.
- Ar/H₂O vs. Luft (Abb. 5.5b, d, f):
 1. Auch an Luft zeigt sich für [BMP][TFSI] eine Korrelation zwischen Stromdichte im CV (Abb. 5.4b) und differentieller Kapazität (Abb. 5.5b). Das $C_{d,20\text{ms}}$ -Maximum liegt nahe beim j -Maximum bei $E =$

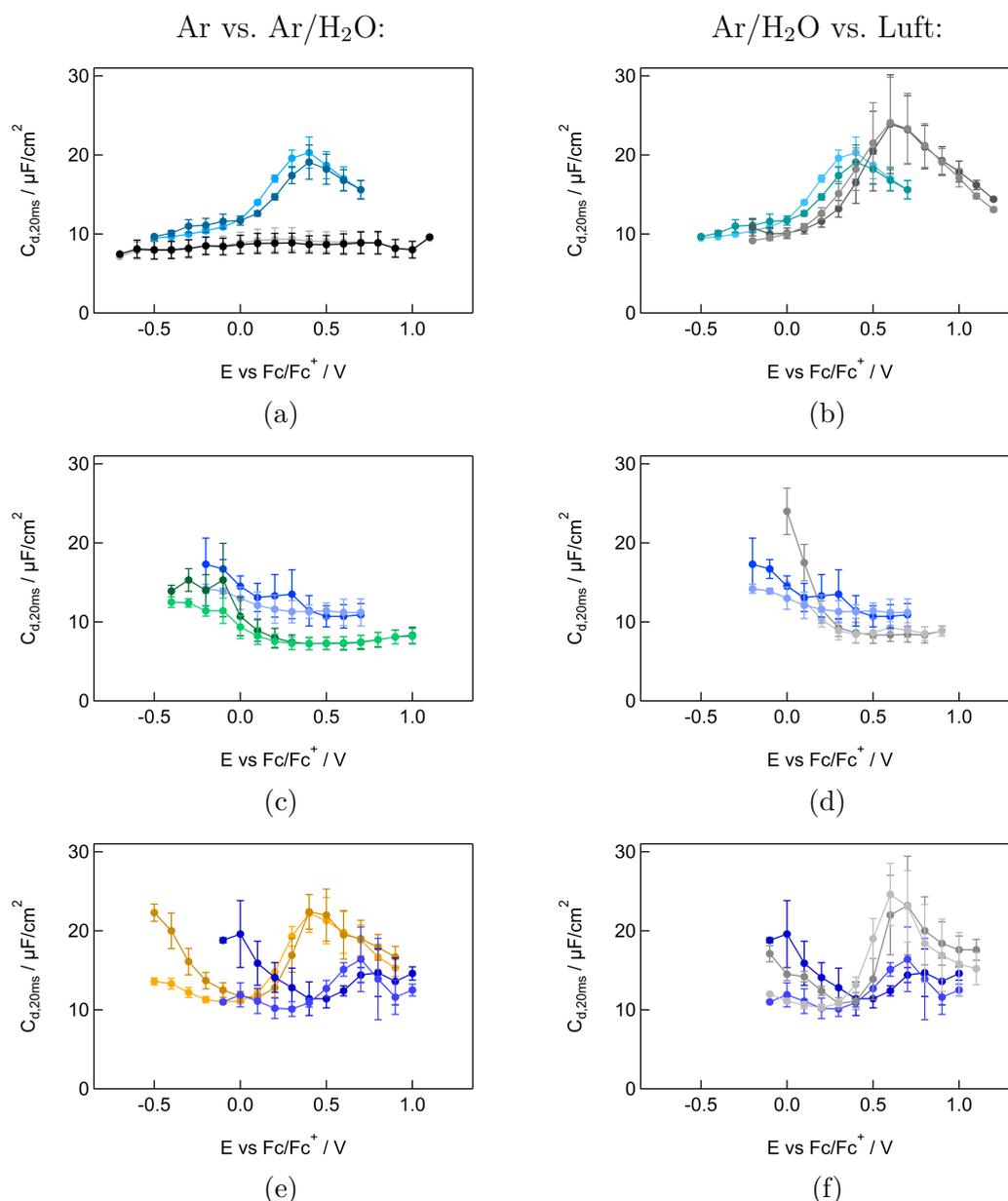


Abbildung 5.5.: Vergleich der differentiellen Kapazitäten nach $t = 20$ ms in reinem [BMP][TFSI] (**schwarz**, a), [BMIM][TFSI] (**grün**, c) und [EMIM][TFSI] (**orange**, e) vs. den jeweils mit Wasser gesättigten ILs (**blau**, links) vs. an Luft (**grau**, rechts) an Gold(111) aus chronoamperometrischen Messungen ($\eta = \pm 0.1$ V). Durch positive Potentialpulse gewonnene Kapazitäten sind **hell** dargestellt, negative Potentialpulse ergaben die **dunklen** Werte. Für die Systeme mit Kontakt zu Wasser oder Luft erfolgte eine Anpassung des Gold-Reduktionspeaks (Erklärung s. S. 77) in den CVs in Abb. 5.1 an das saubere System und keine separate Skalierungsmessung gegen Fc/Fc^+ , weshalb für die Skala eine Ungenauigkeit von $\Delta E = \pm 0.2$ V erwartet wird.

+0.6 V und besitzt einen größeren Wert als in der feuchten IL unter Argon.

2. Im Gegensatz zu [BMP][TFSI] besitzt die differentielle Kapazität in [BMIM][TFSI] (Abb. 5.5d) unter Luft bei $E > +0.2$ V niedrigere Werte als die feuchte IL unter Argon. Auffällig an Luft ist die starke Zunahme der Kapazität mit sinkendem Elektroden-Potential bei $E < +0.2$ V, obwohl sich im CV bei diesen Potentialen keine Unterschied zwischen der feuchten IL und der IL an Luft zeigt.
3. Für [EMIM][TFSI] findet sich fast das umgekehrte Verhalten wie für [BMIM][TFSI]: Bei $E < +0.4$ V unterscheidet sich die Kapazität mit oder ohne Wasser bzw. Luft kaum, während bei $E > +0.4$ V an Luft größere $C_{d,20\text{ms}}$ -Werte gemessen wurden, obwohl die Stromdichten im CV kleiner sind.

Zur Abgrenzung der Einflüsse von Wasser, Sauerstoff und anderen Gasen in der Raumluft wurden in Abbildung 5.6 die differentiellen Kapazitäten in trockenem [BMP][TFSI] unter Luft und unter trockenem N_2/O_2 aufgetragen. Auffällig ist die unterschiedliche Position und Höhe des Kapazitätsmaximums, das unter N_2/O_2 kleiner ausfällt und sich bei einem um $\Delta E \approx +0.1$ V verschobenem Potential befindet.

Diskussion

Die gefundenen Trends und Besonderheiten der differentiellen Kapazitäten könnten sich folgendermaßen erklären lassen:

- Die höheren Kapazitäten bei höherem Wassergehalt und die Korrelation mit den höheren Stromdichten deuten in [BMP][TFSI] und [BMIM][TFSI] auf eine höhere Dielektrizitätskonstante in der kompakten Schicht aufgrund des Wassers hin. Die Kapazitätsmaxima bei positiven Potentialen lassen sich wahrscheinlich wieder mit einer Koadsorption von Wasser und Anionen erklären.
- Das höhere $C_{d,20\text{ms}}$ -Maximum in [BMP][TFSI] (Abb. 5.5b) an Luft im Vergleich zur feuchten IL könnte wie schon für das „kleine“ CV (Abb. 5.4b) diskutiert mit einem höheren Wassergehalt der IL an Luft zusammenhängen, wodurch mehr Wasser-Moleküle koadsorbiert würden. Analog dazu deutet das

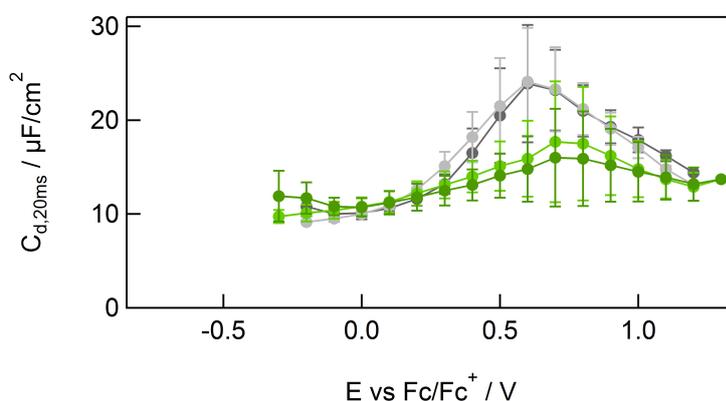


Abbildung 5.6.: Vergleich der differentiellen Kapazitäten aus chronoamperometrischen Messungen ($\eta = \pm 0.1$ V) in [BMP][TFSI]/Au(111) an Luft (**grau**) und unter trockenem N₂/O₂ (**grün**). Durch positive Potentialpulse gewonnene Kapazitäten sind **hell** dargestellt, negative Potentialpulse ergaben die **dunklen** Werte. Für das System in Kontakt mit Luft erfolgte eine Anpassung des Gold-Reduktionspeaks (Erklärung s. S. 77) an das saubere System in Abb. 5.1a) und keine separate Skalierungsmessung gegen Fc/Fc⁺. Für das System in Kontakt mit N₂/O₂ wurde eine Anpassung der erkennbaren Strompeaks an das System in Kontakt mit Luft vorgenommen. Für die Messungen an Luft und N₂/O₂ wird deshalb von einer Ungenauigkeit der Skala von $\Delta E = \pm 0.2$ V ausgegangen.

kleinere Kapazitätsmaximum im positiven Potentialbereich in [BMP][TFSI] unter N_2/O_2 (Abb. 5.6) auf einen geringeren Wassergehalt im Vergleich zur IL an Luft hin. Die geringe Potentialverschiebung unter N_2/O_2 könnte mit einer unterschiedlich starken Oxidation der Referenzelektrode zu tun haben. Beide Messungen wurden wie im Text unter Abb. 5.6 erklärt nicht direkt gegen Fc/Fc^+ skaliert, so dass eine Ungenauigkeit der Potentialskala von $\Delta E = \pm 0.2 V$ zu erwarten ist. Somit scheint Sauerstoff im reversiblen Doppelschichtbereich kaum einen Einfluss auf die Kapazität, aber auf die Skala der Platin-Referenz zu haben.

- Der steile Anstieg der Kapazität bei sinkendem Potential in [BMIM][TFSI] an Luft (Abb. 5.5d) könnte eine [BMIM]-spezifische Eigenschaft sein.
- In [EMIM][TFSI] zeigt die Kapazität bei Wasserzugabe (Abb. 5.5e) eine unerwartete Abnahme, die der höheren Stromdichte im CV (Abb. 5.4e) zu widersprechen scheint. Noch auffälliger wird diese Kapazitätsabnahme mit steigendem Wassergehalt bei Vergleich mit der Luft-Messung (Abb. 5.5f), denn auch hier wird eine höhere Kapazität gefunden als in der mit Wasser gesättigten IL. Da dieses Verhalten nicht in [BMIM][TFSI] (Abb. 5.5d) gefunden wurde, obwohl sich die Kationen sehr ähneln, liegt die Vermutung nahe, es könnte sich um ein [EMIM]-spezifisches Kapazitätsverhalten handeln. Hier könnte die auf S. 167 für wasser- und sauerstofffreies [EMIM][TFSI] diskutierte, stärkere [EMIM]-Gold-Wechselwirkung und das damit vermutlich einhergehende „surface etching“¹⁰ eine Rolle spielen. Dadurch könnte sich die Rauigkeit der Oberfläche in relativ trockener IL stark erhöhen, was mit einer Erhöhung der differentiellen Kapazität einhergehen würde [244].

Die Ergebnisse deuten sehr stark darauf hin, dass die differentielle Kapazität wie auch die Stromdichte im reversiblen Doppelschichtbereich hauptsächlich den Einfluss des polaren Wassers spüren, während unpolare Gase wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid bei Potentialen unterhalb der Zersetzungsspannung dieser Gase höchstens eine indirekte Bedeutung für das Doppelschichtverhalten haben. Eine Bestätigung oder Erweiterung der mittels CV und $C_{d,20\text{ms}}$ gewonnenen Erkenntnisse kann durch die mikrokolorimetrische Untersuchung im folgenden Kapitel gewonnen werden.

¹⁰auf S. 42 beschrieben

5.3. Elektrochemische Mikrokolorimetrie

Für [BMP][TFSI], [BMIM][TFSI] und [EMIM][TFSI] wurden simultan zu den chronoamperometrischen Messungen auch Wärmen bestimmt. Wie in Kapitel 3.6.2 und für die wasserfreien ILs beschrieben kann aus diesen im Puls registrierten Wärmen die Peltierwärme für die verschiedenen Startpotentiale ermittelt werden, die via Gleichung 2.21 mit der Reaktions- und Transportentropie verknüpft ist. Bei anodischer Reaktionsführung ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$-\frac{\Pi}{T} = \Delta_R S_{ges} = (\Delta_R S_{ox} + \Delta \hat{S})$$

Zwei Faktoren erschweren den Vergleich der Entropieänderungen in trockenen und feuchten Systemen:

- a) Die Transportentropie $\Delta \hat{S}$ ist in Anwesenheit von Wasser unbekannt und schwer abschätzbar. In den wasserfreien ILs kann sie wie in Kapitel 2.1.1 dargelegt vermutlich vernachlässigt werden.
- b) Wasser erhöht wahrscheinlich wie in Kapitel 2.4.5 beschrieben die Geschwindigkeit der (Grenzschicht-) Prozesse. Deshalb werden im Folgenden Entropieänderungen bei $t = 200$ ms betrachtet, wo die Prozesse auch in wasserfreien ILs wie auf Seite 100 erläutert weitestgehend oder vollständig abgeschlossen sein sollten.

Aus diesen Gründen wurden in Abbildung 5.7a-c) die gesamten, molaren Entropieänderungen $\Delta_R S_{ges,200\text{ms}}$ nach $t = 200$ ms für die drei ILs an Luft (**grau**) und im trockenen (**schwarz**, **grün**, **orange**) oder feuchten (**blau**) Zustand unter Argon aufgetragen. Zur Vereinfachung der Auftragung wurde $\Delta_R S_{ges,200\text{ms}}$ mit $\Delta S_{200\text{ms}}$ abgekürzt. Dabei zeigen sich einige Unterschiede und Auffälligkeiten:

- Ar vs. Ar/H₂O:
 1. Unterhalb eines Potentials von $E = +0.1$ V unterscheiden sich die Messwerte für trockenes (**schwarz**) und feuchtes (**blau**) [BMP][TFSI] (Abb. 5.7a) kaum. Bei $E > +0.1$ V treten jedoch deutliche Unterschiede auf. In diesem höheren Potentialbereich werden bei Wasserzugabe betragsmäßig größere Entropieänderungen registriert mit einem maximalen Unterschied von $\Delta \Delta S_{200\text{ms}} = -66 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ bei $E = +0.4$ V. Bei diesem

5. Einfluss atmosphärischer Bedingungen auf das Doppelschichtverhalten

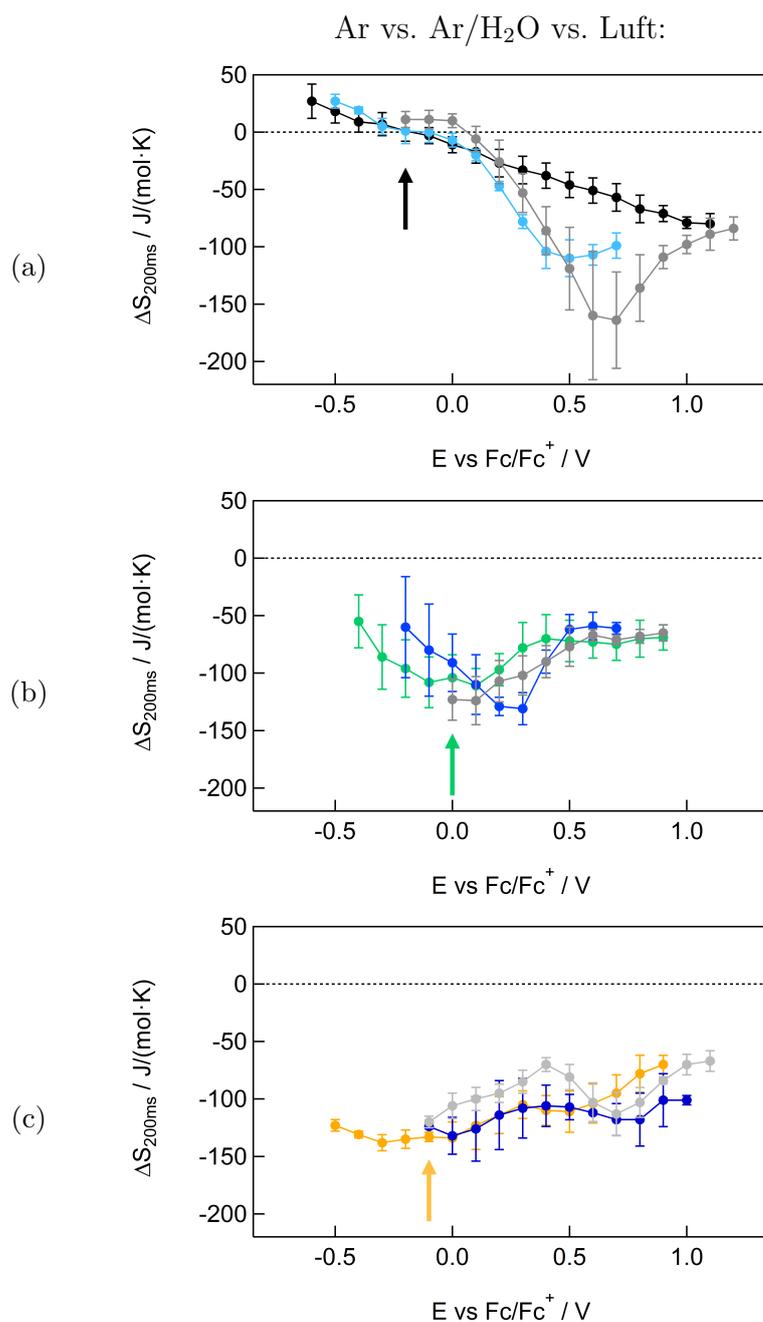


Abbildung 5.7.: Vergleich der molaren Entropieänderungen nach $t = 200 \text{ ms}$ aus mikrokalorimetrischen Messungen in reinem [BMP][TFSI] (schwarz, a), [BMIM][TFSI] (grün, b) und [EMIM][TFSI] (orange, c) vs. den jeweils mit Wasser gesättigten ILs (blau) vs. an Luft (grau) an Gold(111). Die Position der pzc s wurde mit Pfeilen markiert. Für die Systeme mit Kontakt zu Wasser oder Luft erfolgte eine Anpassung des Gold-Reduktionspeaks (Erklärung s. S. 77) in den CVs in Abb. 5.1 an das saubere System und keine separate Skalierungsmessung gegen Fc/Fc^+ , weshalb für die Skala eine Ungenauigkeit von $\Delta E = \pm 0.2 \text{ V}$ erwartet wird.

Potential findet sich auch ein Kapazitätsmaximum in der wässriger IL (Abb. 5.5a).

2. In [BMIM][TFSI] (Abb. 5.7b) ist die Kurvenform mit (**blau**) und ohne (**grün**) Wasser relativ ähnlich, wobei das betragsmäßige Maximum bei Wasserzugabe größer wird und sich zu $E = +0.3\text{ V}$ verschiebt. Bei diesem Potential zeigt auch die differentielle Kapazität (Abb. 5.5c) ein Maximum.
 3. Die $\Delta S_{200\text{ ms}}$ -Werte sind in trockenem (**orange**) und feuchtem (**blau**) [EMIM][TFSI] (Abb. 5.7c) fast identisch bis auf ein zusätzliches, betragsliches Maximum bei $E = +0.8\text{ V}$ in Anwesenheit von Wasser.
- Ar vs. Ar/H₂O vs. Luft:
 1. In [BMP][TFSI] (Abb. 5.7a) lässt sich an Luft (**grau**) ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf wie mit Wasser (**blau**) finden, wobei die Werte an Luft zu leicht positiven Potentialen verschoben zu sein scheinen. Das betragliche Maximum ist an Luft größer und befindet sich bei $E = +0.6\text{ V}$. Dort liegt der Unterschied zur wasserfreien Messung bei $\Delta\Delta S_{200\text{ ms}} = -109\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.
 2. Für [BMIM][TFSI] (Abb. 5.7b) fällt die Ähnlichkeit des Kurvenverlaufs und der Werte an Luft (**grau**) und in trockener IL (**grün**) auf, wobei die Potentialskala der Luftmessung wie auch in [BMP][TFSI] zu positiven Potentialen verschoben zu sein scheint. An Luft (**grau**) erhält man kein Maximum bei $E = +0.3\text{ V}$ wie in Anwesenheit von Wasser.
 3. In [EMIM][TFSI] (Abb. 5.7c) zeigt sich an Luft (**grau**) ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu den Messungen unter Argon. Hierbei liegen die Werte an Luft bei $E = +0.4\text{ V}$ betraglich um bis zu $|\Delta\Delta S_{200\text{ ms}} = +40\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}|$ unter den Werten bei anderen Bedingungen. Dadurch ergibt sich ein betragliches Minimum bei $E = +0.4\text{ V}$, wo sich in Abb. 5.5f) ein Kapazitätsminimum feststellen lässt.

Zur weiteren Abgrenzung der Einflüsse von Wasser und Sauerstoff in der Raumluft wurden in Abbildung 5.8 die molaren Entropieänderungen in [BMP][TFSI] an Luft und unter trockenem N₂/O₂ verglichen. Auffällig ist die qualitative Übereinstimmung der Kurvenformen, die sich jedoch in der Höhe der Werte und dem Potential des betragsmäßigen $\Delta S_{200\text{ ms}}$ -Maximums unterscheiden. Unter N₂/O₂ lässt sich ein

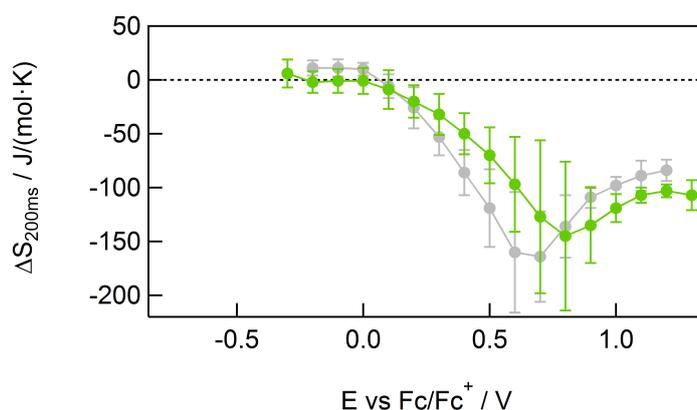


Abbildung 5.8.: Vergleich der molaren Entropieänderungen aus mikrokalorimetrischen Messungen in [BMP][TFSI]/Au(111) an Luft (grau) und unter trockenem N_2/O_2 (grün).

um ca. $\Delta\Delta S_{200\text{ms}} = |-20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}|$ kleineres, betragliches Maximum bei einem um $\Delta E = +0.1 \text{ V}$ positiverem Potential finden. Die Messwerte besitzen in diesem Potentialbereich allerdings große Ungenauigkeiten.

Diskussion

Allgemein scheint besonders die Anwesenheit von Wasser einen Einfluss auf die molare Entropieänderung im „reversiblen“ Doppelschichtbereich zu haben, während sich Sauerstoff eher indirekt auswirkt:

- In allen drei ILs wird durch Wasserzugabe bei positiven Potentialen eine betragsliche $\Delta S_{200\text{ms}}$ -Zunahme registriert, die zu einem betragsmäßigen Maximum führt. In [BMP][TFSI] (Abb. 5.7a) und [BMIM][TFSI] (b) wurden jeweils bei den gleichen Potentialen, bei denen $\Delta S_{200\text{ms}}$ maximal wurden, auch Kapazitätsmaxima erhalten, die mit einer Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten der kompakten Schicht aufgrund von Koadsorption von Wasser und Anionen erklärt wurden. Somit könnten die gefundenen, betraglichen $\Delta S_{200\text{ms}}$ -Maxima das Resultat einer erhöhten Wasser-Oberflächen-Konzentration sein. Da Wasser wie in Kapitel 2.4.5 beschrieben vermutlich Wasserstoff-Brücken-Bindungen zu den Anionen ausbilden kann [79, 251], könnte die damit einhergehende Orientierung der Teilchen an der Oberfläche bei anodischer Reaktionsführung ($\eta > 0$) zu einer Entropieabnahme führen. Mit zunehmender Elektroden-Polarisierung und Anionen-Oberflächen-Konzentration sollte die Zahl der Wasser-Teilchen und folglich der H-Brücken

bis zu einem Sättigungswert bei dem Potential des betragsmäßigen $\Delta S_{200\text{ ms}}$ -Maximums zunehmen. Würde das Elektroden-Potential weiter erhöht, würden sich die Wasser-Dipole in dem starken, elektrischen Feld ausrichten [69, 91], wodurch sich ihre Orientierung zu den Anionen verändern würde und sie schlechter H-Brücken ausbilden könnten. Infolgedessen würde die Entropieänderung wieder etwas geringer ausfallen, was mit den experimentellen Ergebnissen qualitativ übereinstimmt.

Experimentell wurde bisher die Energie der Wasserstoff-Brücken-Bindung zwischen Wasser und [TFSI]-Anionen z. B. von Danten *et al.* bestimmt. Sie beträgt $\Delta E_{\text{H-Brücken}} = -35.2\text{ kJ mol}^{-1}$ [79]. Dieser Wert lässt sich jedoch ohne Kenntnis der Änderung der freien Energie nicht in die molare Entropieänderung $\Delta_R S_{\text{H-Brücken}}$ umrechnen. Deshalb soll für eine Abschätzung von $\Delta E_{\text{H-Brücken}}$ in [TFSI]-haltiger IL die molare Entropieänderung der Wasserstoff-Brücken-Bindung in reinem Wasser herangezogen werden. Von Silverstein *et al.* [282] wurde via Raman-Spektroskopie und Computer-Modellierungen für den Bruch von Wasserstoff-Brücken-Bindungen ein Wert von $\Delta_R S_{\text{H-Brücken in Wasser}} \approx +20\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ gefunden, was sich interessanterweise kaum von der Schmelzentropie von Eis $\Delta_R S_{\text{Schmelz}} = +22.0\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ [145] unterscheidet. In ILs würde man erwarten, dass sich u. a. aufgrund des Größenunterschieds zwischen Wasser und [TFSI]-Anionen keine so stabilen und wohlgeordneten Wasserstoff-Brücken-Bindungen ausbilden können wie in Eis. Aus diesem Grund wird $\Delta_R S_{\text{H-Brücken in Wasser}}$ als oberer Grenzwert für die molare Entropieänderung aufgrund der Bildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen Wasser und [TFSI]-Anionen verstanden und in erster Näherung $\Delta_R S_{\text{H-Brücken in IL}} \approx -\Delta_R S_{\text{H-Brücken in Wasser}}$ gesetzt.¹¹ Die Größe $\Delta_R S_{\text{H-Brücken in IL}}$ ist auf die Molzahl an H-Brücken $n_{\text{H-Brücken}}$ normiert, während die in dieser Arbeit gemessenen $\Delta S_{200\text{ ms}}$ -Werte auf die geflossene Elektronenzahl n_{e^-} normiert wurden. Wenn man davon ausgehen würde, dass die Unterschiede zwischen trockenen und feuchten ILs allein auf Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen Wasser und Anion an der Elektroden-Oberfläche zurückgingen, dann ließe sich das Verhältnis der H-Brücken zur geflossenen Ladung folgendermaßen berechnen:

¹¹das Vorzeichen rührt daher, dass $\Delta_R S_{\text{H-Brücken in IL}}$ die Bildung von H-Brücken-Bindungen bezeichnet und $\Delta_R S_{\text{H-Brücken in Wasser}}$ den Bruch solcher Bindungen

$$\frac{n_{\text{H-Brücken}}}{n_{e^-}} = \frac{\Delta\Delta S_{200\text{ ms}}}{\Delta S_{\text{H-Brücken in IL}}} \quad (5.1)$$

Für den Unterschied zwischen trockenem und feuchtem [BMP][TFSI] in Höhe von $\Delta\Delta S_{200\text{ ms}} = -66\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei $E = +0.4\text{ V}$ ließe sich somit das Verhältnis $\frac{n_{\text{H-Brücken}}}{n_{e^-}} = 3.3$ abschätzen, während man für [BMIM][TFSI] mit $\Delta\Delta S_{200\text{ ms}} = -53\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ bei $E = +0.3\text{ V}$ ein Verhältnis von $\frac{n_{\text{H-Brücken}}}{n_{e^-}} = 2.7$ abschätzen könnte. In [EMIM][TFSI] würde man bei $E = +0.8\text{ V}$ mit $\Delta\Delta S_{200\text{ ms}} = -40\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ das kleinste Verhältnis erhalten: $\frac{n_{\text{H-Brücke}}}{n_{e^-}} = 2.0$. Somit würde sich die Anzahl der H-Brücken pro im äußeren Stromkreis geflossenem Elektron um ca. 2 bis 3 erhöhen. Diese Werte scheinen physikalisch sinnvoll zu sein, da einerseits die Zahl der Anionen (und damit auch die Zahl der Wasser-Moleküle) an der Oberfläche mit zunehmend positiver Elektroden-Polarisierung wie auf S. 106 abgeschätzt um ca. $\left|\frac{1}{n'_K}\right| = \frac{1}{0.72} \approx 1.4$ Anionen pro geflossenem Elektron steigen sollte und andererseits jedes Wasser-Molekül zwei H-Brücken-Bindungen zu zwei verschiedenen Anionen eingehen kann [79, 251].

Auch die von Feng und Bi *et al.* postulierte Verarmung des Wassers bei Elektroden-Potentialen nahe des pzc im Bereich $-1.5\text{ V} < E_{pzc} < +1.0\text{ V}$ [69, 91] könnte einen Einfluss auf die molare Entropieänderung haben, da sich ein Konzentrationsunterschied in der Größenordnung von 1 bis 5 zwischen Volumenphase und Oberfläche (d. h. eine negative Wasser-Exzess-Konzentration) folgendermaßen bemerkbar machen würde:

$$\Delta S_{\text{Verarmung}} = -R \cdot \ln \frac{c_{\text{Volumen}}}{c_{\text{Oberfläche}}} < -14\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1} \quad (5.2)$$

Dieser Wert beträgt allerdings weniger als 30 % der $\Delta\Delta S_{200\text{ ms}}$ -Differenzen, so dass die Verarmung des Wassers in der kompakten Schicht an der Oberfläche im Vergleich zum Flüssigkeitsvolumen außerhalb der Grenzschicht nicht der ausschlaggebende Effekt sein dürfte.

- Die in [BMIM][TFSI] (Abb. 5.7b) und [EMIM][TFSI] (c) gefundene, scheinbare Verschiebung der $\Delta S_{200\text{ ms}}$ -Kurven zu positiven Potentialen in Anwesenheit von Wasser (blaue Kurven) könnte sich wie für die Kapazitätskurven auf S. 200 beschrieben mit einer Oxidation der Referenzelektrode erklären lassen.

Bei positiven Potentialen könnten sich schon geringe Spuren von Wasser an der Gegenelektrode zersetzen, wodurch Sauerstoff freiwerden würde. Dieser Sauerstoff könnte eine Oxidation der Platin-Referenzelektrode verursachen und dadurch die Position der Peaks beeinflussen, die in den CVs in Abb. 5.1 für die Umrechnung der Potentialskala von Pt-Referenzelektrode zu Fc/Fc^+ verwendet wurden.

In allen ILs lässt sich zudem eine Potentialverschiebung an Luft (**graue** Kurven) feststellen, was sich ebenfalls mit einer Oxidation der Platin-RE begründen lassen könnte.

- In [BMIM][TFSI] (Abb. 5.7b) und [EMIM][TFSI] (Abb. 5.7c) an Luft (**graue** Kurven) sind die betragsmäßigen $\Delta S_{200\text{ms}}$ -Maxima bei positiven Potentialen viel weniger ausgeprägt als in den feuchten ILs (**blaue** Kurven), während es sich für [BMP][TFSI] (Abb. 5.7a) umgekehrt verhält. Dies stimmt mit den Beobachtungen für die Kapazität (Abb. 5.5b) überein und lässt sich vermutlich ebenfalls mit einem in [BMIM][TFSI] und [EMIM][TFSI] an Luft geringeren Wassergehalt und einem in [BMP][TFSI] an Luft größeren Wassergehalt als in den jeweils feuchten ILs unter Argon erklären.
- Das für [EMIM][TFSI] an Luft (**graue** Kurve in Abb. 5.7c) gefundene, betragsliche $\Delta S_{200\text{ms}}$ -Minimum bei $E = +0.4\text{ V}$, das mit einem Kapazitätsminimum (Abb. 5.5f) einhergeht, könnte mit dem pzc übereinstimmen, der sich aufgrund der Platin-RE-Oxidation wie im CV in Abb. 5.4e) vs. f) erkennbar um mindestens $\Delta E = +0.5\text{ V}$ zu negativen Potentialen verschoben haben könnte, wodurch sich $E_{pzc,H_2O} \approx E_{pzc} + \Delta E = -0.1\text{ V} + 0.5\text{ V} = +0.4\text{ V}$ abschätzen ließe.

5.4. Zusammenfassung der atmosphärischen Einflüsse

Insgesamt werden folgende Annahmen für die Einflüsse von Wasser und Sauerstoff postuliert:

- Wasser:
 - a) Erhöhung von ϵ und dadurch Vergrößerung von j im CV

5. Einfluss atmosphärischer Bedingungen auf das Doppelschichtverhalten

- b) Zersetzung des Wassers bei $E < -1.0\text{ V}$ und Verkleinerung des elektrochemischen Potentialfensters/Doppelschichtbereichs
- c) Oxidation der Platin-Referenzelektrode infolge der Wasser-Zersetzung an der Gegenelektrode und dadurch Verschiebung der abgeschätzten¹² Fc/Fc^+ -Potentialskala zu positiven Werten
- d) Verarmung von H_2O an der Oberfläche im Vergleich zum Volumen im „reversiblen“ Doppelschichtbereich mit einhergehender betragsmäßiger Zunahme von $\Delta S_{200\text{ ms}}$ bei $E < E_{pzc}$ verglichen mit der trockenen IL.
- e) Koadsorption von Wasser mit [TFSI]-Anionen bei anodischer Reaktionsführung im Bereich $E > E_{pzc}$:
 - * Erhöhung von ϵ_{diffus} und dadurch Vergrößerung von $C_{d,20\text{ ms}}$
 - * Ausbildung von H-Brücken und dadurch Verminderung der Entropie bzw. betragsmäßige Zunahme der negativen, molaren Entropieänderung im Vergleich zum wasserfreien System ($\Delta\Delta S_{200\text{ ms}} = \Delta\Delta S_{200\text{ ms, feuchte IL}} - \Delta\Delta S_{200\text{ ms, trockene IL}} < 0$)

Somit wird der in Kapitel 4.3 gemachte Vorschlag für die Beschreibung der molaren Entropieänderung in wasser- und sauerstofffreien ILs¹³ in Anwesenheit von Wasser folgendermaßen erweitert:

$$\begin{aligned} \Delta_R S_{\text{feuchte IL}} &= \Delta_R S_{\text{trockene IL}} + \Delta_R S_{\text{H}_2\text{O-Einfluss}} \\ &= \Delta_R S_{\text{konfig, OS}} + \Delta_R S_{\text{immob}} + \Delta_R S_{\text{Kationentyp}} + \Delta_R S_{\text{H}_2\text{O-Einfluss}} \end{aligned} \quad (5.3)$$

- Sauerstoff:

- a) Zersetzung bei E vs. $\text{Fc}/\text{Fc}^+ = -1.13\text{ V}$ [295] einhergehend mit einem großen Stromfluss im CV und diversen, als Strompeaks erkennbaren Weiterreaktionen der Zersetzungsprodukte
- b) starke Oxidation der Referenzelektrode und dadurch Verschiebung der abgeschätzten¹⁴ Fc/Fc^+ -Potentialskala zu positiven Werten

¹²wie z. B. auf S. 195 für das CV erläutert

¹³siehe Gleichung 4.20

¹⁴wie z. B. auf S. 195 für das CV erläutert

Sauerstoff scheint insgesamt keinen oder kaum einen Einfluss auf die Grenzschicht-Prozesse im „reversiblen“ Doppelschichtbereich und somit das „kleine“ CV, die differentielle Kapazität und die molare Entropieänderung zu haben.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde eine gründliche elektrochemische und mikrokalorimetrische Untersuchung der zeit- und potentialabhängigen Grenzschnitt-Prozesse in Ionischen Flüssigkeiten an Gold(111) vorgenommen. Dabei wurden die ionischen Komponenten der wasser- und sauerstofffreien Ionischen Flüssigkeiten ausgehend vom aliphatischen Referenzsystem [BMP][TFSI] (1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfon)imid) systematisch variiert, wodurch eine Abgrenzung der Einflüsse des Ionentyps (Aliphatisch vs. Aromatisch) und der Ionengröße auf die Prozesse bei der Doppelschicht-Umladung möglich wurde. [BMP][TFSI] wurde als Referenzsystem ausgewählt, da es im Hinblick auf verschiedene, physikochemische Eigenschaften in der Literatur gut untersucht ist. Eine in diesem Arbeitskreis entwickelte Apparatur ermöglichte die simultane Messung der elektrochemischen Größen und der Wärme-Entwicklung bei Adsorptions- und Desorptionvorgängen in der Grenzschnitt Ionische Flüssigkeit/Gold-Arbeitsselektrode. Die Wärme-Einträge, die bis zu Minimalwerten von $Q = 10^{-7}$ J identifiziert werden konnten, korrelieren mit der molaren Entropieänderung.

Ausgehend von zyklolvoltammetrischen Untersuchungen des oft in der Literatur angegebenen „Doppelschicht-Bereichs“ von $\Delta E > 4$ V wurde zuerst der Potentialbereich ohne faradaysche Ströme eingegrenzt. Nach genauer Analyse der Ladungsdichten wurde für alle untersuchten ILs ein „reversibler“ Bereich von nur $\Delta E < 2$ V identifiziert, in dem von reinen Adsorptions-Prozessen ohne Zersetzung des Elektrolyten ausgegangen werden kann. In diesem „reversiblen“ Potentialbereich konnten mittels 10 ms-kurzer Potentialpulse die zeit- und potentialabhängigen, differentiellen Kapazitäten $C_{d,t}$ und die mit der Umgebung ausgetauschten Wärmen Q_t ermittelt werden. Aus dem zeitlichen Verhalten der differentiellen Kapazität und der Wärme-Entwicklung konnte abgeleitet werden, dass die Prozesse bei Umladung der Doppelschicht in den untersuchten Systemen nach $t \approx 200$ ms abgeschlossen sind und sich das System vermutlich spätestens dann im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.

Für das Referenzsystem [BMP][TFSI] wurde im betrachteten Potentialbereich eine konstante Abnahme der molaren Entropieänderung von $\Delta_R S_{ox,200\text{ms}} \approx +60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ zu $-80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gefunden. Durch Integration der molaren Entropieänderung konnte die Entropie der Doppelschicht-Bildung bestimmt werden, die ein Maximum bei dem Potential aufweist, das als Nullladungspotential E_{pzc} der Oberfläche angesehen werden kann. Aufgrund dieser Korrelation zwischen pzc und Entropie-Maximum wurde ein 2-dimensionales Gittergasmodell zur Beschreibung der molaren Entropieänderung in der Grenzschicht vorgeschlagen. Die so berechneten Entropien sind jedoch zu gering, um die experimentellen Daten zufriedenstellend zu beschreiben. Eine quantitative Übereinstimmung für Potentiale nahe des Ladungsnullpunkts wird jedoch durch Einbeziehung der „diffusen“ Schichten über der Adsorbatschicht erreicht. Deren Einbeziehung ist im Kontext des „Overscreenings“ sinnvoll, das einen Ladungsüberschuss in der Adsorbatschicht beschreibt, der durch die darüber liegenden, „diffusen“ Schichten kompensiert wird. Insgesamt wird dabei eine aus mehreren Schichten bestehenden „Multischicht“ gebildet. Auf die Existenz des „Overscreenings“ weist auch der mittels differentieller Kapazität bestimmte reziproke Esin-Markov-Koeffizient $n'_{Kation} \approx +1.5$ hin. Fernab des Ladungsnullpunktes liefert das Gittergasmodell unter Einbeziehung von „Overscreening“ jedoch keine quantitative Übereinstimmung, sondern zu geringe Entropieänderungen. In diesen Potential-Bereichen wird die Ionen-Immobilisierung an der Oberfläche als zusätzlicher Mechanismus vermutet. Mit diesem Ansatz – Gittergasmodell mit Overscreening und Ionen-Immobilisierung – konnten die gemessenen Entropieänderungen für [BMP][TFSI] quantitativ zufriedenstellend beschrieben werden.

Es hat sich gezeigt, dass das obige Modell für die Anwendung auf andere ILs bei Variation der Ionengröße und des Ionentyps teilweise erweitert und ergänzt werden muss. Das wird besonders beim Austausch eines aliphatischen (Pyrrolidinium) gegen ein aromatisches (Imidazolium) Kation ersichtlich: in ILs mit einem aromatischen Kation werden auch bei negativen Potentialen nur negative Entropieänderungen und somit kein Nulldurchgang erhalten. Eine Erklärung für die Unterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen Systemen bieten die stärkeren Wechselwirkungen zwischen aromatischen Imidazolium-Kationen und Gold, die vermutlich mit einem Ladungstransfer verknüpft sind und zu einer rauerer Gold-Oberfläche und einer Störung der Ausbildung der Kationen-Monolage führen.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit war die Charakterisierung der Einflüsse von

Wasser und Sauerstoff auf die Doppelschicht-Umladung in den bereits in wasser- und sauerstofffreiem Zustand untersuchten ILs. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich Sauerstoff nur an Zersetzungsreaktionen beteiligt, während Wasser die differentielle Kapazität und die molare Entropieänderung vor allem bei positiven Potentialen $E \approx +0.5 \text{ V}$ betragsmäßig erhöht. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich einerseits der Dipolcharakter und die große, statische Dielektrizitätskonstante von Wasser und andererseits die Ausbildung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen zu den Anionen, wodurch es bei positiven Potentialen zu Koadsorption von Wasser und Anionen an der Elektrode kommt.

Zusammen mit der vorbereitenden Master-Thesis der Autorin wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Entropieänderungen bei Doppelschicht-Umladungsprozessen in Ionischen Flüssigkeiten an Gold-Arbeits Elektroden zugänglich. Das Verhalten aliphatischer ILs kann im Rahmen einfacher Modelle quantitativ zufriedenstellend verstanden werden. Bei aromatischen Systemen sind zusätzliche, chemische Wechselwirkungen relevant. Es konnte gezeigt werden, dass die Anwendung der Mikrokolorimetrie auf diese auch für die technische Anwendung wichtigen Systeme zu vielversprechenden, neuen Erkenntnissen führt und ein neues Arbeitsgebiet eröffnet.

A. Literaturverzeichnis

- [1] Z. Lei, B. Chen, Y.-M. Koo und D. R. MacFarlane. *Introduction: Ionic Liquids*. Chemical Reviews **117**, 10 (2017), S. 6633–6635.
- [2] G. J. Janz. *Physical Properties and Structure of Molten Salts*. Journal of Chemical Education **39**, 2 (1962), S. 59–67.
- [3] F. Endres. *Ionic Liquids: Promising Solvents for Electrochemistry*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **218**, 2-2004 (2004), S. 255–284.
- [4] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Dagueneat, P. J. Dyson, A. Oleinikova und H. Weingartner. *Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies*. Journal of the American Chemical Society **128**, 41 (2006), S. 13427–13434.
- [5] U. Preiss, V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, D. Himmel, Y. U. Paulechka und I. Krossing. *Temperature-Dependent Prediction of the Liquid Entropy of Ionic Liquids*. ChemPhysChem **11**, 16 (2010), S. 3425–3431.
- [6] J. Dupont. *From Molten Salts to Ionic Liquids: A "Nano" Journey*. Accounts of Chemical Research **44**, 11 (2011), S. 1223–1231.
- [7] W. Zheng, A. Mohammed, L. G. Hines JR, D. Xiao, O. J. Martinez, R. A. Bartsch, S. L. Simon, O. Russina, A. Triolo und E. L. Quitevis. *Effect of Cation Symmetry on the Morphology and Physicochemical Properties of Imidazolium Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B **115**, 20 (2011), S. 6572–6584.
- [8] U. L. Bernard, E. I. Izgorodina und D. R. MacFarlane. *New Insights into the Relationship between Ion-Pair Binding Energy and Thermodynamic and Transport Properties of Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry C **114**, 48 (2010), S. 20472–20478.

- [9] C. L. Hussey. *Room temperature haloaluminate ionic liquids. Novel solvents for transition metal solution chemistry*. Pure and Applied Chemistry **60**, 12 (1988), S. 1763–1772.
- [10] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram und M. Grätzel. *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts*. Inorganic chemistry **35**, 5 (1996), S. 1168–1178.
- [11] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini und M. Forsyth. *Pyrrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases*. Journal of Physical Chemistry B **103**, 20 (1999), S. 4164–4170.
- [12] C. Chiappe, C. S. Pomelli und S. Rajamani. *Influence of Structural Variations in Cationic and Anionic Moieties on the Polarity of Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B **115**, 31 (2011), S. 9653–9661.
- [13] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker und R. D. Rogers. *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. Green Chemistry **3**, 4 (2001), S. 156–164.
- [14] C. G. Hanke, N. A. Atamas und R. M. Lynden-Bell. *Solvation of small molecules in imidazolium ionic liquids: a simulation study*. Green Chemistry **4**, 2 (2002), S. 107–111.
- [15] M. G. Freire, C. M.S. S. Neves, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, L. M.N.B. F. Santos und J. A. P. Coutinho. *Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B **111**, 45 (2007), S. 13082–13089.
- [16] L. E. Ficke und J. F. Brennecke. *Interactions of Ionic Liquids and Water*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 32 (2010), S. 10496–10501.
- [17] M. Klähn, C. Stüber, A. Seduraman und P. Wu. *What Determines the Miscibility of Ionic Liquids with Water? Identification of the Underlying Factors to Enable a Straightforward Prediction*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 8 (2010), S. 2856–2868.
- [18] A. Maiti, A. Kumar und R. D. Rogers. *Water-clustering in hygroscopic ionic liquids - an implicit solvent analysis*. Physical Chemistry Chemical Physics **14**, 15 (2012), S. 5139–5146.

-
- [19] Y. Chen, F. Ke, H. Wang, Y. Zhang und D. Liang. *Phase Separation in Mixtures of Ionic Liquids and Water*. ChemPhysChem **13**, 1 (2012), S. 160–167.
- [20] Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang und T. Mu. *Water sorption in ionic liquids: kinetics, mechanisms and hydrophilicity*. Physical Chemistry Chemical Physics **14**, 35 (2012), S. 12252–12262.
- [21] K. Dong und S. Zhang. *Hydrogen Bonds: A Structural Insight into Ionic Liquids*. Chemistry **18**, 10 (2012), S. 2748–2761.
- [22] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr und R. Atkin. *How Water Dissolves in Protic Ionic Liquids*. Angewandte Chemie International Edition **51**, 30 (2012), S. 7468–7471.
- [23] M. Shamsipur, A. A. M. Beigi, M. Teymouri, S. M. Pourmortazavi und M. Irandoust. *Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*. Journal of Molecular Liquids **157**, 1 (2010), S. 43–50.
- [24] A. W. Taylor, K. R. J. Lovelock, A. Deyko, P. Licence und R. G. Jones. *High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures*. Physical Chemistry Chemical Physics **12**, 8 (2010), S. 1772–1783.
- [25] J. A. Widegren, A. Laesecke und J. W. Magee. *The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids*. Chemical Communications 12 (2005), S. 1610–1612.
- [26] K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle und J. L. Scott. *Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures*. Australian Journal of Chemistry **57**, 2 (2004), S. 145–147.
- [27] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, C. Macomber, K. C. Ott, A. T. Koppisch, G. A. Baker und A. K. Burrell. *Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids*. Thermochemica Acta **491**, 1-2 (2009), S. 118–120.
- [28] Y. Cao und T. Mu. *Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research **53**, 20 (2014), S. 8651–8664.

- [29] A. B. McEwen. *Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications*. Journal of The Electrochemical Society **146**, 5 (1999), S. 1687–1695.
- [30] J. D. Stenger-Smith, C. K. Webber, N. Anderson, A. P. Chafin, K. Zong und J. R. Reynolds. *Poly(3,4-alkylenedioxythiophene)-Based Supercapacitors Using Ionic Liquids as Supporting Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society **149**, 8 (2002), A973–A977.
- [31] J. F. Wishart. *Energy applications of ionic liquids*. Energy & Environmental Science **2**, 9 (2009), S. 956–961.
- [32] V. Borgel, E. Markevich, D. Aurbach, G. Semrau und M. Schmidt. *On the application of ionic liquids for rechargeable Li batteries: High voltage systems*. Journal of Power Sources **189**, 1 (2009), S. 331–336.
- [33] G. H. Lane, P. M. Bayley, B. R. Clare, A. S. Best, D. R. MacFarlane, M. Forsyth und A. F. Hollenkamp. *Ionic Liquid Electrolyte for Lithium Metal Batteries: Physical, Electrochemical, and Interfacial Studies of N-Methyl-N-butylmorpholinium Bis(fluorosulfonyl)imide*. Journal of Physical Chemistry C **114**, 49 (2010), S. 21775–21785.
- [34] A. S. Best, A. I. Bhatt und A. F. Hollenkamp. *Ionic Liquids with the Bis(fluorosulfonyl)imide Anion: Electrochemical Properties and Applications in Battery Technology*. Journal of The Electrochemical Society **157**, 8 (2010), A903–A911.
- [35] G. Feng, R. Qiao, J. Huang, S. Dai, B. G. Sumpter und V. Meunier. *The importance of ion size and electrode curvature on electrical double layers in ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics **13**, 3 (2011), S. 1152–1161.
- [36] G. Gebresilassie Eshetu, M. Armand, B. Scrosati und S. Passerini. *Energy Storage Materials Synthesized from Ionic Liquids*. Angewandte Chemie International Edition **53**, 49 (2014), S. 13342–13359.
- [37] A. Eftekhari, Y. Liu und P. Chen. *Different roles of ionic liquids in lithium batteries*. Journal of Power Sources **334**, (2016), S. 221–239.
- [38] A. C. Forse, C. Merlet, J. M. Griffin und C. P. Grey. *New Perspectives on the Charging Mechanisms of Supercapacitors*. Journal of the American Chemical Society **138**, 18 (2016), S. 5731–5744.

-
- [39] K. Matsumoto, E. Nishiwaki, T. Hosokawa, S. Tawa, T. Nohira und R. Hagiwara. *Thermal, Physical, and Electrochemical Properties of Li[N(SO₂F)₂]-[1-Ethyl-3-methylimidazolium]/[N(SO₂F)₂] Ionic Liquid Electrolytes for Li Secondary Batteries Operated at Room and Intermediate Temperatures*. Journal of Physical Chemistry C **121**, 17 (2017), S. 9209–9219.
- [40] S. Ito, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, P. Liska, D. Kuang und M. Grätzel. *Bifacial dye-sensitized solar cells based on an ionic liquid electrolyte*. Nature Photonics **2**, 11 (2008), S. 693–698.
- [41] C. Liang, C.-Y. Yuan, R. J. Warmack, C. E. Barnes und S. Dai. *Ionic Liquids: A New Class of Sensing Materials for Detection of Organic Vapors Based on the Use of a Quartz Crystal Microbalance*. Analytical Chemistry **74**, 9 (2002), S. 2172–2176.
- [42] D. S. Silvester und R. G. Compton. *Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **220**, 10 (2006), S. 1247–1274.
- [43] J. Lee und D. S. Silvester. *Electrochemical Detection of Explosive Compounds in an Ionic Liquid in Mixed Environments: Influence of Oxygen, Moisture, and Other Nitroaromatics on the Sensing Response*. Australian Journal of Chemistry **72**, 2 (2019), S. 122–129.
- [44] M. Palacio und B. Bhushan. *Ultrathin Wear-Resistant Ionic Liquid Films for Novel MEMS/NEMS Applications*. Advanced Materials **20**, 6 (2008), S. 1194–1198.
- [45] T. Regueira, L. Lugo und J. Fernández. *Ionic liquids as hydraulic fluids: Comparison of several properties with those of conventional oils*. Lubrication Science **26**, 7-8 (2014), S. 488–499.
- [46] T. Welton. *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis*. Chemical Reviews **99**, 8 (1999), S. 2071–2084.
- [47] D. W. Kim, C. E. Song und D. Y. Chi. *New Method of Fluorination Using Potassium Fluoride in Ionic Liquid: Significantly Enhanced Reactivity of Fluoride and Improved Selectivity*. Journal of the American Chemical Society **124**, 35 (2002), S. 10278–10279.

- [48] J. M. Fraile, J. I. Garcia, C. I. Herrerias, J. A. Mayoral, D. Carrié und M. Vaultier. *Enantioselective cyclopropanation reactions in ionic liquids*. *Tetrahedron: Asymmetry* **12**, 13 (2001), S. 1891–1894.
- [49] C. Chiappe und D. Pieraccini. *Ionic liquids: Solvent properties and organic reactivity*. *Journal of Physical Organic Chemistry* **18**, 4 (2005), S. 275–297.
- [50] M. C. Buzzeo, R. G. Evans und R. G. Compton. *Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry - A Review*. *ChemPhysChem* **5**, 8 (2004), S. 1106–1120.
- [51] H. Ohno, Hrsg. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2005.
- [52] A. Heintz und C. Wertz. *Ionic liquids: A most promising research field in solution chemistry and thermodynamics*. *Pure and Applied Chemistry* **78**, 8 (2006), S. 1587–1593.
- [53] N. V. Plechkova und K. R. Seddon. *Applications of ionic liquids in the chemical industry*. *Chemical Society reviews* **37**, 1 (2008), S. 123–150.
- [54] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno und B. Scrosati. *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*. *Nature materials* **8**, 8 (2009), S. 621–629.
- [55] L. E. Barrosse-Antle, A. M. Bond, R. G. Compton, A. M. O’Mahony, E. I. Rogers und D. S. Silvester. *Voltammetry in Room Temperature Ionic Liquids: Comparisons and Contrasts with Conventional Electrochemical Solvents*. *Chemistry, an Asian journal* **5**, 2 (2010), S. 202–230.
- [56] M. V. Fedorov und A. A. Kornyshev. *Ionic Liquids at Electrified Interfaces*. *Chemical Reviews* **114**, 5 (2014), S. 2978–3036.
- [57] M. B. Shiflett und A. M. Scurto, Hrsg. *Ionic Liquids: Current State and Future Directions: Water at Ionic Liquid Interfaces*. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 2017.
- [58] M. C. Buzzeo, C. Hardacre und R. G. Compton. *Extended Electrochemical Windows Made Accessible by Room Temperature Ionic Liquid/Organic Solvent Electrolyte Systems*. *ChemPhysChem* **7**, 1 (2006), S. 176–180.

-
- [59] S. P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari und G. Ceder. *Electrochemical Windows of Room-Temperature Ionic Liquids from Molecular Dynamics and Density Functional Theory Calculations*. Chemistry of Materials **23**, 11 (2011), S. 2979–2986.
- [60] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef und T. X. Mei. *Investigating the electrochemical windows of ionic liquids*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry **19**, 1 (2013), S. 106–112.
- [61] S. Kazemiabnavi, Z. Zhang, K. Thornton und S. Banerjee. *Electrochemical Stability Window of Imidazolium-Based Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium Batteries*. Journal of Physical Chemistry B **120**, 25 (2016), S. 5691–5702.
- [62] N. De Vos, C. Maton und C. V. Stevens. *Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms*. ChemElectroChem **1**, 8 (2014), S. 1258–1270.
- [63] D. Alwast, J. Schnaidt, Y. T. Law und R. J. Behm. *A Novel Approach for Differential Electrochemical Mass Spectrometry Studies on the Decomposition of Ionic Liquids*. Electrochimica Acta **197**, (2016), S. 290–299.
- [64] A. M. O’Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre und R. G. Compton. *Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids*. Journal of Chemical & Engineering Data **53**, 12 (2008), S. 2884–2891.
- [65] M. M. Islam, T. Okajima, S. Kojima und T. Ohsaka. *Water electrolysis: an excellent approach for the removal of water from ionic liquids*. Chemical Communications 42 (2008), S. 5330–5332.
- [66] F. Di Francesco, N. Calisi, M. Creatini, B. Melai, P. Salvo und C. Chiappe. *Water sorption by anhydrous ionic liquids*. Green Chemistry **13**, 7 (2011), S. 1712–1717.
- [67] L. X. Dang und T.-M. Chang. *Molecular Mechanism of Gas Adsorption into Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study*. Journal of Physical Chemistry Letters **3**, 2 (2012), S. 175–181.
- [68] A. Deyko und R. G. Jones. *Adsorption, absorption and desorption of gases at liquid surfaces: Water on [C8C1Im][BF4] and [C2C1Im][Tf2N]*. Faraday Discuss **154**, (2012), S. 265–288.

- [69] G. Feng, X. Jiang, R. Qiao und A. A. Kornyshev. *Water in Ionic Liquids at Electrified Interfaces: The Anatomy of Electrosorption*. ACS Nano **8**, 11 (2014), S. 11685–11694.
- [70] L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang und K. Xu. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. Science **350**, 6263 (2015), S. 938–943.
- [71] L. Coustan, G. Shul und D. Bélanger. *Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte*. Electrochemistry Communications **77**, (2017), S. 89–92.
- [72] M. McEldrew, Z. A. H. Goodwin, A. A. Kornyshev und M. Z. Bazant. *Theory of the Double Layer in Water-in-Salt Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry Letters **9**, 19 (2018), S. 5840–5846.
- [73] R. G. Evans, O. V. Klymenko, C. Hardacre, K. R. Seddon und R. G. Compton. *Oxidation of N,N,N',N'-tetraalkyl-para-phenylenediamines in a series of room temperature ionic liquids incorporating the bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide anion*. Journal of Electroanalytical Chemistry **556**, (2003), S. 179–188.
- [74] R. G. Evans, O. V. Klymenko, S. A. Saddoughi, C. Hardacre und R. G. Compton. *Electroreduction of Oxygen in a Series of Room Temperature Ionic Liquids Composed of Group 15-Centered Cations and Anions*. Journal of Physical Chemistry B **108**, 23 (2004), S. 7878–7886.
- [75] S. Rivera-Rubero und S. Baldelli. *Surface Spectroscopy of Room-temperature Ionic Liquids on a Platinum Electrode: A Sum Frequency Generation Study*. Journal of Physical Chemistry B **108**, 39 (2004), S. 15133–15140.
- [76] P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth und D. R. MacFarlane. *Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **220**, 10 (2006), S. 1483–1498.
- [77] S. Randström, G. B. Appetecchi, C. Lagergren, A. Moreno und S. Passerini. *The influence of air and its components on the cathodic stability of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide*. Electrochimica Acta **53**, 4 (2007), S. 1837–1842.

-
- [78] C. Schröder, G. Neumayr und O. Steinhauser. *On the collective network of ionic liquid/water mixtures. III. Structural analysis of ionic liquids on the basis of Voronoi decomposition.* The Journal of Chemical Physics **130**, 19 (2009), S. 194503.
- [79] Y. Danten, M. I. Cabaço und M. Besnard. *Interaction of water diluted in 1-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids by vibrational spectroscopy modeling.* Journal of Molecular Liquids **153**, 1 (2010), S. 57–66.
- [80] A. Garcia-Mendoza und J. C. Aguilar. *Analysis of water in room temperature ionic liquids by linear sweep, differential pulse and square wave cathodic stripping voltammetries.* Electrochimica Acta **182**, (2015), S. 238–246.
- [81] T. A. Fadeeva, P. Husson, J. A. DeVine, M. F. Costa Gomes, S. G. Greenbaum und E. W. Castner. *Interactions between water and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ionic liquids.* The Journal of Chemical Physics **143**, 6 (2015), S. 064503.
- [82] H.-W. Cheng, P. Stock, B. Moeremans, T. Baimpos, X. Banquy, F. U. Renner und M. Valtiner. *Characterizing the Influence of Water on Charging and Layering at Electrified Ionic-Liquid/Solid Interfaces.* Advanced Materials Interfaces **2**, 12 (2015), S. 1500159.
- [83] T. Cui, A. Lahiri, T. Carstens, N. Borisenko, G. Pulletikurthi, C. Kuhl und F. Endres. *Influence of Water on the Electrified Ionic Liquid/Solid Interface: A Direct Observation of the Transition from a Multilayered Structure to a Double-Layer Structure.* Journal of Physical Chemistry C **120**, 17 (2016), S. 9341–9349.
- [84] M. Hayyan, M. A. Hashim und I. M. AlNashef. *Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications.* Chemical Reviews **116**, 5 (2016), S. 3029–3085.
- [85] A. Broderick und J. T. Newberg. »Water at Ionic Liquid Interfaces«. In: *Ionic Liquids: Current State and Future Directions.* Hrsg. von M. B. Shiflett und A. M. Scurto. Bd. 1250. ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 2017, S. 227–249.
- [86] J. Friedl, I. I. E. Markovits, M. Herpich, G. Feng, A. A. Kornyshev und U. Stimming. *Interface between an Au(111) Surface and an Ionic Liquid: The Influence of Water on the Double-Layer Capacitance.* ChemElectroChem **4**, 1 (2017), S. 216–220.

- [87] R. Qiao. *Water at ionic liquids-solid interfaces*. Current Opinion in Electrochemistry **13**, (2019), S. 11–17.
- [88] S. Monaco, A. M. Arangio, F. Soavi, M. Mastragostino, E. Paillard und S. Passerini. *An electrochemical study of oxygen reduction in pyrrolidinium-based ionic liquids for lithium/oxygen batteries*. Electrochimica Acta **83**, (2012), S. 94–104.
- [89] A. R. Neale, P. Li, J. Jacquemin, P. Goodrich, S. C. Ball, R. G. Compton und C. Hardacre. *Effect of cation structure on the oxygen solubility and diffusivity in a range of bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide anion based ionic liquids for lithium-air battery electrolytes*. Physical Chemistry Chemical Physics **18**, 16 (2016), S. 11251–11262.
- [90] Z. Liu, T. Cui, G. Li und F. Endres. *Interfacial Nanostructure and Asymmetric Electrowetting of Ionic Liquids*. Langmuir **33**, 38 (2017), S. 9539–9547.
- [91] S. Bi, R. Wang, S. Liu, J. Yan, B. Mao, A. A. Kornyshev und G. Feng. *Minimizing the electrosorption of water from humid ionic liquids on electrodes*. Nature communications **9**, 1 (2018), S. 5222.
- [92] F. Zhang, C. Fang und R. Qiao. *Effects of Water on Mica-Ionic Liquid Interfaces*. Journal of Physical Chemistry C **122**, 16 (2018), S. 9035–9045.
- [93] H. Weingärtner. *Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen*. Angewandte Chemie **120**, 4 (2008), S. 664–682.
- [94] Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi und T. Kakiuchi. *Electrocapillarity under ultraslow relaxation of the ionic liquid double layer at the interface between trioctylmethylammonium bis(nonafluoro-butanesulfonyl)amide and water*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 34 (2010), S. 11141–11148.
- [95] A. A. Kornyshev, N. B. Luque und W. Schmickler. *Differential capacitance of ionic liquid interface with graphite: The story of two double layers*. Journal of Solid State Electrochemistry **18**, 5 (2014), S. 1345–1349.
- [96] K. Dong, X. Liu, H. Dong, X. Zhang und S. Zhang. *Multiscale Studies on Ionic Liquids*. Chemical Reviews **117**, 10 (2017), S. 6636–6695.

-
- [97] F. Tang, T. Ohto, T. Hasegawa, M. Bonn und Y. Nagata. *Pi(+)-Pi(+)* stacking of imidazolium cations enhances molecular layering of room temperature ionic liquids at their interfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 4 (2017), S. 2850–2856.
- [98] J. Lindner. »Mikrokalorimetrische Untersuchung zur Umladung der Doppelschicht in ionischen Flüssigkeiten«. Masterarbeit. Karlsruhe: KIT, 2015.
- [99] S. Frittmann, V. Halka, C. Jaramillo und R. Schuster. *An improved sensor for electrochemical microcalorimetry, based on lithiumtantalate*. *The Review of Scientific Instruments* **86**, 6 (2015), S. 064102.
- [100] S. Frittmann, V. Halka und R. Schuster. *Identification of Non-Faradaic Processes by Measurement of the Electrochemical Peltier Heat during the Silver Underpotential Deposition on Au(111)*. *Angewandte Chemie International Edition* **55**, 15 (2016), S. 4688–4691.
- [101] S. Frittmann und R. Schuster. *Role of Anions During the Cu Underpotential Deposition on Au(111): A Microcalorimetric Investigation*. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 38 (2016), S. 21522–21535.
- [102] B. Roling, M. Drüscher und B. Huber. *Slow and fast capacitive process taking place at the ionic liquid/electrode interface*. *Faraday Discussions* **154**, (2012), S. 303–311.
- [103] J. Wallauer, M. Drüscher, B. Huber und B. Roling. *The Differential Capacitance of Ionic Liquid / Metal Electrode Interfaces – A Critical Comparison of Experimental Results with Theoretical Predictions*. *Zeitschrift für Naturforschung B* **68**, 10 (2013), S. 1143–1153.
- [104] P. Reichert, K. S. Kjær, T. van Brandt Driel, J. Mars, J. W. Ochsmann, D. Pontoni, M. Deutsch, M. M. Nielsen und M. Mezger. *Molecular scale structure and dynamics at an ionic liquid/electrode interface*. *Faraday discussions* **206**, (2017), S. 141–157.
- [105] T. Pajkossy, C. Müller und T. Jacob. *The metal-ionic liquid interface as characterized by impedance spectroscopy and in situ scanning tunneling microscopy*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 33 (2018), S. 21241–21250.

- [106] N. M. Vargas-Barbosa und B. Roling. *Time-resolved determination of the potential of zero charge at polycrystalline Au/ionic liquid interfaces*. The Journal of Chemical Physics **148**, 19 (2018), S. 193820.
- [107] D. McFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin und M. Forsyth. *High conductivity molten salts based on the imide ion*. Electrochimica Acta **45**, 8-9 (2000), S. 1271–1278.
- [108] N. Borisenko, S. Zein El Abedin und F. Endres. *In Situ STM Investigation of Gold Reconstruction and of Silicon Electrodeposition on Au(111) in the Room Temperature Ionic Liquid 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*. Journal of Physical Chemistry B **110**, 12 (2006), S. 6250–6256.
- [109] R. Wen, B. Rahn und O. M. Magnussen. *Potentialabhängige Struktur und Dynamik molekularer Adsichten an der Grenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und Au(111): Eine In-situ-Video-STM-Studie*. Angewandte Chemie **127**, 20 (2015), S. 6160–6164.
- [110] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko und F. Endres. *AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [BMP]TFSA and [EMIm]TFSA Ionic Liquids with Au(111)*. Journal of Physical Chemistry C **113**, 30 (2009), S. 13266–13272.
- [111] Y. Zhong, J. Yan, M. Li, L. Chen und B. Mao. *The Electric Double Layer in an Ionic Liquid Incorporated with Water Molecules: Atomic Force Microscopy Force Curve Study*. ChemElectroChem **3**, 12 (2016), S. 2221–2226.
- [112] B. Uhl, T. Cremer, M. Roos, F. Maier, H.-P. Steinruck und R. J. Behm. *At the ionic liquid/metal interface: structure formation and temperature dependent behavior of an ionic liquid adlayer on Au(111)*. Physical Chemistry Chemical Physics **15**, 40 (2013), S. 17295–17302.
- [113] B. Uhl, F. Buchner, D. Alwast, N. Wagner und R. J. Behm. *Adsorption of the ionic liquid [BMP][TFSA] on Au(111) and Ag(111): substrate effects on the structure formation investigated by STM*. Beilstein Journal of Nanotechnology **4**, (2013), S. 903–918.
- [114] V. Lockett, M. Horne, R. Sedev, T. Rodopoulos und J. Ralston. *Differential capacitance of the double layer at the electrode/ionic liquids interface*. Physical Chemistry Chemical Physics **12**, 39 (2010), S. 12499–12512.

-
- [115] M. V. Fedorov, N. Georgi und A. A. Kornyshev. *Double layer in ionic liquids: The nature of the camel shape of capacitance*. *Electrochemistry Communications* **12**, 2 (2010), S. 296–299.
- [116] N. Georgi, A. A. Kornyshev und M. V. Fedorov. *The anatomy of the double layer and capacitance in ionic liquids with anisotropic ions: Electrostriction vs. lattice saturation*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **649**, 1-2 (2010), S. 261–267.
- [117] K. Motobayashi, N. Nishi, Y. Inoue, K. Minami, T. Sakka und M. Osawa. *Potential-induced restructuring dynamics of ionic liquids on a gold electrode: Steric effect of constituent ions studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **800**, (2017), S. 126–133.
- [118] C. H. Hamann und W. Vielstich. *Elektrochemie*. Berlin: Wiley-VCH, 2005.
- [119] J. N. Agar. »Thermogalvanic Cells«. In: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Hrsg. von P. Delahay. Bd. 3. New York: Interscience Publishers, 1963, S. 31–118.
- [120] J. M. Gottfried und R. Schuster. »Surface Microcalorimetry«. In: *Surface and interface science*. Hrsg. von K. Wandelt. Bd. 5. Hoboken, New Jersey: Wiley-VCH, 2015.
- [121] H. Helmholtz. *Die Thermodynamik chemischer Vorgänge*. Sitzungsberichte der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften **1**, (1882), S. 22–39.
- [122] J. W. Gibbs. »On the equilibrium of heterogenous substances«. In: *Transactions*. Hrsg. von Connecticut Academy of Arts and Sciences. Bd. 3. New Haven, 1874-1878, S. 198–248.
- [123] W. Thomson. *Über die thermo-elektrische Stelle des Aluminiums*. *Annalen der Physik und Chemie* **175**, 10 (1856), S. 334–335.
- [124] W. Ostwald. *Lehrbuch der Allgemeinen Chemie*. Leipzig: Wilhelm Engelmann, 1903.
- [125] C. Wagner. *Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen*. *Annalen der Physik* **395**, 5 (1929), S. 629–687.

- [126] M. Bouty. *Sur un phénomène analogue au phénomène de Peltier*. Journal de Physique Théorique et Appliquée **8**, 1 (1879), S. 341–346.
- [127] E. D. Eastman. *Thermodynamics of non-isothermal systems*. Journal of the American Chemical Society **48**, 6 (1926), S. 1482–1493.
- [128] E. D. Eastman. *Theory of the Soret effect*. Journal of the American Chemical Society **50**, 2 (1928), S. 283–291.
- [129] P. Boudeville. *Thermometric determination of electrochemical Peltier heat (thermal effect associated with electron transfer) of some redox couples*. Inorganica Chimica Acta **226**, 1-2 (1994), S. 69–78.
- [130] H. S. Frank und M. W. Evans. *Free Volume and Entropy in Condensed Systems III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes*. The Journal of Chemical Physics **13**, 11 (1945), S. 507–532.
- [131] Y. Marcus. *Effect of Ions on the Structure of Water: Structure Making and Breaking*. Chemical Reviews **109**, 3 (2009), S. 1346–1370.
- [132] H. Zhao. *Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology **81**, 6 (2006), S. 877–891.
- [133] K. S. Pitzer. *Thermodynamics of thermocells with fused or solid electrolytes*. Journal of Physical Chemistry **65**, 1 (1961), S. 147–150.
- [134] R. Kjellander. *Focus Article: Oscillatory and long-range monotonic exponential decays of electrostatic interactions in ionic liquids and other electrolytes: The significance of dielectric permittivity and renormalized charges*. The Journal of Chemical Physics **148**, 19 (2018), S. 193701.
- [135] M. A. Gebbie, M. Valtiner, X. Banquy, E. T. Fox, W. A. Henderson und J. N. Israelachvili. *Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **110**, 24 (2013), S. 9674–9679.
- [136] M. A. Gebbie, H. A. Dobbs, M. Valtiner und J. N. Israelachvili. *Long-range electrostatic screening in ionic liquids*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **112**, 24 (2015), S. 7432–7437.

-
- [137] A. M. Smith, A. A. Lee und S. Perkin. *The Electrostatic Screening Length in Concentrated Electrolytes Increases with Concentration*. The Journal of Physical Chemistry Letters **7**, 12 (2016), S. 2157–2163.
- [138] T. M. Alam, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski und R. S. Ruoff. *Combined Measurement of Translational and Rotational Diffusion in Quaternary Acyclic Ammonium and Cyclic Pyrrolidinium Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B **117**, 6 (2013), S. 1967–1977.
- [139] Y. Gao, J. Huang, Y. Liu und S. Chen. *Charge transport in confined concentrated solutions: A minireview*. Current Opinion in Electrochemistry **13**, (2019), S. 107–111.
- [140] M. J. Schmid. »Wärmeeffekte bei der Lithiumabscheidung und -interkalation: Mikrokolorimetrische Untersuchungen zur Reaktionsentropie in Lithium/Graphit-Halbzellen«. Dissertation. Karlsruhe: KIT, 2014.
- [141] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A.B. H. Susan und M. Watanabe. *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation*. Journal of Physical Chemistry B **109**, 13 (2005), S. 6103–6110.
- [142] C. Daguenet, P. J. Dyson, I. Krossing, A. Oleinikova, J. Slattery, C. Wakai und H. Weingärtner. *Dielectric Response of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B **110**, 25 (2006), S. 12682–12688.
- [143] H. Tokuda, K. Ishii, M. A.B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu und M. Watanabe. *Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures*. Journal of Physical Chemistry B **110**, 6 (2006), S. 2833–2839.
- [144] K. R. Harris, L. A. Woolf, M. Kanakubo und T. Rütger. *Transport Properties of N-Butyl-N-methylpyrrolidinium Bis-(trifluoromethylsulfonyl)amide*. Journal of Chemical & Engineering Data **56**, 12 (2011), S. 4672–4685.
- [145] P. W. Atkins, J. de Paula und M. Bär. *Physikalische Chemie*. 5. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- [146] Z. Song, X. Cao und H. Huang. *Electroneutral models for a multidimensional dynamic Poisson-Nernst-Planck system*. Physical Review E **98**, 3 (2018), S. 032404.

- [147] R. Kjellander und D. J. Mitchell. *Dressed-ion theory for electrolyte solutions: A Debye-Hückel-like reformulation of the exact theory for the primitive model*. The Journal of Chemical Physics **101**, 1 (1994), S. 603–626.
- [148] P. Delahay, Hrsg. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Bd. 3. New York: Interscience Publishers, 1963.
- [149] W. Schmickler und R. Guidelli. *The partial charge transfer*. Electrochimica Acta **127**, (2014), S. 489–505.
- [150] J. Lipkowski, Z. Shi, A. Chen, B. Pettinger und C. Bilger. *Ionic adsorption at the Au(111) electrode*. Electrochimica Acta **43**, 19-20 (1998), S. 2875–2888.
- [151] F. D. Koppitz, J. W. Schultze und D. Rolle. *The electrosorption valency of organic electrosorbates*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **170**, 1-2 (1984), S. 5–26.
- [152] W. Schmickler. *Electronic Effects in the Electric Double Layer*. Chemical Reviews **96**, 8 (1996), S. 3177–3200.
- [153] W. Lorenz und G. Salié. *Partial charge transfer reactions in electrochemical kinetics*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **80**, 1 (1977), S. 1–56.
- [154] S. Trasatti und R. Parsons. *Interphases in systems of conducting phases*. Pure and Applied Chemistry **58**, 3 (1986), S. 437–454.
- [155] K. J. Vetter und J. W. Schultze. *Stromfluß bei Elektrosorptionsprozessen und Elektrosorptionswertigkeit gamma*. Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **76**, 927-933 (1972).
- [156] J. W. Schultze und D. Rolle. *The electrosorption valency and charge distribution in the double layer. The influence of surface structure on the adsorption of aromatic molecules*. Journal of Electroanalytical Chemistry **552**, (2003), S. 163–169.
- [157] G. Borghesani. *Electrosorption of tert-butyl compounds on Hg from aqueous Na₂SO₄ solution: Tert-butylamine*. Electrochimica Acta **28**, 4 (1983), S. 483–490.

-
- [158] E. Blomgren, J. O. Bockris und C. Jesch. *The adsorption of butyl, phenyl and naphthyl compounds at the interface mercury - aqueous acid solution*. Journal of Physical Chemistry **65**, 11 (1961), S. 2000–2010.
- [159] H. Tamura, O. Ikeda und Kataoka K. *Adsorption of nitrogen-containing hetero-cyclic-compounds at the mercury-aqueous-solution Interface*. Soviet Electrochemistry 14 (1987), S. 605–608.
- [160] D. Rolle und J. W. Schultze. *The electrosorption valency of organic electrosorbates*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **229**, 1-2 (1987), S. 141–164.
- [161] B. B. Damaskin, S. L. Dyatkina und Gerovich V.M. *Dependence of the adsorption energy of aniline and toluene on the mercury electrode potential*. Elektrokhimiya 21 (1985), S. 716.
- [162] B. E. Conway und R. G. Barradas. *Electrochemical adsorption of organic bases and their conjugate acids - I. Adsorption of neutral bases at mercury*. Electrochimica Acta **5**, 4 (1961), S. 319–348.
- [163] J. W. Schultze und F. D. Koppitz. *Bond formation in electrosorbates - correlation between the electrosorption valency and pauling's electronegativity for aqueous solutions*. Electrochimica Acta **21**, 5 (1976), S. 327–336.
- [164] E. Blomgren und J. O. M. Bockris. *The Adsorption of Aromatic Amines at the Interface: Mercury-Aqueous Acid Solution*. Journal of Physical Chemistry **63**, 9 (1959), S. 1475–1484.
- [165] L. Stolberg, S. Morin, J. Lipkowski und D. E. Irish. *Adsorption of pyridine at the Au(111)-solution interface*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **307**, 1-2 (1991), S. 241–262.
- [166] J. Lipkowski, L. Stolberg, D.-F. Yang, B. Pettinger, S. Mirwald, F. Henglein und D. M. Kolb. *Molecular adsorption at metal electrodes*. Electrochimica Acta **39**, 8-9 (1994), S. 1045–1056.
- [167] R. Holze. *The Adsorption of Pyrrole on Silver and Gold Electrodes as Studied with Surface Enhanced Raman Spectroscopy SERS*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **160**, Part 1-2 (1988), S. 45–58.
- [168] R. Holze. *The electrosorption of imidazole on a gold electrode as studied with spectroelectrochemical methods*. Electrochimica Acta **38**, 7 (1993), S. 947–956.

- [169] S. Yoshida und H. Ishida. *A study on the orientation of imidazoles on copper as corrosion inhibitor and possible adhesion promoter for electric devices*. The Journal of Chemical Physics **78**, 11 (1983), S. 6960–6969.
- [170] R. G. Barradas und B. E. Conway. *Electrochemical adsorption of organic bases and their conjugate acids - II. Comparison of adsorption of the bases and their ions at mercury*. Electrochimica Acta **5**, 4 (1961), S. 349–361.
- [171] R. G. Barradas, P. G. Hamilton und B. E. Conway. *Esin and Markov Effect for Adsorbed Organic Ions and Molecules*. Journal of Physical Chemistry **69**, 10 (1965), S. 3411–3417.
- [172] Z. Shi, J. Lipkowski, S. Mirwald und B. Pettinger. *Electrochemical and second harmonic generation study of bromide adsorption at the Au(111) electrode surface*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions **92**, 20 (1996), S. 3737–3746.
- [173] A. Frumkin, B. Damaskin und O. Petrii. *On the charge transfer in the process of adsorption at the electrode/solution interface*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **53**, 1 (1974), S. 57–65.
- [174] K. J. Vetter und J. W. Schultze. *General aspects of the electrosorption valency thermodynamic problems and nonthermodynamic analysis*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry **53**, 1 (1974), S. 67–76.
- [175] H. v. Helmholtz. *Studien über elektrische Grenzschichten*. Annalen der Physik **243**, 7 (1879), S. 337–382.
- [176] M. Gouy. *Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte*. Journal de Physique Théorique et Appliquée **9**, 1 (1910), S. 457–468.
- [177] D. L. Chapman. *LI. A contribution to the theory of electrocapillarity*. Philosophical Magazine Series 6 **25**, 148 (1913), S. 475–481.
- [178] O. Stern. *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie **30**, (1924), S. 508–516.
- [179] A. A. Kornyshev. *Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change?* Journal of Physical Chemistry B **111**, 20 (2007), S. 5545–5557.

-
- [180] J. J. Bikerman. *XXXIX. Structure and capacity of electrical double layer*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **33**, 220 (1942), S. 384–397.
- [181] V. Freise. *Theory of the diffuse double layer*. Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie **56**, (1952), S. 822–827.
- [182] V. Hoffmann, G. Pulletikurthi, T. Carstens, A. Lahiri, A. Borodin, M. Schammer, B. Horstmann, A. Latz und F. Endres. *Influence of a silver salt on the nanostructure of a Au(111)/ionic liquid interface: An atomic force microscopy study and theoretical concepts*. Physical Chemistry Chemical Physics **20**, 7 (2018), S. 4760–4771.
- [183] M. V. Fedorov und A. A. Kornyshev. *Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer*. Journal of Physical Chemistry B **112**, 38 (2008), S. 11868–11872.
- [184] M. Z. Bazant, B. D. Storey und A. A. Kornyshev. *Double Layer in Ionic Liquids: Overscreening versus Crowding*. Physical Review Letters **106**, 4 (2011), S. 046102.
- [185] V. Ivanistsev, S. O'Connor und M. V. Fedorov. *Poly(a)morphic portrait of the electrical double layer in ionic liquids*. Electrochemistry Communications **48**, (2014), S. 61–64.
- [186] V. Ivanistsev, K. Kirchner, T. Kirchner und M. V. Fedorov. *Restructuring of the electrical double layer in ionic liquids upon charging*. Journal of Physics: Condensed matter **27**, 10 (2015), S. 102101.
- [187] M. V. Fedorov und A. A. Kornyshev. *Towards understanding the structure and capacitance of electrical double layer in ionic liquids*. Electrochimica Acta **53**, 23 (2008), S. 6835–6840.
- [188] R. Atkin, N. Borisenko, M. Druschler, S. Z. el Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber und B. Roling. *An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction*. Physical Chemistry Chemical Physics **13**, 15 (2011), S. 6849–6857.

- [189] A. Lahiri, T. J. S. Schubert, B. Iliev und F. Endres. *LiTFSI in 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide: a possible electrolyte for ionic liquid based lithium ion batteries*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 17 (2015), S. 11161–11164.
- [190] X. Zhang, Y.-X. Zhong, J.-W. Yan, Y.-Z. Su, M. Zhang und B.-W. Mao. *Probing double layer structures of Au (111)-BMIPF6 ionic liquid interfaces from potential-dependent AFM force curves*. *Chemical Communications* **48**, 4 (2012), S. 582–584.
- [191] M. Mezger, H. Schroder, H. Reichert, S. Schramm, J. S. Okasinski, S. Schoder, V. Honkimaki, M. Deutsch u. a. *Molecular Layering of Fluorinated Ionic Liquids at a Charged Sapphire (0001) Surface*. *Science* **322**, 5900 (2008), S. 424–428.
- [192] B. Uhl, H. Huang, D. Alwast, F. Buchner und R. J. Behm. *Interaction of ionic liquids with noble metal surfaces: structure formation and stability of OMIMTFSA and EMIMTFSA on Au(111) and Ag(111)*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **17**, 37 (2015), S. 23816–23832.
- [193] K. B. Oldham. *A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface*. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **613**, 2 (2008), S. 131–138.
- [194] M. T. Alam, M. Mominul Islam, T. Okajima und T. Ohsaka. *Measurements of differential capacitance in room temperature ionic liquid at mercury, glassy carbon and gold electrode interfaces*. *Electrochemistry Communications* **9**, 9 (2007), S. 2370–2374.
- [195] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima und T. Ohsaka. *Electrical Double Layer in Mixtures of Room-Temperature Ionic Liquids*. *Journal of Physical Chemistry C* **113**, 16 (2009), S. 6596–6601.
- [196] V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, M. Horne und T. Rodopoulos. *Differential Capacitance of the Electrical Double Layer in Imidazolium-Based Ionic Liquids: Influence of Potential, Cation Size, and Temperature*. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 19 (2008), S. 7486–7495.

-
- [197] F. Silva, C. Gomes, M. Figueiredo, R. Costa, A. Martins und C. M. Pereira. *The electrical double layer at the [BMIM][PF6] ionic liquid/electrode interface – Effect of temperature on the differential capacitance*. Journal of Electroanalytical Chemistry **622**, 2 (2008), S. 153–160.
- [198] R. Costa, C. M. Pereira und F. Silva. *Double layer in room temperature ionic liquids: influence of temperature and ionic size on the differential capacitance and electrocapillary curves*. Physical Chemistry Chemical Physics **12**, 36 (2010), S. 11125–11132.
- [199] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Okajima und T. Ohsaka. *Capacitance Measurements in a Series of Room-Temperature Ionic Liquids at Glassy Carbon and Gold Electrode Interfaces*. Journal of Physical Chemistry C **112**, 42 (2008), S. 16600–16608.
- [200] M. T. Alam, J. Masud, M. M. Islam, T. Okajima und T. Ohsaka. *Differential Capacitance at Au(111) in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Based Room-Temperature Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry C **115**, 40 (2011), S. 19797–19804.
- [201] R. M. Lynden-Bell, A. I. Frolov und M. V. Fedorov. *Electrode screening by ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics **14**, 8 (2012), S. 2693–2701.
- [202] A. A. Kornyshev und R. Qiao. *Three-Dimensional Double Layers*. Journal of Physical Chemistry C **118**, 32 (2014), S. 18285–18290.
- [203] Z. A. Goodwin, G. Feng und A. A. Kornyshev. *Mean-Field Theory of Electrical Double Layer In Ionic Liquids with Account of Short-Range Correlations*. Electrochimica Acta **225**, (2017), S. 190–197.
- [204] Z. A. Goodwin und A. A. Kornyshev. *Underscreening, overscreening and double-layer capacitance*. Electrochemistry Communications **82**, (2017), S. 129–133.
- [205] H. Chen, L. An und I. Nakamura. *Water dissolution in ionic liquids between charged surfaces: Effects of electric polarization and electrostatic correlation*. Molecular Systems Design & Engineering **3**, 2 (2018), S. 328–341.
- [206] M. Jitvisate und J. R. T. Seddon. *Direct Measurement of the Differential Capacitance of Solvent-Free and Dilute Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry Letters **9**, 1 (2018), S. 126–131.

- [207] J. M. Klein, E. Panichi und B. Gurkan. *Potential dependent capacitance of EMIM TFSI, N1114 TFSI and PYR13 TFSI ionic liquids on glassy carbon*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **21** (2018), S. 3712–3720.
- [208] P. T. Kissinger und W. R. Heineman. *Cyclic voltammetry*. *Journal of Chemical Education* **60**, 9 (1983), S. 702–706.
- [209] M. C. Kroon, W. Buijs, C. J. Peters und G.-J. Witkamp. *Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing*. *Green Chemistry* **8**, 3 (2006), S. 241–245.
- [210] E. Markevich, R. Sharabi, V. Borgel, H. Gottlieb, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau und M. A. Schmidt. *In situ FTIR study of the decomposition of N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid during cathodic polarization of lithium and graphite electrodes*. *Electrochimica Acta* **55**, 8 (2010), S. 2687–2696.
- [211] H. Ohno, Hrsg. *Electrochemical aspects of ionic liquids*. 2nd ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2011.
- [212] S. A. Kislenko, Y. O. Moroz, K. Karu, V. B. Ivaništšev und M. V. Fedorov. *Calculating the Maximum Density of the Surface Packing of Ions in Ionic Liquids*. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **92**, 5 (2018), S. 999–1005.
- [213] R. Parsons. *The electrical double layer in non-aqueous solvents*. *Electrochimica Acta* **21**, 9 (1976), S. 681–686.
- [214] J. E. Chamberlain, M. N. Afsar, J. B. Hasted, M. S. Zafar und G. J. Davies. *Dispersion of alcohols and water in the submillimetre waveband*. *Nature* **255**, 5506 (1975), S. 319–321.
- [215] I. V. Leontyev und A. A. Stuchebrukhov. *Electronic continuum model for molecular dynamics simulations*. *The Journal of Chemical Physics* **130**, 8 (2009), S. 085102.
- [216] I. Leontyev und A. Stuchebrukhov. *Accounting for electronic polarization in non-polarizable force fields*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 7 (2011), S. 2613–2626.
- [217] R. Wen, B. Rahn und O. M. Magnussen. *In Situ Video-STM Study of Ad-layer Structure and Surface Dynamics at the Ionic Liquid/Au (111) Interface*. *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 29 (2016), S. 15765–15771.

-
- [218] Y. Umeybayashi, T. Mitsugi, K. Fujii, S. Seki, K. Chiba, H. Yamamoto, J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Padua u. a. *Raman spectroscopic study, DFT calculations and MD simulations on the conformational isomerism of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids*. *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 13 (2009), S. 4338–4346.
- [219] X. Hu, C. Chen, J. Yan und B. Mao. *Electrochemical and in-situ scanning tunneling microscopy studies of bis(fluorosulfonyl)imide and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide based ionic liquids on graphite and gold electrodes and lithium salt influence*. *Journal of Power Sources* **293**, (2015), S. 187–195.
- [220] J. Vatamanu, O. Borodin und G. D. Smith. *Molecular simulations of the electric double layer structure, differential capacitance, and charging kinetics for N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide at graphite electrodes*. *Journal of Physical Chemistry B* **115**, 12 (2011), S. 3073–3084.
- [221] Q. Zhou, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, M. Montanino und S. Passerini. *Physical and electrochemical properties of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide ionic liquids: PY13FSI and PY14FSI*. *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 43 (2008), S. 13577–13580.
- [222] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko und M. Kono. *Fast cycling of Li/LiCoO₂ cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]–*. *Journal of Power Sources* **160**, 2 (2006), S. 1308–1313.
- [223] O. Borodin, W. Gorecki, G. D. Smith und M. Armand. *Molecular dynamics simulation and pulsed-field gradient NMR studies of bis(fluorosulfonyl)imide (FSI) and bis(trifluoromethyl)sulfonylimide (TFSI)-based ionic liquids*. *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 20 (2010), S. 6786–6798.
- [224] K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, T. Takamuku, S. Kohara, Y. Kameda, Y. Umeybayashi und S.-I. Ishiguro. *Liquid structure and conformation of a low-viscosity ionic liquid, N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide studied by high-energy X-ray scattering*. *Journal of Molecular Liquids* **143**, 1 (2008), S. 64–69.

- [225] J. N. C. Lopes, K. Shimizu, A. A. H. Pádua, Y. Umebayashi, S. Fukuda, K. Fujii und S.-I. Ishiguro. *Potential energy landscape of bis(fluorosulfonyl) amide*. Journal of Physical Chemistry B **112**, 31 (2008), S. 9449–9455.
- [226] S. Tsuzuki, K. Hayamizu und S. Seki. *Origin of the low-viscosity of emim (FSO₂)₂N ionic liquid and its lithium salt mixture: experimental and theoretical study of self-diffusion coefficients, conductivities, and intermolecular interactions*. Journal of Physical Chemistry B **114**, 49 (2010), S. 16329–16336.
- [227] K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Umebayashi und S.-I. Ishiguro. *Anion conformation of low-viscosity room-temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl) imide*. Journal of Physical Chemistry B **111**, 44 (2007), S. 12829–12833.
- [228] Y.-Z. Su, J.-W. Yan, M.-G. Li, Z.-X. Xie, B.-W. Mao und Z.-Q. Tian. *Adsorption of Solvent Cations on Au(111) and Au(100) in Alkylimidazolium-Based Ionic Liquids - Worm-Like versus Micelle-Like Structures*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **226**, 9-10 (2012), S. 979–994.
- [229] T. R. Gore, T. Bond, W. Zhang, R. W. Scott und I. J. Burgess. *Hysteresis in the measurement of double-layer capacitance at the gold–ionic liquid interface*. Electrochemistry Communications **12**, 10 (2010), S. 1340–1343.
- [230] M. Gnahn, T. Pajkossy und D. M. Kolb. *The interface between Au(111) and an ionic liquid*. Electrochimica Acta **55**, 21 (2010), S. 6212–6217.
- [231] M. Gnahn und D. M. Kolb. *The purification of an ionic liquid*. Journal of Electroanalytical Chemistry **651**, 2 (2011), S. 250–252.
- [232] C. Müller, S. Vesztegom, T. Pajkossy und T. Jacob. *The interface between Au(100) and 1-butyl-3-methyl-imidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*. Journal of Electroanalytical Chemistry **737**, (2015), S. 218–225.
- [233] K. Motobayashi, K. Minami, N. Nishi, T. Sakka und M. Osawa. *Hysteresis of Potential-Dependent Changes in Ion Density and Structure of an Ionic Liquid on a Gold Electrode: In Situ Observation by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry Letters **4**, 18 (2013), S. 3110–3114.

-
- [234] Q. Zhang, Y. Han, Y. Wang, S. Ye und T. Yan. *Comparing the differential capacitance of two ionic liquid electrolytes: Effects of specific adsorption*. *Electrochemistry Communications* **38**, (2014), S. 44–46.
- [235] E. S. C. Ferreira, C. M. Pereira, M. N.D. S. Cordeiro und D. J.V. A. dos Santos. *Molecular Dynamics Study of the Gold/Ionic Liquids Interface*. *Journal of Physical Chemistry B* **119**, 30 (2015), S. 9883–9892.
- [236] Y. Yokota, H. Miyamoto, A. Imanishi, K. Inagaki, Y. Morikawa und K.-i. Fukui. *Structural and dynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/mica and graphite interfaces revealed by molecular dynamics simulation*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **20**, 9 (2018), S. 6668–6676.
- [237] S. Baldelli. *Surface structure at the ionic liquid-electrified metal interface*. *Accounts of Chemical Research* **41**, 3 (2008), S. 421–431.
- [238] B. D. Fitchett, T. N. Knepp und J. C. Conboy. *1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide Water-Immiscible Ionic Liquids*. *Journal of The Electrochemical Society* **151**, 7 (2004), E219.
- [239] J. B. Rollins, B. D. Fitchett und J. C. Conboy. *Structure and orientation of the imidazolium cation at the room-temperature ionic liquid/SiO₂ interface measured by sum-frequency vibrational spectroscopy*. *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 18 (2007), S. 4990–4999.
- [240] G. Krämer, F. Hausen und R. Bennewitz. *Dynamic shear force microscopy of confined liquids at a gold electrode*. *Faraday discussions* **199**, (2017), S. 299–309.
- [241] M. Drüschler, B. Huber, S. Passerini und B. Roling. *Hysteresis Effects in the Potential-Dependent Double Layer Capacitance of Room Temperature Ionic Liquids at a Polycrystalline Platinum Interface*. *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 8 (2010), S. 3614–3617.
- [242] P. Sebastián, A. P. Sandoval, V. Climent und J. M. Feliu. *Study of the interface Pt(111)/[Emmim][NTf₂] using laser-induced temperature jump experiments*. *Electrochemistry Communications* **55**, (2015), S. 39–42.
- [243] P. Sebastián, V. Climent und J. M. Feliu. *Characterization of the interfaces between Au(hkl) single crystal basal plane electrodes and [Emmim][Tf₂N] ionic liquid*. *Electrochemistry Communications* **62**, (2016), S. 44–47.

- [244] J. Vatamanu, O. Borodin, D. Bedrov und G. D. Smith. *Molecular Dynamics Simulation Study of the Interfacial Structure and Differential Capacitance of Alkylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide [C_nMIm][TFSI] Ionic Liquids at Graphite Electrodes*. Journal of Physical Chemistry C **116**, 14 (2012), S. 7940–7951.
- [245] J. Wang, B. M. Ocko, A. J. Davenport und H. S. Isaacs. *In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption*. Physical Review B **46**, 16 (1992), S. 10321–10338.
- [246] D. Kolb. *Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces*. Progress in Surface Science **51**, 2 (1996), S. 109–173.
- [247] S. Wu, J. Lipkowski, O. Magnussen, B. Ocko und T. Wandlowski. *The driving force for $(p \times \sqrt{3}) \leftrightarrow (1 \times 1)$ phase transition of Au(111) in the presence of organic adsorption: A combined chronocoulometric and surface X-ray scattering study*. Journal of Electroanalytical Chemistry **446**, 1-2 (1998), S. 67–77.
- [248] T. Wandlowski, B. M. Ocko, O. M. Magnussen, S. Wu und J. Lipkowski. *The surface structure of Au(111) in the presence of organic adlayers: A combined electrochemical and surface X-ray scattering study*. Journal of Electroanalytical Chemistry **409**, 1-2 (1996), S. 155–164.
- [249] H. Li, F. Endres und R. Atkin. *Effect of alkyl chain length and anion species on the interfacial nanostructure of ionic liquids at the Au(111)-ionic liquid interface as a function of potential*. Physical Chemistry Chemical Physics **15**, 35 (2013), S. 14624–14633.
- [250] K. Motobayashi und M. Osawa. *Potential-dependent condensation of Water at the Interface between ionic liquid [BMIM][TFSA] and an Au electrode*. Electrochemistry Communications **65**, (2016), S. 14–17.
- [251] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter und T. Welton. *Molecular states of water in room temperature ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics **3**, 23 (2001), S. 5192–5200.
- [252] B. Huber und B. Roling. *Development of a Ag/Ag⁺ micro-reference electrode for electrochemical measurements in ionic liquids*. Electrochimica Acta **56**, 19 (2011), S. 6569–6572.

-
- [253] G. A. Snook, A. S. Best, A. G. Pandolfo und A. F. Hollenkamp. *Evaluation of a Ag/Ag⁺ reference electrode for use in room temperature ionic liquids*. *Electrochemistry Communications* **8**, 9 (2006), S. 1405–1411.
- [254] Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, V. Lockett, B. Akgun, W. A. Hamilton und A. R. J. Nelson. *Structure of C₄mpyrNTf₂ room-temperature ionic liquid at charged gold interfaces*. *Langmuir* **28**, 19 (2012), S. 7374–7381.
- [255] S. K. Sukardi, J. Zhang, I. Burgar, M. D. Horne, A. F. Hollenkamp, D. R. MacFarlane und A. M. Bond. *Prospects for a widely applicable reference potential scale in ionic liquids based on ideal reversible reduction of the cobaltocenium cation*. *Electrochemistry Communications* **10**, 2 (2008), S. 250–254.
- [256] P. A. Suarez, V. M. Selbach, J. E. Dullius, S. Einloft, C. M. Piatnicki, D. S. Azambuja, R. F. de Souza und J. Dupont. *Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts*. *Electrochimica Acta* **42**, 16 (1997), S. 2533–2535.
- [257] F. C. Anson und J. J. Lingane. *Chemical Evidence for Oxide Films on Platinum Electrometric Electrodes*. *Journal of the American Chemical Society* **79**, 18 (1957), S. 4901–4904.
- [258] A. A. Torriero, J. Sunarso und P. C. Howlett. *Critical evaluation of reference systems for voltammetric measurements in ionic liquids*. *Electrochimica Acta* **82**, (2012), S. 60–68.
- [259] G. Gritzner und J. Kuta. *Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents*. *Pure and Applied Chemistry* **56**, 4 (1984), S. 461–466.
- [260] V. M. Hultgren, A. W. A. Mariotti, A. M. Bond und A. G. Wedd. *Reference Potential Calibration and Voltammetry at Macrodisk Electrodes of Metallocene Derivatives in the Ionic Liquid [bmim][PF₆]*. *Analytical Chemistry* **74**, 13 (2002), S. 3151–3156.
- [261] A. Lewandowski, L. Waligora und M. Galinski. *Electrochemical Behavior of Cobaltocene in Ionic Liquids*. *Journal of Solution Chemistry* **42**, 2 (2013), S. 251–262.
- [262] A. A. Torriero und P. C. Howlett. *Ionic liquid effects on the redox potential of ferrocene*. *Electrochemistry Communications* **16**, 1 (2012), S. 84–87.

- [263] A. A. J. Torriero, J. Sunarso, M. Forsyth und C. Pozo-Gonzalo. *Assessment of permethylated transition-metal sandwich complexes as internal reference redox systems in ionic liquids*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **15**, 7 (2013), S. 2547–2553.
- [264] A. J. Bard und L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. New York: Wiley, 2001.
- [265] A. N. Frumkin und O. A. Petrii. *Potentials of zero total and zero free charge of platinum group metals*. *Electrochimica Acta* **20**, 5 (1975), S. 347–359.
- [266] D. C. Grahame. *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*. *Chemical Reviews* **41**, 3 (1947), S. 441–501.
- [267] J. Richer. *Measurement of Physical Adsorption of Neutral Organic Species at Solid Electrodes*. *Journal of The Electrochemical Society* **133**, 1 (1986), S. 121.
- [268] A. A. Lee, D. Vella, S. Perkin und A. Goriely. *Are Room-Temperature Ionic Liquids Dilute Electrolytes?* *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 1 (2015), S. 159–163.
- [269] A. Uysal, H. Zhou, G. Feng, S. S. Lee, S. Li, P. T. Cummings, P. F. Fulvio, S. Dai u. a. *Interfacial ionic 'liquids': connecting static and dynamic structures*. *Journal of Physics: Condensed Matter* **27**, 3 (2014), S. 032101.
- [270] C. Merlet, D. T. Limmer, M. Salanne, R. van Roij, P. A. Madden, D. Chandler und B. Rotenberg. *The Electric Double Layer Has a Life of Its Own*. *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 32 (2014), S. 18291–18298.
- [271] B. Rotenberg und M. Salanne. *Structural Transitions at Ionic Liquid Interfaces*. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 24 (2015), S. 4978–4985.
- [272] A. A. Lee, D. Vella, A. Goriely und S. Kondrat. *Capacitance-Power-Hysteresis Trilemma in Nanoporous Supercapacitors*. *Physical Review X* **6**, 2 (2016), S. 021034.
- [273] D. T. Limmer. *Interfacial Ordering and Accompanying Divergent Capacitance at Ionic Liquid-Metal Interfaces*. *Physical Review Letters* **115**, 25 (2015), S. 256102.

-
- [274] J. E.S. J. Reid, A. J. Walker und S. Shimizu. *Residual water in ionic liquids: clustered or dissociated?* Physical Chemistry Chemical Physics **17**, 22 (2015), S. 14710–14718.
- [275] C. D. Tran, S. H. de Paoli Lacerda und D. Oliveira. *Absorption of Water by Room-Temperature Ionic Liquids: Effect of Anions on Concentration and State of Water.* Applied spectroscopy **57**, 2 (2003), S. 152–157.
- [276] R. S. Anareddy und S. K. Shaw. *Long-Range Ordering of Ionic Liquid Fluid Films.* Langmuir **32**, 20 (2016), S. 5147–5154.
- [277] P. Yee, J. K. Shah und E. J. Maginn. *State of Hydrophobic and Hydrophilic Ionic Liquids in Aqueous Solutions: Are the Ions Fully Dissociated?* Journal of Physical Chemistry B **117**, 41 (2013), S. 12556–12566.
- [278] N. Yaghini, J. Pitawala, A. Matic und A. Martinelli. *Effect of Water on the Local Structure and Phase Behavior of Imidazolium-Based Protic Ionic Liquids.* Journal of Physical Chemistry B **119**, 4 (2015), S. 1611–1622.
- [279] K. R. Ramya, P. Kumar, A. Kumar und A. Venkatnathan. *Interplay of Phase Separation, Tail Aggregation, and Micelle Formation in the Nanostructured Organization of Hydrated Imidazolium Ionic Liquid.* Journal of Physical Chemistry B **118**, 29 (2014), S. 8839–8847.
- [280] I. Khan, M. Taha, P. Ribeiro-Claro, S. P. Pinho und J. A. P. Coutinho. *Effect of the Cation on the Interactions between Alkyl Methyl Imidazolium Chloride Ionic Liquids and Water.* Journal of Physical Chemistry B **118**, 35 (2014), S. 10503–10514.
- [281] C. Schröder, T. Rudas, G. Neumayr, S. Benkner und O. Steinhauser. *On the collective network of ionic liquid/water mixtures. I. Orientational structure.* The Journal of Chemical Physics **127**, 23 (2007), S. 234503.
- [282] K. A. T. Silverstein, A. D. J. Haymet und K. A. Dill. *The Strength of Hydrogen Bonds in Liquid Water and Around Nonpolar Solutes.* Journal of the American Chemical Society **122**, 33 (2000), S. 8037–8041.
- [283] K. R. Seddon, A. Stark und M.-J. Torres. *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids.* Pure and Applied Chemistry **72**, 12 (2000), S. 2275–2287.

- [284] J.-M. Andanson, X. Meng, M. Traïkia und P. Husson. *Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids*. The Journal of Chemical Thermodynamics **94**, (2016), S. 169–176.
- [285] A. Menjoge, J. Dixon, J. F. Brennecke, E. J. Maginn und S. Vasenkov. *Influence of Water on Diffusion in Imidazolium-Based Ionic Liquids: A Pulsed Field Gradient NMR study*. Journal of Physical Chemistry B **113**, 18 (2009), S. 6353–6359.
- [286] A. Sharma und P. K. Ghorai. *Effect of water on structure and dynamics of BMIMPF₆ ionic liquid: An all-atom molecular dynamics simulation investigation*. The Journal of Chemical Physics **144**, 11 (2016), S. 114505.
- [287] B. D. Fitchett und J. C. Conboy. *Structure of the Room-Temperature Ionic Liquid/SiO₂ Interface Studied by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B **108**, 52 (2004), S. 20255–20262.
- [288] G. Dimitrakis, I. J. Villar-Garcia, E. Lester, P. Licence und S. Kingman. *Dielectric spectroscopy: a technique for the determination of water coordination within ionic liquids*. Physical Chemistry Chemical Physics **10**, 20 (2008), S. 2947–2951.
- [289] U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza und J. Dupont. *Water-induced accelerated ion diffusion: Voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids*. New Journal of Chemistry **24**, 12 (2000), S. 1009–1015.
- [290] Z. Lei, C. Dai und B. Chen. *Gas Solubility in Ionic Liquids*. Chemical Reviews **114**, 2 (2014), S. 1289–1326.
- [291] S. Ren, Y. Hou, W. Wu und W. Liu. *Purification of Ionic Liquids: Sweeping Solvents by Nitrogen*. Journal of Chemical & Engineering Data **55**, 11 (2010), S. 5074–5077.
- [292] I. M. AlNashef, M. L. Leonard, M. A. Matthews und J. W. Weidner. *Superoxide Electrochemistry in an Ionic Liquid*. Industrial & Engineering Chemistry Research **41**, 18 (2002), S. 4475–4478.

-
- [293] D. Zhang, T. Okajima, F. Matsumoto und T. Ohsaka. *Electroreduction of Dioxygen in 1-n-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Room-Temperature Ionic Liquids*. Journal of The Electrochemical Society **151**, 4 (2004), S. D31–D37.
- [294] M. C. Buzzeo, O. V. Klymenko, J. D. Wadhawan, C. Hardacre, K. R. Seddon und R. G. Compton. *Kinetic Analysis of the Reaction between Electro-generated Superoxide and Carbon Dioxide in the Room Temperature Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and Hexyltriethylammonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*. Journal of Physical Chemistry B **108**, 12 (2004), S. 3947–3954.
- [295] Y. Katayama, K. Sekiguchi, M. Yamagata und T. Miura. *Electrochemical Behavior of Oxygen/Superoxide Ion Couple in 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Room-Temperature Molten Salt*. Journal of The Electrochemical Society **152**, 8 (2005), E247.
- [296] S. G. Porter. *A brief guide to pyroelectric detectors*. Ferroelectrics **33**, 1 (1981), S. 193–206.
- [297] C. B. Roundy. *Sensitive LiTaO₃ pyroelectric detector*. Journal of Applied Physics **44**, 2 (1973), S. 929.
- [298] W. M. Haynes, Hrsg. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 95. Aufl. CRC Press, 2014.
- [299] R. Schuster, R. Rösch und A. E. Timm. *Microcalorimetry of Electrochemical Reactions at Submonolayer Conversions*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **221**, 11-12 (2007), S. 1479–1491.
- [300] K. D. Etzel, K. R. Bickel und R. Schuster. *A microcalorimeter for measuring heat effects of electrochemical reactions with submonolayer conversions*. The Review of Scientific Instruments **81**, 3 (2010), S. 034101.
- [301] M. H. Dishner. *Preparation of gold thin films by epitaxial growth on mica and the effect of flame annealing*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **16**, 6 (1998), S. 3295–3300.
- [302] G. Kästle, H.-G. Boyen, B. Koslowski, A. Plettl, F. Weigl und P. Ziemann. *Growth of thin, flat, epitaxial (111) oriented gold films on c-cut sapphire*. Surface Science **498**, 1-2 (2002), S. 168–174.

- [303] M. Wanunu, A. Vaskevich und I. Rubinstein. *Widely-Applicable Gold Substrate for the Study of Ultrathin Overlayers*. Journal of the American Chemical Society **126**, 17 (2004), S. 5569–5576.
- [304] P. Prod'homme, F. Maroun, R. Cortès und P. Allongue. *Electrochemical growth of ultraflat Au(111) epitaxial buffer layers on H-Si(111)*. Applied Physics Letters **93**, 17 (2008), S. 171901.
- [305] J. Weissmüller, R. N. Viswanath, D. Kramer, P. Zimmer, R. Wurschum und H. Gleiter. *Charge-Induced Reversible Strain in a Metal*. Science **300**, 5617 (2003), S. 312–315.
- [306] F. Endres, S. Z. El Abedin und N. Borissenko. *Probing Lithium and Alumina Impurities in Air- and Water Stable Ionic Liquids by Cyclic Voltammetry and In Situ Scanning Tunneling Microscopy*. Zeitschrift für Physikalische Chemie **220**, 10 (2006), S. 1377–1394.
- [307] S. Schmidt. »Mikrokalorimetrische Untersuchung der Doppelschicht von Au(111) in [BMP][TFSI], [BMIm][TFSI] und ihren Mischungen«. Bachelorarbeit. Karlsruhe: KIT, 2018.
- [308] J. M. Bennett und E. J. Ashley. *Infrared Reflectance and Emittance of Silver and Gold Evaporated in Ultrahigh Vacuum*. Applied Optics **4**, 2 (1965), S. 221–224.
- [309] G. Hass. *Reflectance and preparation of front-surface mirrors for use at various angles of incidence from the ultraviolet to the far infrared*. Journal of the Optical Society of America **72**, 1 (1982), S. 27–39.
- [310] G. Kauermann und H. Küchenhoff. *Stichproben: Methoden und praktische Umsetzung mit R*. Springer-Lehrbuch. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.
- [311] K. R. Bickel, K. D. Etzel, V. Halka und R. Schuster. *Microcalorimetric determination of heat changes caused by overpotential upon electrochemical Ag bulk deposition*. Electrochimica Acta **112**, (2013), S. 801–812.
- [312] S. Frittmann. »Der Einfluss der Anionen auf die elektrochemische Silber- und Kupfer-Abscheidung auf Au(111): Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Identifikation ladungsneutraler Adsorptionsprozesse«. Dissertation. Karlsruhe: KIT, 2017.

-
- [313] F. Weick. »Kombinierte mikrokolorimetrische und zyklolvoltammetrische Untersuchung des Einflusses von H₂O auf die Grenzschicht [BMP][TFSA] / Au(111)«. Bachelorarbeit. Karlsruhe: KIT, 2017.
- [314] K. D. Etzel, K. R. Bickel und R. Schuster. *Heat effects upon electrochemical copper deposition on polycrystalline gold*. ChemPhysChem **11**, 7 (2010), S. 1416–1424.
- [315] K. R. Bickel, A. E. Timm, D. Nattland und R. Schuster. *Microcalorimetric determination of the entropy change upon the electrochemically driven surface aggregation of dodecyl sulfate*. Langmuir **30**, 30 (2014), S. 9085–9090.
- [316] M. J. Schmid, K. R. Bickel, P. Novak und R. Schuster. *Mikrokolorimetrische Messung des Lösungsmittelbeitrags zur Entropieänderung bei der elektrochemischen Lithiumvolumenabscheidung*. Angewandte Chemie **125**, 50 (2013), S. 13475–13479.
- [317] M. J. Schmid, J. Xu, J. Lindner, P. Novak und R. Schuster. *Concentration Effects on the Entropy of Electrochemical Lithium Deposition: Implications for Li(+) Solvation*. Journal of Physical Chemistry B **119**, 42 (2015), S. 13385–13390.
- [318] M. Vallon. »Mikrokolorimetrische Untersuchungen der Grenzschicht Au(111) - EMIm TFSA«. Diplomarbeit. Karlsruhe: KIT, 2016.
- [319] J. E. Droessler, K. R. Czerwinski und D. W. Hatchett. *Electrochemical Measurement of Gold Oxide Reduction and Methods for Acid Neutralization and Minimization of Water in Wet Ionic Liquid*. Electroanalysis **26**, 12 (2014), S. 2631–2638.
- [320] J. N. A. Canongia Lopes und A. A. H. Padua. *Nanostructural Organization in Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry B **110**, 7 (2006), S. 3330–3335.
- [321] R. Hayes, G. G. Warr und R. Atkin. *Structure and Nanostructure in Ionic Liquids*. Chemical Reviews **115**, 13 (2015), S. 6357–6426.
- [322] R. Downing, G. V. Bossa und S. May. *The Role of Ion–Ion Correlations for the Differential Capacitance of Ionic Liquids*. Journal of Physical Chemistry C **122**, 50 (2018), S. 28537–28544.

- [323] A. J. Lucio und S. K. Shaw. *Effects and controls of capacitive hysteresis in ionic liquid electrochemical measurements*. *The Analyst* **143**, 20 (2018), S. 4887–4900.
- [324] K. R. Bickel. »Mikrokalorimetrische Untersuchungen elektrochemisch induzierter Adsorptions- und Abscheidungsprozesse von Ionen, Komplexen und Amphiphilen«. Dissertation. Karlsruhe: KIT, 2012.
- [325] T. L. Hill. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. 1. Aufl. Onatrio: Dover Publications, 1987.
- [326] A. Münster. *Statistische Thermodynamik*. Berlin: Springer, 1956.
- [327] Y. Shimizu, Y. Ohte, Y. Yamamura, S. Tsuzuki und K. Saito. *Comparative Study of Imidazolium- and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids: Thermodynamic Properties*. *Journal of Physical Chemistry B* **116**, 18 (2012), S. 5406–5413.
- [328] H. Dahms und M. Green. *The Adsorption of Aromatic Hydrocarbons at the Gold Electrolyte Interface*. *Journal of The Electrochemical Society* **110**, 10 (1963), S. 1075–1080.
- [329] M.-G. Li, L. Chen, Y.-X. Zhong, Z.-B. Chen, J.-W. Yan und B.-W. Mao. *The electrochemical interface of Ag(111) in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid—A combined in-situ scanning probe microscopy and impedance study*. *Electrochimica Acta* **197**, (2016), S. 282–289.
- [330] J. A. Harrison, J. Randles und D. J. Schiffrin. *The entropy of formation of the mercury-aqueous solution interface and the structure of the inner layer*. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **48**, 3 (1973), S. 359–381.

B. Tabellenverzeichnis

2.1. Physikalische Größen von verschiedenen ILs	15
2.2. Stokes-Radien und Transportwärmern von verschiedenen ILs	15
2.3. Theoretische Debye-Abschirmlängen und Transportwärmern von ver- schieden ILs	16
2.4. Experimentelle Debye-Abschirmlängen und Transportwärmern von verschieden ILs	17
2.5. Elektrosorptionswertigkeiten für verschiedene, organische Adsorbate	22
2.6. Theoretische Ladungsdichten für [BMIM][TFSI]	37
2.7. Umrechnungsformeln für das Potential der Referenzelektrode am Beispiel [BMP][TFSI]	45
2.8. Experimentell bestimmte Nullladungspotentiale für verschiedene ILs	48
2.9. Wassergehalt in ILs bei verschiedenen Bedingungen	51
3.1. Reinheit der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten	64
3.2. Mittelwerte für die Umrechnung der Potentialskalen	79
3.3. Auflistung der aussagekräftigen, gelungenen Wärme-Messungen in ILs	84
4.1. Vermutete Reorientierungsprozesse in der Doppelschicht [BMP][TFSI]/ Gold(111)	116
4.2. Zur Abschätzung des „reversiblen“ Doppelschicht-Bereichs in reinen ILs benötigte Größen	136
4.3. Zur Abschätzung der reziproken Esin-Markov-Koeffizienten benötig- te Größen	150

C. Abbildungsverzeichnis

1.1. Strukturen der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten	4
2.1. Transportprozesse und Elektrodenreaktion bei der elektrochemischen Metall-Abscheidung	11
2.2. Schematische Darstellung der Doppelschicht in verdünnten Elektrolyten und ILs	28
2.3. Veranschaulichung der IL-spezifischen Effekte in der Doppelschicht .	30
2.4. Überschussladungs-Parameter λ in Abhängigkeit von der normierten Oberflächen-Ladung κ	31
2.5. Ergebnis der MD-Simulationen für die Doppelschicht in ILs im Rahmen des Kornyshev-Modells	32
2.6. Differentielle Kapazität in Abhängigkeit vom Elektroden-Potential für verschiedene Gitterabsättigungsparameter γ	34
2.7. Zyklovoltammogramm von [BMP][TFSI]/Au von Alwast [63]	35
2.8. Schematische Darstellung der gefundenen Winkeländerung zwischen [BMIM]-Kationen und einer Pt-Oberfläche	42
2.9. Zeitskalen der Doppelschichtprozesse in ILs	47
3.1. Aufbau der Mess-Apparatur	59
3.2. Schematische Darstellung des Sensor-Zell-Aufbaus	61
3.3. Schematische Darstellung der Potential-Einstellung in der Messapparatur	63
3.4. Vergleich der Zyklovoltammogramme von [BMP][TFSI]/Au(111) an Luft von den Anbietern Merck und IoLiTec	66
3.5. Vergleich der Zyklovoltammogramme von reinem [BMP][TFSI] und Ferrocen/ Ferrocenium ⁺ in [BMP][TFSI]	78
3.6. Potential-, Strom- und Temperatur-Transienten im System 0.1 M/ 0.1 M K _{3/4} [Fe(CN) ₆] an Gold(111)	80

3.7. Transienten für den Wärmefluss und die integrale Wärme im System 0.1 M/0.1 M $K_{3/4}[Fe(CN)_6]$ an Gold(111)	82
3.8. Auftragung der ladungsnormierten Wärme im System 0.1 M/0.1 M $K_{3/4} [Fe(CN)_6]$ an Gold(111)	83
4.1. Zykovoltammogramme und Ladungsdichten in reinem [BMP][TFSI] an Gold(111) im konventionellen Doppelschichtbereich	90
4.2. Zykovoltammogramm und Ladungsdichte in reinem [BMP] [TFSI] an Gold(111) im reversiblen Doppelschichtbereich	93
4.3. Transienten für die differentielle Kapazität, das Potential und die Stromdichte im System [BMP] [TFSI]/Au(111)	95
4.4. Differentielle Kapazitäten in reinem [BMP][TFSI] an Gold(111) . . .	98
4.5. Transienten für die Temperatur, den Wärmefluss und die Wärme im System [BMP][TFSI]/Au(111)	108
4.6. Quotienten aus der Wärme im System [BMP][TFSI]/Au(111)	110
4.7. Auftragung der molaren Wärme Q_m im System [BMP][TFSI]/Au(111)	111
4.8. Peltierwärme, molare Entropieänderung und integrierte Entropie in reinem [BMP][TFSI]	114
4.9. Schematische Darstellung des Gittergasmodells für eine IL	119
4.10. Experimentelle molare Entropieänderungen für [BMP][TFSI]/Au(111) im Vergleich zum einfachen Gittergasmodell	122
4.11. Experimentelle molare Entropieänderungen für [BMP][TFSI]/Au(111) im Vergleich zum einfachen Gittergasmodell unter Einbeziehung der „Elektrostriktion“ und des „Overscreening“-Effekts	127
4.12. Variation der Ionen in den untersuchten ILs	132
4.13. Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die Zykovoltammo- gramme und Ladungsdichten in reinen ILs an Gold(111)	135
4.14. Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die Zykovoltammo- gramme in reinen ILs an Gold(111)	140
4.15. Vergleich der CVs, differentiellen Kapazitäten und molaren Entro- pieänderungen für reines [BMP][TFSI] und [BMIM][TFSI] sowie zwei IL-Mischungen an Gold(111)	143
4.16. Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die differentiellen Kapazitäten in reinen ILs an Gold(111)	146

4.17. Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die Wärme-Quotienten in reinen ILs an Gold(111)	154
4.18. Einfluss der Ionengröße und des Ionentyps auf die molare Entropie- änderung in reinen ILs an Gold(111)	159
4.19. Abschätzung des Einflusses der Ionengröße und des Ionentyps auf die molare Entropieänderung in reinen ILs an Gold(111)	163
4.20. Vergleich der molaren Entropieänderungen in den verschiedenen ILs	175
5.1. Vergleich der Zyklovoltammogramme in ILs bei verschiedenen at- mosphärischen Bedingungen	188
5.2. Vergleich der durch Integration gewonnenen Ladungsdichten in ILs bei verschiedenen atmosphärischen Bedingungen	189
5.3. Vergleich der Zyklovoltammogramme und Ladungsdichten in [BMP] [TFSI]/ Au(111) an Luft vs. unter Ar mit N ₂ /O ₂	191
5.4. Vergleich der Zyklovoltammogramme in ILs bei verschiedenen at- mosphärischen Bedingungen	193
5.5. Vergleich der differentiellen Kapazitäten in ILs bei verschiedenen atmosphärischen Bedingungen	197
5.6. Vergleich der differentiellen Kapazitäten in [BMP] [TFSI]/Au(111) an Luft und unter N ₂ /O ₂	199
5.7. Vergleich der molaren Entropieänderungen in ILs bei verschiedenen atmosphärischen Bedingungen	202
5.8. Vergleich der molaren Entropieänderungen in [BMP] [TFSI]/Au(111) an Luft und unter N ₂ /O ₂	204
G.1. Transienten für die differentielle Kapazität, das Potential und die Stromdichte in reinem [BMP][TFSI] und [BMP][FSI] an Gold(111) .	264
G.2. Transienten für die differentielle Kapazität, das Potential und die Stromdichte in reinem [BMP][TFSI] und [BMIM][TFSI] an Gold(111)	265
G.3. Transienten für die differentielle Kapazität, das Potential und die Stromdichte in reinem [EMIM][TFSI] und [BMIM][TFSI] an Gold(111)	266
G.4. Vergleich der Transienten für die Temperatur, den Wärmefluss und die Wärme in reinem [BMP][TFSI] und [BMP][FSI] an Gold(111) .	267
G.5. Transienten für die Temperatur, den Wärmefluss und die Wärme in [BMP] [TFSI] und [BMIM][TFSI] an Gold(111)	268

G.6. Transienten für die Temperatur, den Wärmefluss und die Wärme in reinem [EMIM][TFSI] und [BMIM][TFSI] an Gold(111)	269
G.7. Auftragung der molaren Wärme für reines [BMP][TFSI] und [BMP][FSI] an Gold(111)	270
G.8. Auftragung der molaren Wärme in [BMP][TFSI] und [BMIM][TFSI] an Gold(111)	271
G.9. Auftragung der molaren Wärme in reinem [EMIM][TFSI] und [BMIM][TFSI] an Gold(111)	272

D. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Englisch	Deutsch
AFM	atomic force microscopy	Rasterkraftmikroskopie
ATR	attenuated total reflection	Oberflächen-sensitive IR-Spektroskopie
a.u.	arbitrary units	systeminterne Einheiten
bb	broadband EIS	EIS mit vielen Frequenzen
[BMIM]		1-Butyl-3-methylimidazolium
[BMP]		1-Butyl-1-methylpyrrolidinium
C_d		Differentielle Kapazität
C_∞		Hochfrequenz-Komponente der Doppelschichtladung
CE	counter electrode	Gegenelektrode
CV	cyclic voltammetry	Zyklovoltammetrie
D		Diffusionskonstante
DEMS		Differentielle Elektrochemische Massenspektrometrie
DL	double layer	Doppelschicht
EIS	electrochemical impedance spectroscopy	Elektrochemische Impedanz- Spektroskopie
EK		Elektrokapillarität
[EMIM]		1-Ethyl-3-methylimidazolium
ϵ		statische relative Dielektrizitäts- konstante
ϵ_{starr}		ϵ der kompakten, starren Schicht
ES		„Elektrostriktion“

D. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Englisch	Deutsch
η		Überpotential bzw. Potentialpuls-Amplitude
[FAP]		tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat
Fc/Fc ⁺		Ferrocen/Ferrocenium ⁺
[FSI]		Bis(fluorosulfonyl)imid
Γ		Oberflächen-Exzess-Konzentration in mol cm ⁻²
Γ'		Oberflächen-Exzess-Konzentration in Ionen cm ⁻²
γ		Gitterabsättigungsparameter im Kornyshev-Modell
GCS		Gouy-Chapman-Stern-Modell
„Gegen“-Ionen		Ionen mit einer Ladung entgegengesetzt zur Ladung(sänderung) der Oberfläche
GGW		Gleichgewicht
[HMIM]		1-Hexyl-3-methylimidazolium
IL	ionic liquid	Ionische Flüssigkeit
IP	initial potential	Startpotential bzw. Elektrodenpotential
κ		normierte Oberflächen-Ladungsdichte im Kornyshev-Gittergasmodell
Kel-F		Poly(chlortrifluorethylen)
„Ko“-Ionen		Ionen, deren Ladung dasselbe Vorzeichen besitzt wie die Ladung(sänderung) der Oberfläche
l	electrosorption valency	Elektrosorptionswertigkeit
λ		Überschussladung einer Adsorbatschicht im Kornyshev-Gittergasmodell
λ_D	Debye screening length	Debye-Abschirmlänge
λ_{eff}		effektive Abschirmlänge
n'		Reziproker Esin-Markov-Koeffizient
OCP	open cell potential	Gleichgewichtsspannung
OS	overscreening	„Overscreening“

Abkürzung	Englisch	Deutsch
PCT	partial charge transfer	partieller Ladungstransfer
PEEK		Polyetheretherketon
Π		Peltierwärme
[PMP]		1-Propyl-1-methylpyrrolidinium
PTFE		Polytetrafluorethylen
<i>pzc</i>	potential of zero charge	Nullladungspotential einer Oberfläche
<i>pzfc</i>	potential of zero free charge	Nullladungspotential ohne spezifische Adsorption
<i>pztc</i>	potential of zero total charge	Nullladungspotential mit spezifischer Adsorption
<i>q</i>		Ladung
<i>Q</i>		Wärme
\hat{Q}	heat of transport	Transportwärme
<i>r^s</i>		Stokes-Radius
RE	reference electrode	Referenzelektrode
ρ		Kopplungsterm bei Koadsorption
RTIL	room-temperature IL	IL mit Schmelzpunkt bei Raumtemperatur
SEI	Solid Electrolyte Interphase	elektrolytische Passivierungsschicht
SEIRAS	surface enhanced IR absorption spectroscopy	Oberflächensensitive IR-Spektroskopie
sf	single frequency EIS	EIS mit nur einer Frequenz
SHE	standard hydrogen electrode	Standard-Wasserstoff-Elektrode
σ_M		Ladungsdichte eines Metalls
SPR	surface plasmon resonance	Oberflächenplasmonenresonanz-Spektroskopie
STM	scanning tunneling microscopy	Rastertunnelmikroskopie
Tf		Trifluoromethylsulfonat
[TFSI]		bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
WE	working electrode	Arbeitselektrode
XRR	high-energy x-ray reflectivity	Röntgenreflexion

E. Chemikalienverzeichnis

Chemikalie	Formel	Reinheit	Hersteller
Aceton	CH ₃ OCH ₃	p.A.	Merck
Alphagaz 1 Luft	N ₂ /O ₂	99.999 %	Air Liquide
Argon	Ar	99.999 %	Air Liquide
1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[BMIM][TFSI]	99.9 %	Solvionic
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imid	[BMP][FSI]	99.9 %	Solvionic
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[BMP][TFSI]	> 99 %	Merck
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[BMP][TFSI]	99.5 %	IoLiTec
demin. Wasser	H ₂ O	99 %	Arium, Satorius
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	[EMIM][TFSI]	99.9 %	Solvionic
Ferrocenium hexafluorophosphat	FcPF ₆	97 %	Sigma-Aldrich
Kaliumhexacyanoferrat(II)	K ₄ [Fe(CN) ₆]	99 – 102 %	Merck
Kaliumhexacyanoferrat(III)	K ₃ [Fe(CN) ₆]	99 %	Merck
Salpetersäure 65 % suprapur	HNO ₃	p.A.	Merck
Salzsäure 37 % normapure	HCl	35 – 37 %	VWR Chemicals
Schwefelsäure 96 % suprapur	H ₂ SO ₄	p.A.	Merck
Wasserstoffperoxid 32 %	H ₂ O ₂	p.A.	Merck

F. Materialverzeichnis

Material	Hersteller
Chrom 99.999 %	WIELAND Edelmetalle
Gold-Pellets 99.999 %	WIELAND Edelmetalle
Lithiumtantalat-Sensoren LiTaO_3	DIAS Infrared
Platin-Draht 99.999 %	WIELAND Edelmetalle
Reinigungsstäbchen für Reinraum-Anwendungen	Munitec
Saphir-Plättchen	Victor Kyburz AG
Vakuumpumpenöl TL011	Pfeiffer Vacuum
Viton-Dichtungsringe	C. Otto Gehrckens GmbH & Co. KG

G. Anhang

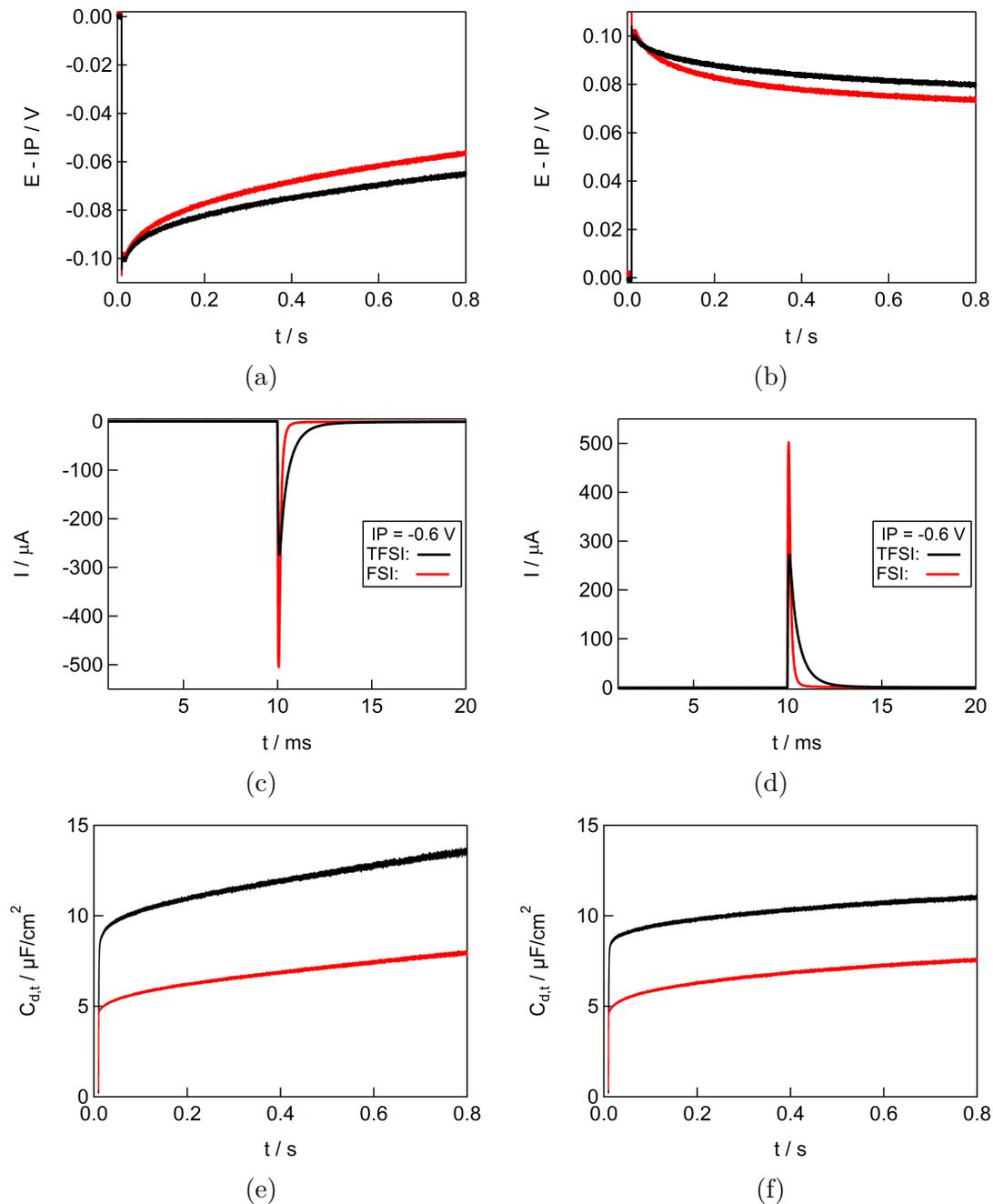


Abbildung G.1.: Transienten für das Potential relativ zum Startpotential (a, b), für die Stromdichte (c, d) sowie die daraus berechnete, differentielle Kapazität $C_{d,t}$ für negative (links) und positive (rechts) Potentialpuls-Amplituden ($\eta = \pm 0.1 V$) bei einem Startpotential von $IP = -0.6 V$ in [BMP][TFSI] (**schwarz**) und [BMP][FSI] (**rot**) an Gold(111). Es gilt zu beachten, dass für den Strom eine kürzere Zeitachse verwendet wird.

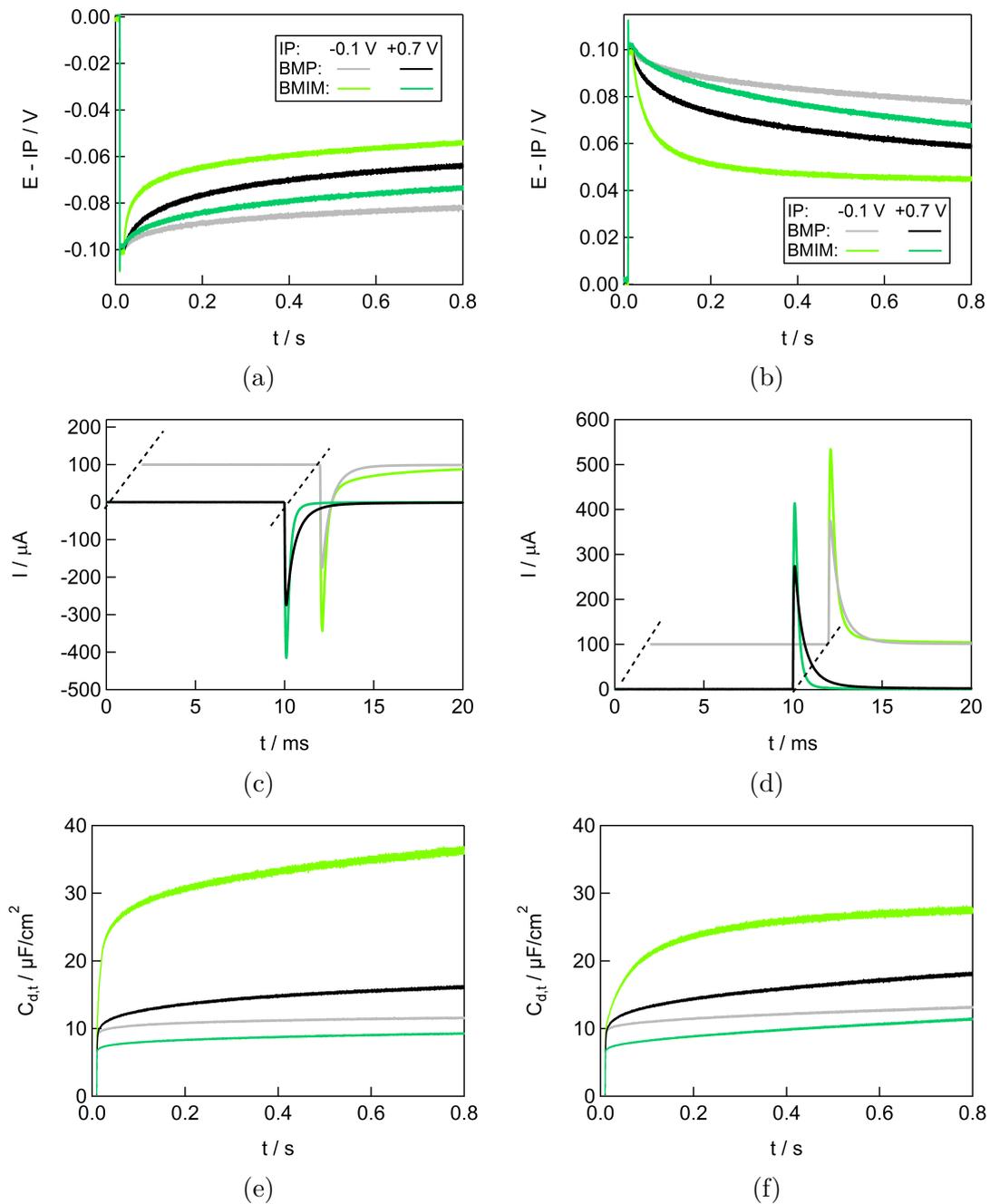


Abbildung G.2.: Transienten für das Potential relativ zum Startpotential (a, b), für die Stromdichte (c, d) sowie die daraus berechnete, differentielle Kapazität $C_{d,t}$ für negative (links) und positive (rechts) Potentialpuls-Amplituden ($\eta = \pm 0.1$ V) bei IP = -0.1 V und $+0.7$ V in [BMP][TFSI] (hellgrau bzw. schwarz) und [BMIM][TFSI] (hellgrün bzw. dunkelgrün) an Gold(111). Es gilt zu beachten, dass für den Strom eine kürzere Zeitachse verwendet wird.

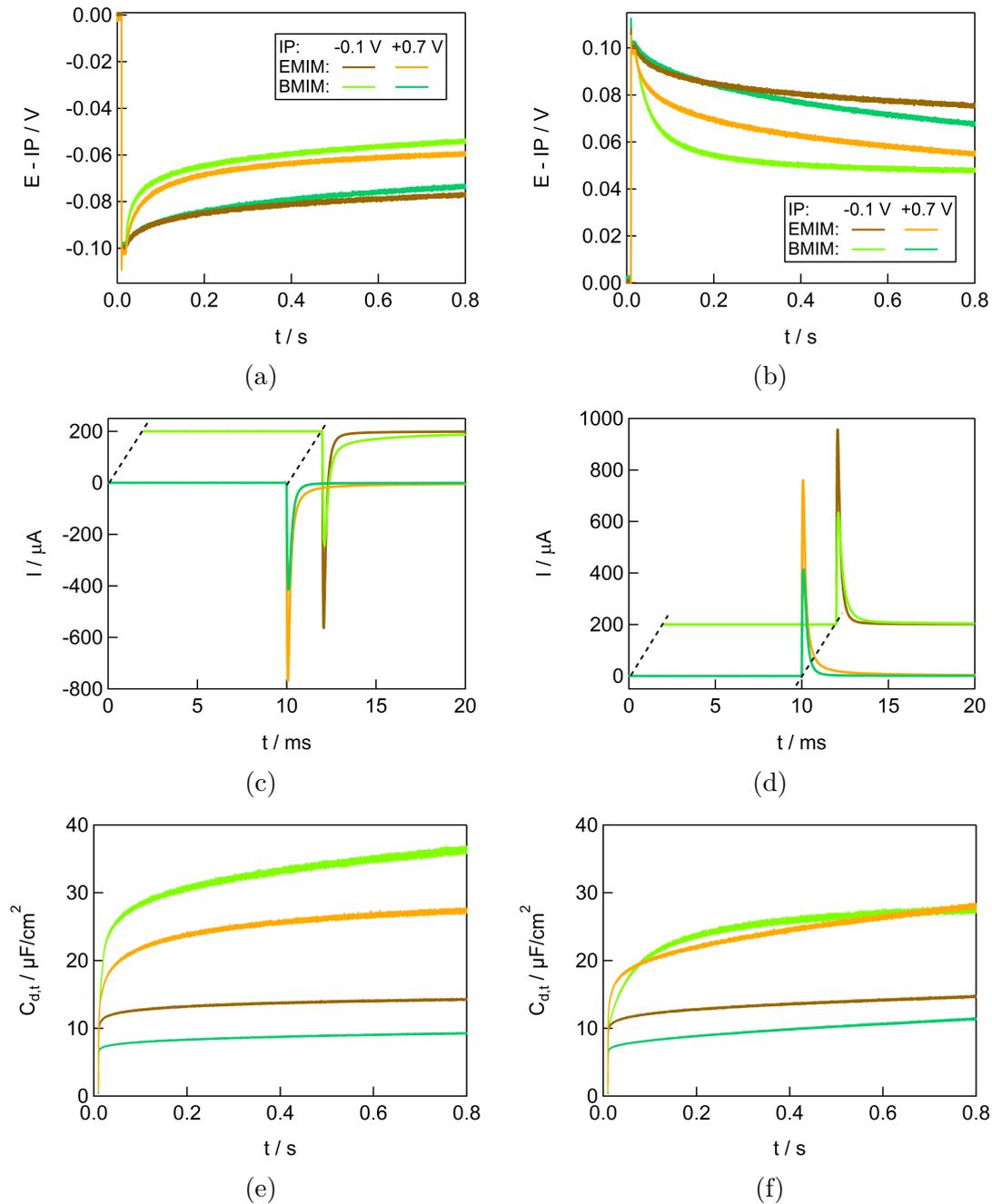


Abbildung G.3.: Transienten für das Potential relativ zum Startpotential (a, b), für die Stromdichte (c, d) sowie die daraus berechnete, differentielle Kapazität $C_{d,t}$ für negative (links) und positive (rechts) Potentialpuls-Amplituden ($\eta = \pm 0.1\text{ V}$) bei $IP = -0.1\text{ V}$ und $+0.7\text{ V}$ in reinem $[BMIM][TFSI]$ (hellgrün bzw. dunkelgrün) und reinem $[EMIM][TFSI]$ (braun bzw. orange) an Gold(111). Es gilt zu beachten, dass für den Strom eine kürzere Zeitachse verwendet wird.

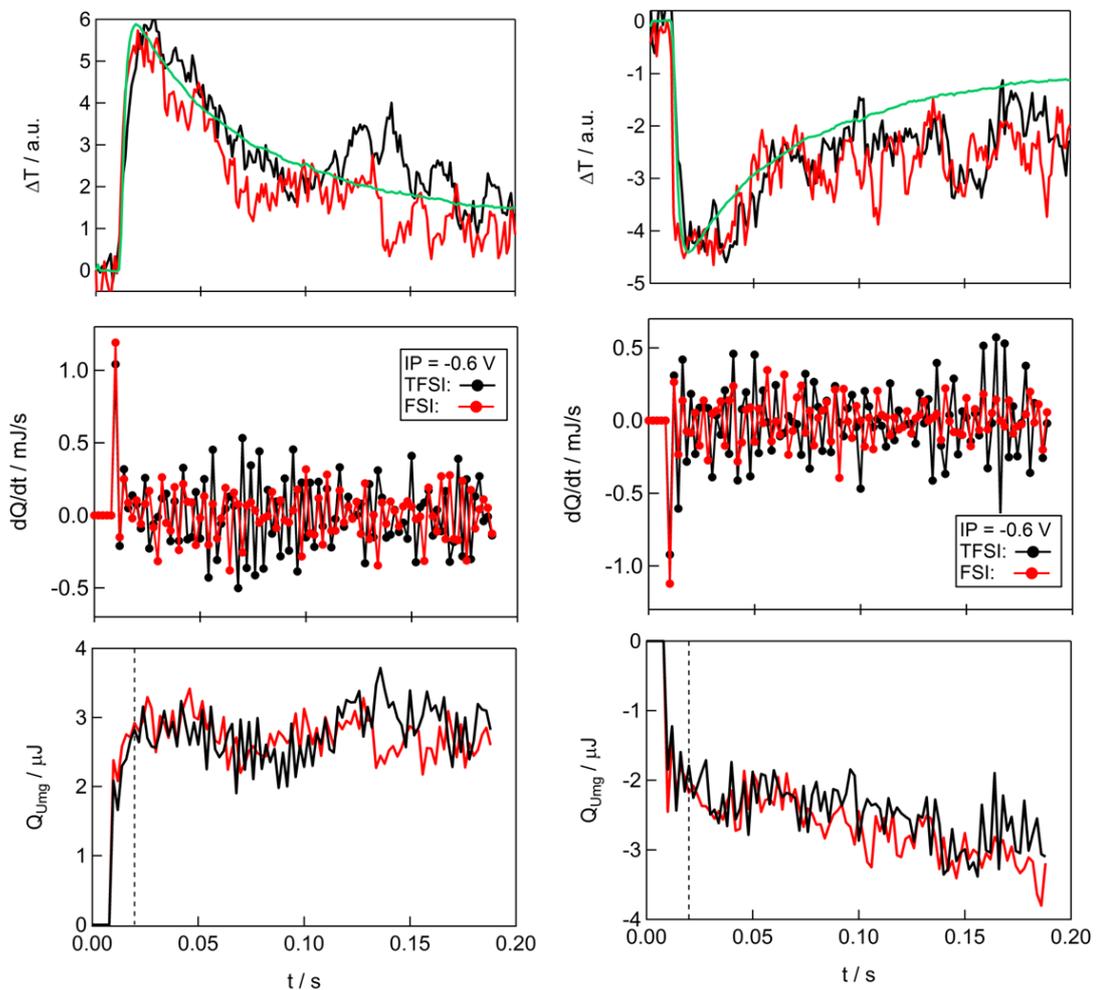


Abbildung G.4.: Transienten für die Sensortemperatur relativ zur Temperatur vor Pulsbeginn (oben), den Wärmefluss (mittig) und die integrale Wärme (unten) aus dem Fitting (90 Pulse à 2 ms) für negative (links) und positive (rechts) Potentialpuls-Amplituden ($\eta = \pm 0.1 \text{ V}$) bei einem Startpotential von $\text{IP} = -0.6 \text{ V}$ in [BMP][TFSI] (**schwarz**) und [BMP][FSI] (**rot**) an Gold(111). Der Wärmeverlauf am Sensor infolge eines Laserpulses ist in **grün** hinzugefügt. Die Temperatur ist in systeminternen Einheiten (a.u., eng. *arbitrary units*) angegeben.

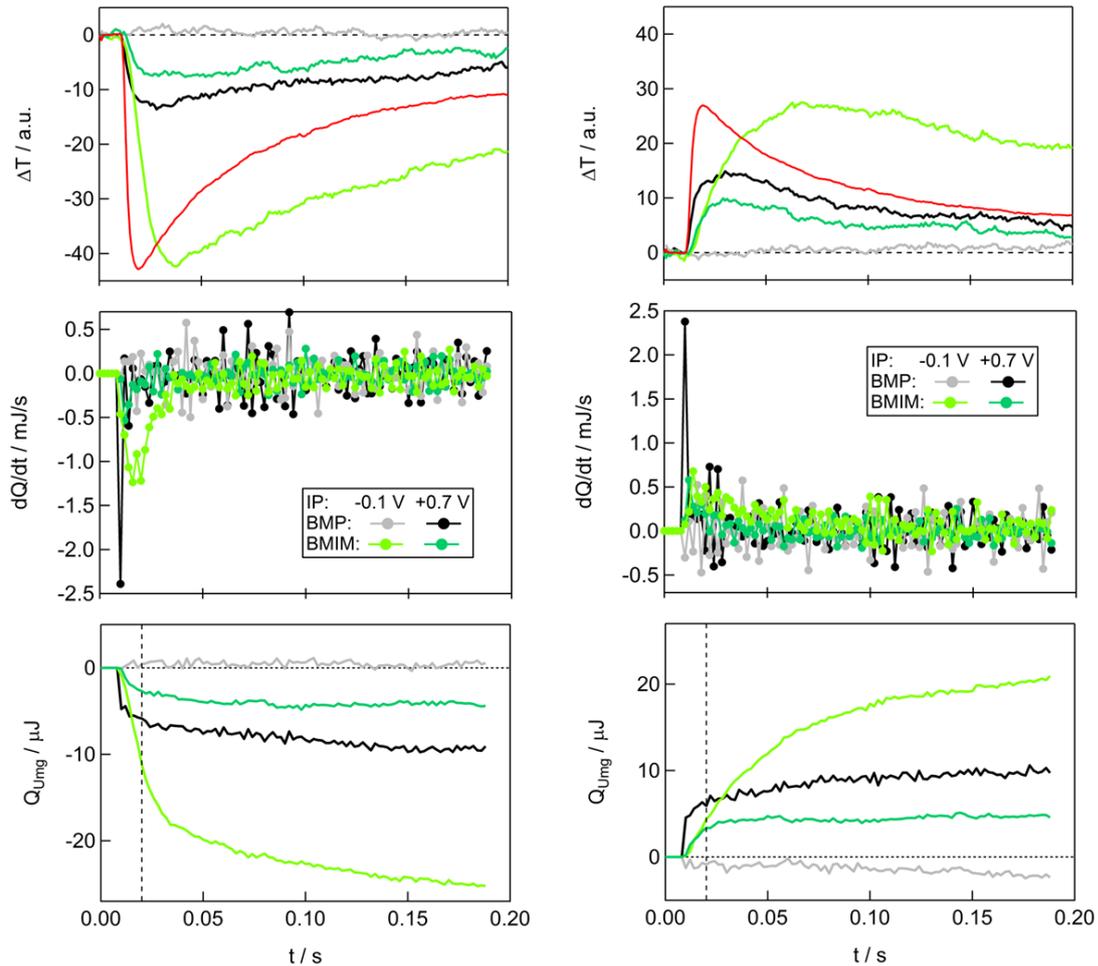


Abbildung G.5.: Transienten für die Sensor-Temperatur relativ zur Temperatur vor Pulsbeginn (oben), den Wärmefluss (mittig) und die integrale Wärme (unten) aus dem Fitting (90 Pulse à 2 ms) für negative (links) und positive (rechts) Potentialpuls-Amplituden ($\eta = \pm 0.1$ V) bei verschiedenen Startpotentialen (IP = -0.1 V und $+0.7$ V) in [BMP][TFSI] (hellgrau bzw. schwarz) und [BMIM][TFSI] (hellgrün bzw. dunkelgrün) an Gold(111). Der Wärmeverlauf am Sensor infolge eines Laserpulses ist in (rot) hinzugefügt. Die Temperatur ist in systeminternen Einheiten (a.u., eng. *arbitrary units*) angegeben.

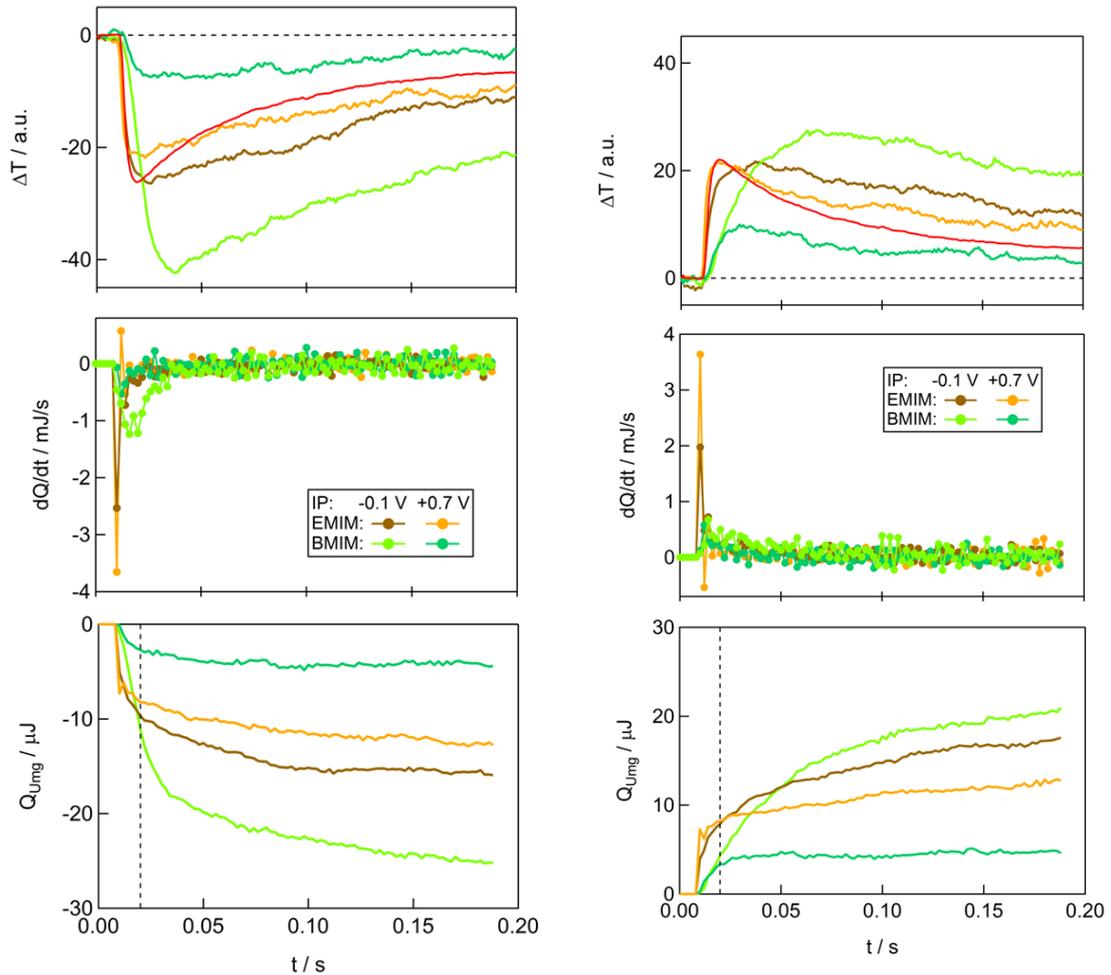


Abbildung G.6.: Transienten für die Temperatur relativ zur Temperatur vor Pulsbeginn (oben), den Wärmefluss (mittig) und die integrale Wärme (unten) bei verschiedenen Startpotentialen (IP = $-0.1 V$ und $+0.7 V$) in [EMIM][TFSI] (**braun** bzw. **orange**) und [BMIM][TFSI] (**hellgrün** bzw. **dunkelgrün**) an Gold(111). Links sind die Transienten infolge von negativen Puls-Amplituden mit $\eta = -0.1 V$ und rechts infolge von positiven Pulsen mit $\eta = +0.1 V$ abgebildet. Der Wärmeverlauf am Sensor infolge eines Laserpulses ist in (**rot**) hinzugefügt. Die Temperatur ist in systeminternen Einheiten (a.u., eng. *arbitrary units*) angegeben.

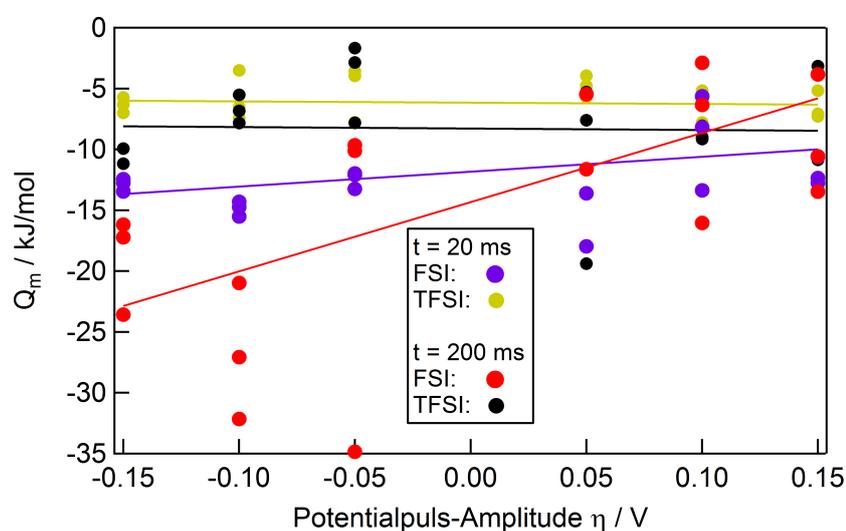


Abbildung G.7.: Auftragung der molaren Wärme Q_m nach 20 ms bzw. nach 200 ms aus dem Fitting gegen die angelegte Puls-Amplitude η bei einem Startpotential von $IP = -0.6$ V in [BMP][TFSI] (gelb bzw. schwarz) und [BMP][FSI] (violett bzw. rot) an Gold(111).

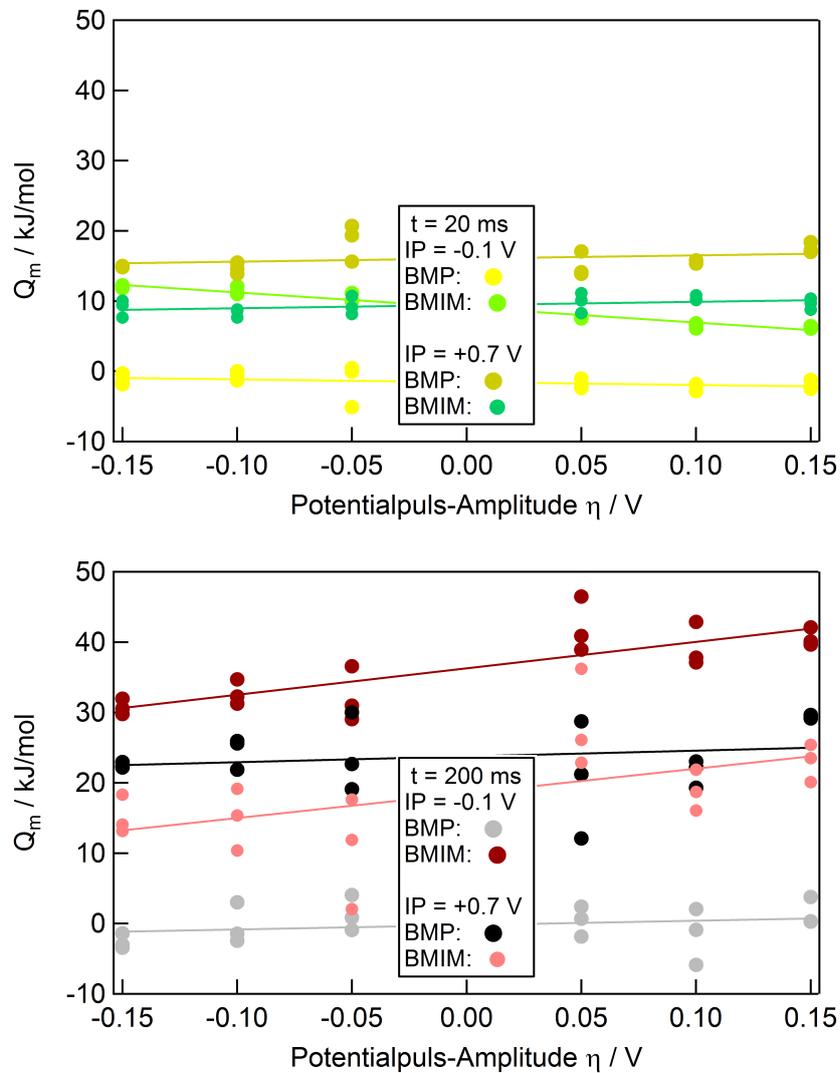


Abbildung G.8.: Auftragung der molaren Wärme Q_m nach 20 ms (oben) und nach 200 ms (unten) aus dem Fitting gegen die angelegte Puls-Amplitude η bei IP = -0.1 V und +0.7 V in [BMP][TFSI] (gelb/grünlich bzw. grau/schwarz) und [BMIM][TFSI]/Au(111) (hellgrün/dunkelgrün bzw. dunkelrot/hellrot) an Gold(111).

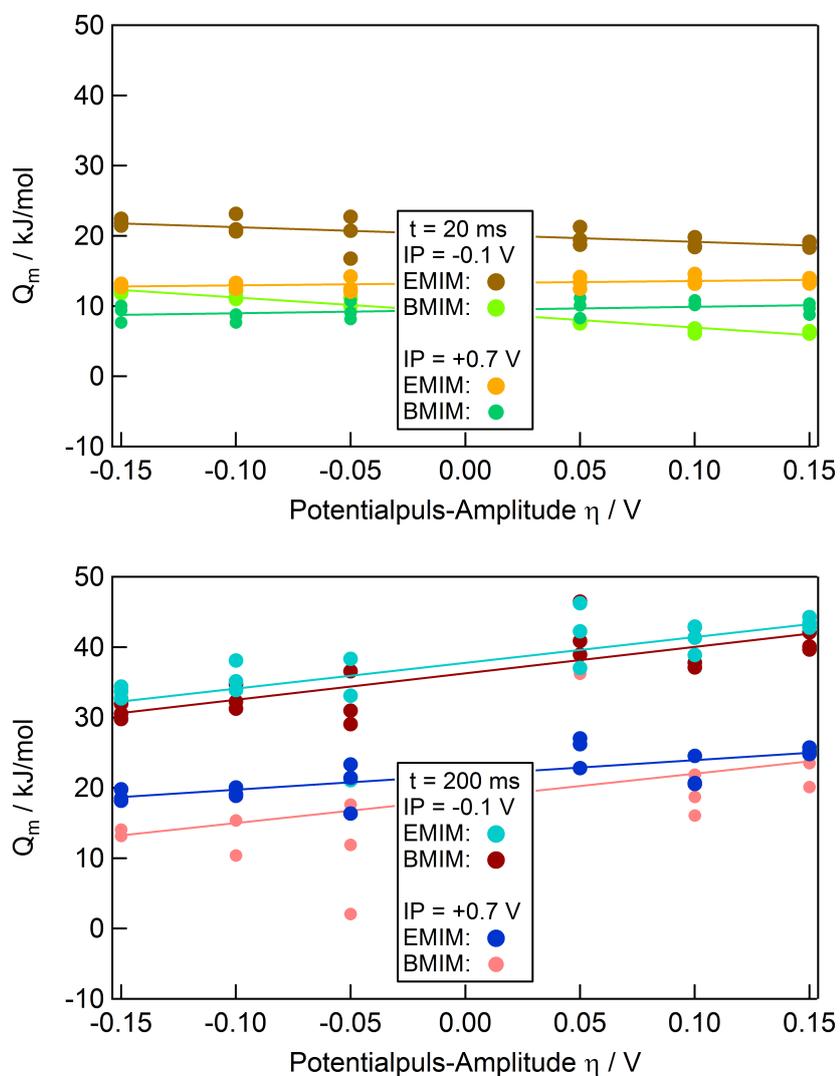


Abbildung G.9.: Auftragung der molaren Wärme Q_m nach 20 ms (oben) und nach 200 ms (unten) aus dem Fitting gegen die angelegte Puls-Amplitude η bei $IP = -0.1$ V und $+0.7$ V in [EMIM][TFSI] (braun/orange bzw. hellblau/dunkelblau) und [BMIM][TFSI]/Au(111) (hellgrün/dunkelgrün bzw. dunkelrot/hellrot) an Gold(111).