

Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Kinetik und Thermodynamik  
elektrochemischer Adsorptionsprozesse und der Wasserstoffentwicklung  
an Gold- und Platinelektroden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Marco Schönig

1. Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster
  2. Referent: Prof. Dr. Andreas-Neil Unterreiner
- Tag der mündlichen Prüfung: 22.07.2021

---

"Eine Hauptsache der Armut in den Wissenschaften ist meist eingebildeter Reichtum. Es ist nicht ihr Ziel, der unendlichen Weisheit eine Tür zu öffnen, sondern eine Grenze zu setzen dem unendlichen Irrtum."

- Bertolt Brecht -

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen der elektrochemischen Mikrokalorimetrie</b>	<b>4</b>
2.1. Der elektrochemische Peltier-Effekt . . . . .	4
2.2. Irreversible Wärmebeiträge . . . . .	8
<b>3. Experimentelle Aspekte der elektrochemischen Mikrokalorimetrie</b>	<b>9</b>
3.1. Das Mikrokalorimeter . . . . .	9
3.2. Durchführung und Auswertung eines mikrokalorimetrischen Experiments . . . . .	12
3.3. Präparation der Elektroden . . . . .	21
3.4. Aufbau einer UHV-Präparationskammer . . . . .	23
<b>4. Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht an einer Au(111) Elektrode</b>	<b>27</b>
4.1. Grundlegende Aspekte . . . . .	27
4.2. Mikrokalorimetrische und elektrochemische Messungen . . . . .	34
4.3. Modelle für die Reaktionsentropie der Doppelschichtladung . . . . .	48
4.4. Zusammenfassung . . . . .	66
<b>5. Ermittlung der adsorbierten Spezies aus sulfathaltigen Elektrolyten auf Au(111)</b>	<b>68</b>
<b>6. Die Wasserstoffunterpotentialabscheidung auf Platin</b>	<b>75</b>
6.1. Grundlegende Aspekte zur Wasserstoffabscheidung auf Platinoberflächen . . . . .	75
6.2. Untersuchung der Wasserstoffadsorption im sauren Milieu . . . . .	79
6.3. Untersuchung der Wasserstoffadsorption im alkalischen Milieu . . . . .	89
6.4. Diskussion . . . . .	93
6.5. Zusammenfassung . . . . .	101
<b>7. Thermodynamik und Kinetik der Wasserstoffentwicklung an Platinoberflächen</b>	<b>103</b>
7.1. Wasserstoffentwicklungs- und oxidationsreaktion in saurer Lösung . . . . .	105

7.2. Übergangsbereich zwischen Wasserstoffunterpotentialabscheidung und Wasserstoffentwicklung in saurer Lösung . . . . .	114
7.3. Wasserstoffentwicklungs- und -oxidationsreaktion in alkalischer Lösung . . . . .	118
7.4. Kinetische Aspekte der Wasserstoffentwicklungs- und -oxidationsreaktion an Platinoberflächen . . . . .	127
7.5. Zusammenfassung . . . . .	140
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>142</b>
<b>Literatur</b>	<b>145</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>161</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>163</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>164</b>
<b>A. Quasi-Chemische Näherung</b>	<b>168</b>



# 1. Einleitung

Im Rahmen der globalen Erwärmung sind alternative Energieträger unabdingbar, um das 1.5 °C Ziel der Pariser Verträge einzuhalten [2]. Eine wichtige Schlüsselrolle spielt dabei Wasserstoff [3]. Dieser kann sowohl als Energiespeichermedium und Kraftstoff [4], z.B. in Brennstoffzellen eingesetzt werden, als auch als Reaktionspartner in der Zement- und Stahlproduktion [5, 6] verwendet werden, um den CO<sub>2</sub>-Ausstoß dieser Branchen erheblich zu senken. Da Wasserstoff auf der Erde allerdings nur in seinen Verbindungen vorkommt [7], muss, der für technologische Prozesse benötigte, Wasserstoff zunächst gewonnen werden. Ein Verfahren Wasserstoff herzustellen ist die elektrolytische Spaltung von Wasser. Da die Erzeugung von Wasserstoff direkt an der Elektrode der elektrochemischen Zelle stattfindet, ist die Effizienz eng mit den energetischen Eigenschaften der Oberfläche verknüpft. Hierbei unterscheiden sich Elektroden aus unterschiedlichen Metallen in dem für die Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. *hydrogen evolution reaction*, HER) notwendigen Überpotential und damit dem Energiebedarf. Unter allen reinen Metallen zeigt Platin die höchste Reaktivität bei der Wasserstoffentwicklung [8], das bedeutet, das Überpotential, welches angelegt werden muss, um einen gewissen Stromfluss zu erzeugen, ist bei Verwendung von Platin am geringsten. Ein weiterer Unterschied zwischen verschiedenen Metallelektroden ist, dass sich an manchen Metallen wie Rhodium und Platin schon vor dem eigentlichen Potential der Wasserstoffentwicklung eine Lage Wasserstoff auf der Oberfläche abscheidet (engl. *underpotential deposition*, UPD), während an anderen Metallen wie Gold oder Quecksilber die Wasserstoffentwicklung ohne eine solche Wasserstofflage stattfindet.

Neben dem Elektrodenmaterial spielt insbesondere die eingesetzte Elektrolytlösung eine entscheidende Rolle für die Effizienz der Wasserstoffentwicklung, indem dieser die Eigenschaften der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt maßgeblich bestimmt. Da die bei elektrochemischen Prozessen eingesetzten Metallelektroden eine Überschussladung tragen, muss diese durch eine äquivalente, entgegengesetzte Ladung in der Lösung ausgeglichen werden. Die daraus resultierende Ladungsverteilung aus zwei Regionen entgegengesetzter Ladung wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet [9]. Die Zusammensetzung der Elektrolytlösung beeinflusst hierbei die Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht und den Potentialverlauf vor der Elektrode. Eine präzisere Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht folgt in Kapitel 4.1.

Schon 1928 stellten Herasymenko und Slendyk fest, dass der Zusatz von neutralen Salzen die Wasserstoffüberspannung an Quecksilberelektroden in 0.1 M HCl verändert [10]. Diese Beobachtung konnte 1933 von Frumkin darauf zurückgeführt werden, dass durch den Potentialabfall in der elektrochemischen Doppelschicht das effektive Reaktionspotential geringer ist [11]. Ein weiterer Effekt ist, dass durch Zugabe der Salze die Menge der  $H^+$ -Ionen, welche bei der Wasserstoffentwicklung aus saurer Lösung das Edukt sind, abnimmt.

Sind in der Elektrolytlösung darüber hinaus Ionen vorhanden, welche mit der Oberfläche eine chemische Bindung eingehen können, können diese die Reaktivität zusätzlich beeinflussen durch: a) Blockieren von Oberflächenplätzen, auf denen ansonsten Reaktanden oder Reaktionsintermediate adsorbieren könnten; b) Herabsetzen oder Erhöhen der Reaktivität benachbarter Oberflächenplätze; c) Änderung der Oberflächenstruktur, z. B. durch Aufheben der Oberflächenrekonstruktion des Metalls[12]; d) Veränderung der Potentialverteilung in der Doppelschicht, z. B. durch Beeinflussung der Lösungsmittelstruktur [13].

Erst kürzlich wurde entdeckt, dass auch Kationen aus der Elektrolytlösung, welche bis dahin häufig als nicht beteiligte „Zuschauer“ galten, die Reaktivität elektrokatalytischer Reaktionen über sogenannte nicht-kovalente Wechselwirkungen beeinflussen können[14, 15].

Damit zeigt sich, dass die Zusammensetzung und Struktur der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt grundlegend für das Verständnis elektrochemischer Reaktionen ist. Um die Zusammensetzung der Grenzfläche zu untersuchen, wird in der Elektrochemie typischerweise der Strom-Spannungszusammenhang, beispielsweise mit der Zyklovoltmetrie [16, 17] oder der Chronocoulometrie [18, 19], untersucht. Mit diesen Methoden kann unter anderem die Überschusskonzentration der Ionen in der Grenzfläche bestimmt werden. Ein Nachteil dieser Methoden ist, dass Prozesse, bei denen die Ladungsbilanz ausgeglichen ist, wie die Koadsorption von positiv und negativ geladenen Ionen, nicht zur Gesamtladungsbilanz beitragen und damit nicht detektiert werden können.

Ein riesiger Fortschritt für die Beschreibung dieser Grenzfläche, war die Einführung der Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM), durch welche erstmals Strukturen adsorbierter Ionen auf atomarer Ebene aufgelöst und damit nachgewiesen werden konnten [20, 21]. Da diese Methode jedoch stationär ist, das bedeutet, dass die Oberfläche nur an ausgewählten Potentialen untersucht werden kann und mit der Methode die adsorbierten Spezies nicht identifiziert werden können, eignet sich die Methode nur begrenzt zur Untersuchung von dynamischen Prozessen und großer Potentialbereiche. Im Gegensatz dazu können spektroskopische Methoden, wie die Infrarotspektroskopie, dazu beitragen, die in der Grenzfläche befindlichen Spezies zu identifizieren und die Struktur des Lösungsmittels in der Grenzfläche zu analysieren [22–26]. Da die Adsorptionsbanden der adsorbierten Spezies in der Doppelschicht aufgrund des starken elektrischen Feldes beeinflusst werden, ist die Zuordnung dieser nur bedingt möglich und teilweise umstritten [27]. Trotz aller dieser Methoden und einer über 200-

jährigen Forschungsgeschichte ist die Zusammensetzung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und ihr Einfluss auf die HER immer noch nicht vollständig verstanden.[9, 14, 26, 28–30].

In diesem Zusammenhang werden in der vorliegenden Arbeit drei Aspekte behandelt: Zunächst wird die potentialabhängige Zusammensetzung der elektrochemischen Doppelschicht an Goldelektroden analysiert. Im Zuge dessen wird die spezifische Adsorption von Anionen und deren Einfluss auf die Lösungsmittelstruktur untersucht. Daraufhin wird die Untersuchung des Einflusses der Elektrolyte auf die Wasserstoff UPD auf Platin erweitert und hierbei die abgechiedene Wasserstoffspezies charakterisiert. Zuletzt wird die HER untersucht, wobei im Mittelpunkt der Untersuchung der Einfluss der Zusammensetzung der Elektrolytlösungen auf die Thermodynamik und die Kinetik der Reaktion steht.

Als experimentelle Methode wird die elektrochemische Mikrokolorimetrie eingesetzt. Mit dieser Methode ist es möglich, parallel zum Strom-Spannungszusammenhang die Entropieänderung während eines elektrochemischen Prozesses als zweite, unabhängige Größe zu messen [31]. Die Entropieänderung beinhaltet dabei Beiträge aller ablaufenden Prozesse und allen an den Prozessen beteiligten Spezies. Damit bietet sich die elektrochemische Mikrokolorimetrie zur Aufklärung der Struktur der elektrochemischen Doppelschicht, der Charakterisierung von adsorbierten Spezies, wie dem bei der UPD abgeschiedenen Wasserstoff, sowie zur Untersuchung der Reaktionsentropie einer elektrochemischen Reaktion an.

In Kapitel 2 wird zunächst erläutert, wie die mit der Mikrokolorimetrie gemessene Wärme mit der Entropieänderung zusammenhängt. Daraufhin wird die verwendete Apparatur (Kapitel 3.1) und der experimentelle Ablauf (Kapitel 3.2), inklusive der Probenpräparation (Kapitel 3.3) dargestellt. In den Kapiteln 4, 6 und 7 werden der Einfluss von Ionen auf die elektrochemische Doppelschicht auf Au(111), auf die Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff auf Platin und auf die Entwicklung von Wasserstoff an Platin behandelt. Dabei werden die jeweils untersuchten Systeme zu Beginn der Kapitel kurz vorgestellt und eingeordnet. Zusätzlich wird in Kapitel 5 am Beispiel der Frage, ob Sulfat oder Hydrogensulfat aus schwefelsaurer Lösung auf Gold spezifisch adsorbiert, dargestellt, wie die Mikrokolorimetrie direkt zur Aufklärung der chemischen Identität adsorbierter Spezies beitragen kann. Zuletzt werden in Kapitel 8 die Erkenntnisse der einzelnen Teilaspekte zusammengeführt und ein Ausblick gegeben.

## 2. Theoretische Grundlagen der elektrochemischen Mikrokalorimetrie

In diesem Kapitel wird die Wärmetönung an einer Elektrode während einer elektrochemischen Reaktion mit der Entropieänderung an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt einerseits durch den Ladungstransport in und aus der Grenzfläche und andererseits durch die elektrochemische Reaktion verknüpft. Die historisch erste Beobachtung einer Wärmetönung an einer einzelnen Elektrode, das heißt, einer Halbzelle eines galvanischen Elements, wurde 1879 von Bouty durchgeführt [32]. Bouty verwendete zwei verkupferte Thermometer als Elektroden für die elektrochemische Kupferabscheidung und -auflösung in  $\text{CuSO}_4$ -Lösung. Hierbei konnte er beobachten, dass die Abscheidung von Kupfer auf der einen Elektrode zu einer Abkühlung führte, während die Auflösung von Kupfer an der anderen Elektrode zu einer Erwärmung führte. Bouty erkannte, dass es sich bei diesem Effekt an der Übergangsstelle zwischen Elektrode und Elektrolyt um das elektrochemische Analogon zum Peltiereffekt an der Verbindungsstelle zweier Metalle handelt. Die theoretische Beschreibung des Peltiereffekts, konnte später von Wagner [33, 34] und Lange unter Mitarbeit von Hesse und Monheim [35–38], auf Basis der Theorie des Entropietransports von Eastman [39], entwickelt werden.

Die grundlegenden Zusammenhänge wurden später von Agar [40] zusammengefasst. Auf Basis der Argumentation von Agar [40] und dem Buchkapitel zur Oberflächen Mikrokalorimetrie von Gottfried und Schuster [41] werden im folgenden Kapitel die Grundlagen des elektrochemischen Peltier-Effekts dargestellt.

### 2.1. Der elektrochemische Peltier-Effekt

Für die Beschreibung des elektrochemischen Peltier-Effekts wird eine Elektrode des Metalls  $M$  betrachtet, die im Kontakt zu einer Lösung des entsprechenden Metallions  $M^+$  und eines Gegenions  $A^-$  steht, wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt ist. Um die Prozesse an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zu erläutern, müssen die Randbedingungen der Grenzfläche genau definiert sein. Auf der Metallseite wird die Grenzfläche durch eine fiktive Ebene  $P$  begrenzt, die so gewählt wird, dass alle in und aus der Grenzfläche fließenden Elektronen die Ebene passieren.

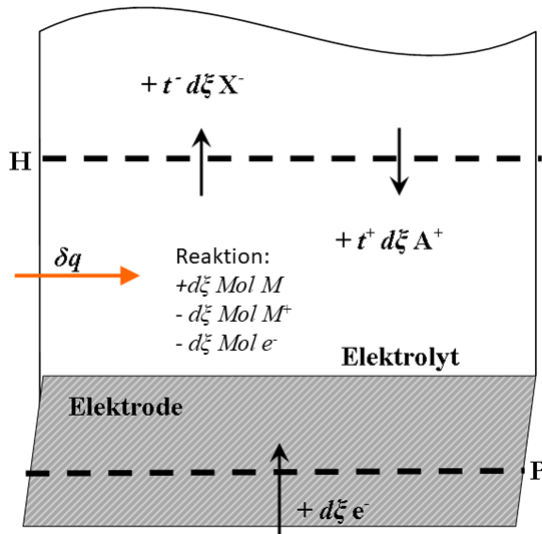
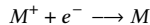


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt an der  $d\xi$  Mol des Metalions  $M^+$  reduziert werden und dabei die Wärme  $q$  mit der Umgebung ausgetauscht wird, sowie des dabei stattfindenden Ionen- und Elektronentransports, durch die Begrenzungen P und H der Grenzfläche.

Auf der Lösungsseite wird die Grenzfläche durch eine sogenannte „Hittorfsche Referenzebene“ [40] begrenzt. Das bedeutet die Ebene ist so weit im Elektrolyten gewählt, dass an ihr die Eigenschaften des Lösungsvolumens herrschen. Wenn Strom durch die elektrochemische Zelle fließt, kann diese Ebene sich dabei derartig bewegen, dass die Lösungsmittelmenge in der Grenzfläche konstant bleibt.

Werden nun durch einen geringen Strom,  $d\xi$  Mol des Metallions  $M^+$  unter reversibler Reaktionsführung zu  $M$  reduziert,



müssen  $t^+ d\xi$  Ionen des reduzierten Ions in die Grenzfläche eintreten, während  $t^- d\xi$  Gegenionen aus der Grenzfläche austreten.  $t^+$  und  $t^-$  sind die jeweiligen Hittorfschen Überföhrungszahlen, welche den Anteil der Ionen am Ladungstransport angeben. Bei dem beschriebenen Prozess ändert sich unter isothermen und isobaren Bedingungen die Entropie der Grenzfläche

um den Beitrag [41]:

$$dS = (s_M - s_{M^+} + t^+ s_{M^+} - t^- s_{A^-} - s_{e^-}) d\xi . \quad (2.1)$$

Die Entropieänderung  $dS$  in Gleichung 2.1 wird dabei durch den Transport von Ionen und Elektronen in die Grenzfläche, sowie den reversiblen Austausch der Wärmemenge  $\delta q_{\text{rev}}$  verursacht. Die Wärmemenge, welche während eines reversiblen Prozesses mit der Umgebung ausgetauscht wird, ist die sogenannte molare Peltierwärme  $\Pi = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{d\xi}$ . Die transportierte Entropie  $\bar{S}_i$  entspricht der Summe der molaren Entropie der transportierten Spezies  $s_i$  und einer ionenspezifischen Eastman Transportentropie  $\hat{s}_i$  [40]

$$\bar{S}_i = (s_i + \hat{s}_i) . \quad (2.2)$$

Die Eastman Transportentropie beruht auf der ständigen Änderung der Solvathülle und der Wasserstruktur beim Transport des Ions durch die Lösung. Die Ionen können dabei die Entropie der umgebenden Lösung erhöhen oder erniedrigen, abhängig davon, ob es sich um ein strukturbildendes oder strukturbrechendes Ion handelt [42]. Die dabei entstehende Wärmeänderung wird vor dem Ion aufgenommen und dahinter freigesetzt. Daher führt der Transport von Ionen durch die Lösung zu einem Wärmetransport.

Da die Entropie eine Zustandsgröße ist, muss die Entropieänderung aus Gleichung 2.1 der Summe aus dem Ionentransport und der durch den Wärmaustausch entstehenden Entropie entsprechen [41]:

$$(s_M - s_{M^+} + t^+ s_{M^+} - t^- s_{A^-} - s_{e^-}) = \left( t^+ \bar{S}_{M^+} - t^- \bar{S}_{A^-} + \bar{S}_{e^-} + \frac{\Pi}{T} \right) . \quad (2.3)$$

Wird für die transportierte Entropie in Gleichung 2.3 ihre Definition 2.2 eingesetzt, kürzen sich die Beiträge der molaren Entropien und die Gleichung kann nach  $\frac{\Pi}{T}$  umgestellt werden [41]:

$$\frac{\Pi}{T} = s_M - s_{M^+} - s_{e^-} - (t^+ \hat{s}_{M^+} - t^- \hat{s}_{A^-} + \hat{s}_{e^-}) = \Delta_{\text{R}}S - \Delta_{\text{T}}S . \quad (2.4)$$

Diese Gleichung gilt allgemein für elektrochemische Reaktionen im des Gleichgewicht. Dabei ist  $\Delta_{\text{R}}S$  die Reaktionsentropie einer elektrochemischen Reaktion, welche allgemein definiert ist durch [43]:

$$\Delta_{\text{R}}S = \sum_j s_{\text{P}j} - \sum_i s_{\text{E}i} , \quad (2.5)$$

wobei P die Produkte und E die Edukte der Reaktion darstellen. Die molaren Entropien der einzelnen Reaktanden, bei der jeweiligen Zusammensetzung der Elektrolytlösung, lassen sich

aus den absoluten molaren Entropien bei einem Druck von 101 325 Pa, einer Aktivität von 1 und bei einer Temperatur von 298.15 K in wässriger Lösung [42], wie folgt berechnen [44] :

$$s_i = s_i^0 - R \ln a_i - RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} . \quad (2.6)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Aktivität ist bei den in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen gering [45] und kann daher vernachlässigt werden. Die absoluten molaren Standardentropien der einzelnen Ionen, der in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyte, sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Soweit nicht anders angegeben werden die zur Berechnung notwendigen Aktivitäten der einzelnen Elektrolytlösungen mit der Software PhreeQC [46] bestimmt.

$\Delta_{\text{T}}S$  wird in dieser Arbeit als Transportentropie bezeichnet und kann unter Kenntnis der East-

Tabelle 2.1.: Absolute molare Standardentropien  $s_i^0$ , Eastman Transportentropien  $\hat{s}_i$  und molare Grenzleitfähigkeiten  $\lambda_0$  der einzelnen Ionen. <sup>a</sup> In Übereinstimmung mit Frittmann et al. [47] wird für die Eastman Transportentropie von  $\text{HSO}_4^-$  der selbe Wert wie für  $\text{ClO}_4^-$  verwendet.

Ion	$s_i^0 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ [42]	$\hat{s}_i / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ [40]	$\lambda_0 / \text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ [48]
$\text{H}^+$	-22.2	43.0	350
$\text{Li}^+$	-8.8	-3.0	39
$\text{Na}^+$	36.8	7.1	50
$\text{K}^+$	80.3	6.7	74
$\text{Cs}^+$	110.9	12.5	77
$\text{OH}^-$	11.4	53.4	198
$\text{F}^-$	56.5	11.4	55
$\text{Cl}^-$	78.7	0	76
$\text{Br}^-$	104.6	0.3	78
$\text{I}^-$	133.5	-7.2	77
$\text{ClO}_4^-$	204.2	-3	67
$\text{HSO}_4^-$	154.0	-3 <sup>a</sup>	50
$\text{SO}_4^{2-}$	64.5	27	80

man Transportentropien und der Überführungszahlen der einzelnen Ionen berechnet werden [40]

$$\Delta_{\text{T}}S = \sum_i \frac{t_i \hat{s}_i}{z_i} . \quad (2.7)$$

Die Hittorf'schen Überführungszahlen können nach Gleichung 2.8 berechnet werden [43]

$$t_i = \frac{\lambda_i^0 |z_i| c_i}{\sum \lambda_i^0 |z_i| c_i} . \quad (2.8)$$

Die zur Berechnung der Transportentropie der in dieser Arbeit eingesetzten Elektrolytlösungen notwendigen molaren Grenzleitfähigkeiten  $\lambda_i^0$  und die Eastman Transportentropien  $\hat{s}_i$  der einzelnen Ionen sind ebenfalls in Tabelle 2.1 aufgeführt.

## 2.2. Irreversible Wärmebeiträge

Bei der experimentellen Bestimmung der Wärmetönung an der Elektrode während einer elektrochemischen Reaktion, entstehen neben der reversiblen Wärme durch die Entropieänderung an der Grenzfläche auch irreversible Wärmebeiträge. Diese werden einerseits durch das Anlegen einer Überspannung, um die Reaktion zu treiben, und andererseits durch den Stromfluss im Elektrolyten hervorgerufen.

Die durch die angelegte Überspannung entstehende Wärme ist proportional zur angelegten Überspannung und der geflossenen Ladung [41]:

$$\delta q_{\text{pol}} = zF|\eta|d\xi, \quad (2.9)$$

wobei  $z$  die Anzahl der beteiligten Elektronen und  $F$  die Faraday-Konstante darstellt.

Durch den Stromfluss im Elektrolyten entsteht aufgrund des Elektrolytwiderstands die sogenannte Joule'sche Wärme [41]:

$$\delta q_{\text{Joule}} = RI^2 dt, \quad (2.10)$$

wobei  $R$  der Widerstand des Elektrolyten und  $I$  der Stromfluss im Zeitraum  $dt$  ist.

Damit ergibt sich für die gesamte mit der Umgebung ausgetauschte Wärme bei einer elektrochemischen Reaktion [41]:

$$\delta q = \Pi d\xi - zF|\eta|d\xi - RI^2 dt. \quad (2.11)$$

Die irreversiblen Wärmebeiträge führen immer zu einer Erwärmung der Elektrode. Während die Überpotentialwärme direkt an der Elektrode entsteht, entsteht die Joule'sche Wärme entlang des Strompfades im Elektrolyten und kann durch geschickte Führung des Experiments in dieser Arbeit vernachlässigt werden [49] (vgl. Kapitel 3.1).



## 3. Experimentelle Aspekte der elektrochemischen Mikrokolorimetrie

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau des Mikrokolorimeters erläutert. Daraufhin werden die elektrochemischen und mikrokolorimetrischen Messmethoden dargestellt und anschließend die Auswertung und Kalibrierung der Messdaten vorgestellt. Im Rahmen dessen wird eine Fehlerbetrachtung durchgeführt. Nachfolgend wird die Präparation verschiedener in dieser Arbeit verwendeter Elektroden ausgeführt. Abschließend wird der Aufbau einer UHV-Aufdampfkammer erläutert und ein aus einem erfolgreichen Bedampfvorgang erhaltener Platinfilm mit der Zyklovoltammetrie charakterisiert.

### 3.1. Das Mikrokolorimeter

Die Messung der Wärmetönung einer elektrochemischen Reaktion kann, wie in Kapitel 2 beschrieben, dazu genutzt werden, um die Peltierwärme elektrochemischer Prozesse zu bestimmen. Neben dem bereits beschriebenen Experiment von Bouty [32], der erstmals die Wärmeänderung an einer Elektrode messen konnte, folgten weitere Studien u.a. von Ozeki [44] und Boudeville [50, 51], bei denen die Temperaturdifferenz zwischen der Elektrode und der Umgebung gemessen wurde. In den beschriebenen Experimenten war der Umsatz, das heißt, die abgeschiedene Kupfermenge von Ozeki so groß, dass die daraus resultierende Temperaturänderung im Bereich einiger Millikelvin lag und daher mittels eines Thermistors messbar war. Die elektrochemischen Prozesse wurden über Sekunden bis Minuten verfolgt, wodurch die verzögerte Reaktionszeit des Aufbaus kaum ins Gewicht fiel.

In der vorliegenden Arbeit sollen jedoch Prozesse mit sehr kleinem Umsatz untersucht werden, bei denen die zu messenden Wärmetönungen im Bereich einiger Mikrokkelvin liegen. Zur Messung solcher kleiner Wärmemengen wurde von Schuster et al. [52] ein Mikrokolorimeter auf Basis dünner Elektroden und einer pyroelektrischen PVDF-Folie entwickelt. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Aufbaus wird die gesamte an der Arbeitselektrode entstehende Wärme unverzüglich und nahezu vollständig vom pyroelektrischen Sensor detektiert. Zusätzlich wird der Einfluss der Joule'schen Wärme aus Gleichung 2.11 reduziert, indem nur kurze 10 - 40 ms Potentialpulse angelegt werden. Da die Joule'sche Wärme aufgrund des Elektrolytwiderstands

beim Stromfluss im Elektrolyten entsteht, wird die dabei entstehende Wärme auf der kurzen experimentellen Zeitskala nicht bis zur Elektrode transportiert [49].

Die von Schuster et al. beschriebenen Probleme durch Verspannungen der Oberfläche konnten in Folge durch Verwendung eines zusätzlichen Substrats zwischen Arbeitselektrode und Sensor minimiert werden [53]. Weitere Verbesserung der Sensitivität erfolgte durch die Verwendung eines  $\text{LiTaO}_3$ -Einkristalls als pyroelektrischen Sensor [54, 55].

Für die mikrokalorimetrischen Messungen dieser Arbeit wird das Kalorimeter, welches von Frittmann et al. beschrieben wurde, verwendet [54]. Das Kalorimeter besteht aus einem Mes-

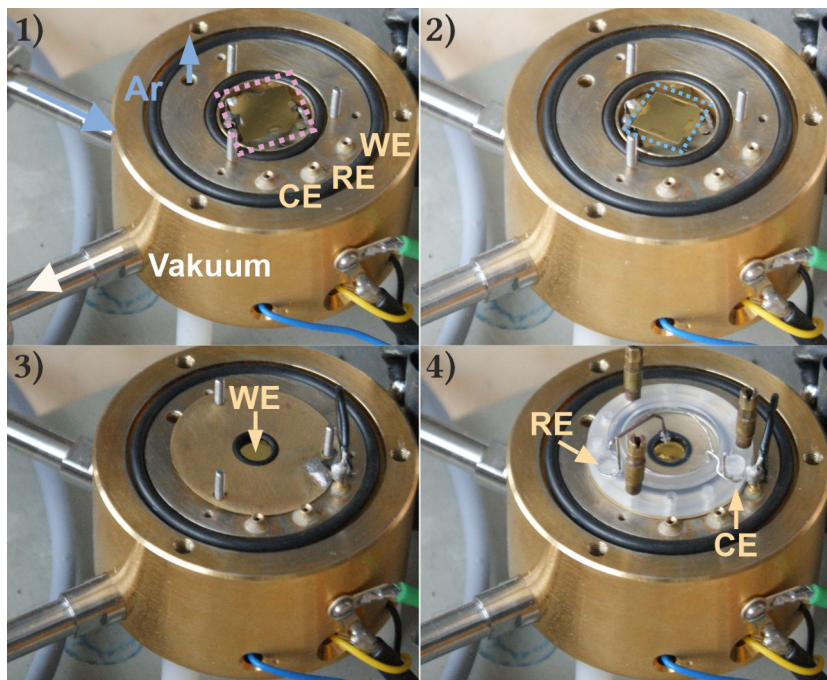


Abbildung 3.1.: Fotoserie des Mikrokalorimetraufbaus: 1) Freiliegender Sensor (pink umrandet), sowie Gasanschlüsse und Kontakte für die Arbeits- (WE), Referenz- (RE) und Gegenelektrode (CE) 2) Positionierung der WE (hellblau umrandet) 3) Positionierung der Messingspange zur Kontaktierung der WE und des Dichtungsringes 4) Montage der elektrochemischen Zelle mit Elektrolytlösung, Pt-Ringelektrode als CE und mit Wasserstoff beladenem Palladiumdraht als RE.

singzylinder, welcher in Abbildung 3.1 dargestellt ist. Im zentralen Bereich befindet sich der  $\text{LiTaO}_3$  Kristall (3.1.1, pink umrandet). Direkt auf dem Sensor werden ein  $50\ \mu\text{m}$  dickes Saphirglas und die Arbeitselektrode (hier ein mit Gold bedampftes Saphirglas, vgl. Kapitel 3.3) deckungsgleich positioniert (Abbildung 3.1.2, hellblau umrandet). Zwischen dem Sensor, dem Saphirglas und der Arbeitselektrode wird ein wärmeleitendes Öl aufgetragen, um den thermischen Kontakt zu verbessern.

Über der Arbeitselektrode wird eine vergoldete Messingspange, welche in der Mitte eine runde Auslassung aufweist, angebracht, um den elektrischen Kontakt mit der Arbeitselektrode herzustellen (Abbildung 3.1.3). Die elektrochemische Zelle wird daraufhin zentrisch über der Arbeitselektrode positioniert (Abbildung 3.1.4). Die Arbeitselektrode wird gegenüber der elektrochemischen Zelle mittels eines Viton O-Ringes mit 5 mm Innendurchmesser abgedichtet. Die exponierte Fläche der Arbeitselektrode beträgt damit  $0.2\ \text{cm}^2$ . Da neben einer gewissen Steifigkeit auch höchste chemische Reinheit elementar für den Aufbau ist, besteht die elektrochemische Zelle aus einem in der Mitte vertieften Polychlortrifluoroethylen, Kel-F, Zylinder mit einem Fassungsvermögen von etwa  $300\ \mu\text{L}$ . Ein als Gegenelektrode verwendeter  $0.5\ \text{mm}$  starker Platindraht verläuft ringförmig an der Außenkante des Zylinders, um eine möglichst große Oberfläche zu gewährleisten. Als Referenzelektrode wird ein Metalldraht verwendet, welcher so gebogen ist, dass er sich in geringem Abstand direkt über der Arbeitselektrode befindet, um den durch Spannungsabfall in der Elektrolytlösung aufgrund des Elektrolytwiderstands, dem sogenannten IR-Drop, zu reduzieren. Für die Experimente in Kapitel 4 und 5 wird als Referenzelektrode ein  $0.5\ \text{mm}$  dicker Platindraht verwendet, während für die Experimente in Kapitel 6 und 7 ein Palladiumdraht verwendet wird, der, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, präpariert wird. Sowohl die elektrochemische Zelle, als auch die Dichtungsringe, sowie die Gegen- und Referenzelektrode werden nach jedem Experiment mit Peroxomonoschwefelsäure und anschließend mit ultrareinem Wasser ( $\rho \geq 18.2\ \text{M}\Omega\ \text{cm}$ ) gereinigt.

Der über der elektrochemischen Zelle befindliche Raum kann mittels eines O-Ring gedichteten Messingdeckels abgedichtet und über eine Bohrung mit Argon überspült werden (3.1.1, blau). Der Raum zwischen der elektrochemischen Zelle und dem pyroelektrischen Sensor kann mittels einer Drehschieberpumpe evakuiert werden (3.1.1, weiß), um den Sensor-Elektroden-Aufbau zusammenzupressen und damit den Wärmekontakt zu verbessern. Zusätzlich ist der gesamte Aufbau von einer Holzbox umschlossen (nicht gezeigt), um Luftkonvektion und Temperaturschwankungen gering zu halten.

### 3.2. Durchführung und Auswertung eines mikrokalorimetrischen Experiments

Ein mikrokalorimetrisches Experiment besteht immer aus dem kompletten Zusammenbau des Sensor-Elektroden-Aufbaus und der elektrochemischen Zelle, nach den Schritten, wie sie in Abbildung 3.1 dargestellt sind. Vor dem Aufbringen der Arbeitselektrode wird diese mit einer Butangasflamme getempert, um Staub und Verunreinigungen zu entfernen. Ab diesem Zeitpunkt wird der Bereich über der Arbeitselektrode mit Argon überspült. Sobald die elektrochemische Zelle fest montiert ist, wird der exponierte Teil der Arbeitselektrode direkt mit der zu untersuchenden Elektrolytlösung oder zunächst mit ultrareinem Wasser bedeckt, um Verunreinigungen der Elektrodenoberfläche zu minimieren. Vor dem Einfüllen der Elektrolytlösung wurde diese mindestens 20 min mit Argon durchspült, um gelösten Sauerstoff auszutreiben. Die Elektrolytlösung wurde stets im Ar-Gegenstrom durch eine kleine Öffnung des Messingdeckels eingefüllt und der Aufbau danach luftdicht verschlossen. Anschließend wurden die elektrochemischen und mikrokalorimetrischen Messungen durchgeführt. Daraufhin wurde der Messingdeckel geöffnet und mit einer Glasscheibe abgedeckt, um die Lasermessungen durchzuführen. Zuletzt wurde die Elektrolytlösung gegen eine  $0.1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung ausgetauscht, als Referenzelektrode ein Platindraht angebracht und die Kalibriermessung durchgeführt.

#### Zyklovoltammetrie

Als elektrochemische Methode zur Oberflächencharakterisierung wird in dieser Arbeit die Zyklovoltammetrie verwendet. Bei dieser Methode wird ein konstanter Potentialvorschub angelegt und das Elektrodenpotential zyklisch zwischen manuell einstellbaren Umkehrpotentialen geändert. Dabei wird die entstehende Stromantwort aufgezeichnet. Die Stromantwort in Abhängigkeit des Elektrodenpotentials ist für die Elektrolytlösung und die eingesetzte Arbeitselektrode charakteristisch und ermöglicht daher Rückschlüsse auf die Elektrolytzusammensetzung bzw. etwaige Verunreinigungen. Um die Zyklovoltammetrie auszuwerten wird typischerweise der gemessene Strom gegen das Elektrodenpotential aufgetragen. Diese Darstellung wird Zyklovoltammogramm (engl. *cyclic voltammogram*, CV) genannt.

In Abbildung 3.2 ist das CV der als Kalibrierlösung verwendeten  $0.1 \text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  auf Au(111) dargestellt. Ausgehend von einem Zellpotential ohne äußeren Stromfluss (engl. *open circuit potential*, OCP) (hier etwa  $0 \text{ V}$ ) wurde mit einem Potentialschub von  $50 \text{ mV s}^{-1}$  das Potential erhöht und nach Überschreiten der Stromspitze bei etwa  $0.15 \text{ V}$ , die durch die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  entsteht, wird bei etwa  $0.4 \text{ V}$  der Potentialvorschub umgekehrt. Bei etwa  $-0.15 \text{ V}$  ist im kathodischen Durchlauf eine Stromspitze zu erkennen, die der Reduktion

von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  zugeordnet werden kann. Nach Überschreiten des Reduktionspeaks wird der Vorschub erneut umgekehrt, bis der Oxidationspeak ein zweites Mal durchlaufen wird.

Neben der Oberflächencharakterisierung wird die Zyklovoltammetrie in dieser Arbeit eben-

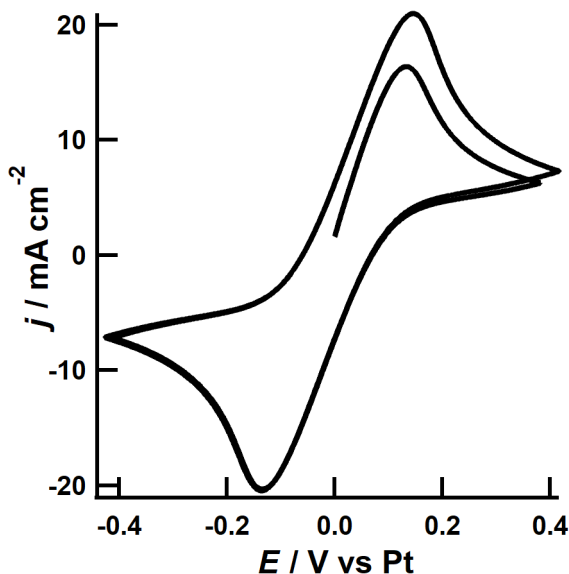


Abbildung 3.2.: CV von  $0.1\text{ M K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  auf  $\text{Au}(111)$ ; Scangeschwindigkeit  $50\text{ mV s}^{-1}$ .

falls zur elektrochemischen Reinigung der eingesetzten Platinoberflächen verwendet. Da Platin sehr anfällig für organische Verunreinigungen ist, kann schon eine kurze Exposition mit Luft dazu führen, dass die Oberfläche mit Kontaminanten besetzt ist. Um polykristalline Platinoberflächen in-situ zu reinigen hat sich die Zyklovoltammetrie als Standardmethode etabliert [56]. Dabei wird die Vorschubrichtung mehrmals zwischen einem Potential kurz vor der Wasserstoffentwicklung von etwa  $0\text{ V}$  und einem Potential kurz vor der Sauerstoffentwicklung bei  $1.4\text{ V}$  gewechselt.

In Abbildung 3.3 sind mehrere Umläufe eines CVs einer Platinfolie in  $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$  dargestellt. Dabei ändert sich die Farbe mit der Zyklenzahl von violett zu rot. Es ist zu erkennen, dass die Stromantwort im Bereich zwischen  $0$  und  $0.3\text{ V}$  zunächst von Zyklus zu Zyklus zunimmt und

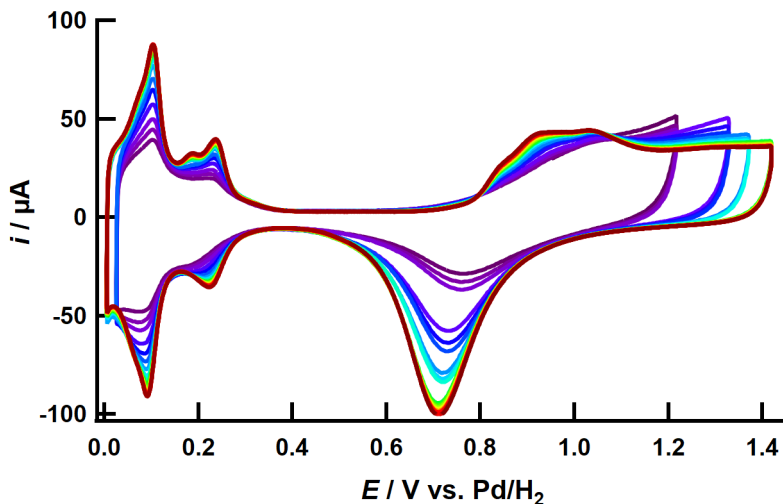


Abbildung 3.3.: CV einer Pt-Folie in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Scangeschwindigkeit von  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Mit steigender Zyklenzahl verändert sich die Farbe von violett zu rot.

später konstant wird. Dies ist damit zu erklären, dass auf der Oberfläche adsorbierte Verunreinigungen bei anodischer Polarisation oxidiert werden und anschließend ins Lösungsvolumen diffundieren.

### Mikrokalorimetische Pulsmethoden

Zur Messung der Wärmetönung der Elektrode werden drei verschiedene Pulsmethoden eingesetzt, deren experimenteller Ablauf im Folgenden erläutert wird.

In Abbildung 3.4 ist der aufgenommene Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturverlauf (rot) innerhalb der ersten 100 ms, wie sie exemplarisch aus den beiden statischen Pulsmethoden, der Potentialpulsmessung und der Strompulsmessung, erhalten werden, dargestellt. Es handelt sich dabei in Abbildung 3.4a um einen 10 ms,  $-100 \text{ mV}$  Potentialpuls bei  $-0.03 \text{ V}$  in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie und in Abbildung 3.4 um einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls aus dem OCP in  $0.1 \text{ M KOH}$  etwa  $-0.07 \text{ V}$  auf einer Platinfolie. Bei der Potentialpulsmessung wird ausgehend von einem eingestellten Startpotential 10 ms nach Beginn der Datenaufnahme ein 10 ms langer Potentialpuls angelegt. Anschließend wird die Zelle für 500 ms auf OCP geschaltet und danach wieder auf das Ausgangspotential geregelt. Die Datenaufnahme findet

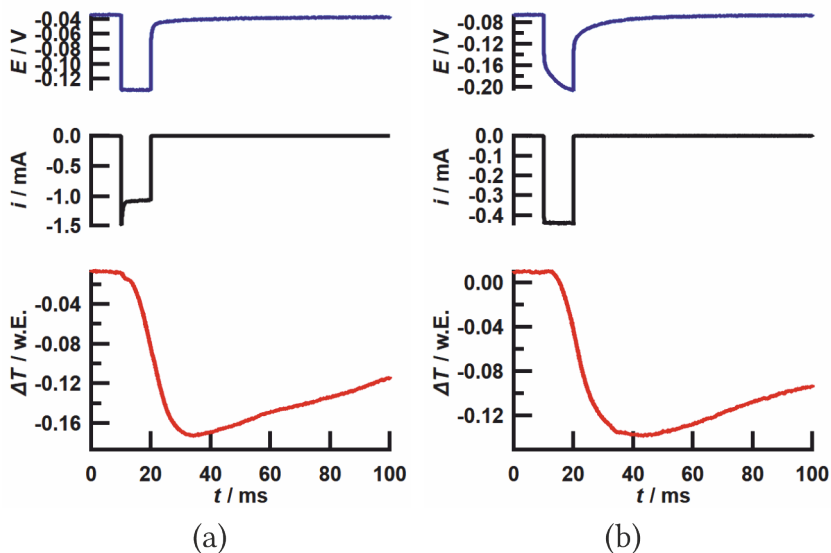


Abbildung 3.4.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (rot) eines a) 10 ms,  $-100$  mV Potentialpulses in  $0.1$  M  $H_2SO_4$  und b) eines 10 ms,  $-450$   $\mu A$  Strompulses in  $0.1$  M KOH jeweils auf einer Pt-Folie.

über insgesamt 1 s statt. Da bei den in dieser Arbeit betrachteten Prozessen der Wärmeeintrag nach spätestens 100 ms abgeschlossen ist, wird zur Übersichtlichkeit nur dieser Zeitbereich dargestellt. Dabei werden die aus dem Potentialpuls resultierende Strom- und Temperaturantwort aufgezeichnet. Anschließend wird nach weiteren 100 ms die nächste Datenaufnahme gestartet. Wenn nicht anders angegeben wird eine Serie mit abwechselnd je drei positiven und negativen Pulsen einer Amplitude angelegt und daraufhin die Amplitude erhöht. Als Amplituden werden typischerweise 20 mV, 40 mV, 60 mV, 80 mV und 100 mV verwendet.

Im Gegensatz dazu befindet sich bei der Strompulsmessung die Zelle zu Beginn der Datenaufnahme im OCP. Ausgehend vom OCP werden nach 10 ms Strompulse mit verschiedener Pulslänge und Pulshöhe angelegt. Nach Ende des Pulses wird die Zelle für die restliche Dauer der Datenaufnahme auf OCP geschaltet. 100 ms nach Ende der Datenaufnahme wird die Datenaufnahme des nächsten Strompulses gestartet. Hierbei wird ebenfalls eine Serie von abwechselnd positiven und negativen aufsteigenden Amplituden verwendet. Diese Messmethode wird für die Kalibrierung und die Untersuchung der Wasserstoffentwicklungsreaktion in Kapitel 7 ein-

gesetzt.

Die dritte Messmethode stellt die Strompulsreihe dar. Dabei wird ausgehend von einem festgelegten Startpotential, eine Serie von 10 ms Strompulsen angelegt, wobei die Zelle nach jedem Strompuls für 1 s auf OCP geschaltet wird. Der darauffolgende Strompuls startet aus dem OCP, welches sich, durch die Veränderung des Gleichgewichtszustandes aufgrund des vorhergegangenen Pulses, neu einstellt. Dieser Zusammenhang ist exemplarisch für zwei aufeinander folgende kontinuierliche Strompulse im Bereich der Wasserstoffunterpotentialabscheidung aus 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie in Abbildung 3.5 dargestellt.

Zu Beginn des ersten Pulses in Abbildung 3.5 ist das OCP bei etwa 0.165 V. Nach Anlegen ei-

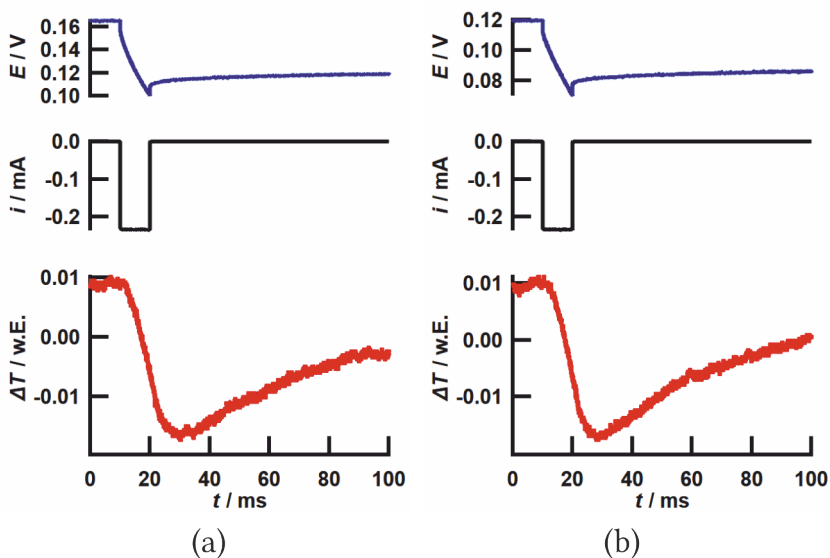


Abbildung 3.5.: Potential- (blau), Strom- (schwarz) und Temperaturtransienten (rot) zweier aufeinanderfolgender Strompulse einer Strompulsreihe mit einer Amplitude von  $-250 \mu\text{A}$  in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Pt-Folie.

nes 10 ms,  $-250 \mu\text{A}$  Strompulses verändert sich das Potential annähernd linear auf 0.1 V. Nach Ende des Pulses, fällt das Potential zunächst durch den IR-Drop steil und danach innerhalb der ersten 100 ms leicht ab und bleibt danach konstant bei etwa 0.12 V. Der etwa 1 s später angelegte 10 ms,  $-250 \mu\text{A}$  Strompuls in Abbildung 3.5 startet am neuen OCP bei 0.12 V, welches sich am Ende des vorherigen Pulses eingestellt hat.



Da hierbei der Oberflächenzustand schrittweise geändert wird, kann ein großer Potentialbereich kontinuierlich untersucht werden. Dafür wird das Startpotential außerhalb des zu untersuchenden Bereichs gewählt und der Bereich daraufhin mittels der kontinuierlichen Strompulsreihe durchlaufen. Ist der zu untersuchende Bereich durchlaufen, wird die Strompulsamplitude umgekehrt und der Bereich umgekehrt durchlaufen. Diese Methode wird auch als zyklische Mikrokolorimetrie [57] bezeichnet.

## Auswertung und Kalibrierung

Von Etzel et al. wurde gezeigt, dass die Wärme meist mit guter Genauigkeit aus dem Temperaturmaximum direkt am Ende des Pulses bestimmt werden kann [53]. Dies ist aber nur dann möglich, wenn der Wärmeeintrag am pyroelektrischen Sensor nicht durch einen langsamen Wärmetransport durch den Sensor-Elektroden-Aufbau verzögert ist. Außerdem kann es auch bei der elektrochemischen Reaktion zu einem verzögerten Wärmeeintrag, z.B. durch eine nachgelagerte chemische Gleichgewichtseinstellung, kommen. Der zweite Fall wird in dieser Arbeit als nachgelagerte Wärme bezeichnet.

Wie aus Abbildung 3.4 zu erkennen, kann das Temperaturmaximum im Vergleich zum Pulsende bei 20 ms bis zu 15 bzw. 25 ms verzögert auftreten. Um den Wärmeeintrag dennoch bestimmen zu können, wird ausgenutzt, dass die Wärmeleitung einer linearen, partiellen Differentialgleichung folgt. Damit kann die Wärmeantwort als Summe einzelner Wärmeeinträge beschrieben werden. Dies bedeutet, dass die experimentelle Temperaturantwort mittels genau definierter Wärmetransienten nachgebildet werden kann. Um genau definierte Wärmetransienten zu erhalten, wird die Elektrode mit 2 ms langen Laserpulsen erwärmt, da der Wärmeeintrag eines Laserpulses nur während der Bestrahlung stattfindet. Da auch das zeitliche Abklingverhalten des Wärmeeintrags nachgebildet werden soll, ist es wichtig, dass die Zelle während der Laserpulse mit der Elektrolytlösung oder Wasser befüllt ist, um die Dissipation der Wärme in die Lösung zu berücksichtigen.

Der experimentelle Temperaturverlauf einer Reaktion  $T(t)$  kann aus  $n$  Laserpulsen mit der Pulsdauer  $\Delta t$  nachgebildet werden, in dem die Amplitude  $a_i$  der Pulse so angepasst wird, so dass der nachgebildete Temperaturverlauf mit dem experimentellen übereinstimmt [49]

$$T(t) = \sum_{i=1}^n a_i \cdot P(t - \Delta t \cdot i) . \quad (3.1)$$

Werden die Amplituden der einzelnen Pulse über die Zeit addiert, ergibt sich die Gesamtwärme, während die Amplituden der einzelnen 2 ms Laserpulse den mittleren Wärmefluss innerhalb dieser 2 ms beschreiben. Wird eine Laseranpassung für den Potential- und Strompuls aus Abbildung 3.4 vorgenommen, wie sie in Abbildung 3.6 dargestellt ist (schwarz, unten, links), ist zu

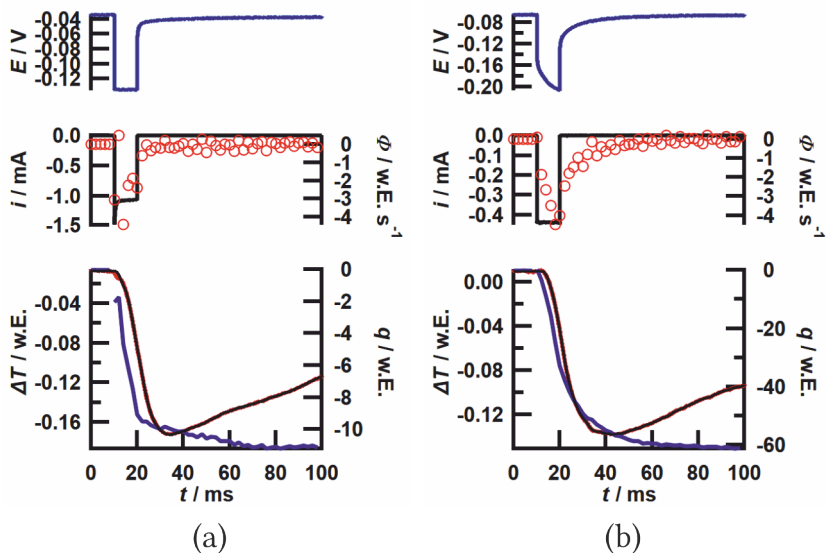


Abbildung 3.6.: Potential- (blau, oben), Strom- (schwarz, mitte) und Temperaturtransienten (rot), sowie Laseranpassung (schwarz, unten), Gesamtwärme (blau, unten) und Wärmefluss (rote Kreise) eines a) 10 ms, -100 mV Potentialpulses in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und b) eines 10 ms, -450  $\mu\text{A}$  Strompulses in 0.1 M KOH jeweils auf einer Pt-Folie.

erkennen, dass der Wärmefluss (rote Kreise, mitte, rechts) und die Gesamtwärme (blau, unten, rechts) für den Potentialpuls nach 20 ms in etwa konstant sind. Damit ist die Verzögerung des Temperaturmaximums auf den experimentellen Wärmekontakt zurückzuführen. Demgegenüber ist für den Strompuls auch nach Ende des Pulses noch ein signifikanter Wärmefluss zu erkennen und die Gesamtwärme nimmt weiter ab.

Durch die Laseranpassung kann sonach zwischen einem verzögerten Wärmeeintrag aufgrund der Wärmeleitung des Sensor-Elektroden-Aufbaus und einem verzögerten Wärmeeintrag durch nachgelagerte Wärme unterschieden werden.

Die Darstellung und Zuordnung der Potential- (blau, oben), Strom- (schwarz, mitte) und Temperaturantwort (rot, unten) mit der jeweiligen Laseranpassung (schwarz, unten), der Gesamtwärme (blau, unten) und dem Wärmefluss (rote Kreise) nach Abbildung 3.6 bleibt in der kompletten Arbeit einheitlich und wird im Folgenden als Messkurven bezeichnet.

Um die ermittelte Gesamtwärme auf den Reaktionsumsatz zu beziehen, kann die Umsatzvaria-

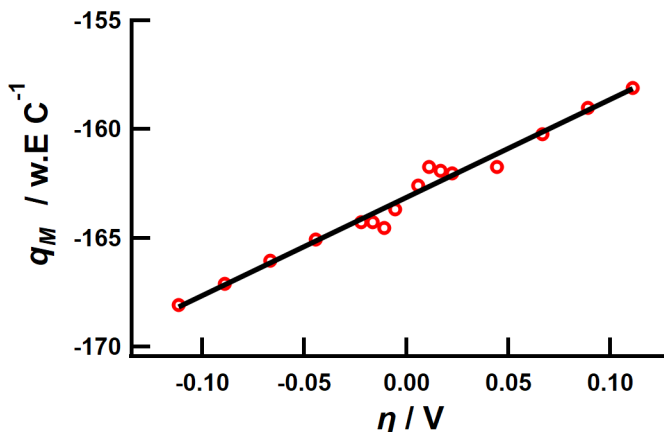


Abbildung 3.7.: Lineare Anpassung der molaren Wärme einer Strompulsmessung in 0.1 M  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  in Abhängigkeit des Überpotentials.

ble durch die geflossene Ladung ausgedrückt werden [55]:

$$d\xi = \frac{dQ}{zF} . \quad (3.2)$$

Damit kann für die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme aus Gleichung 2.11, unter Vernachlässigung der Joule'schen Wärme, geschrieben werden:

$$\frac{\delta q}{dQ} zF = q_m = \Pi - zF|\eta| , \quad (3.3)$$

wobei  $q_m$  der molaren Wärme entspricht. Wird die molare Wärme bei verschiedenen Potentialpulsamplituden gemessen und gegen das angelegte Überpotential aufgetragen, kann die molare Peltierwärme aus dem Achsenabschnitt einer linearen Anpassung der molaren Wärme, also der molaren Wärme bei 0 V Überpotential, ermittelt werden.

Wird dieses Verfahren zusätzlich für eine Reaktion mit bekannter Peltierwärme angewendet, kann die experimentell ermittelte Peltierwärme mit der theoretischen Peltierwärme dieser Reaktion verglichen und damit ein Kalibrierfaktor für die erhaltenen Wärmewerte eines Experiments bestimmt werden. Dafür wird in dieser Arbeit die von Boudeville angegebene Peltierwärme der 0.1 M  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung auf Platin [51] von  $-45.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  verwendet.

## Reproduzierbarkeit und Fehlerabschätzung

Die mikrokalorimetrischen Wärmemessungen sind durch verschiedene Einflüsse fehlerbehaftet. Diese Einflüsse können in drei Ebenen eingeteilt werden: Innerhalb eines Experiments besteht ein statistischer Fehler zwischen den einzelnen Messungen. Darüber hinaus besteht sowohl ein statistischer Fehler als auch ein systematischer Fehler zwischen zwei Experimenten. Zuletzt besteht ein systematischer Fehler der experimentellen Methode.

Der statistische Fehler eines Experiments wird durch äußere Einflüsse wie z.B. Druck und Temperatur bestimmt. Besonders Temperaturschwankungen, die zu einer Drift führen, treten dabei zufällig auf. Da diese Schwankungen somit statistisch über ein Experiment verteilt sind, werden innerhalb eines Experiments Messungen mehrfach wiederholt, um den Einfluss dieser Effekte einschätzen zu können. Besonders bei Pulsmessungen, bei denen die Temperaturantwort klein ist, z.B. bei kleinen Überpotentialen, ist der relative Beitrag der Drift groß. Daher schwankt die aus der Temperaturantwort bestimmte Wärme bei kleinen Überpotentialen stärker.

Der systematische Fehler zwischen zwei Experimenten wird im Wesentlichen durch die Montage des Sensor-Elektroden-Aufbaus und dem damit verbundenen Wärmekontakt und die Oberflächenpräparation verursacht. Da die Anpassung der Temperaturantwort mittels Laserpulsen, umso ungenauer wird, je stärker das Temperaturmaximum verzögert ist, kann ein schlechter thermischer Kontakt zu einer Abweichung zwischen vergleichbaren Messungen im Rahmen zweier unterschiedlicher Experimente führen. Außerdem kann durch die unterschiedliche Rauheit der Oberfläche bei zwei unterschiedlichen Experimenten, bei gleichem Überpotential mehr oder weniger Ladung fließen. Daher ist die Größe des Temperatursprungs zwischen zwei Experimenten unterschiedlich, wodurch sich auch die Größe der thermischen Drift relativ zur Größe des Temperatursprungs unterscheiden kann.

Um den Fehler innerhalb eines Experiments und zwischen zwei Experimenten zu beurteilen, wird die Reproduzierbarkeit der molaren Wärme der Wasserstoffentwicklungsreaktion in Abbildung 7.4b und 7.13b betrachtet. Wie in Kapitel 7 diskutiert, zeigt sich, dass die molare Wärme innerhalb eines Experiments sehr gut reproduziert werden kann ( $\ll 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und auch zwischen zwei Experimenten eine gute Übereinstimmung aufweist ( $< 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

Um den statistischen Fehler, z.B. bei der Berechnung der Reaktionsentropie aus der ermittelten Peltierwärme in Kapitel 6.4, zu berücksichtigen, wird der Mittelwert der Messungen mehrerer Experimente und die jeweilige Standardabweichung des Mittelwerts gebildet.

Der systematische Fehler der Methode ist im Wesentlichen durch die Ungenauigkeit bei der Wärmeermittlung bestimmt. Die zur Kalibrierung der Wärmewerte verwendete Peltierwärme von  $-45.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist selbst ein Messwert und damit fehlerbehaftet. Hierbei wurde für die Peltierwärme derselben Reaktion von Wang et al. [58] ein Wert von  $-41.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden.

Bereits daraus ergibt sich ein relativer Fehler der Kalibrierung von 8% [54]. Der Fehler der Methode beläuft sich damit auf etwa  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  [45].

### 3.3. Präparation der Elektroden

#### Referenzelektroden

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedliche Referenzelektroden verwendet. Bei den Messungen auf Au(111) in Kapitel 4 und 5 wird ein Pt-Draht verwendet. Dabei handelt es sich um eine sogenannte Pseudoreferenzelektrode. Da keine gemeinsamen Komponenten zwischen der Elektrode und der Elektrolytlösung vorliegen, kann sich kein thermodynamisches Gleichgewicht einstellen und damit das Elektrodenpotential nicht genau bestimmt werden [59]. Weiter schwankt das Potential der Pt-Pseudoreferenzelektrode in den in Kapitel 4 und 5 untersuchten Elektrolytlösungen über den Verlauf eines Experiments um bis zu 100 mV. Dies könnte auf eine Zunahme von Sauerstoff in der Lösung zurückgeführt werden. Der Vorteil einer Pt-Referenzelektrode ist jedoch, dass ein einfacher Metalldraht ohne weitere Vorbehandlung als Referenzelektrode eingesetzt werden kann.

In den Messungen auf Platinoberflächen aus Kapitel 6 und 7 kann keine Pt-Pseudoreferenzelektrode eingesetzt werden, da Potentiale nahe an dem der Wasserstoffentwicklungsreaktion angelegt werden bzw. die Wasserstoffentwicklungsreaktion untersucht wird. Sobald Wasserstoff in der Lösung entsteht, verändert sich das Potential der Pt-Elektrode von etwa 0.6 - 0.8 V gegen die Standardwasserstoffelektrode in Richtung 0 V gegen die Standardwasserstoffelektrode, da das Potential der Referenzelektrode nun dem Gleichgewichtspotential der Wasserstoffentwicklung entspricht.

Daher wird bei den Messungen auf Platinoberflächen eine Palladiumhydridelektrode eingesetzt. Wenn an einer Palladiumelektrode Wasserstoff entwickelt wird, bildet sich eine Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Palladiumhydrid an der Oberfläche. Wird diese Elektrode in eine wässrige Elektrolytlösung eingetaucht, bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den Protonen in Lösung und dem Wasserstoff des Palladiumhydrids aus. Das Potential einer solchen Elektrode liegt bei korrekter Präparation sehr stabil bei 0.05 V gegen die Standardwasserstoffelektrode und ist unabhängig von in der Lösung vorhandenem  $\text{H}_2$  [60].

Die Elektrode wurde nach der Methode von Conway und Currie [60] präpariert, indem ein in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingetauchter Platindraht etwa 10 min abwechselnd kathodisch (1 min) und anodisch (etwa 90 s) bei etwa 2 V polarisiert wurde, wobei die Elektrolyse unter kathodischer Polarisation beendet wurde. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht. Die mit dieser Methode präparierten Referenzelektroden wurden direkt nach der Elektrolyse in die elektrochemische Zelle transferiert.

## Goldelektroden

Als Arbeitselektrode bei den Experimenten in Kapitel 4 wird ein (111) texturierter Goldfilm eingesetzt. Dazu werden 8 mm × 8 mm Saphirgläser in einer UHV-Aufdampfkammer mit Gold bedampft. Vor der Bedampfung wurden die Saphir Substrate mehrfach in Peroxomonoschwefelsäure und mit ultrapurem Wasser gereinigt. Anschließend wurden die Substrate zwei mal in ultrapurem Wasser ausgekocht und mit einer Butangasflamme getrocknet. Nach dem Transfer in die UHV-Kammer wurden die Substrate etwa 1 h bei 200 - 400 °C ausgeheizt und bis zur Bedampfung auf unter 100 °C abkühlen lassen. Bei einem Druck kleiner  $<5 \cdot 10^{-6}$  mbar wurden anschließend, durch Aufschmelzen von Gold in einem Wolframschiffchen, etwa 250 nm mit einer Rate von 0.5 - 1 nm s<sup>-1</sup> aufgedampft.

## Platinelektroden

Als Arbeitselektroden für die Messungen aus Kapitel 6 und 7 kamen verschiedene Platinoberflächen zum Einsatz.

Einerseits wurden 50 µm dicke Platinfolien verwendet. Dazu wurde aus einer 25 mm × 25 mm großen Platinfolie mit einer Lochstanze 9 mm große Kreise ausgestanzt. Die ausgestanzte Platinfolien wurden anschließend und nach jeder Benutzung mit Peroxomonoschwefelsäure und ultrapurem Wasser gereinigt und in ultrapurem Wasser gelagert. Wenn sich die Elektroden durch das Stanzen, oder durch den Auf- und Abbau des Sensor-Elektroden-Aufbaus verformt haben, wurden diese zur Rotglut erhitzt und zwischen zwei Objektträgergläsern flach gepresst. Andererseits wurden Platinfilme verwendet, welche elektrochemisch auf Au(111)-Filmen (vgl. vorheriger Abschnitt) abgeschieden wurden. Sowohl mit der Methode von Uosaki et al. [61] als auch von Hyun et al. [62] können sehr dünne Platinfilme ( $<5$  ML) pseudomorph auf einer Au(111) Elektrode abgeschieden werden, sodass das aufwachsende Platin die Oberflächenorientierung des Goldes übernimmt. Bei der Anwendung beider Methoden traten mehrere experimentelle Probleme auf. Wenn als Goldsubstrat ein 250 nm Goldfilm auf Saphir verwendet wurde, löste sich dieser im Laufe der Platinabscheidung von der Oberfläche ab. Daher wurden für die Präparation der Platinfilme zusätzlich 2 nm Chrom als Haftschiicht auf die Saphirgläser abgeschieden, bevor diese mit Gold bedampft wurden. Ein weiteres Problem ist, dass sobald sehr dünne Platinfilme mit mehr als 1 V gegen Pd/H<sub>2</sub> anodisch polarisiert werden, z.B. um sie elektrochemisch zu reinigen, die für Platin typischen Stromspitzen im CV verschwinden und die Filme damit nicht mehr für die Untersuchungen in dieser Arbeit geeignet sind.

Daher wurden in der vorliegenden Arbeit Platinfilme, bei denen nach der Methode von Liu et al. [63] mehr als 30 Lagen Platin in-situ abgeschieden wurden oder Filme, die durch Volumenabscheidung von Platin aus 3 mM K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in 0.5 M NaCl erzeugt wurden, verwendet. Nach der Abscheidung wurde die Zelle etwa zehn mal mit ultrapurem Wasser gereinigt, bevor

die zu untersuchende Elektrolytlösung eingefüllt wurde. Diese Filme zeigen allerdings keine einkristallinen Eigenschaften, sondern sind polykristallin und besitzen im Gegensatz zu den Platinfolien wesentlich rauere Oberflächen [62].

### 3.4. Aufbau einer UHV-Präparationskammer

Zur Untersuchung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt sind möglichst genau definierte experimentelle Rahmenbedingungen optimal. Da bei polykristallinen Oberflächen der Einfluss der einzelnen Einkristalloberflächen nicht voneinander trennbar ist, wäre die Verwendung von einkristallinen Oberflächen vorteilhaft. Von verschiedenen Gruppen konnte gezeigt werden, dass Platin auf Saphir, Kohlenstoff oder Yttrium stabilisiertem Zirkonium Substraten bei einer Gasphasenabscheidung epitaktisch als Pt(111) aufwachsen kann [64–67]

Allerdings kann die für Gold verwendete UHV-Aufdampfkammer nicht für Platin verwendet werden, da Platin einen wesentlich höheren Schmelzpunkt als Gold besitzt und an diesem bereits mit Wolfram legieren würde. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit eine Aufdampfkammer für die Gasphasenabscheidung von Platin geplant und aufgebaut, um mit einem Elektronenstrahl-Stabverdampfer Platin auf Saphirglas aufzudampfen.

Da Braunschweig et al. zeigen konnten, dass mit einem Elektronenstrahlverdampfer verdampftes Platin auf  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) als gestufte Pt(111) Oberfläche aufwachsen kann, wenn die Substrate während der Bedampfung beheizt werden, wurden ein spezieller Proben- und Substrathalter entworfen, um die Saphirsubstrate während der Bedampfung heizen zu können.

In Abbildung 3.8 sind der Substrathalter und der Probenhalter schematisch dargestellt. Der Probenhalter besteht aus zwei  $30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$  großen Molybdänplatten. In die obere der beiden Platten ist ein M2 Gewinde geschnitten, damit die beiden Platten mittels einer M2 Schraube aus Molybdän miteinander verschraubt werden können. Die obere Platte in Abbildung 3.8a ist dabei die dem Verdampfer zugewandte Seite. Aus der oberen Platte sind vier quadratische  $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$  Aussparungen für die zu bedampfenden Saphirsubstrate heraus gefräst. Damit die Substrate im Halter stabilisiert sind, steht an allen Seiten der Aussparungen eine trapezförmige Halteschiene über. In der Abbildung ist nicht zu erkennen, dass die untere Platte im Bereich der Aussparungen um etwa  $0.3\text{ mm}$  erhöht ist, damit die Saphirgläser nicht seitlich aus dem Halter fallen können.

Der Substrathalter wird zur Bedampfung in zwei gebogene  $0.3\text{ mm}$  dicke Tantalschienen (I) des Probenhalters platziert. Um die Substrate während der Bedampfung zu erwärmen, sind etwa  $9\text{ mm}$  über dem Substrathalter vier in Reihe geschaltene  $100\text{ W}$  Halogenlampen (II) zentrisch über jeder Aussparung angebracht. Für die thermische Isolierung des Probenhalters sind alle Verbindungsstücke mit einer Korundkeramik (III) abgedeckt. Zusätzlich wurden zwei  $0.2\text{ mm}$  dicke Tantalbleche als Hitzeschild (IV) angebracht. Der Probenhalter ist in der Kammer über

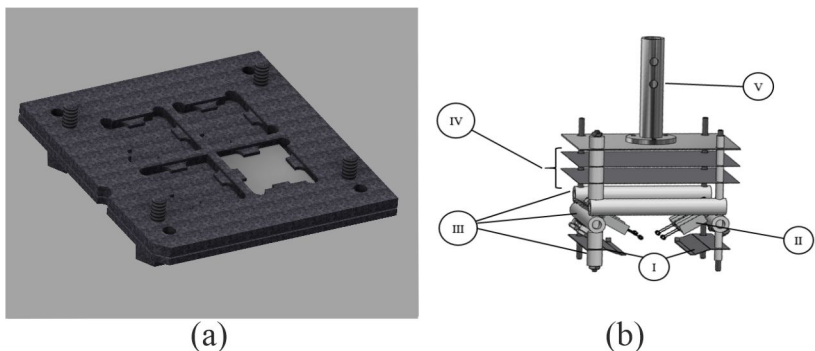


Abbildung 3.8.: a) Molybdän-Substrathalter b) Probenhalter mit:(I) Tantschiene für Substrathalter (II) Heizung mittels Halogenlampen (III) Korundisolierung (IV) Tantal Hitzeschild (V) Halterung für Schiebedurchführung. Umsetzung des Entwurfs in Autodesk Inventor durch Dieter Waltz.

eine Schiebedurchführung montiert (V).

In Abbildung 3.9 ist eine schematische Zeichnung der Platinaufdampfkammer dargestellt. Bei der Probenkammer (violett umrandet), handelt es sich um ein CF 160 Kreuzstück, in welches über einen CF 160/CF 35 Reduzierflansch (1) der Stabverdampfer in die Probenkammer eingeführt wird. Neben der Probenkammer ist ein CF 100 Würfel angebracht, welcher als Schleuse dient (grün umrandet). Die beiden Kammern sind über ein CF 35 Ventil (2) verbunden. Der Substrathalter kann von der Schleusenkammer in die Probenkammer über einen Manipulator (3) bewegt und in den beweglichen Probenhalter (rot umrandet) positioniert werden.

Sowohl die Schleusenkammer, als auch die Probenkammer können mit Turbomolekularpumpen (4) auf einen Druck  $< 2 \times 10^{-8}$  mbar evakuiert werden. Die Turbomolekularpumpen sind jeweils über ein Ventil (5) mit den beiden Kammern verbunden und werden mit einer Drehschieberpumpe gepumpt.

Auf der Probenkammer ist ein CF 160 Flansch mit mehreren kleineren Flanschen (6) angebracht, an welchem die Schiebedurchführung (V / 6a) befestigt ist, durch den der Probenhalter nach oben und unten bewegt werden kann. Zusätzlich ist eine elektrische Durchführung für die Heizung (6c) und ein Flansch für eine Quarzmikrowaage (6b) angebracht. Über den Flansch (6d) ist eine Thermoelementdurchführung angebracht, womit die Temperatur des Substrats und der Kammer über ein Ni/NiCr Thermoelement verfolgt werden kann.



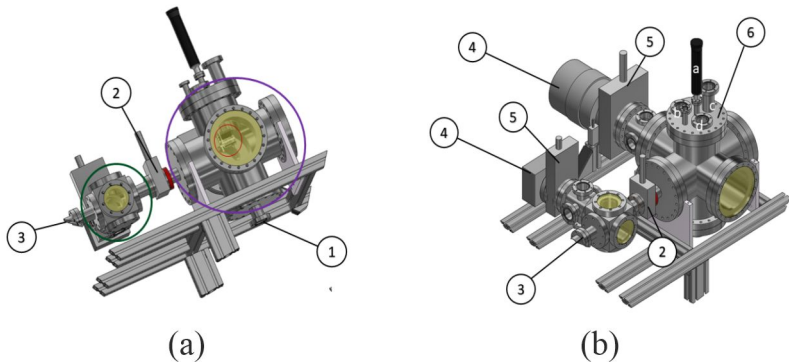


Abbildung 3.9.: Schematische Abbildung der UHV-Apparatur mit Schleusenkammer (grün) und Probenkammer (violett): (1) Flansch für Stabverdampfer (2) Ventil zwischen den Kammern (3) Manipulator (4) Turbomolekularpumpe (5) Ventil zur Pumpe (6) Flansch mit (a) Schiebedurchführung (b) Quarzmikrowaage (c) elektrischer Durchführung und (d) Thermoelementdurchführung. Umsetzung des Entwurfs in Autodesk Inventor durch Dieter Waltz.

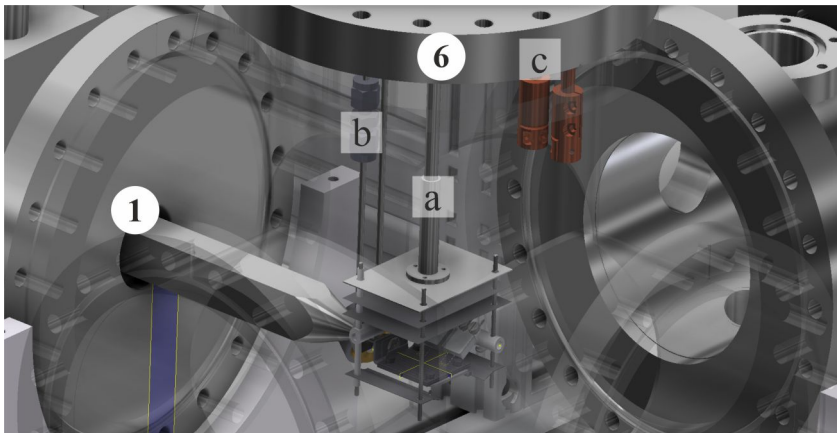


Abbildung 3.10.: Innenansicht der Probenkammer: (1) Manipulator (6a) Schiebedurchführung mit angebrachtem Probenhalter (6b) Quarzmikrowaage (6c) elektrische Durchführung. Umsetzung des Entwurfs in Autodesk Inventor durch Dieter Waltz.

In Abbildung 3.10 ist die Übergabe des Substralthalers zwischen Manipulator und Probenhalter, sowie die Anordnung im Innenraum der Probenkammer dargestellt. Es ist dabei ebenfalls zu erkennen, dass die Quarzmikrowaage (gelb eingefärbt) etwa in derselben Höhe positioniert ist, wie der Substralthalter, um die Schichtdicke während der Bedampfung möglichst genau verfolgen zu können. Der Abstand zwischen der Schmelzperle des Platins und dem Substralthalter beträgt in dieser Konfiguration etwa 10 cm.

Mit einem Elektronenstrahl-Stabverdampfer der Firma Tectra wurde in der beschriebenen Konfiguration ein etwa 50 nm dicker Platinfilm auf die Saphirsubstrate aufgedampft. Vor der Bedampfung wurden die Substrate so vorbereitet, wie es bereits für die Präparation der Saphirsubstrate für die Bedampfung mit Gold beschrieben wurde. Über die Halogenlampen wurde der Substralthalter vor der Bedampfung auf über 600 °C erwärmt. Bei einer Spannung von 2.8 kV und einem Filamentstrom von etwa 8 A wurde mit einem Emissionsstrom von 12 mA, etwa 10 Minuten lang Platin verdampft. Daraufhin wurde die Bedampfung gestoppt. Sobald der Probenraum abgekühlt war, wurden die Substrate ausgeschleust. Nach dem Ausbau aus dem Substralthalter, wurde der auf diese Weise präparierte Platinfilm mit ultrapurem Wasser bedeckt und in die elektrochemische Zelle transferiert. Vor dem Einbau in die elektrochemische Zelle wurde der Platinfilm kurz mit einer Butangasflamme getrocknet und mit Argon überströmt. Direkt nach dem Einbau wurde zur Charakterisierung ein CV in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gemessen, welches in Abbildung 3.11 dargestellt ist. Das CV zeigt im UPD-Bereich (siehe Kapitel 6) den für Pt(111) zu erwartenden erhöhten Stromfluss ohne ausgeprägte Stromspitzen [68]. Allerdings können im Bereich zwischen 0.35 und 0.6 V gegen Pd/H<sub>2</sub> die Stromspitzen, die der Sulfatadsorption zugeordnet werden können und für diese Oberfläche ebenfalls charakteristisch sind [69], nicht beobachtet werden. Mit der in Kapitel 7.4 beschriebenen Methode konnte die elektrochemisch aktive Fläche über die H-UPD Ladung bestimmt werden. Diese beträgt 0.18 cm<sup>2</sup> und ist damit vergleichbar mit der geometrisch zugänglichen Fläche.

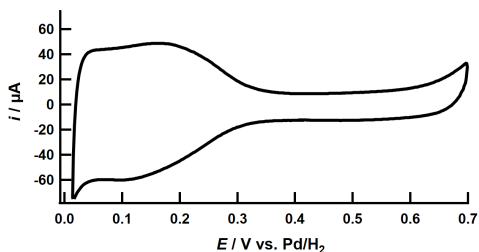


Abbildung 3.11.: CV eines Pt-Films auf Saphir in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; Scangeschwindigkeit 200 mV s<sup>-1</sup>

## 4. Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht an einer Au(111) Elektrode

In diesem Kapitel werden zunächst grundlegende Aspekte der elektrochemischen Doppelschicht in wässrigen Elektrolyten an Metallelektroden dargestellt. In diesem Zusammenhang wird erläutert, warum sich die Au(111)-Elektrode für die Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht anbietet. Anschließend werden Ergebnisse aus mikrokalorimetrischen Messungen bei der Polarisation der Elektrode in verschiedenen Elektrolytlösungen dargestellt. Dabei wird vor allem auf die Reaktionsentropie der spezifischen Adsorption von Anionen auf der Oberfläche und den Einfluss von Kationen auf die Reaktionsentropie eingegangen. Nachfolgend werden verschiedene Modelle zur Erklärung der Variation der Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses mit dem Potential vorgestellt. Im Rahmen dessen werden Ergebnisse aus Messungen in nicht-wässrigen Elektrolyten diskutiert, um den Einfluss des Lösungsmittels zu verstehen.

### 4.1. Grundlegende Aspekte

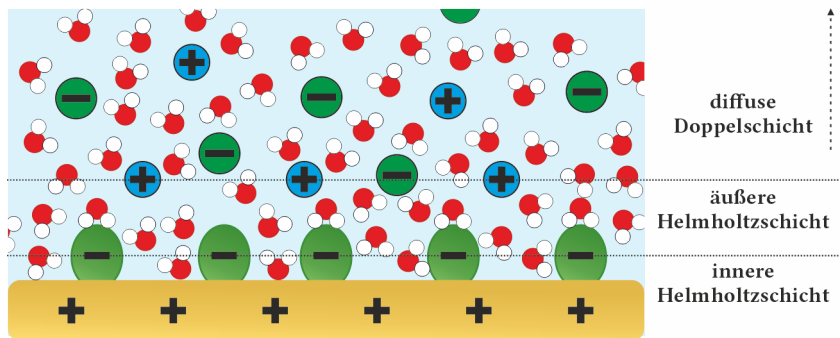


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt mit spezifischer Adsorption nach den Ausführungen von Grahame [70].

Goldoberflächen stellen eine der wichtigsten elektrochemischen Modelloberflächen dar und gewinnen in neuerer Zeit immer mehr an technologischer Relevanz, z.B. für die  $\text{CO}_2$ -Reduktion [71]. Als Edelmetall ist Gold in weiten Potentialbereichen inert gegenüber den meisten Elektrolyten und daher treten in wässrigen Lösungen wenige bis keine Nebenreaktionen des Elektrodenmaterials selbst auf. Weiterhin ist die Wasserstoffentwicklungsreaktion auf dieser Oberfläche stark gehemmt. Dadurch gibt es auf Gold einen sehr großen Doppelschichtbereich, d.h. einen Bereich, in dem keine elektrochemischen Reaktionen stattfinden. Dieser ist in wässrigen Elektrolyten typischerweise kathodisch durch die Wasserstoffentwicklungsreaktion und anodisch durch die Oxidation des Elektrodenmaterials oder des Elektrolyten begrenzt. Da auf Goldoberflächen keine Wasserstoffunterpotentialabscheidung stattfindet, besitzen Goldoberflächen einen großen Doppelschichtbereich und können daher über einen weiten Bereich polarisiert werden, wodurch das Verhalten des Elektrolyten bei hohen Oberflächenladungen beobachtet werden kann [72]. Dies stellt einen Vorteil gegenüber anderen Modellelektroden wie z.B. der Quecksilberelektrode dar. Historisch wurden die meisten Erkenntnisse über die thermodynamischen Eigenschaften der Grenzfläche in wässrigen Elektrolyten mittels Quecksilberelektroden gewonnen [70, 73–75] da Quecksilber bei Raumtemperatur flüssig ist und dessen Oberflächenspannung daher eine leicht zugängliche Observable darstellt [76]. Durch Anwendung der sogenannten Elektrokapazitätsgleichung lassen sich, durch Messung der Oberflächenspannung Größen wie die Kapazität oder die Oberflächenexzesskonzentration einzelner Ionen bestimmen [77]. Diese Größen sind notwendig für die vollständige thermodynamische Beschreibung und damit das Verständnis der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt.

Die gängige Vorstellung der Struktur dieser Grenzfläche im Doppelschichtbereich ist in Abbildung 4.1 exemplarisch dargestellt. Durch Änderung der Ladung der Metalloberfläche reichern sich entgegengesetzt geladene Ionen vor der Oberfläche an. Diese Vorstellung wurde zunächst von Hermann von Helmholtz geprägt und als „electriche Doppelschicht“ [78] bezeichnet. Von Helmholtz beschreibt die Elektrode und die Schicht entgegengesetzt geladener Ionen analog zu einem Plattenkondensator. Gouy [79] und Chapman [80] ergänzten das Modell, indem sie berücksichtigten, dass die thermische Bewegung der Ionen dieser starren Anordnung entgegenwirkt. Das Modell von Gouy und Chapman wird oft als „diffuse Doppelschicht“ [77] bezeichnet. Im Rahmen des Modells würden die Ionen bei größer werdender Polarisierung immer stärker an der Elektrode akkumulieren, wodurch die Kapazität divergieren würde [77]. Dies stimmt jedoch nicht mit den experimentellen Befunden überein. Stern löste dieses Problem, indem er die eine Ebene einführte, durch welche die Annäherung der solvatisierten Ionen an die Oberfläche begrenzt wird [81]. Der Bereich zwischen der Ebene und der Elektrode wird auch als kompakte Doppelschicht oder Helmholtzschicht bezeichnet. 1947 wurde von Grahame entdeckt, dass bestimmte Ionen aus der Lösung nach Abstreifen der Solvathülle auch kovalente Bindungen mit der Oberfläche eingehen können [70]. Diesen Vorgang bezeichnete er als spezifische

Adsorption. Typischerweise adsorbieren schwach solvatisierte Ionen spezifisch, wie z.B. die Halogenidanionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$ , die Pseudohalogenidionen  $\text{CN}^-$  und  $\text{SCN}^-$ , sowie  $\text{SO}_4^{2-}$  bzw.  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{HS}^-$ . Im Gegensatz dazu stehen stark solvatisierte Ionen, die ihre Solvathülle nicht abstreifen, wie die Anionen  $\text{F}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{ClO}_4^-$  und die Alkalikationen [82] und nur über rein elektrostatische Wechselwirkungen mit der Oberfläche interagieren. Grahame führte aus, dass die kompakte Doppelschicht weiter aufgetrennt werden kann [70]. Dabei bezeichnet die innere Helmholtzschicht den Abstand spezifisch adsorbierter Ionen zur Oberfläche. Die äußere Helmholtzschicht wiederum ist die Ebene des Ladungsschwerpunkts nicht spezifisch adsorbierter Ionen, also der Ionen, die ihre Solvathülle nicht abstreifen. Die Definition der spezifischen Adsorption wurde 1980 von Bockris reformuliert [83]. Bockris spricht von spezifischer Adsorption, wenn ein Über- oder Unterschuss eines Ions in der Grenzfläche vorliegt, als durch rein elektrostatischer Wechselwirkungen erwartet wird.

Da die Goldelektrode wesentlich stärker polarisierbar ist als die Quecksilberelektrode folgt direkt die Erwartung, dass auf Goldelektroden aufgrund der höheren Oberflächenladungen wesentlich höhere Ionenüberschüsse als auf Quecksilber erreicht werden können und sich Goldelektroden damit für die Untersuchung der spezifischen Adsorption anbieten.

Um den Zusammenhang zwischen dem Zellpotential und der Ladung zu erhalten, wurden erste Arbeiten zur Doppelschichtkapazität auf Goldeinkristallen von Hackerman 1962 in perchlorsauren Elektrolyten angefertigt [84]. Dazu wurden kurze  $20\ \mu\text{s}$  Strompulse angelegt und die zeitliche Ableitung des Zellpotentials gebildet, um die differentielle Kapazität zu berechnen [85]. Daraufhin wurde die Doppelschichtkapazität systematisch für weitere Elektrolyte untersucht und die Ergebnisse für die unterschiedlichen Goldeinkristallflächen 1983 von Hamelin zusammengefasst [86]. Eine weitere häufig verwendete Methode ist die Zyklovoltammetrie (vgl. Kapitel 3.2).

In Abbildung 4.2 sind CVs für die spezifisch adsorbierenden Halogenidionen aufgetragen. Bei diesen Elektrolyten zeigen sich im CV bei anodischer Polarisation vergleichbare Stromspitzen, welche durch die spezifischen Adsorption der Halogenidionen verursacht werden. Dabei verschiebt sich das Potential der jeweiligen Stromspitzen negativ mit steigender Affinität der Ionen spezifisch zu adsorbieren [87]. Der erste Peak, welcher in Übereinstimmung mit der Literatur [17] als D1 bezeichnet wird, wird von Wang et al. auf die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion des Goldes durch Einsetzen der Anionenadsorption zurückgeführt [12]. Shi et al. konnten weiter zeigen, dass die linke Flanke des D1-Peaks mit dem Potential übereinstimmt, an dem die Oberflächenexzessladung null ist (engl. *potential of zero charge*, *pzc*) übereinstimmt [88]. Der D3-Peak, welcher in Abbildung 4.2 bei der Chloridadsorption am stärksten ausgeprägt ist, lässt sich auf die Bildung einer geordneten Anionenüberstruktur zurückführen [21].

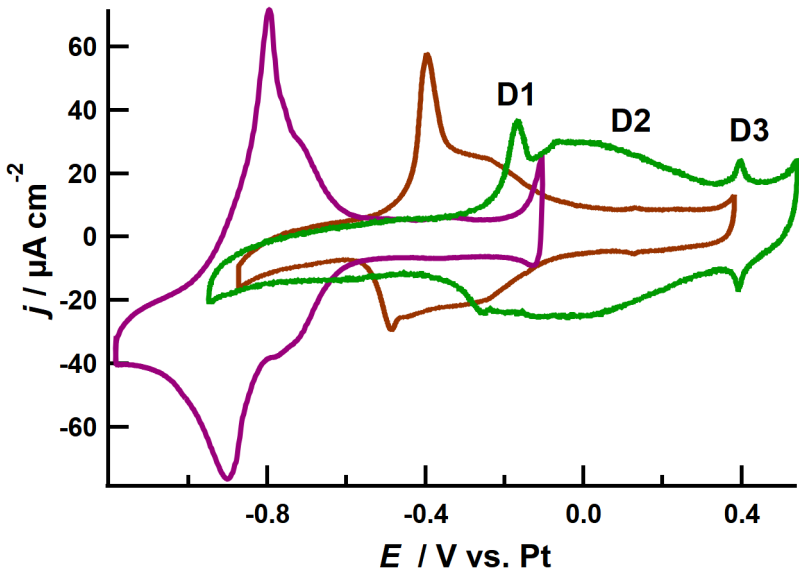


Abbildung 4.2.: Zyklovoltammogramme von 10 mM KCl (grün), KBr (rot) und KI (violett) in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  auf einem (111) texturiertem Goldfilm. Kennzeichnung der Stromspitzen nach Angerstein-Kozłowska et al. [17]; Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$

Ein wichtiger Schritt zur Verifizierung der zunächst nur aus den CVs abgeleiteten Vorstellungen, war die Einführung elektrochemischer STM-Messungen und von in-situ oberflächensensitiver Röntgenstreuung (engl. *surface x-ray scattering*, SXS). Mit diesen Methoden konnten für die spezifische Adsorption der Halogenide mehrere geordnete Anionenüberstrukturen an bestimmten Potentialen auf Metalloberflächen nachgewiesen werden [82]. Mit steigendem Potential werden die Ionen bis zu ihrem Van-der-Waals Radius komprimiert und bilden schließlich kurz vor der Goldoxidation eine sehr dichte gepackte, flüssigkeitsähnliche Überstruktur [21]. Dabei rücken die Ionen aus ihren festen Adsorptionsplätzen heraus und bilden eine sogenannte incommensurable Überstruktur. Die Ionen werden dabei fast komplett entladen [21].

Um thermodynamische Informationen über die Zusammensetzung der Grenzfläche an festen Metallelektroden zu erhalten, mussten zusätzliche Methoden entwickelt werden, da im Gegensatz zur flüssigen Quecksilberelektrode, die Oberflächenspannung fester Elektroden wesentlich schwerer zugänglich ist [72]. In der Gruppe von Lipkowski wurden dazu chronocoulometri-

sche Messungen vorgenommen, um analog zu den Messungen auf Quecksilberelektroden mit Hilfe der Elektrokapilaritätsgleichung thermodynamische Größen zu bestimmen [19, 88–90]. Für diese Methode ist es notwendig präzise Lösungszusammensetzungen zu verwenden und die bei der Polarisation geflossene Ladung sehr genau zu messen. Bei der Chronocoulometrie wird ausgehend von einem Potential, bei dem Ionen adsorbiert sind, ein Potentialsprung zu einem Potential vorgenommen, bei dem keine Ionen adsorbiert sind und die dabei fließende Ladung aufgezeichnet. Die so ermittelten Ladungsdichten in verschiedenen konzentrierten Lösungen wurden über das Potential integriert, um die Oberflächenspannung zu erhalten [19]. Durch Differenzieren konnte unter anderem die Oberflächenexzesskonzentration der adsorbierten Ionen über den gesamten Potentialbereich der Adsorption bestimmt werden. Für die Adsorption von Halogenidionen stimmt die daraus berechnete Bedeckung an den entsprechenden Potentialen mit der aus STM und SXS-Messung ermittelten Bedeckung von Halogenidionen überein. Interessanterweise wurde für die Adsorption von Sulfat aus schwefelsaurer Lösung mittels STM-Messungen eine Bedeckung von 0.4 ML postuliert, während mit chronocoulometrischen Messung nur eine Bedeckung von 0.2 ML gefunden wurde. Diese Diskrepanz führte in Folge zu einer Diskussion, ob Sulfat oder Hydrogensulfat die dominante auf der Oberfläche adsorbierte Spezies aus schwefelsaurer Lösung ist, auf die in Kapitel 5 genauer eingegangen wird.

Für die als nicht spezifisch adsorbierend geltenden Ionen  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{F}^-$  ist ein jeweils typisches Zyklovoltammogramm in Abbildung 4.3 dargestellt. Das Zyklovoltammogramm von NaF unterscheidet sich zu dem der anderen Halogenidionen durch die Abwesenheit der für die spezifische Adsorption charakteristischen Stromspitzen. Stattdessen ist bei anodischem Potentialvorschub ein kamelhöckerartiger Verlauf mit einem Minimum bei etwa 0.1 V zwischen zwei Maxima im Strom zu erkennen [91, 92]. Dieses Minimum resultiert nach dem Gouy-Chapman Modell als Kapazitätsminimum der diffusen Doppelschicht am pzc. Die Ursache der beiden Maxima wird von Ojha et al. [30] darauf zurückgeführt, dass die effektive Abschirmung der Oberflächenladung in der diffusen Doppelschicht höher ist als aus der Gouy-Chapman Theorie vorhergesagt. Eine mögliche Begründung ist dabei eine attraktive Wechselwirkung der Ionen mit der Oberfläche, welche zu einer Akkumulation der Ionen führt. Zudem kann eine erhöhte, als „hyperpolarization“ [30] beschriebene, Polarisierbarkeit der Wasseratome zu den beiden Maxima führen.

Im Gegensatz zu 0.1 M  $\text{F}^-$  Lösung ist im CV von 0.1 M  $\text{HClO}_4$  auf Au(111) (bei einer so großen Elektrolytkonzentration) kein GC-Minimum zu erkennen. Bei geringeren Konzentrationen kann in perchlorsaurer Lösung ebenfalls ein kamelhöckerartiger Verlauf mit Gouy-Chapman-Minimum gemessen werden [30]. Bei anodischem Potentialvorschub in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  auf Au(111) ist stattdessen eine kleine Stromspitze zu erkennen. Diese wird von Angerstein et al. als Hinweis auf eine geringe spezifische Adsorption von  $\text{ClO}_4^-$  zurückgeführt [17]. Die Idee, dass Flourid und Perchlorat auf Au(111) bei hohen Elektrodenpotentialen spezifisch adsorbieren,

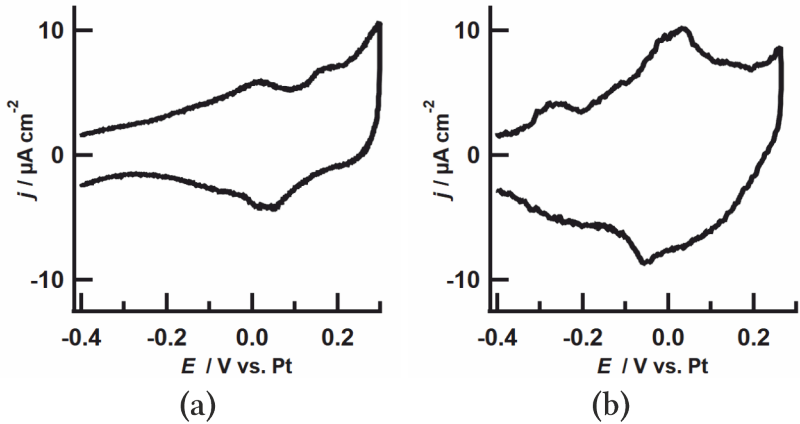


Abbildung 4.3.: CV einer Au(111) Elektrode in a) 0.1 M NaF und b) 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Scangeschwindigkeit 50 mV s<sup>-1</sup>.

ren können wird ebenfalls von anderen Autoren aufgeworfen (F<sup>-</sup>: [92–94]; ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>: [95–98]). Eine weitere thermodynamische Größe, die sich zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt anbietet ist die Entropie, da sie Aussagen über die Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses und die Ordnung des Lösungsmittels ermöglicht. Erste Versuche die Entropie an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt zu bestimmen wurden von Hills und Payne durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Kapazität einer Hg-Elektrode in verschiedenen Elektrolyten vorgenommen [74]. Da Exzessgrößen an Oberflächen immer relativ zu einem Bezugszustand, hier der Entropie einer hypothetischen Grenzfläche mit der gleichen Zusammensetzung wie das Lösungsvolumen, definiert sind, ist eine Interpretation dieser Größe physikalisch schwierig. Auf diesen Umstand wiesen Harrison et al. hin und führten die „*entropy of formation of the interface*“ [75] (im Folgenden Entropie der Doppelschichtbildung) ein. Diese Größe ist wesentlich leichter physikalisch zugänglich und beschreibt den Unterschied der Entropie der Bestandteile der Doppelschicht, während sie Teil der Doppelschicht sind, zu der Entropie dieser Bestandteile im Lösungsvolumen. Harrison et al. fanden dabei für verschiedene Elektrolyte, sowohl spezifisch, als auch nicht spezifisch adsorbierende Ionen eingeschlossen, ein Maximum der Entropie (engl. *potential of maximum entropy*, pme) der Bildung der Doppelschicht an Quecksilberelektroden bei Potentialen leicht negativ des pzc. Am pme wird angenommen, dass die Wassermoleküle parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind und dabei die meisten Freiheitsgrade besitzen. Dies impliziert, dass am pzc das Wasser mit dem



Sauerstoffatom zur Oberfläche orientiert ist. Durch leicht negative Polarisation der Oberfläche wird diese Orientierung ausgeglichen, womit Wassermoleküle die meisten Anordnungsmöglichkeiten haben. Diese „natürliche Ausrichtung“ [99] wurde von Guidelli et al. später mittels des Jellium-Modells erklärt [100]. Da die Zustandsdichte der Elektronen der Metallelektrode über das Metall hinaus ausgedehnt ist, besteht eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen außerhalb der positiven Metallrümpfe der Elektrode. Auf der Oberfläche bleibt daher eine partiell positive Ladung zurück, welche für die Ausrichtung des negativen Ladungsschwerpunkts der Wassermoleküle zur Oberfläche verantwortlich ist. Guidelli et al. führen ebenfalls aus, dass der Beitrag der Entropie der Elektronen zur Entropie der Doppelschichtbildung nicht vernachlässigbar ist und bestimmen diesen durch die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Temperatur [100]. Durch diese Korrektur stimmt das Potential, an welchem die Entropie maximal wird, mit dem Potential überein, an dem die Kapazität und damit die Empfänglichkeit der Wassermoleküle sich aufgrund des äußeren Feldes zu orientieren, minimal wird. Guidelli et al. führen dies auf einen wichtigen Beitrag von Wasserstoffbrückenbindungen zurück, da diese einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung der Wasserstruktur leisten.

Eine weitere Methode die Entropie zu bestimmen ist die temperaturabhängige Zyklovoltammetrie. Diese Methode untersucht die Potentialverschiebung im Zyklovoltammogramm bei Änderung der Temperatur. Verschiedene Autoren verwendeten diese Methode zur Untersuchung der Entropie der Doppelschichtbildung auf Platinoberflächen [101–107]. Da sich dort jedoch der Bereich der H-UPD, also eine Ladungstransferreaktion, mit dem Doppelschichtbereich überschneidet, verwenden die Autoren zur Auswertung eine Adsorptionsisotherme. Damit ist die ermittelte Größe abhängig von dem der Auswertung zugrundeliegenden Modell. Erst Garcia-Araez et al. überkamen diese Limitierung durch separate Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des  $pzc$  [107]. Damit konnten Garcia-Araez et al. die Entropie der Doppelschichtbildung bestimmen und mit der auf Hg vergleichen und ebenfalls das  $pme$  bei leicht negativen Oberflächenladungen feststellen. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des  $pzc$  erfolgte über die Laserinduzierte Potentialsprungmethode. Bei dieser Methode wird die Arbeitslektrode mit sehr kurzen Laserpulsen erwärmt und die Potentialantwort registriert. Die Temperaturabhängigkeit des Potentials ist dabei gleich der differentiellen Entropie [108]

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_q = -\left(\frac{\partial \Delta S}{\partial q}\right)_T . \quad (4.1)$$

Nachteil dieser Methode ist, dass bei der Integration keine quantitativen Werte für die Entropie erlangt werden. Weiter ist es schwierig, den Beitrag der Transportentropie zu korrigieren, weshalb er in vielen Messungen fälschlicherweise vernachlässigt wird [109]. Am  $pme$  gibt es keine Potentialantwort auf die Erwärmung der Elektrode und damit wäre die differentielle Entropie

null. Dies bedeutet, dass die integrierte, absolute Entropie ein Extremum besitzen muss. Mit Hilfe der Laserinduzierten Potentialsprungmethode untersuchten auch Climent et al. das pme für Au(111) in Schwefelsäure und Perchlorsäure [108]. Für beide Elektrolyte fanden Climent et al. das pme bei Potentialen negativ des pzc. Die in dieser Arbeit verwendete elektrochemische Mikrokalorimetrie bietet den großen Vorteil, dass der Bestimmung der Reaktionsentropie kein Modell zugrunde liegt, keine weiteren Größen separat bestimmt werden müssen und quantitative Werte erhalten werden können.

## 4.2. Mikrokalorimetrische und elektrochemische Messungen

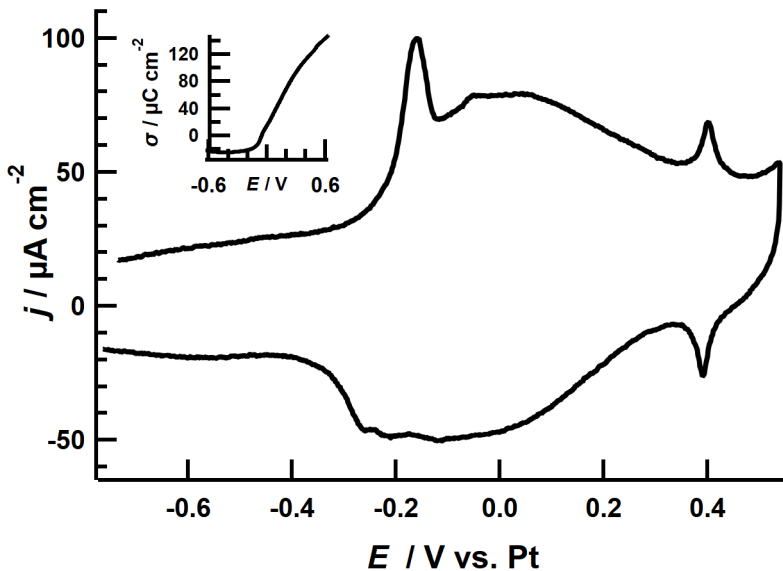


Abbildung 4.4.: CV einer Au(111) Elektrode in 0.1 M KClO<sub>4</sub> mit 10 mM KCl; Scangeschwindigkeit 200 mV s<sup>-1</sup>. Innen liegend ist die während eines Umlaufs geflossene Ladungsdichte aufgetragen. Der Ladungsnulldpunkt ist in Übereinstimmung mit dem pzc von Lipkowski et al. [89] festgelegt.

Der Bereich, in welchem auf Gold die spezifisch Halogenidadsorption untersucht werden kann, ergibt sich aus Abbildung 4.2. Dabei beginnt die Adsorption der Anionen etwa am pzc, also der

als D1 bezeichneten Stromspitze, und zieht sich bis zur Bildung einer geordneten Überstruktur (D3) bei hohen Bedeckungen hin.

In Abbildung 4.4 ist das CV einer 10 mM KCl in 0.1 M  $\text{KClO}_4$ -Lösung mit einer Scangeschwindigkeit von  $200 \text{ mV s}^{-1}$  aufgetragen. Das Zyklovoltammogramm ist in guter Übereinstimmung mit Messungen auf Goldeinkristallen [89]. Bezüglich der Asymmetrie im Adsorptionbereich zwischen kathodischer und anodischer Scanrichtung im Bereich des D1-Peaks wurde von Isaacs et al. gezeigt, dass der kathodische Prozess der Desorption und damit einhergehenden Rekonstruktion des Goldes langsamer ist als die Aufhebung dieser [110]. Durch Integration des Zyklovoltammogramms kann die geflossene Ladung ermittelt werden. Diese ist im Nebenbild von Abbildung 4.4 aufgetragen. Dabei ist der Nullpunkt der Ladungsdichte, analog dem Vorgehen von Lipkowski et al. [89] auf das pzc gelegt. Die ermittelte Ladungsdichte, d.h. die Ladung normiert auf die exponierte Fläche, ist dabei um etwa 25 % größer als auf einem Goldeinkristall [89]. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in der vorliegenden Arbeit mit Goldfilmen gearbeitet wurde, deren Oberfläche generell rauer ist [111]. Außerdem wird die Oberfläche gegenüber der elektrochemischen Zelle mit einem O-Ring abgedichtet und die Fläche ist daher nur aus geometrischen Abschätzungen bekannt. In Kapitel 7.4 wird durch Messung der Ladung der CO-Oxidation gezeigt, dass die elektrochemische zugängliche Fläche auf Platinelektroden in der verwendeten Apparatur bis zu  $0.24 \text{ cm}^2$  im Vergleich zu der geometrischen Fläche von  $0.20 \text{ cm}^2$  beträgt. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass im Gegensatz zu Messungen von Lipkowski et al., die Stromdichte nach Bildung der geordneten Struktur bei Potentialen  $> 0.4 \text{ V}$  nicht symmetrisch zur Abzisse ist. Dies führt ebenfalls zu einer Überhöhung der ermittelten Ladung.

Im Bereich zwischen  $-0.3 \text{ V}$  und  $0.4 \text{ V}$ , also im Bereich der Anionenadsorption wurden mikrokolorimetrische Experimente sowohl mittels kontinuierlichen Strompulsen, als auch mit Potentialpulsen (Erläuterung der Messmodi siehe Kapitel 3.2) durchgeführt. Typische Messkurven für beide Modi sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Für anodische Polarisation und damit Chlorid Adsorption (Abbildung 4.5a und 4.5c) ist zu erkennen, dass sich die Elektrode erwärmt, während sich für kathodische Polarisation und damit Desorption von Chlorid (Abbildung 4.5b) die Elektrode in gleichem Maße abkühlt. Das bedeutet, dass die Adsorption und Desorption von Chlorid reversibel sind. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass der Zusammenhang zwischen Strom und Potential annähernd kapazitiv ist, d. h. bei konstantem Strom verändert sich das Potential linear und aus einem Potentialsprung resultiert eine Stromspitze gefolgt von einem exponentiellen Abfall. Das nach einem Strom oder Potentialpuls anliegende Potential bleibt annähernd konstant. Sowohl für Potential- wie auch Strompulse folgt der Wärmefluss dem Stromfluss während des 10 ms Pulses (10 ms - 20 ms). Nach Ende des Pulses bei 20 ms ist kein Wärmefluss mehr zu erkennen (22 ms - 100 ms Fluss ungefähr null) und die Gesamtwärme bleibt annähernd konstant. Die leichte Abnahme der Gesamtwärme um etwa 10 % in Abbildung 4.5a kann auf thermische Drift zurückgeführt werden.

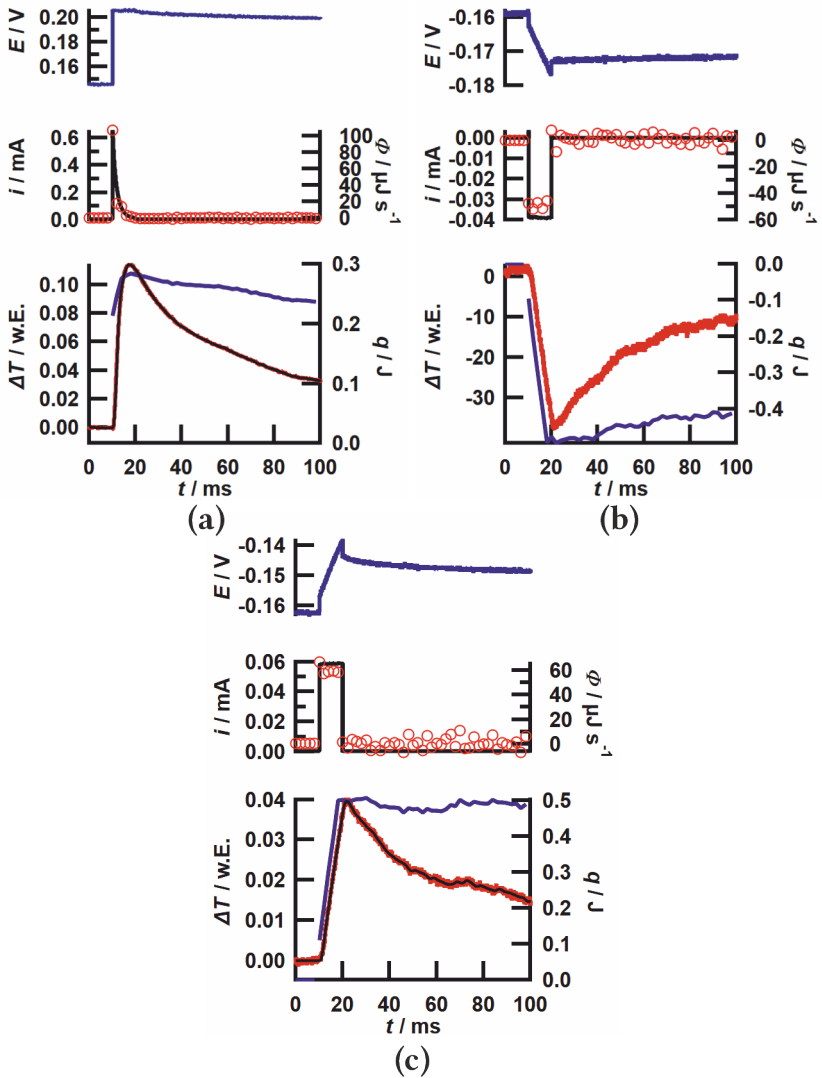


Abbildung 4.5.: Messkurven a) eines 50  $\mu A$  Strompulses, b) eines -40  $\mu A$  Strompulses und c) eines 60 mV Potentialpulses in 0.1 M KClO<sub>4</sub> mit 10 mM KCl.

Da daher keinerlei Hinweise auf nachgelagerte Prozesse bei der Doppelschichtpolarisation vorliegen, wurde für die Bestimmung der molaren Wärme der Wärmewert am Ende des Pulses, also nach 20 ms - 22 ms, verwendet. Die molaren Wärmen, die über den gesamten Potentialbereich erhalten wurden, sind in Abbildung 4.6 auf der rechten Achse dargestellt. Dabei stellen die roten Dreiecke die molare Wärme aus positiven kontinuierlichen Strompulsen und die blauen Dreiecke, die aus negativen dar. Die grünen Rauten bezeichnen die Peltierwärmen aus Potentialpulsmessungen. An diesen Symbolen wird im gesamten Kapitel festgehalten.

Es ist zu erkennen, dass die ermittelte molare Wärme mit Beginn der Anionenadsorption steil

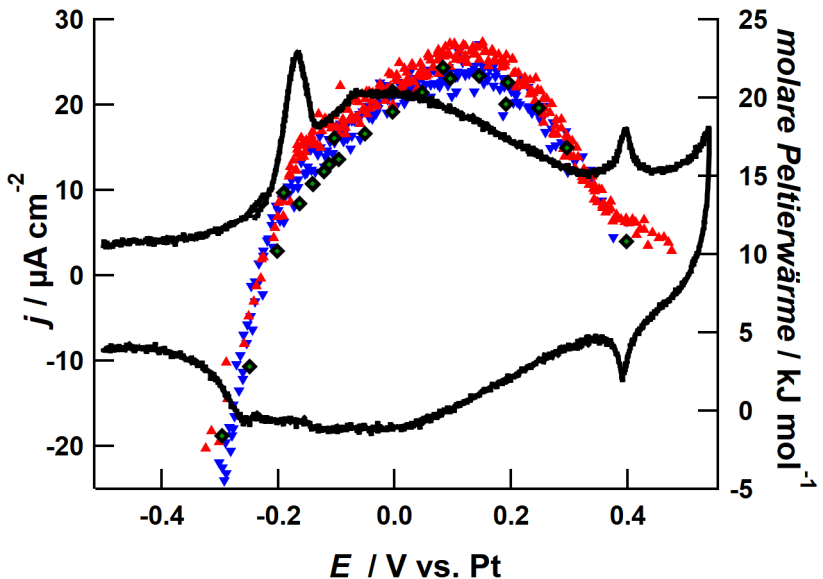


Abbildung 4.6.: Molare Wärme aus Potentialpulsen (grüne Rauten), positiven Strompulserien (rote Dreiecke) und negativen Strompulserien (blaue Dreiecke) mit jeweils  $\pm 40$  und  $50 \mu\text{A}$ , sowie CV (schwarz) in  $0.1 \text{ M KClO}_4$  und  $10 \text{ mM KCl}$  auf  $\text{Au}(111)$ ; Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

ansteigt. Dabei ist die molare Wärme zunächst noch negativ, bis zu  $-20 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei  $-0.4 \text{ V}$  (nicht in der Abbildung zu sehen) und wird im Bereich des pzc positiv. Die Veränderung wird mit zunehmendem Potential kleiner und im Adsorptionsbereich bei  $0.1 \text{ V}$  wird ein Maximum der molaren Wärme von  $20 - 23 \text{ kJ mol}^{-1}$  erreicht. Daraufhin nimmt die molare Wärme lang-

sam ab und erreicht im Bereich der geordneten Überstruktur bei 0.4V einen Wert von etwa 12 kJmol.

Der geringe Unterschied der molaren Wärme zwischen positiven und negativen Strompulsen von etwa  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , kann durch den Beitrag der Überpotentialwärme erklärt werden (vgl. Kapitel 2.2). Da die Überpotentialwärme immer positiv ist führt diese zu einer stärkeren Erwärmung bei anodischer Polarisation und schwächerer Abkühlung bei kathodischer Polarisation. Aus dem Zusammenhang zwischen dem angelegten Strompuls und dem daraus resultierenden Potentialsprung kann die differentielle Kapazität  $C$  bestimmt werden. Diese ist exemplarisch für eine positive Strompulserie in Abbildung 4.7 dargestellt. Erwartungsgemäß ist der Verlauf

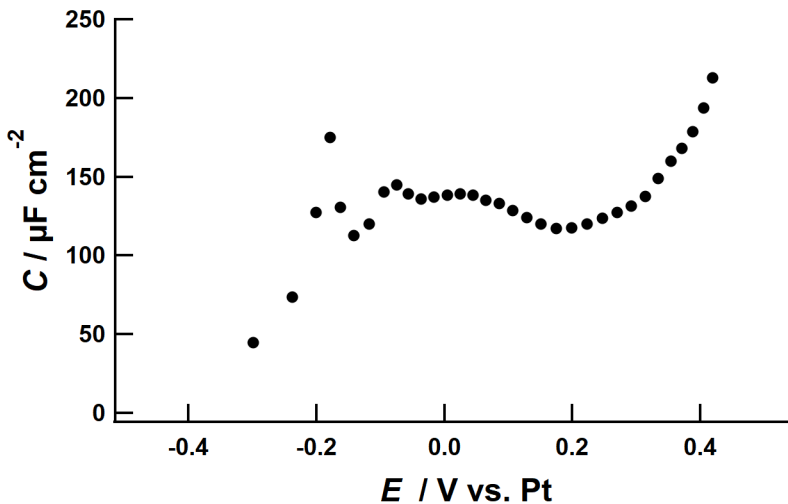


Abbildung 4.7.: Differentielle Kapazität im Adsorptionsbereich von 0.1 M KClO<sub>4</sub> und 10 mM KCl auf Au(111).

der Kapazität in Abhängigkeit des Potentials mit dem potentialabhängigen Verlauf des Stromes im Zyklovoltammogramm vergleichbar. Die differentielle Kapazität steigt mit zunehmendem Potential zunächst bis zu einer Spitze in Übereinstimmung mit dem D1-Peak des Zyklovoltammogramms an. Die anschließende Erhebung der Kapazität entspricht dem D2-Peak. Allerdings ist in der differentiellen Kapazität dieses Experiments der D3-Peak nicht zu erkennen.

Da die verwendete Platin-Pseudoreferenzelektrode über den Verlauf eines Experiments nicht konstant ist (siehe dazu auch Kapitel Experiment 3.3) und sich damit das gegen die Referen-

zelektrode gemessene Potential für einzelne Messungen unterscheidet, kann die differentielle Kapazität genutzt werden, um die Potentialverschiebung über das Experiment zu berücksichtigen. Mit diesem Vorgehen wurde die Potentialachse des CVs in Abbildung 4.6 so angepasst, dass der D1-Peak mit der Spitze in der differentiellen Kapazität übereinstimmt. Da die einzelnen Strompulsreihen zeitlich direkt aufeinanderfolgend aufgenommen wurden, gab es hierbei keine Verschiebung der Potentialachse.

Da zur Debatte steht, ob das  $\text{ClO}_4^-$  Ion selbst bei sehr positiven Potentialen auf der Oberfläche adsorbieren kann [98] und dessen Adsorption damit ebenfalls einen Beitrag zur gemessenen molaren Wärme liefern würde, wurden zusätzliche Experimente in 0.1 M KCl Lösung ohne  $\text{ClO}_4^-$  mit kontinuierlichen Strompulsen und Potentialpulsmessungen durchgeführt. Ein CV mit den bei diesem Experiment erhaltenen molaren Wärmen ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Das CV in 0.1 M KCl auf Au(111) ist sehr gut mit dem CV in 0.1 M  $\text{KClO}_4$  mit 10 mM KCl

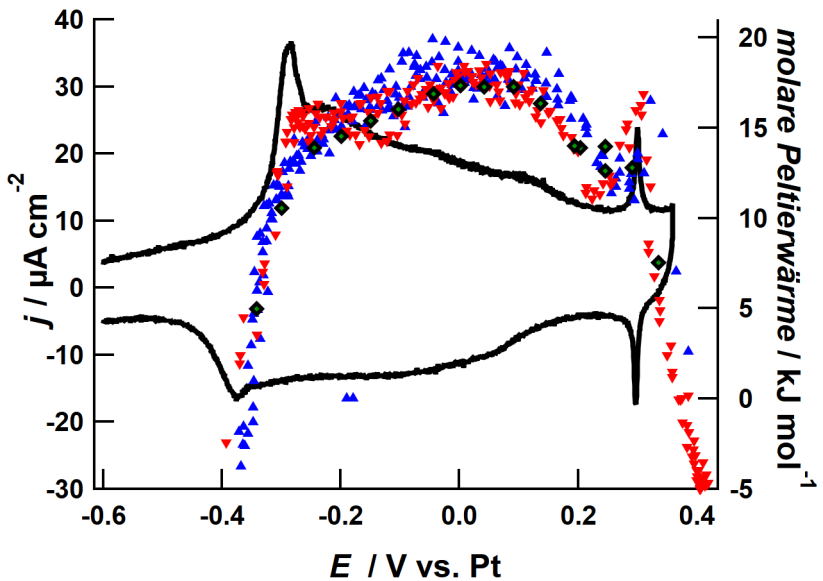


Abbildung 4.8.: Molare Wärme aus Potentialpulsen (grüne Rauten), positiven kontinuierlichen Strompulsen (rote Dreiecke) und negativen kontinuierlichen Strompulsen (blaue Dreiecke), sowie CV (schwarz) in 0.1 M KCl auf Au(111); Scangeschwindigkeit  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

auf Au(111) aus Abbildung 4.4 vergleichbar, was zum Beispiel daran zu erkennen ist, dass der Abstand zwischen D1 und D3-Peak bis auf 30 mV übereinstimmt. Die Verschiebung beider D1-Stromspitzen um etwa 130 mV zu negativeren Potentialen bei höherer  $\text{Cl}^-$  Konzentration lässt sich mit dem Esin-Markov Effekt erklären. Dieser bezeichnet die Veränderung des Elektrodenpotentials, bei konstanter Oberflächenladung, durch Veränderung der Konzentration spezifisch adsorbierender Ionen. Wird beispielsweise die Elektrode am pzc gehalten und dabei die Konzentration des Elektrolyten erhöht, werden mehr Ionen spezifisch adsorbiert, wodurch sich die Ladung in der Grenzfläche erhöhen würde. Da die Metallelektrode polarisierbarer ist als die Lösung, verringert sich das Elektrodenpotential, um den entstandenen Ladungsüberschuss der spezifisch adsorbierten Ionen durch Gegenionen in der diffusen Doppelschicht auszugleichen [77]. Daher verschiebt sich das pzc bei der spezifischen Adsorption von Anionen immer negativ bei Erhöhung der Elektrolytkonzentration. Die Größe dieser Verschiebung relativ zur Konzentrationserhöhung, wird durch den Esin-Markov Koeffizienten beschrieben. Aus Abbildung 2 von Lipkowski et al. [89] lässt sich schließen, dass der Esin-Markov Koeffizient mit steigender Konzentration größer wird und bei den größten dort verwendeten Konzentrationen bis zu 100 mV pro Dekade der Chloridkonzentration beträgt. Damit lässt sich die Verschiebung von etwa 130 mV zwischen 10 mM und 0.1 M Lösung erklären.

Der Verlauf der molaren Wärme mit dem Potential in Abbildung 4.8 ist vergleichbar zur Messung mit zugesetztem  $\text{ClO}_4^-$ -Leitelektrolyt. Nach einem starken anfänglichen Anstieg mit Vorzeichenwechsel wird ein Maximum im Adsorptionsbereich erreicht. Die molare Wärme am Maximum ist im Fall der 0.1 M KCl Lösung etwas kleiner als in der Messung mit Leitelektrolyt (16 - 19  $\text{kJ mol}^{-1}$  im Vergleich zu 21 - 24  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). Bis zur D3 Stromspitze fällt die molare Wärme etwas langsamer ab. Aufgrund des negativeren pzc's konnten in dieser Messung auch bei Potentialen positiv des D3-Peaks, bis unmittelbar vor der Goldoxidation Messwerte erhalten werden. Daraus ist ersichtlich, dass die molare Wärme vor der Goldoxidation negativ wird.

Um den Unterschied der molaren Wärme zwischen 0.1 M KCl und 10 mM KCl in 0.1 M  $\text{KClO}_4$  zu erklären, muss nach Gleichung 2.4 die Transportentropie und die Reaktionsentropie betrachtet werden. Da für beide  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen Chlorid adsorbiert wird, unterscheidet sich die Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses nur durch die Konzentrationsabhängigkeit der molaren Entropie des Chloridions. Zur Berechnung der molaren Entropie nach Gleichung 2.6 können die Elektrolytkonzentrationen statt der Aktivität verwendet werden, da die Aktivitätskoeffizienten nahe eins sind. Damit beträgt die erwartete Differenz der Reaktionsentropie zwischen 0.1 M KCl und 10 mM KCl in 0.1 M  $\text{KClO}_4$  etwa  $-19.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $-5.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der mit den in Tabelle 2.1 aufgeführten Werten berechnete Unterschied der Transportentropie zwischen 0.1 M KCl und 10 mM KCl in 0.1 M  $\text{KClO}_4$  ist mit  $0.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  dagegen klein. Der Unterschied der molaren Wärme zwischen Abbildung 4.6 und 4.8 von  $5 - 6 \text{ kJ mol}^{-1}$  ist damit auf den Unterschied in der Reaktionsentropie aus beiden Lösungen zurückzuführen.



Da in diesem Kapitel primär die Untersuchung der der elektrochemischen Prozesse im Doppelschichtbereich und nicht der Ionentransport im Fokus steht, wird in Folge direkt die aus der molaren Wärme nach Gleichung 2.4 bestimmte Reaktionsentropie aufgeführt. In Abbildung

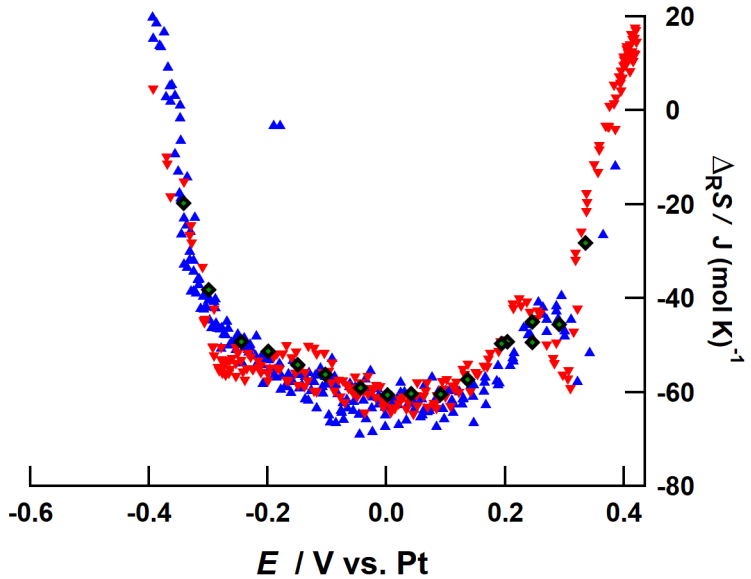


Abbildung 4.9.: Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (grüne Rauten), positiven kontinuierlichen Strompulsen (rote Dreiecke) und negativen kontinuierlichen Strompulsen (blaue Dreiecke) in 0.1 M KCl auf Au(111).

4.9 ist die aus den Werten aus Abbildung 4.8 bestimmte Reaktionsentropie bei der Adsorption von Chlorid über das Potential aufgetragen. Die Reaktionsentropie zeigt den inversen Verlauf der Peltierwärme und nimmt mit beginnender Adsorption über fast den kompletten Adsorptionsbereich ab. Bei Potentialen kurz vor der Ausbildung der geordneten Struktur nimmt die Reaktionsentropie wieder zu. Die Reaktionsentropie ist im gesamten Adsorptionsbereich negativ.

Analog zu den Messungen in KCl und KCl in  $\text{KClO}_4$  wurden mikrokalorimetrische Untersuchungen für  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  mit und ohne  $\text{KClO}_4$ -Leitsalz vorgenommen. Die Zyklovoltammogramme und die erhaltene Reaktionsentropien sind in Abbildung 4.10 für die Halogenidionen ohne Leitsalz und in Abbildung 4.11 für die Halogenidionen mit Leitsalz gemeinsam darge-

stellt. Wie für die Messungen in 0.01 M KCl in 0.1 M KClO<sub>4</sub> ausgeführt, ist die Potentialachse des CVs unter Verwendung der differentiellen Kapazität aus kontinuierlichen Strompulsserien angepasst worden. Die typischen Messkurven für die Adsorption von Br<sup>-</sup> und I<sup>-</sup> stimmen dabei mit den in Abbildung 4.5 dargestellten überein und zeigen im Adsorptionsbereich eine hohe Reversibilität. In Abbildung 4.10 und 4.11 ist zu erkennen, dass die CVs der Halogenidionen entlang der Potentialachse mit steigender Adsorptionsstärke negativ gegeneinander verschoben sind. Die Adsorption des am stärksten adsorbierenden Iodidions findet dabei bei den negativsten Potentialen statt. Die Reaktionsentropie ist im Adsorptionsbereich des jeweiligen Ions für alle Lösungen negativ. Dabei nimmt die Reaktionsentropie in allen Fällen nach dem Beginn der Adsorption des jeweiligen Ions mit steigendem Potential zunächst stark und beginnend mit dem D1-Peak etwas flacher ab. Etwa in der Mitte des Adsorptionsbereiches des jeweiligen Ions erreicht die Reaktionsentropie ein Minimum. Zum Ende des Adsorptionsbereiches nimmt die Reaktionsentropie wieder zu. Die Reaktionsentropie ist dabei bei den Messungen mit bzw. ohne Leitsalz zwischen den einzelnen Halogenidionen vergleichbar.

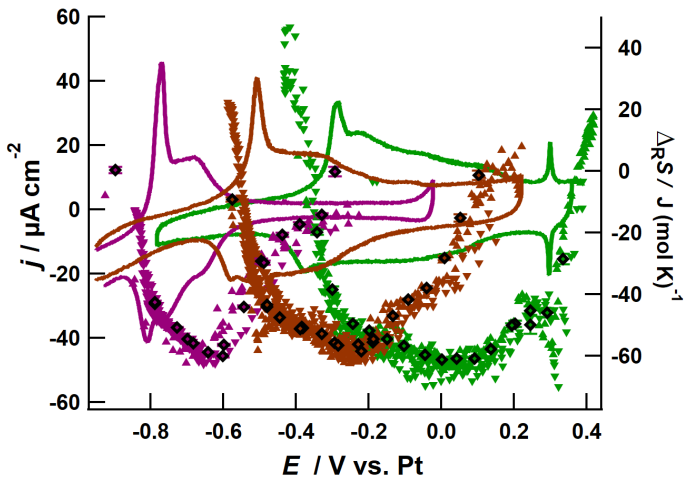


Abbildung 4.10.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (Rauten) und Strompulsserien (Dreiecke) in 0.1 M KCl (grün), KBr (rot) und KI (violett) auf Au(111); Scangeschwindigkeit 50 mV s<sup>-1</sup>.

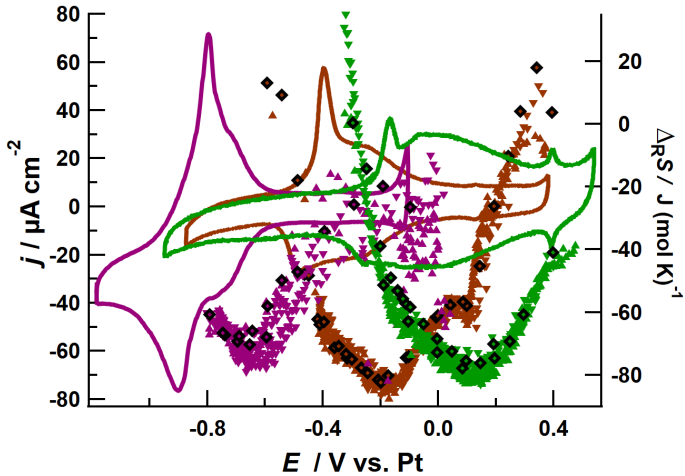


Abbildung 4.11.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (Rauten) und Strompulsserien (Dreiecke) in 10 mM KCl (grün), KBr (rot) und KI (violett) jeweils in 0.1 M  $\text{KClO}_4$  auf Au(111); Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Die Differenz zwischen den Messungen in 0.1 M KX und 10 mM KX in 0.1 M  $\text{KClO}_4$  (mit  $\text{X}=\text{Cl}$ , Br, I) ist wie bereits für die Chloridadsorption dargestellt, auf den Unterschied der molaren Entropie der Halogenidionen in Lösung zurückzuführen. Neben den Messungen für die spezifisch adsorbierenden Halogenidionen wurde auch die spezifische Adsorption aus 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  untersucht. Die Reaktionsentropie und das jeweilige Zyklovoltammogramm sind in Abbildung 4.12 dargestellt. In den CVs der drei sulfathaltigen Lösungen ist, wie bei CVs der Halogenidionen in Abbildung 4.10 und 4.11, der D1 und D2-Peak zu erkennen. In saurer Lösung ist darüberhinaus auch der D3-Peak vorhanden, der auf die Bildung einer geordneten Anionenüberstruktur hindeutet [17]. In alkalischer Lösung ist dieser Peak nicht zu erkennen, da dieser erst an Potentialen im Bereich der Goldoxidation auftreten würde [112]. Wie bereits bei den Halogenidionen zeigt sich ein Minimum der Reaktionsentropie im mittleren Potentialbereich der Anionenadsorption. Die Reaktionsentropie ist in allen drei sulfathaltigen Lösungen im Adsorptionsbereich negativ.

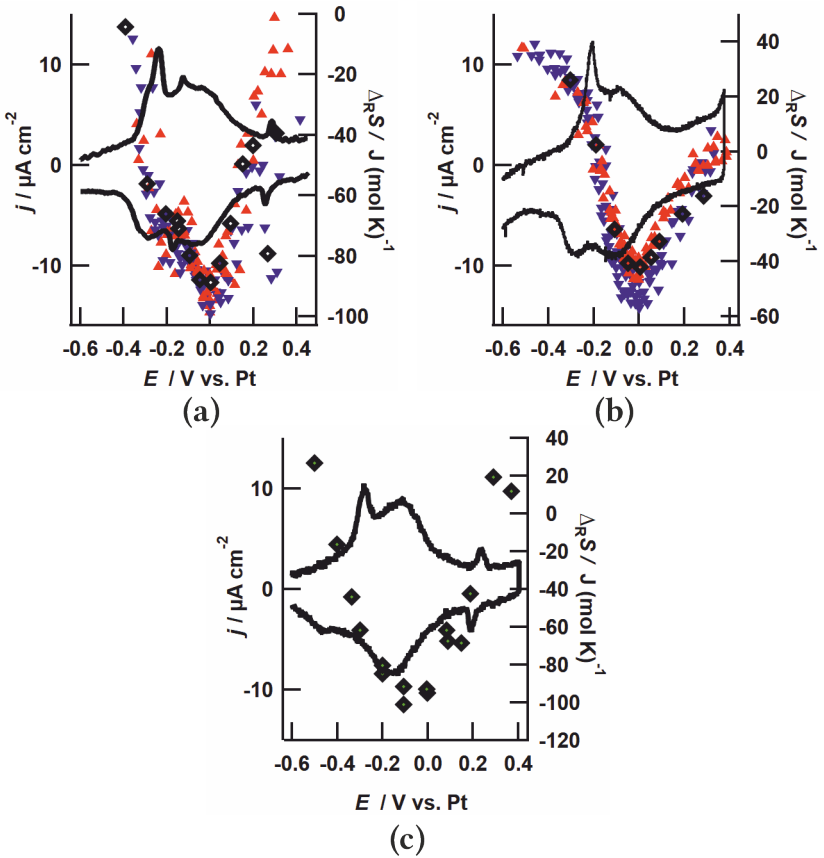


Abbildung 4.12.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (grüne Rauten) und positiven (rote Dreiecke), sowie negativen Strompulserien (blaue Dreiecke) in a) 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , b) 0.1 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und c) 5 mM  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  auf Au(111); Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

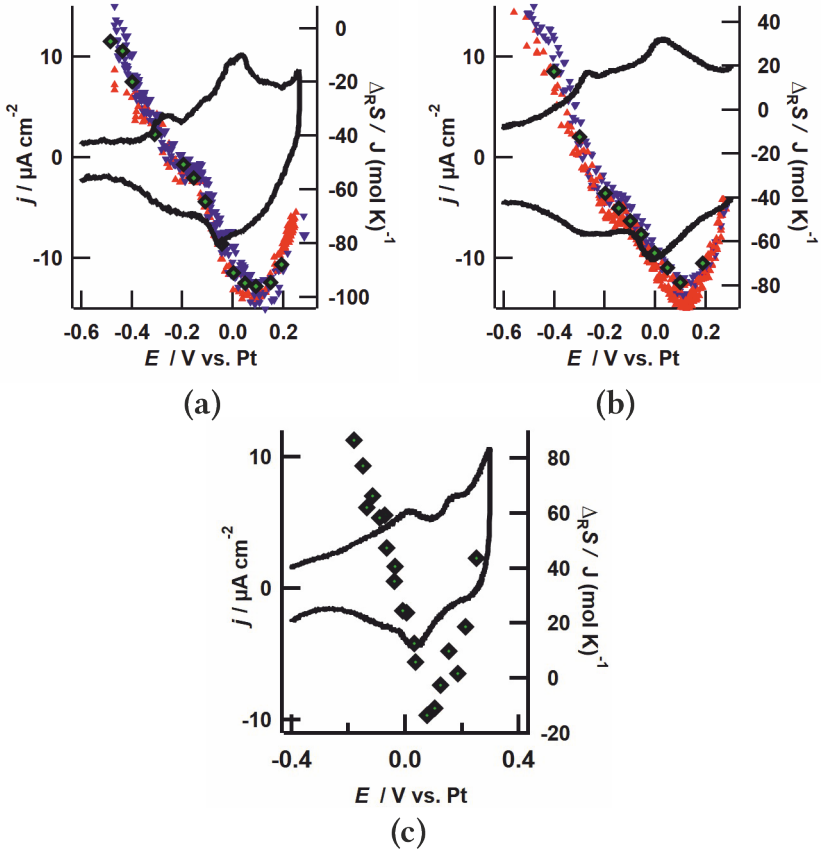


Abbildung 4.13.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (grüne Rauten) und positiven (rote Dreiecke), sowie negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) in a) 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , b) 0.1 M  $\text{KClO}_4$  und c) 0.1 M  $\text{NaF}$  auf Au(111); Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Darüber hinaus wurden auch mikrokalorimetrische Messungen in Lösungen nicht spezifisch adsorbierender Ionen in 0.1 M  $\text{KClO}_4$  und 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , sowie 0.1 M  $\text{NaF}$  vorgenommen, deren Ergebnisse in Abbildung 4.13 dargestellt sind. In perchlorathaltigen Elektrolyten ist die Reaktionsentropie im Potentialbereich, bei dem im CV ein erhöhter Stromfluss zu erkennen ist,

überwiegend negativ und zeigt einen mit der Reaktionsentropie der spezifisch adsorbierenden Ionen vergleichbaren Verlauf. Im Gegensatz dazu ist die Reaktionsentropie in 0.1 M NaF-Lösung fast durchgehend positiv. Lediglich bei etwa 0.1 V und damit am Minimum im CV, ist die Reaktionsentropie negativ.

Alle untersuchten Anionen außer  $F^-$  zeigen damit ein vergleichbares Verhalten, bei dem die Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses negativ ist. Mit zunehmendem Potential nimmt die Reaktionsentropie in allen Fällen ab und wird etwa in der Mitte des Adsorptionsbereichs minimal. Anschließend steigt die Reaktionsentropie wieder an.

Wie in der Einleitung erwähnt, beeinflussen Kationen die Reaktivität elektrokatalytischer Reaktionen, indem sie über nicht-kovalente Wechselwirkungen die Doppelschicht beeinflussen. Um daher zu untersuchen, welchen Einfluss die Kationen auf die Reaktionsentropie im Adsorptionsbereich haben, wurden neben kaliumhaltigen Elektrolyten auch  $Li^+$  und  $Cs^+$ -haltige Elektrolyte untersucht. Die CVs und die Ergebnisse der mikrokalorimetrischen Messungen in reinen Halogenidlösungen ohne Leitsalz, sind in Abbildung 4.14 zusammengestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist das CV und die Reaktionsentropie in kaliumhaltiger Lösung aus 4.10 ebenfalls dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sowohl für  $Cl^-$  als auch  $Br^-$  kein signifikanter Unterschied im CV durch den Wechsel des Kations zu erkennen ist.

Die Reaktionsentropie ist für alle Lösungen im Adsorptionsbereich durchgehend negativ und erreicht am Minimum vergleichbare Werte. Beim Verlauf der Reaktionsentropie über den Adsorptionsbereich zeigt sich hingegen ein deutlicher Unterschied durch den Wechsel des Kations. In den cäsiumhaltigen Lösungen wird die Reaktionsentropie bereits bei Potentialen kurz nach dem D1-Peak minimal. Im Gegensatz dazu sinkt die Reaktionsentropie in lithiumhaltigen Lösungen positiv des D1-Peak nur langsam ab und erreicht erst am D3-Peak ein Minimum. Aus diesen Messergebnissen geht klar hervor, dass sich der Wechsel des Kations stark auf den Verlauf der Reaktionsentropie im Adsorptionsbereich auswirkt.

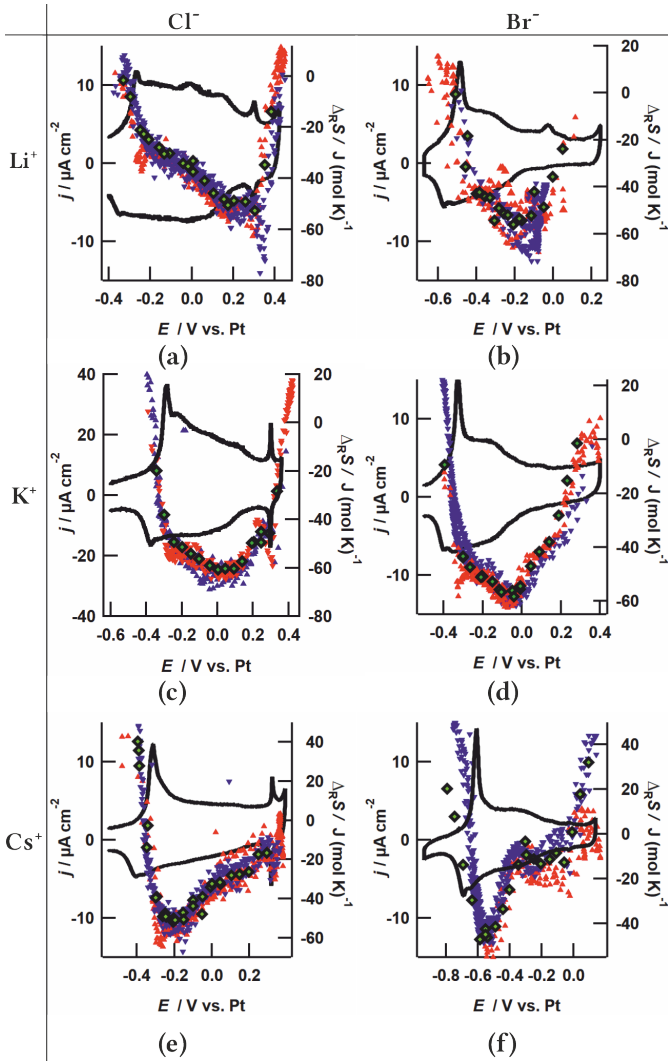


Abbildung 4.14.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (grüne Rauten) und positiven (rote Dreiecke), sowie negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) in a) 0.1 M LiCl, b) 0.1 M LiBr, c) 0.1 M KCl, d) 0.1 M KBr, e) 0.1 M CsCl und f) 0.1 M CsBr auf Au(111); Scangeschwindigkeit 50  $\text{mV s}^{-1}$  bzw. 100  $\text{mV s}^{-1}$  c).

### 4.3. Modelle für die Reaktionsentropie der Doppelschichtladung

Die in den vorhergegangenen Kapiteln dargestellten Ergebnisse der mikrokalorimetrischen Untersuchungen der Grenzfläche einer Au(111)-Elektrode in wässrigen Elektrolytlösungen zeigen alle einen vergleichbaren Verlauf der Reaktionsentropie über den Adsorptionsbereich des jeweiligen Anions (vgl. Abbildung 4.10 - 4.13), wobei die Reaktionsentropie in allen Fällen negativ ist. Bei Wechsel des Kations (vgl. Abbildung 4.14) werden vergleichbare Werte für die Reaktionsentropie gefunden, jedoch verändert sich der Verlauf der Reaktionsentropie mit dem Potential.

Um die ermittelten Entropiewerte bei der Adsorption der einzelnen Ionen und den potentialabhängigen Verlauf zu verstehen, müssen die Entropiebeiträge der einzelnen Prozesse bei der Adsorption der Ionen betrachtet werden. Die gemessene Reaktionsentropie setzt sich aus Beiträgen durch die in die Grenzfläche eintretenden Ionen und die Strukturänderung des Wassers in der Grenzfläche bei Polarisation der Elektrode zusammen. Dabei ist durch das Festsetzen der Ionen an der Oberfläche eine Entropieabnahme zu erwarten, während durch Freisetzung der Hydratschale bei der spezifischen Adsorption eine Entropiezunahme erwartet wird. Zusätzlich wird durch die Oberflächenpolarisation eine Orientierungsänderung der Lösungsmitteldipole im elektrischen Feld der Elektrode erwartet. Da die gemessene Reaktionsentropie über den Adsorptionsbereich nicht konstant ist, muss zwischen Beiträgen, die unabhängig von der Polarisierung der Oberfläche und damit konstant über den betrachteten Potentialbereich sind, und Beiträgen, die durch die Polarisation der Oberfläche variieren, unterschieden werden. Dafür wird zunächst der Beitrag der Orientierung der Lösungsmittelmoleküle, insbesondere im Bereich um das pzc, an dem kein Beitrag der Ionenadsorption zu erwarten ist, betrachtet und anschließend der Beitrag der Ionenadsorption im Adsorptionsbereich.

#### Entropiebeitrag durch Orientierungsänderung der Wassermoleküle

Für die Entropie der Doppelschichtbildung kann wie bereits einleitend in Kapitel 4 beschrieben, sowohl für Quecksilber, als auch Gold und Platin ein Maximum der absoluten Entropie bei Potential leicht negativ des pzc gefunden werden. Die in dieser Arbeit bestimmte Reaktionsentropie entspricht der Änderung der Entropie mit der geflossenen Ladung und damit der Ableitung der Gesamtentropieänderung nach der Ladung. Demgemäß kann der Wert der absoluten Entropie durch Integration der Reaktionsentropie über die Ladung erhalten werden. Das pme folgt daher direkt aus den dargestellten Messergebnissen in dieser Arbeit an dem Potential, an dem die Reaktionsentropie null ist.



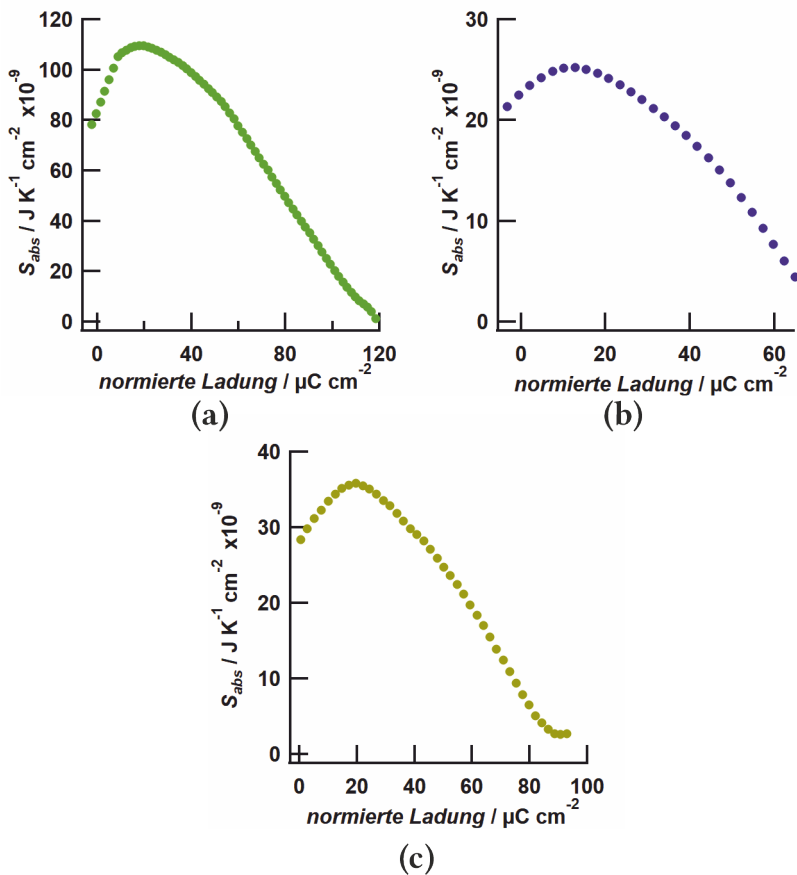


Abbildung 4.15.: Absolute Entropie in a) 0.1 M KCl, b) 0.1 M  $\text{KClO}_4$  und c) 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Au(111) in Abhängigkeit der geflossenen Ladung. Die Ladung ist hierbei auf die von Shi et al. über den Adsorptionsbereich der jeweiligen Ionen bestimmte Ladung normiert [19, 89].

In Abbildung 4.15 ist die integrierte Entropie für eine einzelne Strompulsreihe in 0.1 M  $\text{KClO}_4$  aus Abbildung 4.13,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus Abbildung 4.12 und  $\text{KCl}$  aus Abbildung 4.9 gegen die geflossene Ladung dargestellt. Hierzu wurden Strompulsreihen ausgewählt, welche den gesamten untersuchten Bereich abdecken. Die geflossene Ladung ist auf die von Shi et al. mit einem Au(111)-Einkristall gemessene Ladung normiert [19, 89]. Es ist zu erkennen, dass die mikrokalorimetrischen Messungen ein deutliches Maximum der absoluten Entropie aufweisen. Dies gilt auch für die anderen untersuchten Elektrolyzlösungen (vgl. Abbildung 4.10 - 4.14). Für iodidhaltige Lösungen konnten keine Messdaten bei Potentialen negativ des Adsorptionsbereichs durchgeführt werden und damit kein pme nachgewiesen werden. Da in der vorliegenden Arbeit keine genaue Bestimmung des pzc vorgenommen wurde, kann die genaue Lokalisierung des pme relativ zum pzc nicht vorgenommen werden. Unter Berücksichtigung des von Shi und Lipkowski bestimmten pzcs [72], ist das Maximum jedoch tendenziell nah am bzw. leicht negativ des pzc zu verorten. Das spricht für eine gute Übereinstimmung der mikrokalorimetrischen Daten dieser Arbeit mit den Ergebnissen von Harrison et al. [75], Climent et al. [108] und Garcia-Araez et al. [107], die durch Messung der Entropie der Doppelschichtbildung bzw. mit der laserinduzierten Potentialsprungmethode ebenfalls ein pme negativ des pzc gefunden haben.

Bei Potentialen um das pzc ist zu erwarten, dass der Einfluss der Ionen auf die Entropie der Doppelschichtbildung sehr gering ist. So zeigten beispielsweise Messungen von Shi und Lipkowski, dass um das pzc nur ein geringer Überschuss an Anionen in der Doppelschicht vorliegt [89]. Weiter untersuchten Ataka et al. die potentialabhängige Reorientierung der Wassermoleküle auf angerauten Au(111)-Filmen in perchlorat- und sulfathaltigen Lösungen mit oberflächenverstärkter Infrarotadsorptionsspektroskopie (engl. *surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*, SEIRAS) [96, 113]. Im Bereich um das pzc fanden Ataka et al. Hinweise auf eine Orientierungsänderung der Wasser dipole. Jedoch beeinflussten die Ionen die Adsorptionsbanden des Wassers in der Doppelschicht nur schwach und erst bei signifikantem Anionenüberschuss zeigte sich ein Einfluss der Ionen auf die Wasserstruktur. Es ist daher davon auszugehen, dass die Adsorption der Ionen die gemessene Reaktionsentropie um das pzc nur gering beeinflusst. In Abbildung 4.16a ist sowohl die in 0.1 M  $\text{KCl}$  auf Au(111) bestimmte absolute Entropie aus Abbildung 4.15a (linke Achse), als auch die von Harrison et al. [75] ermittelte Entropie der Doppelschichtbildung für  $\text{KCl}$  auf  $\text{Hg}$  (rechte Achse) im Bereich des pme aufgetragen. Hierbei wird nur der Ladungsbereich aus Abbildung 4.15a verwendet, welcher sich mit dem von Harrison et al. untersuchten Ladungsbereich deckt und der Ladungsnullpunkt so gewählt, dass er mit den Messungen von Harrison et al. übereinstimmt. Weiter sind die Achsen so gewählt, dass die Abstände der Hilfsstriche und die Skala zusammenfallen. Besonders im Bereich des Maximums ist der Veränderung der absoluten Entropie aus den mikrokalorimetrischen Daten in derselben Größenordnung wie die von Harrison et al. ermittelte Veränderung. Erst bei höheren Ladungen unterscheidet sich der Verlauf der Entropie zwischen beiden Messungen. Harrison et al.

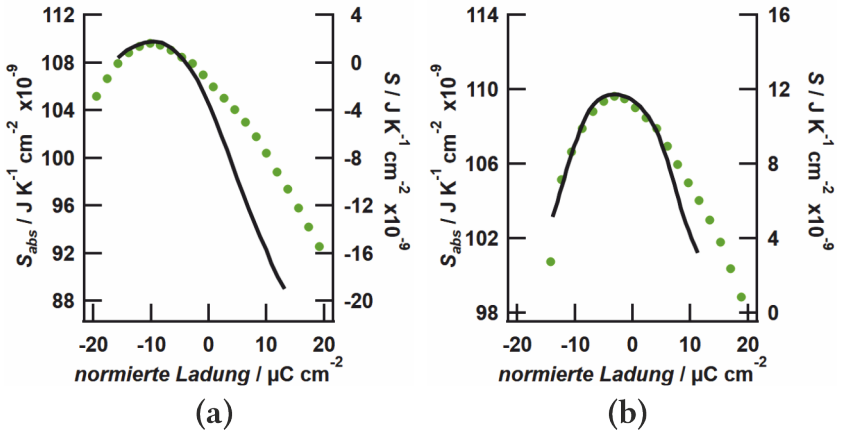


Abbildung 4.16.: Vergleich der absoluten Entropie in Abhängigkeit der Ladung in 0.1 M KCl (grüne Punkte) mit a) der von Harrison et al. (schwarz) ermittelten Entropie der Doppelschichtbildung in 0.1 M KCl auf Hg [75] und b) mit dem von Bockris und Habib vorgeschlagenen Modell zur Beschreibung der Oberflächenexzessentropie [114]. Der Ladungsnullpunkt wurde jeweils auf das von Harrison et al. bzw. Bockris und Habib angegebene pzc angepasst.

fanden positiv des pme eine unterschiedliche Steigung in Abhängigkeit der verwendeten Anionen und führen dies auf den Einfluss der Adsorptionsentropie der Anionen und den Einfluss der Anionen auf die Lösungsmittelmoleküle zurück.

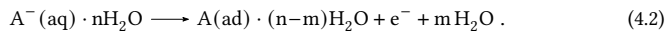
Die Messungen von Harrison et al. führten zur Postulierung einer Reihe von Modellen, welche sowohl das Maximum der Reaktionsentropie auf Quecksilberelektroden, als auch die Position negativ des pzc erklären sollten. Von Bockris und Habib wurde ein Modell vorgeschlagen, welches sowohl die Anordnungsmöglichkeiten der Wasserdipole, als auch den Entropieunterschied zwischen Wassermolekülen in der Doppelschicht und im Lösungsvolumen berücksichtigt [114]. Dieses Modell beschreibt den aus der Wasseranordnung abgeleiteten Entropieverlauf der experimentell bestimmten Entropie der Doppelschichtbildung in KCl auf Hg sehr gut. Die Position des pme wird im Modell von Bockris und Habib im Wesentlichen durch den unterschiedlichen Abstand der Wassermoleküle zur Oberfläche bei der Ausrichtung im elektrischen Feld bestimmt. Bei Orientierung mit dem Sauerstoffatom in Richtung des Metalls, ist der Abstand zum Metall geringer, wodurch diese Orientierung gegenüber der Ausrichtung der Wasserstoffatome in Richtung des Metalls günstiger ist. In Abbildung 4.16b ist die Entropie, die von

Bockris und Habib berechnet wurde und die in dieser Arbeit bestimmte absolute Entropie in 0.1 M KCl aufgeführt. Die gemessenen Daten wurden dazu in der gleichen Weise angepasst, wie bereits zum Vergleich mit den Daten von Harrison et al. ausgeführt. Im Bereich um das Maximum stimmt das Modell sehr gut mit den gemessenen Daten überein. Dies gilt ebenfalls für die weiteren spezifisch adsorbierenden Ionen, die auch ein Maximum der Entropie im Bereich des pzc aufweisen.

Der von Climent et al. auf Au(111) in 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.1 M KClO<sub>4</sub> + 0.001 M HClO<sub>4</sub>, 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0.1 M K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0.001 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit der laserinduzierten Potentialsprungmethode bestimmte qualitative Verlauf der Entropie stimmt im Bereich um das pzc gut mit dem in Abbildung 4.15 dargestellten Verlauf für schwefel- und perchlorsaure Lösung überein [108]. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Beitrag des Ionentransports von Climent et al. nicht exakt korrigiert werden konnte, wodurch ein unbekannter Versatz des Nulldurchgangs des Temperaturkoeffizienten und damit des pme besteht. Da Climent et al. darüber hinaus keine Kalibrierung der Temperaturänderung durchführen konnten, konnten diese keine quantitativen Werte für die absolute Entropie erhalten, die mit den Werten dieser Arbeit verglichen werden könnten. Aufgrund der Übereinstimmung des Verlaufs der absoluten Entropie mit der Entropie der Doppelschichtbildung auf Hg und dem dafür aufgestellten Modell von Bockris und Habib, kann davon ausgegangen werden, dass der Nulldurchgang der Reaktionsentropie um das pzc durch die Reorientierung der Wassermoleküle verursacht wird. Bei größerer Polarisierung kann die Reorientierung der Wassermoleküle den Verlauf der Reaktionsentropie allerdings nicht alleine erklären (vgl. Abbildung 4.16a), da in diesem Bereich ein Beitrag durch die Ionenadsorption berücksichtigt werden muss.

## Adsorptionsentropie der Ionen

Die Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses von Ionen lässt sich am einfachsten anhand folgender allgemeiner Gleichung visualisieren:



$n$  bezeichnet hierbei die Anzahl der Wassermoleküle in der Hydratschale des Ions und  $m$  die Anzahl der bei der Adsorption freigesetzten Wassermoleküle. Mit dieser Reaktionsgleichung kann die Reaktionsentropie nach Gleichung 2.5 berechnet werden. Da die Aktivitätskoeffizienten in den untersuchten Lösungen nahe 1 sind, kann für die Aktivität näherungsweise die Konzentration der Ionen in Lösung zur Berechnung der molaren Entropie der Ionen nach Gleichung 2.6 verwendet werden.

Um die gemessenen Reaktionsentropie zu erklären, wird zunächst betrachtet, welche Größen

zu einer Variation der Reaktionsentropie von Gleichung 4.2 führen können. Da die Entropie des Elektrons ungefähr null beträgt [101, 107] und die Entropie der Ionen in Lösung unabhängig von der Elektrodenpolarisation ist, sind die einzigen unbekanntenen Größen die Entropie des adsorbierten Ions und der Entropiebeitrag durch die Freisetzung der Wassermoleküle der Hydratschale.

Die molare Entropie des adsorbierten Ions kann aus der Summe der molaren Entropiebeiträge der Schwingung, der Rotation und der Translation berechnet werden [115]

$$s_i = s_{\text{vib}} + s_{\text{rot}} + s_{\text{trans}} \quad (4.3)$$

Für fest adsorbierte einatomige Ionen wie die Halogenide bleibt lediglich ein Freiheitsgrad für die Schwingung entlang der Bindung zur Oberfläche übrig. Für mehratomige Ionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{ClO}_4^-$  bestehen zusätzlich interne Schwingungsfreiheitsgrade. Der Entropiebeitrag einer Molekülschwingung mit der Frequenz  $\nu$  lässt sich mit Gleichung 4.4 berechnen [116]

$$s_{\text{vib}} = R \ln \left[ \frac{1}{1 - \exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)} \right] + RT \frac{h\nu}{kT^2 \left[ \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]} \quad (4.4)$$

Zur Berechnung können die von Gao und Weaver mit oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie bestimmten Wellenzahlen der Gold-Halogenid Schwingung auf Gold- und Silberelektroden, welche in Tabelle 4.1 aufgeführt sind, verwendet werden [117].

Tabelle 4.1.: Wellenzahl der Gold-Halogenid Schwingung bei einsetzender Adsorption und bei annähernd vollständiger Bedeckung [117], sowie nach Gleichung 4.4 berechnete Schwingungsentropie.

Schwingung	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	$s_{\text{vib}} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Beginn des Adsorptionsbereiches		
Au-Cl	245	15.1
Au-Br	181	19.3
Au-I	120	24.8
Ende der Adsorptionsbereiches		
Au-Cl	275	16.2
Au-Br	186	18.9
Au-I	124	24.3

Aus Tabelle 4.1 ist zu erkennen, dass die Wellenzahl der Gold-Halogenidschwingung im Ad-

sorptionsbereich mit zunehmender Bindungsstärke nur leicht zunimmt. Dies verursacht eine maximale Veränderung des Schwingungsbeitrags zur Entropie des adsorbierten Teilchens von  $1.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  im Fall der Chloridadsorption. Damit kann die Veränderung der Schwingungsfrequenz entlang der Bindungsachse durch Zunahme der Bindungsstärke [118] die Variation der Reaktionsentropie über den Adsorptionsbereich nicht erklären.

Zusätzlich besteht für mehratomige Moleküle die Möglichkeit einer Rotation um die Bindungsachse, die allerdings durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche gehemmt wird. Die molare Rotationsentropie einer gehemmten Rotation ist nach Gleichung 4.5 gegeben [119]

$$s_{\text{rot}} = R \left[ \ln \frac{2\pi kT}{\sigma h} \left( \frac{I_z}{E} \right)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]. \quad (4.5)$$

Dabei bezeichnet  $I_z$  das Trägheitsmoment entlang der Achse normal zur Oberfläche und  $E$  die Wechselwirkungsenergie mit der Oberfläche. Für den Translationsbeitrag zur molaren Entropie des adsorbierten Ions bestehen zwei Extremfälle. Einerseits kann das Ion als mobiles Teilchen, welches sich auf der Oberfläche frei bewegen kann, beschrieben werden, andererseits kann das adsorbierte Ion als Gittergas mit festen Adsorptionsplätzen betrachtet werden.

Einem mobilen adsorbierten Teilchen bleiben bei der Adsorption zwei Freiheitsgrade lateral zu Elektrode auf der zur Verfügung stehenden Fläche [107]. Die molare Translationsentropie kann nach Gleichung 4.6 berechnet werden, wobei  $c_s$  die Zahl der Oberflächenplätze und  $\theta$  die Bedeckung darstellt

$$s_{\text{mobil}} = R \left[ 1 + \ln \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \frac{1}{c_s \theta} \right) \right]. \quad (4.6)$$

Wird das adsorbierte Ion als mobiles Teilchen anhand von Gleichung 4.6 beschrieben, kann der Verlauf der Reaktionsentropie in Abhängigkeit der Bedeckung berechnet werden. Da für die Berechnung der Bedeckung aus der Ladung der inverse Esin-Markov Koeffizient notwendig wäre [72] und dieser für die verwendeten Elektrolytlösungen nicht bekannt ist, kann die Bedeckung nicht direkt aus den Ladungsmessungen dieser Arbeit berechnet werden. Daher wird zur Berechnung der Bedeckung die von Shi et al. [90] bestimmte Oberflächenexzesskonzentration verwendet und durch die maximal mögliche Oberflächenbedeckung, auf Basis der zugrundeliegenden Fläche der Goldoberfläche, dividiert. In Abbildung 4.17 ist die nach Gleichung 4.6 berechnete Translationsentropie (rechte Achse) gegen die Bedeckung aufgetragen. Demgegenüber ist die Reaktionsentropie einer Strompulserie in 0.1 M KBr aus Abbildung 4.10, welche den gesamten Adsorptionsbereich abdeckt, aufgetragen. Die Ordinate wurde dabei so angepasst, dass die Hilfsstriche und die Skala zwischen beiden Achsen übereinstimmen. Der Verlauf der Translationsentropie stimmt bei niedrigen Bedeckungen sehr gut mit der gemess-

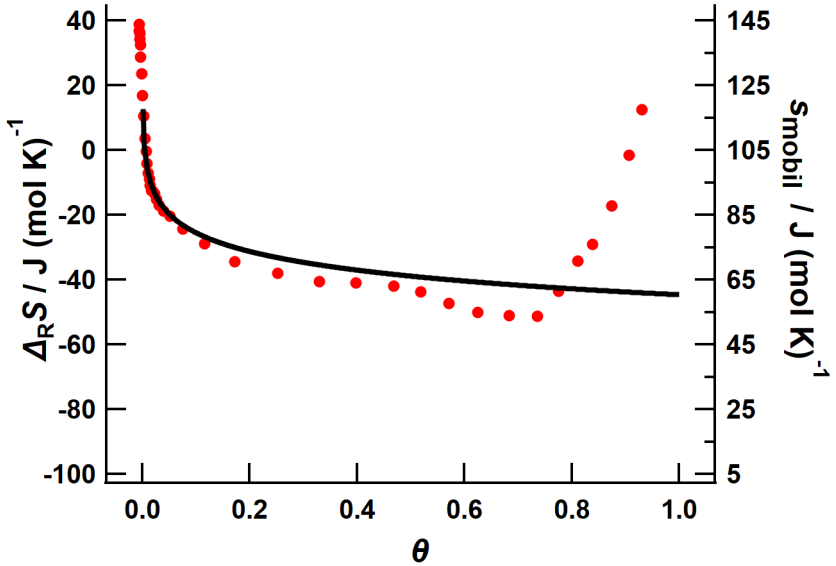


Abbildung 4.17.: Gemessene Reaktionsentropie in 0.1 M KBr auf Au(111) (rote Punkte) und Entropie eines mobil adsorbierten Bromids nach Gleichung 4.17 (schwarz) in Abhängigkeit der Bedeckung.

senen Abnahme der Reaktionsentropie überein. Ab einer Bedeckung von etwa  $\theta=0.7$  nimmt die gemessene Reaktionsentropie allerdings wieder zu, während die Translationsentropie nach Gleichung 4.6 weiter leicht abnimmt und damit die erhaltene Variation nicht erklären kann. Wenn die Adsorption dagegen auf festen Oberflächenplätzen beschrieben wird, kann der Translationsbeitrag durch die Konfigurationsentropie eines Gittergases beschrieben werden. Für eine komplett statistische Anordnung der adsorbierten Teilchen auf der Oberfläche, bei der es keine Wechselwirkung zwischen benachbarten Adsorptionsplätzen gibt, entspricht die Konfigurationsentropie des Gittergases der des Langmuirmodells nach Gleichung 4.7 [115]

$$s_{\text{langmuir}} = R \cdot \ln \left( \frac{1-\theta}{\theta} \right) . \quad (4.7)$$

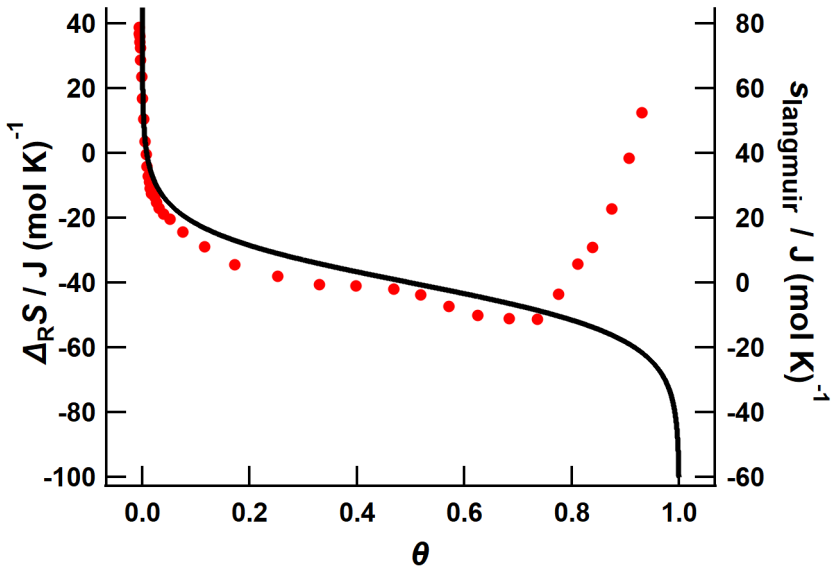


Abbildung 4.18.: Gemessene Reaktionsentropie in 0.1 M KBr auf Au(111) (rote Punkte) und Entropie eines Gittergases nach Gleichung 4.7 (schwarz) in Abhängigkeit der Bedeckung.

In Abbildung 4.18 wird die nach Gleichung 4.7 erhaltene Konfigurationsentropie mit der Reaktionsentropie in KBr verglichen. Die Bedeckung wurde hierzu analog der Bedeckung in Abbildung 4.17 berechnet und die Achsen so angepasst, dass die Skalen übereinstimmen. Es zeigt sich, dass der Verlauf der Entropie des Gittergases bei geringen Bedeckungen sehr gut mit dem der gemessenen Reaktionsentropie übereinstimmt. Bei höheren Bedeckungen nimmt die gemessene Reaktionsentropie allerdings wieder zu, während die Konfigurationsentropie weiter abnimmt und nahe der Vollbedeckung aufgrund des Logarithmus divergiert. Eine rein statistische Anordnung der Ionen auf den Adsorptionsplätzen könnte damit den Verlauf der Reaktionsentropie nur bei geringen Bedeckungen erklären.

Um die Beschreibung der adsorbierten Halogenide als Gittergas zu verbessern, stellten Wang et al. ein Gittergasmodell auf, bei dem die Wechselwirkung der Teilchen durch die sogenannten Bragg-Williamson Näherung berücksichtigt wird [120], um damit unter Anderem die isotherme Kompressibilität der Adsorbatschicht zu berechnen. Die Verwendung der Bragg-Williamson-



Näherung oder anderer gemittelter Kraftfelder (engl. *mean-field approximation*, MFA) führt jedoch zur selben Konfigurationsentropie wie das Langmuirmodell, da kein Einfluss der Wechselwirkung auf die statistische Verteilung der Adsorbate berücksichtigt wird [115]. Damit reichen MFA-Gittergasmodelle nicht aus, um die gemessene Variation der Reaktionsentropie mit dem Potential zu erklären. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen von Marc Koper, der bei der Berechnung der Adsorptionsisotherme der Bromidadsorption auf Ag(100) feststellte, dass ein MFA-Gittergas nicht zur Beschreibung der experimentellen Isotherme ausreicht [121]. Daher verwendet Koper ein Gittergasmodell auf der Grundlage der Quasi-chemischen Näherung (engl. *quasi-chemical approximation*, QCA) und eine numerische Lösung mittels Monte-Carlo Simulation zur Berechnung der Isotherme. Die QCA berücksichtigt, dass die Wechselwirkung der Teilchen zu einer Aufhebung der statistischen Verteilung der Adsorptionsplätze führt, indem die Wechselwirkung mit benachbarten Gitterplätzen explizit berücksichtigt wird. Das von Koper angegebene chemische Potential für die QCA muss nach der Temperatur abgeleitet werden, um die molare Konfigurationsentropie zu erhalten. Die für die Berechnung der Konfigurationsentropie des Gittergases aus der QCA verwendete Formel ist im Anhang A zu finden. Die in Gleichung A.1 verwendete Wechselwirkung der Teilchen  $w$  kann in erster Näherung durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschrieben werden, da die Ionen bei der Adsorption eine entgegengesetzte Bildladung im Metall induzieren [122]. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung kann unter Kenntniss des Dipolmoments  $\mu$  und dem mittleren Abstand der Teilchen  $R$  nach Gleichung 4.8 berechnet werden [123]

$$w = \frac{\mu^2}{\epsilon_0 \epsilon_r R^3} \theta^{\frac{3}{2}}. \quad (4.8)$$

Wird für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung aus Gleichung 4.8 das von Lipkowski et al. bestimmte Dipolmoment von etwa  $0.9$  bis  $1.2 \times 10^{-30}$  C m angenommen [72], beträgt die Wechselwirkungsenergie zwischen  $10$  und  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dies führt zu einem Verlauf der Konfigurationsentropie, wie er in Abbildung 4.19 dargestellt ist. Der Verlauf der Konfigurationsentropie aus der QCA deckt sich mit dem Verlauf der gemessenen Reaktionsentropie. Im Gegensatz zu den beiden zuvor vorgestellten Modellen, steigt die nach der QCA bestimmte Konfigurationsentropie ab einer Bedeckung von  $\theta=0.6$  an und kann damit die Zunahme der experimentelle bestimmten Reaktionsentropie ab  $\theta>0.7$  erklären. Der Unterschied zwischen dem Modell und den Messdaten kann aus der Näherung bei der Berechnung der Bedeckung entstehen. Erst bei einer theoretischen Bedeckung von  $\theta>0.95$  divergiert die nach der QCA bestimmte Konfigurationsentropie in Richtung größerer Bedeckung. Da sich der potentialabhängige Verlauf der Reaktionsentropie zwischen den einzelnen Halogenidionen kaum unterscheidet (vgl. Abbildung 4.10 und 4.11) können diese Erkenntnisse für die Adsorption von Bromid auf Chlorid und Iodid ausgeweitet

werden. Der Einfluss der Kationen, welche sich ausschließlich in der äußeren Helmholtzschicht

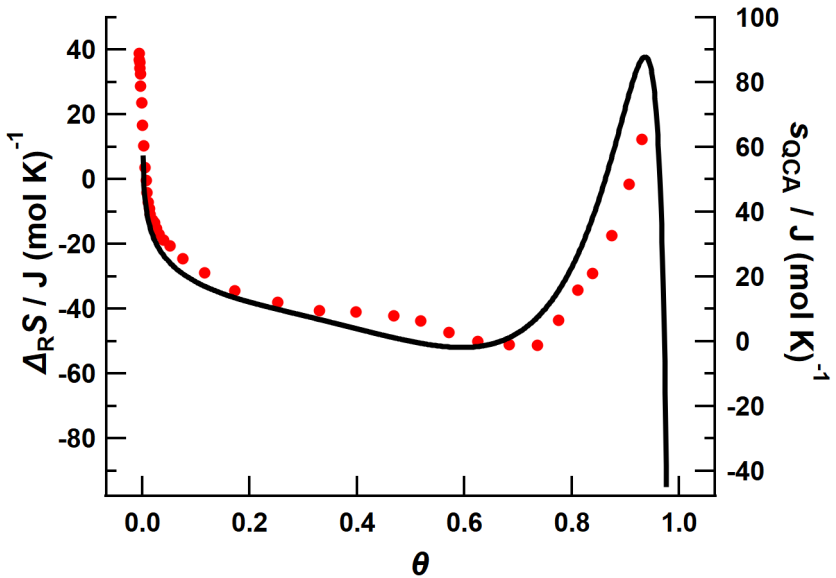


Abbildung 4.19.: Gemessene Reaktionsentropie in 0.1M KBr auf Au(111) (rote Punkte) und Entropie eines Gittergases nach der QCA (schwarz) in Abhängigkeit der Bedeckung.

befinden, müsste damit im Rahmen dieses Modells durch deren Einfluss auf die Dipol-Dipol Wechselwirkungen verursacht werden. Da  $\text{Li}^+$ -Ionen kleiner sind als  $\text{Cs}^+$ -Ionen [14] können diese der Oberfläche näher kommen und damit die Dipol-Dipol-Wechselwirkung stärker abschirmen. Es wird daher eine geringere Abstoßung der adsorbierten Anionen in lithiumhaltigen Elektrolyten erwartet. Um abzuschätzen wie sich eine Veränderung der Wechselwirkung auf die Konfigurationsentropie auswirkt, ist in Abbildung 4.20 der Verlauf der nach der QCA bestimmten Konfigurationsentropie gegen die Bedeckung für eine Wechselwirkungsenergie von  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  dargestellt. Eine Absenkung der Wechselwirkung führt damit zu einer Verschiebung des Minimums zu höheren Bedeckungen, während eine Erhöhung das Minimum in Richtung niedriger Bedeckungen verschiebt. Dies wäre im Einklang mit dem experimentell beobachteten Einfluss der Kationen auf den Verlauf der Reaktionsentropie. Eine theoretische Dipol-Dipol-Abstoßung von  $100 \text{ kJ/mol}$  würde allerdings einem Dipolmoment von

$1 \times 10^{-29}$  C m entsprechen und damit eine Größenordnung über dem von Lipkowski [72] für die Halogenidionen ermittelten Dipolmoment liegen.

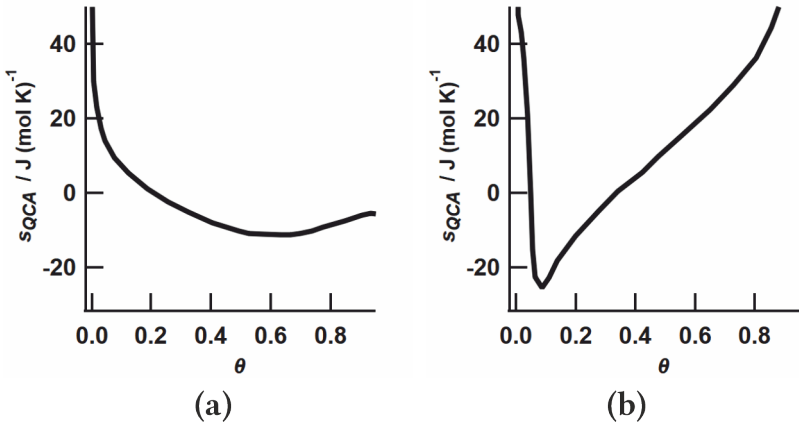


Abbildung 4.20.: Verlauf der Konfigurationsentropie aus der QCA mit der Bedeckung für unterschiedliche Wechselwirkungsenergien w a) 10 kJ/mol und b) 100 kJ/mol.

Da Sulfat ebenfalls auf Au(111) spezifisch adsorbiert, sollte die Beschreibung der Variation der Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses mit der Konfigurationsentropie eines Gittergases auf Basis der QCA, auch für die Sulfatadsorption möglich sein. Hierbei ist die Bedeckung jedoch schwerer zu definieren, da Sulfat, im Gegensatz zu den Halogenidionen, mehr als einen Oberflächenplatz einnimmt. Außerdem ist die Oberfläche, selbst bei sehr hohen Potentialen, nicht komplett von Sulfat bedeckt, sondern es werden Wassermoleküle koadsorbiert, um die Struktur zu stabilisieren [113]. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache, wird für das Gittergasmodell für die Sulfatadsorption angenommen, dass die von Fang et al. [124] angegebene Struktur im Bereich der geordneten  $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ -Überstruktur der maximal möglichen Bedeckung mit Sulfat entspricht. Ein adsorbiertes Sulfatteilchen nimmt damit drei Oberflächenplätze ein. Diese Adsorptionsgeometrie lässt sich auch mit infrarot-spektroskopischen Methoden bestätigen [96, 111]. In der Einheitszelle befinden sich pro Sulfatmolekül außerdem zwei koadsorbierte Wassermoleküle, wodurch im Bereich des D3 Peaks die Oberfläche komplett mit der  $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$ -Überstruktur bedeckt ist. In Abbildung 4.21 sind die gemessene Reaktionsentropie und die Konfigurationsentropie auf Basis der QCA aufgetragen. Dabei wurde das von Lipkowski et al. für die Sulfatadsorption auf Au(111) ermittelte Dipolmoment für die Berechnung der Wechselwirkung

verwendet [72]. Wie bereits für die Reaktionsentropie in 0.1 M KBr ist die Übereinstimmung der experimentell ermittelten Reaktionsentropie mit der berechneten Konfigurationsentropie sehr gut. Es ist sowohl zu erkennen, dass die Entropie bei geringer Bedeckung stark abfällt, als auch dass die Konfigurationsentropie bei höherer Bedeckung stark zunimmt.

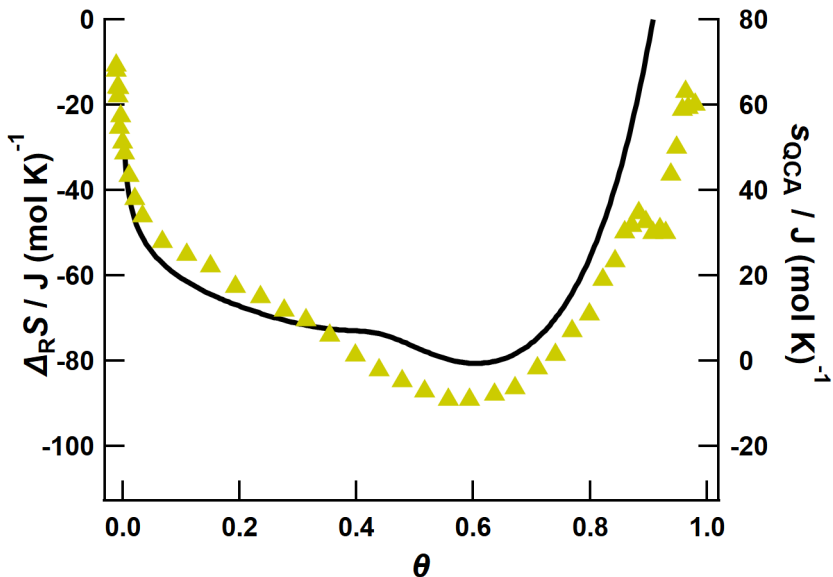


Abbildung 4.21.: Gemessene Reaktionsentropie in 0.1 M  $K_2SO_4$  auf Au(111) (gelbe Dreiecke) und Entropie eines Gittergases nach der QCA (schwarz) in Abhängigkeit der Bedeckung.

Die Variation der Reaktionsentropie mit dem Potential könnte damit durch die Konfigurationsentropie bei der Festsetzung der Ionen auf der Oberfläche erklärt werden.

Unter dieser Annahme verbleibt zur Berechnung der Reaktionsentropie nach Gleichung 4.2 nur der Beitrag der Freisetzung der Hydratschale bei der Adsorption. Für den Fall, dass die Wassermoleküle durch die Hydratisierung hauptsächlich ihre translatorische Freiheit verlieren bzw. bei der Freisetzung aus der Hydratschale gewinnen, kann dieser Beitrag durch den von Marcus angegebenen translatorische Beitrag zur Entropie von reinem Wasser mit  $26 J mol^{-1} K^{-1}$  abgeschätzt werden [125]. Durch diese Abschätzung kann aus der Reaktionsentropie die Anzahl der beim Adsorptionsprozess netto freigesetzten Wassermoleküle berechnet werden. Dazu wird

Tabelle 4.2.: Berechnete molare Entropiebeiträge der Schwingungen  $s_{\text{vib}}$  und der gehinderten Rotation  $s_{\text{rot}}$  der einzelnen adsorbierten Ionenspezies

Ion	$S_{\text{vib}} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$S_{\text{rot}} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	16.2	-
$\text{Br}^-$	18.9	-
$\text{I}^-$	24.3	-
$\text{SO}_4^{2-}$	12.5	7

die Reaktionsentropie an dem Potential, an welchem die molare Konfigurationsentropie null ist, also etwa in der Mitte des Adsorptionsbereiches, verwendet. Für die Anzahl der freigesetzten Wassermoleküle  $m$  ergibt sich damit:

$$m \cdot \Delta S(\text{H}_2\text{O}) = \Delta_{\text{R}} S_{\text{Experiment}} - s_{i \text{ ad}} + s_{i \text{ aq}} \quad (4.9)$$

Die molare Entropien der Ionen  $s_{i \text{ aq}}$  können wie bereits erläutert nach Gleichung 2.6 mit den Werten aus Tabelle 2.1 und der Konzentration der Ionen in Lösung berechnet werden.

Die Entropie des adsorbierten Ions  $s_{i \text{ ad}}$  besteht, an dem Potential, bei welchem der translatorische Beitrag zur molaren Entropie null ist, für die Halogenide, nur aus dem Entropiebeitrag der Schwingung entlang der Bindungachse. Für die Berechnung dieses Entropiebeitrag werden die Wellenzahlen am positiven Ende des Adsorptionsbereiches aus Tabelle 4.1 verwendet. Bei der Sulfatadsorption wurde zusätzlich der Entropiebeitrag der internen Schwingungsfreiheitsgrade unter Verwendung der Wellenzahlen aus Tabelle 5.4 zu  $12.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bestimmt. Außerdem muss für die Berechnung der Entropie des adsorbierten Sulfats die Rotationsentropie einer gehinderten Rotation um die Bindungsachse nach Gleichung 4.5 berücksichtigt werden. Das für die Berechnung benötigte Trägheitsmoment  $I_z$  kann aus der Bindungslänge und dem Bindungswinkel, welche aus [126] entnommen wurden, berechnet werden und beträgt etwa  $1.58 \times 10^{-45} \text{ kg m}^2$ . Der Symmetriefaktor  $\sigma$  beträgt 3 [119]. Da das Sulfatmolekül über drei Sauerstoffatome an die Oberfläche bindet, wird für die Wechselwirkungsenergie die dreifache Sauerstoff-Metallbindungsenergie von  $65 \text{ kJ mol}^{-1}$  [119] verwendet. Damit ergibt sich für den Entropiebeitrag der gehemmten Rotation etwa  $7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Unter Berücksichtigung von  $\Delta_{\text{R}} S_{\text{Experiment}}$ ,  $s_{i \text{ ad}}$  und  $s_{i \text{ aq}}$  ergibt sich für die Anzahl der beim Adsorptionsprozess freigesetzten Wassermoleküle  $m$  bei der Iodidadsorption drei, bei der Bromidadsorption zwei und bei der Sulfat bzw. Chloridadsorption ein freigesetztes Wassermolekül. Dieser Trend korreliert mit Hydratationsstärke, die in der Reihenfolge  $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$  abnimmt [82]. Lei et al. fanden bei der Auswertung von Messungen mit einer elektrochemischen Quarzmikrowaage ebenfalls eine höhere Wasserfreisetzung bei der Iodid- und

Bromidadsorption als bei der Chloridadsorption [95, 127]. Die von Lei et al. gefundene Anzahl freigesetzter Wassermoleküle ist jedoch höher als die in dieser Arbeit berechnete (bis zu 7  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle für die Adsorption von  $\text{I}^-$ , 3,6 für  $\text{Br}^-$  und 1 für  $\text{Cl}^-$ ). Die Ergebnisse der Messungen von Lei et al. sind allerdings nur bedingt mit den mikrokolorimetrischen Ergebnissen vergleichbar, da mit der Quarzmikrowaage nur die Massenänderung durch direkt auf der Oberfläche adsorbierte Teilchen detektiert wird, während die elektrochemische Mikrokolorimetrie die netto Änderung aller in die Grenzfläche ein- und austretenden Spezies berücksichtigt.

Da bei der Berechnung der freigesetzten Wassermoleküle aus den mikrokolorimetrischen Daten der Entropiegewinn pro Wassermolekül nur abgeschätzt wurde, würde ein geringerer Entropiegewinn pro freigesetzten Wassermolekül auch eine weitaus größere Anzahl an freigesetzten Wassermolekülen bedeuten. Die in der Berechnung angenommenen  $26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für die Freisetzung eines Wassermoleküls entsprechen dem Translationsentropieverlust eines Wassermoleküls in der Hydratschale im Vergleich zur Entropie von freien Wassermolekülen in Wasser ( $70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [101]). Da die Wassermoleküle in der Doppelschicht stark im elektrischen Feld der Elektrode orientiert sind, kann die Entropie des in der Grenzfläche freigesetzten Wassermoleküls geringer sein als  $70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und damit der Beitrag der Freisetzung eines Wassermoleküls kleiner als  $26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

In den Berechnungen wurde außerdem kein separater Beitrag für die Verdrängung der Wassermoleküle in der inneren Helmholtzschicht durch die adsorbierenden Ionen berücksichtigt. Dieser wäre jedoch in der gemessenen Reaktionsentropie enthalten, sofern er zu einer Entropieänderung führt. Da über die Stärke der Wechselwirkung der Wassermoleküle der ersten Schicht mit der Oberfläche jedoch keine Informationen vorliegen ist unklar, ob diese eine geringere Entropie als die Wassermoleküle in restlichen Doppelschicht aufweisen.

Für die Adsorption von Perchlorat und Flourid wurden keine vergleichbaren Berechnungen vorgenommen, da bei nicht spezifisch adsorbierenden Ionen keine Adsorption auf festen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche vorliegen sollte. Es stünde zur Debatte, ob selbst bei schwacher Adsorption von  $\text{ClO}_4^-$  [17], ein Gittergasmodell auf Basis der QCA für die Berechnung des Transportbeitrags zu molaren Entropie des adsorbierten Teilchens aufgestellt werden könnte. Außerdem liegen für ein solches Modell keine Literaturdaten für das Oberflächendipolmoment oder die Oberflächenexzesskonzentration der Perchlorationen vor. Die mit den halogenidionenhaltigen Elektrolytlösungen vergleichbare Veränderung der Reaktionsentropie mit dem Potential in perchlorathaltigen Lösungen, könnte allerdings ein Hinweis darauf sein, dass auch Perchlorat auf Gold spezifisch adsorbiert wird. Hinweise darauf geben z. B. SEIRAS-Messungen von Zhumaev et al. aus denen hervorgeht, dass die Bedeckung von  $\text{ClO}_4^-$  Werte bis zu  $\theta=0.15$  annehmen kann [98]. Demgegenüber steht, dass eine wesentlich geringere Ladung im Doppelschichtbereich der perchlorathaltigen Lösungen im Vergleich zu den Elektrolytlösungen mit spezifisch adsorbierenden Anionen auf Au(111) gemessen wird.

Gegen die hier ausgeführte Interpretation, dass die Variation der Reaktionsentropie auf die Konfigurationsentropie eines Gittergases zurückgeführt werden kann spricht, dass bei der Adsorption der Halogenidionen auf Au(111) inkommensurable Oberflächenstrukturen auftreten. Da bei inkommensurablen Strukturen die genaue Zuordnung der Oberflächenplätze aufgehoben wird, ist der Ansatz mittels eines Gittergasmodells für sehr hohe Bedeckungen physikalisch nicht präzise [121]. Eine analytische Beschreibung der Entropie solcher Strukturen ist für die gemessenen Systeme nicht bekannt. Auch wenn unter Verwendung der QCA für die Berechnung der Konfigurationsentropie des Gittergases gute Übereinstimmungen für die Variation der Reaktionsentropie mit dem Potential in den meisten untersuchten Lösungen gefunden werden, gilt der Grundsatz *cum hoc non est propter hoc*.

### **Einfluss der Wasserstrukturänderung in der Doppelschicht und des Lösungsmittels auf die Reaktionsentropie**

Eine weitere Möglichkeit die Potentialabhängigkeit der Reaktionsentropie zu erklären, wäre die Veränderung der Wasserstruktur in der elektrochemischen Doppelschicht bei Polarisation der Elektrode. Diese Möglichkeit wird dadurch bestärkt, dass in allen untersuchten wässrigen Lösungen ein vergleichbarer Verlauf der Reaktion mit dem Potential gefunden wurde, unabhängig davon, ob spezifisch oder nicht-spezifisch adsorbierende Ionen vorlagen. Die Variation der Reaktionsentropie mit dem Potential könnte damit unabhängig von der Ionenadsorption sein.

Eine Änderung der Wasserstruktur könnte in erster Näherung mit einem Gefrier- bzw. Schmelzprozess beschrieben werden. Mittels SEIRAS konnten Ataka et al. tatsächlich feststellen, dass die Wassermoleküle der ersten Wasserlage über Wasserstoffbrückenbindungen mit denen der zweiten Wasserlage eine eisähnliche Struktur bei Potentialen unmittelbar positiv des  $pzc$  ausbilden. Diese Struktur konnte sowohl in Schwefelsäure als auch in Perchlorsäure beobachtet werden [96, 113]. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen auch Wandlowski et al. [111], die ebenfalls mit SEIRAS die Adsorption aus sulfathaltigen Lösungen bei verschiedenen pH-Werten untersucht haben.

Damit könnte die Abnahme der Reaktionsentropie in Bereichen positiv des  $pzc$  mit einem Gefrierprozess des Wassers in der Grenzfläche beschrieben werden. Die Schmelzentropie von Wasser beträgt  $22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [48]. Bei einem Vergleich der Schmelzentropie mit der Abnahme der Reaktionsentropie im Verlauf der Halogenidadsorption auf Au(111) in Abbildung 4.10 ist zu erkennen, dass mehr als 3 mol Wasser pro mol adsorbierten Halogenidionen gefrieren müssten, um die gemessene Abnahme von über  $60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zu erklären. Die Menge an zu frierendem Wasser erscheint unrealistisch hoch, sodass ein Gefrierprozess des Wassers die Abnahme

der Reaktionsentropie mit dem Potential nicht erklären kann. Dies wird unterstrichen durch Röntgenbeugungs- und -streuungs Experimente in halogenidhaltigen Lösungen auf Au(111) von Wang et al. die feststellten, dass bereits die zweite Wasserlage wesentlich ungeordneter ist, als die erste Wasserlage [12].

In den Messungen von Ataka et al. bei Potentialen mittlerer Sulfatbedeckung konnten diese weiter feststellen, dass die adsorbierten Sulfationen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermoleküle in der Grenzfläche ausbilden [113]. Im Gegensatz dazu fanden sie, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk durch die Anwesenheit von Perchlorationen in der Doppelschicht gestört wird [96]. Dies deckt sich mit dem strukturbildenden Charakter des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions und dem strukturbrechenden Charakter des  $\text{ClO}_4^-$ -Ions [125]. Neben Sulfationen wird außerdem  $\text{F}^-$ -Ionen ein strukturbildender Charakter zugewiesen, während  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$ -Ionen als strukturbrechende Ionen gelten. Somit würde ein gegensätzlicher Einfluss auf die Wasserstruktur zwischen der Sulfatadsorption und der Adsorption der Halogenidionen bzw. Perchlorationen erwartet werden. Dies steht jedoch im Widerspruch mit den mikrokalorimetrischen Ergebnissen dieser Arbeit, bei denen gefunden wurde, dass der Verlauf der Reaktionsentropie in all diesen Elektrolytlösungen ähnlich ist.

Um den Einfluss der Ionen auf das Wasserstoffbrückennetzwerk weiter zu untersuchen, wurden zusätzlich Messungen zur Bromidadsorption aus 0.1 M KBr in Methanol und DMSO auf Au(111) durchgeführt. Beide Lösungsmittel sind polar, das heißt, sie besitzen wie Wasser ein permanentes Dipolmoment und können sich damit im Feld der Elektrode orientieren. Methanol kann als protisches Lösungsmittel Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, während DMSO als aprotische Lösungsmittel keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. In Abbildung 4.22 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Beide Lösungsmittel wurden vor den Experimenten mit 3 Å Molekularsieb getrocknet, um die Lösungen wasserfrei untersuchen zu können. Das CV in Methanol ähnelt dem in wässriger Lösung darin, dass eine stark ausgeprägte Stromspitze für die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion zu erkennen ist. Anschließend fließt ein erhöhter Strom, welcher auf Anionenadsorption hindeutet. Im Gegensatz dazu, zeigt das CV in DMSO nur einen leicht erhöhten Stromfluss im Bereich zwischen  $-0.35$  und  $-0.05$  V und stimmt gut mit dem von Shatla et al. [128] gemessenen CV der gleichen Elektrolytlösung überein.

Da für die verwendeten Lösungen die Transportentropie nicht bekannt ist, kann die Reaktionsentropie nicht berechnet werden. Es kann jedoch angenommen werden, dass der Beitrag, ähnlich wie in wässriger Lösung, gering ist [40]. Die in Abbildung 4.22 dargestellte Peltierwärme kann daher mit dem Produkt  $-T\Delta_R S$  gleichgesetzt werden. In Methanol nimmt die Peltierwärme von etwa  $-7 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei Potentialen negativ der Stromspitze annähernd linear bis etwa  $15 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 0.25 V im Bereich erhöhten Stromflusses zu. Anschließend fällt die Peltierwärme schlagartig auf  $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei 0.35 V ab. In DMSO beträgt die Peltierwärme



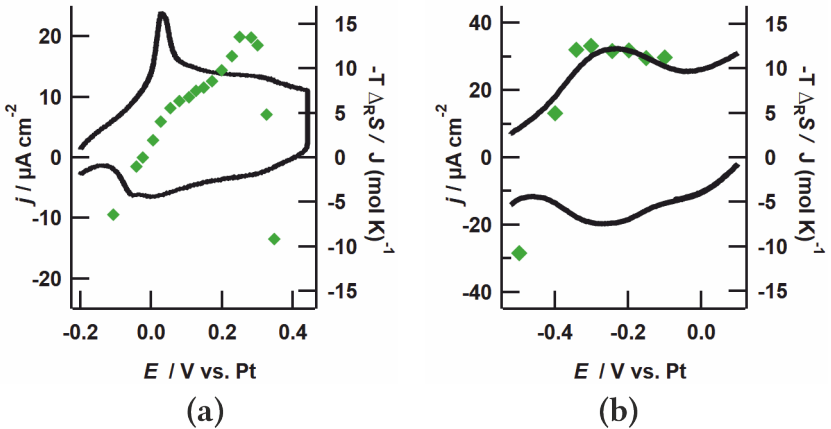


Abbildung 4.22.: Peltierwärme aus Potentialpulsen (grüne Rauten) und CV (schwarz) von 0.1 M KBr in a) Methanol und b) DMSO auf Au(111); Scangeschwindigkeit a)  $50 \text{ mV s}^{-1}$  und b)  $200 \text{ mV s}^{-1}$

außerhalb des Bereichs erhöhten Stromflusses bei  $-0.5 \text{ V}$  etwa  $-10 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Im Bereich des erhöhten Stromflusses ist die Peltierwärme daraufhin konstant bei ungefähr  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Diese Ergebnisse zeigen, dass der bereits in wässriger Lösung beobachtete Vorzeichenwechsel der Reaktionsentropie auch in beiden nicht-wässrigen polaren Lösungsmitteln auftritt. Die zuvor getätigte Interpretation des Vorzeichenwechsels am pme wird damit unterstützt, da beide Lösungsmittel mit Wasser vergleichbare Dipolmomente besitzen. Da jedoch das pzc dieser Lösungen unbekannt ist und auch die Transportentropie nicht berechnet werden kann, ist keine definitive Aussage über die Position des pme möglich.

Im Potentialbereich erhöhten Stromflusses unterscheidet sich die Reaktionsentropien zwischen beiden Elektrolyten signifikant. Der Verlauf der Peltierwärme in Methanol ähnelt stark dem Verlauf in LiCl. Für DMSO konnte hingegen keine Variation der Peltierwärme und damit der Reaktionsentropie festgestellt werden. Eine mögliche Erklärung für den Unterschied der Peltierwärme zwischen beiden Elektrolyten wäre, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk die Ursache der Variation der Reaktionsentropie mit dem Potential darstellt. Im aprotischen DMSO würde dieser Beitrag nicht existieren und damit wäre die Reaktionsentropie der Anionenadsorption nahezu konstant. Gegen diese Erklärung spricht, dass der bereits dargestellte unterschiedliche Einfluss von strukturbildenden und strukturbrechenden Ionen auf das Wasserstoffbrückennetzwerk, nicht experimentell bestätigt werden konnte.

Da die Ladung im Zyklovoltammogramm in DMSO wesentlich kleiner ist als in Wasser und Methanol und könnte eine weitere Erklärung für den unterschiedlichen Verlauf sein, dass Bromid aus DMSO, im Gegensatz zu Wasser und Methanol, nicht spezifisch adsorbiert. Shatla et al. kommen mit impedanzspektroskopischen Messungen ebenfalls zu dem Schluss, dass die spezifische Adsorption in DMSO wesentlich schwächer ist als in Wasser [128]. Die Bedeckung ist dabei maximal ein Drittel der Bedeckung, welche in Wasser erreicht wird. Shatla et al. merken daher an, dass Gittergasmodelle an ihre Grenze geraten würden, da dabei üblicherweise vollbedeckte Oberflächen und lokalisierte Ionen angenommen werden.

Die starke Abnahme der Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses mit steigendem Potential, sowie der ähnliche potentialabhängige Verlauf in allen Lösungen, sprechen damit dagegen, dass die Variation der Reaktionsentropie alleine auf eine Änderung der Wasserstruktur zurückgeführt werden kann. Dass die Reaktionsentropie bei der Bromidadsorption aus Methanol mit der Reaktionsentropie in wässriger Lösung vergleichbar ist, spricht für eine gemeinsame Ursache. Es gilt zu klären, warum sich im Gegensatz dazu der potentialabhängige Verlauf der Reaktionsentropie aus DMSO vom Verlauf der Bromidadsorption aus Methanol oder wässriger Lösung unterscheidet.

#### 4.4. Zusammenfassung

Mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie konnte die Peltierwärme und damit die Reaktionsentropie im Doppelschichtbereich und Adsorptionsbereich verschiedener Elektrolytlösungen auf Au(111) gemessen werden. Dabei wurden sowohl Messungen mit verschiedenen spezifisch und nicht spezifisch adsorbierenden Anionen, als auch Messungen mit unterschiedlichen Kationen vorgenommen. Der Einfluss der Konzentrationsänderung der Elektrolytlösung auf die Reaktionsentropie kann durch die Änderung der molaren Entropie der Ionen in Lösung erklärt werden.

Die Reaktionsentropie ist bei Potentialen positiv des  $pzc$  in  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $SO_4^{2-}$  - und  $ClO_4^-$  -haltigen Lösungen unabhängig vom eingesetzten Kation negativ. In  $F^-$  -haltiger Lösung ist die Reaktionsentropie im Gegensatz dazu positiv. Im Bereich um das  $pzc$  ändert sich das Vorzeichen der Reaktionsentropie in allen Elektrolytlösungen. Der Vorzeichenwechsel im Bereich um das  $pzc$  kann, in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Methoden, auf die Reorientierung der Wassermoleküle ohne Einfluss der Ionen zurückgeführt werden.

Alle untersuchten Lösungen weisen darüberhinaus im Adsorptionsbereich ein Minimum der Reaktionsentropie auf. Für  $K^+$  -haltige und saure Elektrolyte lag das Minimum etwa in der Mitte des Adsorptionsbereiches, während der Zusatz von  $Cs^+$  das Minimum negativ und der Zusatz von  $Li^+$  das Minimum positiv verschiebt.

Um den Verlauf der Reaktionsentropie im Adsorptionsbereich der spezifisch adsorbierenden

Ionen zu erklären, wurden die einzelnen Beiträge zur Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses auf ihre Abhängigkeit von der Oberflächenpolarisation untersucht. Dabei kann weder eine Adsorption der Teilchen als mobile Phase, noch eine Adsorption auf zufälligen Gitterplätzen den experimentellen Verlauf erklären. Um das experimentelle Verhalten zu erklären, müssen zusätzlich die Wechselwirkungen der Teilchen und die daraus resultierende nicht statistische Besetzung der Oberflächenplätze berücksichtigt werden. Bei Verwendung der Quasi-Chemischen-Näherung als Lösungsansatz, wird eine gute Übereinstimmung der berechneten Werte mit den experimentellen Daten gefunden, wenn die Wechselwirkung mit repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beschrieben wird. Es ist dabei anzumerken, dass dieses Modell nur eine Näherung darstellt, da die adsorbierten Halogenide bei höheren Bedeckungen aus ihren definierten Oberflächenplätzen herausrücken und damit ein Gittergasmodell keine physikalisch präzise Darstellung ist. Auf Basis dieser Berechnungen kann aus den mikrokalorimetrischen Daten darüber hinaus die Anzahl der bei der Adsorption der einzelnen Ionen freigesetzten Wassermoleküle berechnet werden. Bei der Adsorption von  $\text{I}^-$  werden dabei drei, bei der Adsorption von  $\text{Br}^-$  zwei und bei der Adsorption von  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  ein Wassermolekül freigesetzt. Dieser Trend ist in guter Übereinstimmung mit der Hydratationsstärke und Literaturwerten, wobei die berechnete Anzahl der freigesetzten Wassermoleküle in dieser Arbeit etwas geringer ausfällt.

Weiter wurde festgestellt, dass die Abnahme der Reaktionsentropie positiv des pzc nicht auf die Bildung einer eisartigen Struktur an der Oberfläche zurückgeführt werden kann. Aus mikrokalorimetrischen Messungen zur spezifischen Adsorption von Bromid aus Methanol und DMSO folgt, dass zwar ähnliche Werte für die Reaktionsentropie der Bromidadsorption gefunden werden wie in wässriger Lösung, der Verlauf mit dem Potential sich allerdings zwischen DMSO und Wasser bzw. DMSO und Methanol unterscheidet. Eine Erklärung hierfür wäre ein wesentlicher Beitrag von Wasserstoffbrückenbindungen zum potentialabhängigen Verlauf der Reaktionsentropie.

Die mikrokalorimetrischen Messungen auf Au(111) zeigen damit, dass die Reaktionsentropie im Adsorptionsbereich maßgeblich durch die in der Lösung vorhandenen Ionen bestimmt wird. Um das pzc, wo die Adsorption der Ionen nur gering ausgeprägt ist, wird die Reaktionsentropie dagegen durch die Reorientierung der Wassermoleküle bestimmt.

## 5. Ermittlung der adsorbierten Spezies aus sulfathaltigen Elektrolyten auf Au(111)

Bei der Untersuchung der Anionenadsorption aus sulfathaltigen Elektrolyten besteht, im Gegensatz zu halogenidhaltigen Lösungen, eine weitere Schwierigkeit darin, dass es sich bei Schwefelsäure um eine zweiprotonige Säure handelt. Daher können in Lösung sowohl Sulfationen als auch Hydrogensulfationen vorliegen. Das Verhältnis beider Ionen ist dabei vom pH-Wert abhängig. Während in neutraler Lösung ausschließlich Sulfationen vorhanden sind, liegen ab etwa pH=2 mehr Hydrogensulfationen als Sulfationen in der Lösung vor. Bei Betrachtung der Anionenadsorption aus diesen Lösungen, stellt sich daher die Frage, ob eine der beiden Spezies, unabhängig vom pH-Wert und damit dem Verhältnis der Ionenkonzentration in der Lösung, adsorbiert wird oder, ob die Spezies gemischt bzw. nach ihrem Lösungsverhältnis adsorbieren. Historisch wurde in 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Lösung zunächst davon ausgegangen, dass das in Lösung dominante HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion auf der Oberfläche adsorbiert [20]. Erst durch Chronocoulometrische Messungen von Shi et al. konnte gezeigt werden, dass es sich bei der adsorbierten Spezies auch in stark saurem Medium überwiegend um Sulfat handelt [19, 88]. Die Genauigkeit der Methode ist jedoch nicht ausreichend, um auszuschließen, ob in geringerer Menge Hydrogensulfat koadsorbiert ist [27]. Trotz der eindeutigen Ergebnisse von Shi et al. wurde die Fragestellung in Folge weiter diskutiert [112, 124, 129–133]. Besonders durch spektroskopische Methoden wurde sich über Identifikation und Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zu einer adsorbierten Spezies, ein genauerer Einblick erhofft [111, 113]. Allerdings gibt es zwischen verschiedenen Autoren keine Einigkeit über die Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Spezies [106, 124].

Ein weitere umstrittene Frage dreht sich um die koadsorbierte Wasserspezies, insbesondere im Bereich der  $\sqrt{3}x\sqrt{7}$  Überstruktur. In STM-Untersuchungen von Magnussen et al. [20] wurde zunächst aufgrund zweier unterschiedlicher Maxima pro Einheitszelle der STM-Bilder eine Bedeckung von 0.4 ML postuliert. Spätere Messungen von Edens et al. [130] gehen, auch unter Berücksichtigung der Ergebnisse von Shi et al. ( $\theta=0.2$  ML), davon aus, dass das niedrigere Maximum der STM-Bilder auf der Oberfläche Hydronium-Ionen zuzuordnen ist, welche die Sulfat-Überstruktur stabilisieren. Da auch auf anderen Oberflächen als Au(111) eine geordnete  $\sqrt{3}x\sqrt{7}$  Überstruktur für die Sulfatadsorption mit vergleichbarer Bedeckung gefunden werden kann [87, 134–136], wurden weitere Zusammensetzungen diskutiert. Aktuelle Messungen

von Fang et al. kombinieren die sogenannte shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy mit modernen theoretischen DFT Berechnungen [124]. Durch die Verwendung dieser spektroskopischen Methode können wesentlich höher aufgelöste Spektren erhalten werden und zusätzliche Frequenzbereiche untersucht werden, die zuvor experimentell nicht zugänglich waren, in denen allerdings für die adsorbierte Spezies relevante Adsorptionsbanden liegen. Zusätzlich konnten STM Bilder mit höherer Auflösung erhalten und damit auch die Struktur auf der Oberfläche zugeordnet werden. Fang et al. ergänzen damit die Ergebnisse von Shi et al. und zeigen, dass kein Hydrogensulfat auf der Oberfläche adsorbiert ist. Aus den Ergebnissen von Fang et al. geht außerdem hervor, dass koadsorbiertes Wasser und nicht Hydroniumionen die Sulfatüberstruktur stabilisiert.

Tabelle 5.1.: Mögliche Adsorptionsprozesse von Sulfat und Hydrogensulfat aus neutraler und saurer Lösung.  $y$  bezeichnet das Stoffmengenverhältnis in Lösung.

Prozess
<p><u>Adsorption von <math>\text{SO}_4(\text{ad})</math></u></p> <p>I: <math>\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{SO}_4(\text{ad}) + e^-</math></p> <p>III: <math>\frac{y}{2}\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \frac{1-y}{2}\text{HSO}_4^-(\text{aq}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{SO}_4(\text{ad}) + \frac{1-y}{2}\text{H}^+(\text{aq}) + e^-</math></p>
<p>V: <math>\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}_{\text{I}} + \frac{1-y}{2}\text{H}^+_{\text{III}} \longrightarrow \frac{y}{2}\text{SO}_4^{2-}_{\text{III}} + \frac{1-y}{2}\text{HSO}_4^-_{\text{III}}</math></p> <p><u>Adsorption von <math>\text{HSO}_4(\text{ad})</math></u></p> <p>II: <math>\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{HSO}_4(\text{ad}) + e^-</math></p> <p>IV: <math>y\text{SO}_4^{2-}_{\text{I}}(\text{aq}) + (1-y)\text{HSO}_4^-_{\text{IV}}(\text{aq}) + y\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{HSO}_4(\text{ad}) + e^-</math></p>
<p>VI: <math>\text{SO}_4^{2-}_{\text{II}} + \text{H}^+_{\text{II}} \longrightarrow y\text{SO}_4^{2-}_{\text{IV}} + (1-y)\text{HSO}_4^-_{\text{IV}} + y\text{H}^+_{\text{IV}}</math></p> <p>VII: <math>\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}_{\text{I}} + \text{HSO}_4(\text{ad}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{SO}_4(\text{ad}) + y\text{SO}_4^{2-}_{\text{IV}} + (1-y)\text{HSO}_4^-_{\text{IV}} + y\text{H}^+_{\text{IV}}</math></p>

Die durchgeführten mikrokalorimetrischen Messungen liefern über die Bestimmung der Re-

aktionsentropie einen direkten Zugang zu den elektrochemisch ablaufenden Prozessen und sollten daher eine Identifizierung der an den Prozessen beteiligten Spezies ermöglichen. Der Einfluss der adsorbierten Spezies auf die Reaktionsentropie lässt sich anhand der in Tabelle 5.1 dargestellten Prozesse verstehen: In neutraler Lösung, in der ausschließlich Sulfat in der Lösung vorliegt, müsste vor der Adsorption von Hydrogensulfat ein Protonierungsschritt stattfinden (vgl. Gleichung II). Umgekehrt müsste in saurer Lösung, in welcher hauptsächlich Hydrogensulfat vorliegt, bei der Adsorption von Sulfat ein Deprotonierungsschritt stattfinden (vgl. Gleichung III). Bei einem Vergleich der Reaktionsentropie aus Gleichung I/III mit der gemessenen Reaktionsentropie in neutraler bzw. Gleichung II/IV in saurer Lösung, würde sich der zugrundeliegende Prozess direkt bestimmen lassen. Eine Koadsorption beider Spezies würde einer mit dem Verhältnis der Ionen auf der Oberfläche gewichteten Linearkombination von Gleichung I und II bzw. III und IV entsprechen. Bei Verwendung dieser Gleichungen ist zu beachten, dass obwohl in Gleichung I-VI ein Elektronentransfer angezeigt wird, dies keineswegs wörtlich zu nehmen ist. Thermodynamische Variablen geben keine Information über die Lokalisation der Ladung in der Doppelschicht [72]. Die Bedeutung der Reaktionsgleichung ist lediglich, dass für ein Elektron, welches über den äußeren Stromkreis fließt, Ionen aus der Lösung in die Hittorfsche Grenzfläche aus-/eintreten müssen, um die Ladungsbilanz auszugleichen. Thermodynamisch ist dabei ein Sulfat-Ion, welches gleichzeitig mit einem Hydroniumion in die Grenzfläche eintritt, nicht von einem Hydrogensulfation mit einem Wassermolekül, zu unterscheiden. Der De-/Protonierungsschritt ist daher vor- bzw. nachgelagert und findet im Lösungsvolumen statt, wie an der Beschriftung zu erkennen ist.

Da keine Literaturdaten für die Entropie des adsorbierten Sulfats bzw. Hydrogensulfats vorliegen, kann die vorangegangene Überlegung nicht direkt für die Ermittlung der adsorbierten Spezies verwendet werden. Unter der Annahme, dass es sich in neutraler und saurer Lösung, um dieselbe adsorbierte Spezies handelt [19, 111], genügt es allerdings die Differenz zwischen der Reaktionsentropie in saurer und neutraler Lösung für beide Fälle (I-III bzw. II-IV) zu betrachten, da sich die Beiträge der adsorbierten Spezies ausgleichen. Die Differenz ist für die  $\text{SO}_4$  und  $\text{HSO}_4$ -Adsorption in Gleichung V und VI dargestellt. Aus Gleichung V und VI ist ersichtlich, dass die Reaktionsentropie somit aus den Entropien der Lösungsspezies berechnet werden kann. Diese sind gut bekannt und bereits in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Zur Bestimmung der adsorbierten Spezies wurden Messungen in 0.1 M und 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - und  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung durchgeführt. Somit kann für zwei verschiedene Konzentrationsverhältnisse von Hydrogensulfat- zu Sulfationen in der Lösung die experimentelle Differenz mit der theoretisch zu erwartenden Differenz verglichen werden. Die ermittelte Reaktionsentropie in den unterschiedlichen Lösungen ist potentialabhängig in Abbildung 5.1 dargestellt. Dafür wurde wie bereits in Kapitel 4 ausgeführt die Gesamtwärme am Ende der jeweiligen Pulse, also nach 20 ms, für die Berechnung der molaren Wärme verwendet und aus dieser unter Berücksich-

tigung der Transportentropie die Reaktionsentropie bestimmt. Für beide Sulfat-Ionenstärken verlaufen die Kurven in saurer und neutraler Lösung parallel. Dabei ist die Reaktionsentropie in neutraler Lösung (blaue Vierecke) über den gesamten Potentialbereich größer als die Reaktionsentropie in saurer Lösung (rote Kreise). Die Differenz zwischen neutraler und saurer Lösung beträgt über den gesamten Adsorptionsbereich etwa  $45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in 0.1 M Lösung und  $30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in 0.01 M Lösung.

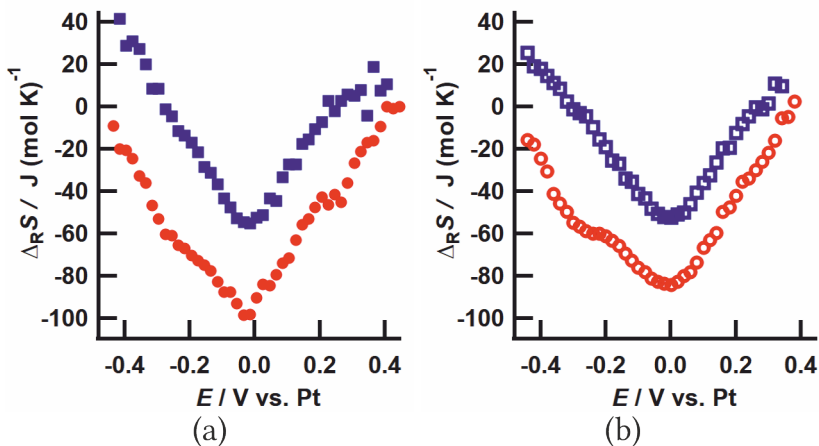


Abbildung 5.1.: Reaktionsentropieunterschied zwischen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (rote Kreise) und  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (blaue Vierecke) für zwei unterschiedliche Konzentrationen (a) 0.1 M, b) 0.01 M)

Bei den in Abbildung 5.1 dargestellten Messwerten handelt es sich um einen Mittelwert, der Strompulsserien mehrerer Experimente erstellt wurde. Für die Bildung des Mittelwertes in den 0.1 M Lösungen wurden fünf Experimente verwendet, während für den Mittelwert in den 0.01 M Lösungen jeweils Strompulsserien aus drei Experimenten verwendet wurden. Dazu wurde die die Position des D1-Peaks der differentiellen Kapazität der jeweiligen Strompulsserie auf das selbe Potential festgelegt. Der Bereich zwischen  $-0.5$  und  $0.5 \text{ V}$  wurde in  $20 \text{ mV}$  große Bins aufgeteilt und die Messdaten der unterschiedlichen Serien eingeordnet. Daraufhin wurden die einzelnen Bins gemittelt. Die Fehlerbalken in Abbildung 5.1 geben hierbei die Standardabweichung des Mittelwerts wieder, welche im Bereich des Minimums der Reaktionsentropie kleiner als  $\pm 7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist. Bei Werten am Rand des untersuchten Potentialbereichs ( $< 0.4 \text{ V}$  bzw.  $> -0.4 \text{ V}$ ) beträgt die die Standardabweichung des Mittelwerts bis zu  $20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Wie bereits im Kapitel 4 diskutiert, variiert die Reaktionsentropie mit dem Potential. Für die Ermittlung der adsorbierten Spezies ist wie bereits erläutert jedoch nur die Differenz der Re-

aktionsentropie zwischen neutraler (blaue Vierecke) und saurer Lösung (rote Kreise) relevant. Diese ist für die beiden dargestellten Konzentrationen annähernd konstant und der Abstand am jeweiligen Minimum der Kurven wird in Tabelle 5.2 mit den theoretisch zu erwartenden Differenzen aus Gleichung V und VI verglichen.

Tabelle 5.2.: Berechnete Reaktionsentropiedifferenz für reine Sulfat- oder Hydrogensulfatadsorption und gemessene Reaktionsentropiedifferenz zwischen neutraler und saurer Lösung.

Lösung	SO <sub>4</sub> -Adsorption $\Delta_R S_{I-III} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	HSO <sub>4</sub> -Adsorption $\Delta_R S_{II-IV} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Experiment $\Delta_R S_{\text{Exp}} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
A - B	38 ± 10	- 41 ± 8	45 ± 12
C - D	22,4 ± 9	-54,1 ± 7	30 ± 12

Die zu erwartenden Unterschiede der Reaktionsentropie für die Adsorption von SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> aus neutraler und saurer Lösungen wurden mit den in Tabelle 5.3 dargestellten Konzentrationen, die aus dem von Lindstrom und Wirth mittels Dilatometrie gewonnenen Dissoziationsgrad bestimmt wurden [137], berechnet. Es ist zu erkennen, dass für die Sulfatadsorption zu erwarten ist, dass die Reaktionsentropie in neutraler Lösung größer ist als in saurer Lösung, während für die Hydrogensulfatadsorption ein umgekehrter Verlauf zu erwarten ist. Damit spricht der experimentell gefundene Verlauf, bei dem die Reaktionsentropie in neutraler Lösung größer ist als in saurer Lösung, für die Adsorption von Sulfat. Die experimentell gefundene Differenz ist sogar größer als die theoretisch zu erwartende Differenz und weist damit darauf hin, dass keine Koadsorption beider Spezies stattfindet. Dieses Ergebnis unterstreicht die Ergebnisse von Shi et al. und deckt sich mit den spektroskopischen Erkenntnissen von Fang et al., die kein Hydrogensulfat auf der Oberfläche finden konnten.

Tabelle 5.3.: Ionenkonzentrationen in den verwendeten sulfathaltigen Lösungen, die unter der Annahme einer idealen Lösung mit den HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Dissoziationskonstanten aus [137] berechnet wurden.

Lösung	c(H <sup>+</sup> ) / molL <sup>-1</sup>	c(K <sup>+</sup> ) / molL <sup>-1</sup>	c(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) / molL <sup>-1</sup>	c(HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ) / molL <sup>-1</sup>
A 0.1 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-7</sup>	0.2	0.1	< 10 <sup>-5</sup>
B 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.123	-	0.023	0.077
C 0.01 M K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10 <sup>-7</sup>	0.02	0.01	< 10 <sup>-5</sup>
D 0.01 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.0150	-	0.0049	0.0051

Der in der Tabelle angegebene Fehlerrahmen für die berechneten Reaktionsentropiedifferenzen  $\Delta_R S_V$  bzw.  $\Delta_R S_{VI}$  berücksichtigt den Maximalfehler durch Fehler in der Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Ionen und den verwendeten Wert für die Transportentropie des



$\text{HSO}_4^-$ -Ions. Als Alternative zur Berechnung der Konzentrationen in Lösung über den Dissoziationsgrad, wurde mittels des Programms PhreeQC [46] die Konzentration der Ionen für die verwendete Lösungszusammensetzung bestimmt. Mit diesen Konzentrationen wurden ebenfalls die theoretischen Differenzen für die  $\text{SO}_4^-$ - bzw.  $\text{HSO}_4^-$ -Adsorption zwischen neutraler und saurer Lösung berechnet und der Unterschied als Fehler berücksichtigt. Für die Transportentropie des  $\text{HSO}_4^-$ -Ion wurde die Abweichung betrachtet, falls statt der Transportentropie von  $\text{ClO}_4^-$ -Ions die des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions verwendet wird (vgl. Anmerkung a) in Tabelle 2.1).

Als Fehler der experimentellen Differenz wurde der statistische Fehler der Messwerte am Minimum ( $7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), sowie der Fehler durch die Mittelung der Differenz beider Kurven ( $5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) berücksichtigt.

Das Ergebnis, dass Sulfat die adsorbierte Spezies ist, basiert auf der Annahme, dass sich die adsorbierte Spezies zwischen saurer und neutraler Lösung nicht unterscheidet. Eine weitere Möglichkeit, die jedoch im Widerspruch zu den Messungen von Shi et al. [19] steht, wäre, dass die adsorbierte Spezies sich zwischen neutraler und saurer Lösung unterscheidet (z.B.  $\text{SO}_4^{2-}$  in neutraler und  $\text{HSO}_4^-$  in saurer Lösung). Für diesen Fall würde die Reaktionsentropiedifferenz zwischen neutraler und saurer Lösung der Differenz aus Gleichung I und IV entsprechen, welche in Gleichung VII ausgeführt ist. Unter diesen Umständen gleichen sich die Entropien der adsorbierten Teilchen nicht mehr aus und müssen daher explizit berücksichtigt werden. Mit der Reaktionsentropiedifferenz in 0.1 M Lösung von  $45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und dem Beitrag der molaren Entropien der Ionen in Lösung zur Reaktionsentropie von etwa  $-23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , müsste die Differenz  $\frac{1}{2}\text{SO}_4(\text{ad}) - \text{HSO}_4(\text{ad})$  nach Gleichung VII  $68 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  betragen, um mit der experimentell ermittelten Differenz übereinzustimmen.

Um diesen Betrag einzuordnen müssen die Entropien der adsorbierten Teilchen verglichen werden. Eine genauere Ausführung, wie die Entropie eines adsorbierten Ions berechnen lässt, wurde bereits in Kapitel 4.3 gegeben. Basierend auf diesen Überlegungen kann der zu erwartende Unterschied zwischen adsorbierten Hydrogensulfat und adsorbierten Sulfat abgeschätzt werden. Da sowohl Masse, als auch Radius beider Ionen sehr ähnlich sind, ist kein Unterschied in translatorischem (vgl. Gleichung 4.6) bzw. rotatorischem (vgl. Gleichung 4.5) Beitrag zu erwarten. Daher ist die Differenz maßgeblich durch den Beitrag der einzelnen internen Schwingungen nach Gleichung 4.4 bestimmt. Da die Schwingungsfrequenzen der adsorbierten Teilchen allerdings nicht bekannt sind, wird der maximal mögliche Unterschied durch den Unterschied der Entropiebeiträge der internen Schwingungen beider Ionen im Lösungsvolumen abgeschätzt. Dieser beträgt unter Verwendung der von Faguy et al. ermittelten Schwingungsfrequenzen [138], die in Tabelle 5.4 zusammengefasst sind, etwa  $8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Es wird indessen erwartet, dass der reale Unterschied geringer ist, da die gehinderten Schwingungen der adsorbierten Teilchen einen geringeren Betrag zur Entropie beitragen würden. Die experimentell ermittelte Differenz der Reaktionsentropie zwischen neutraler und saurer Lö-

Tabelle 5.4.: Wellenzahlen der einzelnen internen Schwingungen des  $\text{HSO}_4^-$  - und  $\text{SO}_4^{2-}$  - Ions in Lösung aus [138]

Schwingung	Entartung	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$
$\text{HSO}_4^-$		
symmetrische S-OH-Streckschwingung	1	895
symmetrische $\text{SO}_3$ -Streckschwingung	1	1050
asymmetrische $\text{SO}_3$ -Streckschwingung	2	1200
symmetrische $\text{SO}_3$ -Deformationsschwingung	1	595
asymmetrische $\text{SO}_3$ -Deformationsschwingung	2	410
asymmetrische $\text{SO}_3$ -Schaukelschwingung	2	595
$\text{SO}_4^{2-}$		
symmetrische S-O-Streckschwingung	1	980
asymmetrische O-S-O-Deformationsschwingung	2	450
asymmetrische S-O-Streckschwingung	3	1105
asymmetrische O-S-O Deformationsschwingung	3	640

sung ist daher zu groß, um durch unterschiedliche adsorbierte Spezies verursacht zu werden. Daher lässt sich aus mikrokalorimetrischer Betrachtung sagen, dass aus sowohl aus saurer als auch neutraler Lösung nur Sulfat auf der Oberfläche adsorbiert.

## 6. Die Wasserstoffunterpotentialabscheidung auf Platin

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse, welche aus mikrokalorimetrischen Messungen zur Wasserstoffunterpotentialabscheidung auf Platinoberflächen gewonnen werden konnten, dargestellt. Im Rahmen dessen werden zunächst bereits bekannte Aspekte der UPD auf Platinoberflächen ausgeführt. Darauf folgend werden Ergebnisse aus mikrokalorimetrischen Messungen in schwefelsaurer Lösung auf unterschiedlichen Platinsubstraten dargestellt und der Einfluss verschiedener Ionen bei unterschiedlichen pH-Werten auf Reaktionsentropie in saurer Lösung analysiert. Anschließend werden die Ergebnisse aus mikrokalorimetrischen Messungen in alkalischer Lösung gegenüber gestellt, bei denen ebenfalls der Einfluss der verwendeten Lösungszusammensetzung auf die ermittelte Reaktionsentropie betrachtet wird. Abschließend werden die Erkenntnisse der unterschiedlichen Messungen zusammengeführt und mit den Ergebnissen anderer Methoden, mit denen ebenfalls die Reaktionsentropie der H-UPD untersucht wurde, verglichen. Dabei wird insbesondere auf die Entropie des adsorbierten Wasserstoffs eingegangen.

### 6.1. Grundlegende Aspekte zur Wasserstoffabscheidung auf Platinoberflächen

Die elektrochemischen Prozesse auf Platinoberflächen im Potentialbereich zwischen der Wasserstoffentwicklung und der Sauerstoffentwicklung können in drei Bereiche eingeteilt werden. Diese Bereiche sind in Abbildung 6.1 anhand eines typischen Zyklovoltammogramms einer polykristallinen Platinfolie in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung gekennzeichnet. Bereich I wird als H-UPD Bereich bezeichnet und spannt sich über die zwei bzw. drei Stromspitzen im CV, bei denen bereits an Potentialen positiv der Wasserstoffentwicklungsreaktion eine Lage Wasserstoff auf der Oberfläche adsorbiert ist. Bereich III bezeichnet den Bereich, in dem im anodischen Durchlauf  $\text{OH}^-$  adsorbiert und im kathodischen Durchlauf desorbiert wird [139]. Es ist zu erkennen, dass diese Reaktion stark asymmetrisch verläuft. Der Bereich II dazwischen, in dem kaum Stromfluss zu erkennen ist, wird der Umladung der Doppelschichtkapazität zugeschrieben.

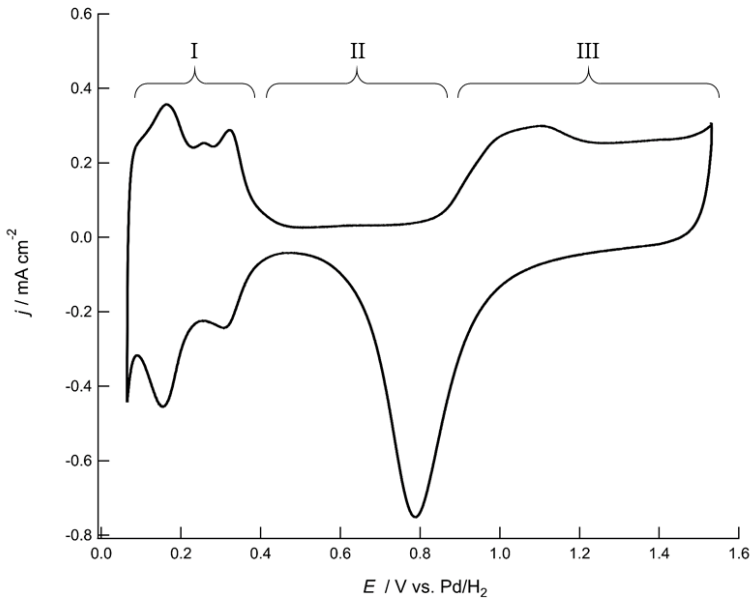


Abbildung 6.1.: Zyklovoltammogramm einer polykristallinen Platinoberfläche in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Historisch erste zykovoltammetrische Untersuchungen von polykristallinen Platinoberflächen in schwefelsaurer Lösung wurden von Bowden 1929 angefertigt [140]. Diese beschrieben zwei Stromspitzen bei Potentialen positiv der Wasserstoffentwicklung sowohl bei anodischem, als auch bei kathodischem Potentialvorschub. Die Stromspitzen wurden zwei unterschiedlichen Wasserstoffspezies zugeordnet, die auf der Oberfläche vor der eigentlichen Wasserstoffentwicklung adsorbieren. Dieses Bild wurde später von McIntyre und Peck unterstützt, welche über Reflektivitätsmessungen im Doppelschichtbereich zwei unterschiedliche Reflektivitäten im UPD-Bereich feststellen konnten [141]. Wenn die Oberfläche mehrfach oxidiert und reduziert wird, tritt darüber hinaus eine dritte kleinere Stromspitze bei anodischem Potentialvorschub auf, wie sie in Abbildung 6.1 bei etwa 0.22 V zu erkennen ist. Bereits 1960 stellte Breiter fest, dass spezifisch adsorbierende Anionen die Stromspitzen im CV und damit die Wasserstoffadsorption mit steigender Adsorptionsstärke zu negativeren Potentialen verschieben [142]. Im

Gegensatz dazu zeigten Huang et al., dass ein Zusatz von Kationen die Stromfluss während der H-UPD nur schwach beeinflusst [143].

Conway et al. untersuchten 1978 die Verschiebung des Potentials der Stromspitzen im Zykelvoltammogramm mit der Temperatur [101] und dem Druck [144]. Die Verschiebung des elektrochemischen Potentials mit der Temperatur entspricht dabei der Entropieänderung der Gesamtzelle bei der Wasserstoffadsorption, während die Verschiebung mit dem Druck der Volumenänderung beim Adsorptionsprozess entspricht. Bei diesen Messungen wurden die Stromspitzen im CV bis zu fünf unterschiedlichen adsorbierten Wasserstoffspezies zugeordnet. Weitere Autoren gingen jedoch davon aus, dass die unterschiedlichen Peaks im CV durch die Oberflächenheterogenität verursacht werden. Dazu wurden von verschiedenen Autoren in den 1970er Jahren Messungen auf Einkristallobereflächen vorgenommen [143, 145, 146]. Ein grundlegendes Problem war, dass sich die elektrochemischen Messungen verschiedener Gruppen lange u.a. in der geflossenen Ladung unterschieden [147]. Eine zentrale Übereinstimmung war jedoch, dass die unterschiedlichen Peaks im CV der Adsorption auf den verschiedenen Oberflächen zurückgeführt werden können. Der negativste Peak wurde den Pt(111) Anteilen zugeordnet, die zweite große Stromspitze den Pt(110) Anteilen und der positivste Peak, der nur nach langem Zykeln erkennbar ist, den Pt(100) Anteilen. Von Ross wurde darüberhinaus gezeigt, dass auch die Adsorption an Stufenkanten einen signifikanten Anteil zum gemessenen Strom beitragen [148].

Durch die Einführung einer einheitlichen Elektrodenpräparation von Einkristallobereflächen durch Clavilier et al. konnten ab den 1980er Jahren einheitliche Ergebnisse in unterschiedlichen Gruppen erzielt werden [149–152]. Damit wurden die Peaks im CV der Adsorption auf den einzelnen Oberflächenanteilen neu zugeordnet. Auf einer stufenfreien Pt(111)-Elektrode fließt im gesamten UPD-Bereich ein konstanter Strom. Erst durch systematisches Erhöhen des Stufenanteils wird auf dieser Oberfläche ein Strompeak im UPD-Bereich des CVs sichtbar [153]. Der negativere Peak stimmt mit der Stromcharakteristik der Pt(110) Oberfläche überein und der positivere Peak ist der Pt(100)-Oberfläche zuzuordnen [68, 154]. Der bereits erwähnte kleinere dritte Strompeak im anodischen Durchlauf des CVs, kann dem Aufrauen der (110)-Stufenkanten durch mehrmaliges Oxidieren der Oberfläche zugeordnet werden [155].

Durch die verbesserte Oberflächenpräparation konnte auf Pt(111) darüber hinaus ein erhöhter Stromfluss im Doppelschichtbereich gemessen werden, welcher der Anionenadsorption zugeordnet werden kann [87]. Insbesondere in schwefelsaurer Lösung wurde ein Strom-Spannungszusammenhang vergleichbar mit dem auf Gold gefunden (vgl. CV in Kapitel 4.2, Abbildung 4.12). Bei STM-Messungen konnte auch auf Platin bei hohen Bedeckungen ebenfalls eine  $\sqrt{3} \times \sqrt{7}$  Überstruktur des adsorbierten Sulfats beobachtet werden [156]. Parallel zu den Erkenntnissen auf Au(111), wurde daher auch für die Anionenadsorption aus schwefelsaurer Lösung auf Platin über die Frage, ob Sulfat oder Hydrogensulfat die adsorbierte Spezies ist, lange diskutiert [18, 134, 138, 157, 158]. Die heutzutage allgemein akzeptierte Antwort ist, dass auf

Platinoberflächen Sulfat die adsorbierte Spezies ist [27, 159]. Für den erhöhten Stromfluss im Doppelschichtbereich in perchlorathaltigen Elektrolyten wurde gefunden, dass die Stromspitze im CV durch  $\text{OH}^-$  Adsorption und nicht durch spezifische  $\text{ClO}_4^-$ -Adsorption hervorgerufen wird. Eine ausführliche Zusammenfassung der historischen Entwicklung der Elektrochemie von Platinoberflächen wurde 2011 von Juan Feliu und Victor Climent zusammengestellt [147]. Neben der Messung von Conway et al. [101] führten weitere Gruppen eine Untersuchung der Reaktionsentropie mit temperaturabhängiger Zyklovoltammetrie durch. Von Zolfaghari und Jerkiewicz wurde 1997 zunächst die Reaktionsentropie der H-UPD auf polykristallinem Platin aus schwefelsaurer Lösung [160] und im Anschluss auf den Platin (100), (110) und (111) Einkristalloberflächen untersucht [102, 103, 161]. Die Methode wurde außerdem von Markovic et al. für die H-UPD und OH-Adsorption auf Pt(111) aus perchlorsaurer und alkalischer Lösung angewandt [104]. In einer ganzen Serie von Artikeln untersuchte auch die Gruppe von Juan Feliu die Entropie während der H-UPD und OH-Adsorption aus perchlorathaltigen Lösungen verschiedener Zusammensetzung auf den unterschiedlichen basalen Platinflächen [106, 107, 162, 163]. Dazu entwickelten sie einen verbesserten Formalismus, um die Modellisotherme, welche den Messungen der anderen Gruppen zugrunde liegt, zu umgehen.

Im Rahmen der Doktorarbeit von K. D. Etzel wurden bereits mit mikrokalorimetrischen Messungen Erkenntnisse über die H-UPD gewonnen [45]. Dazu untersuchte Etzel den Einfluss der Konzentration und des Transports auf die Entropie der Wasserstoffadsorption aus 0.01 M, 0.1 M und 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HClO}_4$ -Lösung. In der Arbeit wurde noch nicht mit  $\text{LiTaO}_3$  als pyroelektrischer Sensor, sondern mit einer PVDF-Folie gearbeitet. Im Rahmen dessen war es einfacher, die Entropiemessung mit einer periodischen Potentialmodulation mit Hilfe von Lock-In Technologie durchzuführen. Für die H-UPD in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde darüber hinaus eine Messung mit Potentialpulsen angefertigt. In der vorliegenden Arbeit wurden demgegenüber nur Messungen der molaren Wärme mittels Strompulsserien und Potentialpulsmessungen durchgeführt. Die Strompulsserien bieten den Vorteil, dass der zu untersuchende Potentialbereich schnell und engmaschig abgetastet werden kann.

Da im Folgenden der Adsorptionsprozess des Wasserstoffs betrachtet wird, wurde aus der gemessenen Peltierwärme direkt die Reaktionsentropie der Wasserstoffabscheidungsreaktion unter Berücksichtigung der Transportentropie nach Gleichung 2.4 bestimmt. Für die Berechnung der Transportentropie nach Gleichung 2.7 werden die in Tabelle 2.1 zusammengestellten Werte verwendet.

## 6.2. Untersuchung der Wasserstoffadsorption im sauren Milieu

Die Wasserstoffabscheidung in saurer Lösung kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden:

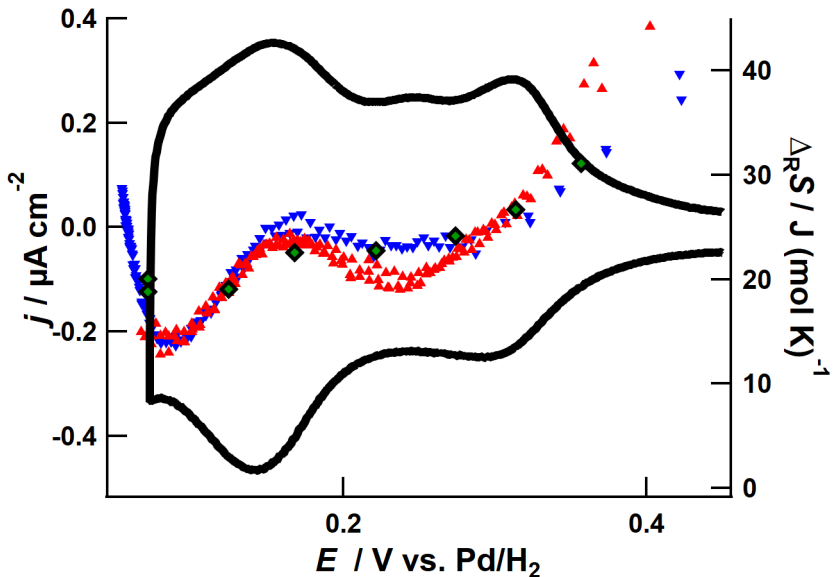


Abbildung 6.2.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (grüne Rauten) und positiven (rote Dreiecke), sowie negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) mit 500 und 700  $\mu\text{A}$  in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einem in-situ elektrochemisch abgeschiedenen Platinfilm; Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

In Abbildung 6.2 ist die in 0.1 M Schwefelsäure ermittelte Reaktionsentropie als Funktion des Potentials über den gesamten UPD-Bereich auf der rechten Achse aufgetragen. Dabei stellen die grünen Rauten die Reaktionsentropie aus Potentialpulsmessungen dar, während die roten Dreiecke die Reaktionsentropie aus positiven und die blauen Dreiecke die Reaktionsentropie aus negativen Strompulsserien bezeichnen. An diesen Symbolen wird im gesamten Kapitel fest-

gehalten. Im Hintergrund ist zur Orientierung ein Ausschnitt des bereits in Abbildung 6.1 dargestellten CVs abgebildet. Das Zyklovoltammogramm entspricht einem typischen CV in schwefelsaurer Lösung [16]. Da als Arbeitselektrode ein in-situ elektrochemisch abgeschiedener Platinfilm von etwa 400 Lagen Platin verwendet wurde (vgl. Kapitel 3.3), ist der hohe Stromfluss im CV im Vergleich zu beispielsweise dem von Conway und Angerstein-Kozłowska gemessenen CV [16] auf die erhöhte Oberflächenrauigkeit zurückzuführen [62]. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Reaktionsentropie bei Potentialen positiv des UPD Bereichs bis zu  $40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  beträgt. Mit Beginn der Adsorption des Wasserstoffs, also in kathodische Richtung, nimmt die Reaktionsentropie mit abnehmendem Potential ab. Im Bereich des Plateaus im CV bzw. des 3. UPD-Peaks im anodischen Ast liegt für die positiven Strompulse ein lokales Minimum der Reaktionsentropie von etwa  $20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  vor. Die Reaktionsentropie der negativen Strompulsserien zeigt dagegen bei diesen Potentialen nur ein schwaches Minimum bei etwa  $24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dies ist vermutlich auf den unterschiedlichen Anteil der Überpotentialwärme für die positive bzw. negative Polarisation zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.2), da der Wert aus Potentialpulsmessungen bei  $0.25 \text{ V}$  mit  $22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zwischen der Reaktionsentropie aus den positiven und negativen Strompulsserien liegt. Zu Beginn der negativeren Stromspitze im CV steigt die Reaktionsentropie zunächst auf  $24 - 26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  an, um anschließend über den negativen Ast dieser Stromspitze auf ein Minimum mit etwa  $15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  an Potentialen kurz vor der Wasserstoffentwicklung bei  $0.05 \text{ V}$  abzusinken. Mit Einsetzen der HER steigt die Reaktionsentropie wieder an. Auf den Übergangsbereich zwischen H-UPD und HER wird in Kapitel 7.2 genauer eingegangen. Aufgrund der Rauigkeit der Oberfläche liegt die Reaktionsentropie der verschiedenen Strompulsserien sehr nah beieinander, da bei den verwendeten Strompulsserien jeweils nur sehr kleine Überpotentiale erzeugt werden, wie in Abbildung 6.3 aus dem Unterschied des Potentials (blau) vor und nach dem Puls zu erkennen ist. Die Werte und der Verlauf der Reaktionsentropie konnten in weiteren Experimenten in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf in-situ elektrochemisch abgeschiedenen Platinfilmern reproduziert werden. Der Unterschied der Reaktionsentropie im UPD-Bereich zwischen diesen Experimenten war dabei  $<5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

In Abbildung 6.3 sind drei für den gesamten UPD Bereich exemplarische Messkurven, eines positiven und negativen Strompulses sowie eines negativen Potentialpulses, dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass es bei negativer Polarisation und damit der Adsorption von Wasserstoff warm wird, was einer Entropiezunahme durch den Adsorptionsprozess entspricht. Bei positiver Polarisation kühlt sich die Elektrode in gleichem Maße ab. Damit ist die Wasserstoffadsorption und -desorption reversibel. Wie bereits erwähnt, beträgt selbst bei vergleichsweise großen Strompulsamplituden von  $700 \mu\text{A}$  das Überpotential nach Ende des Pulses (blau, oberes Segment) nur etwa  $15 \text{ mV}$  (vgl. Abbildung 6.3b). Sowohl bei positiver als auch negativer Polarisation folgt der Wärmefluss (rote Kreise) direkt dem Stromfluss (schwarz) und nach Ende des Pulses ist der Wärmefluss nahe null. Die Gesamtwärme bis  $100 \text{ ms}$  nimmt nach Ende



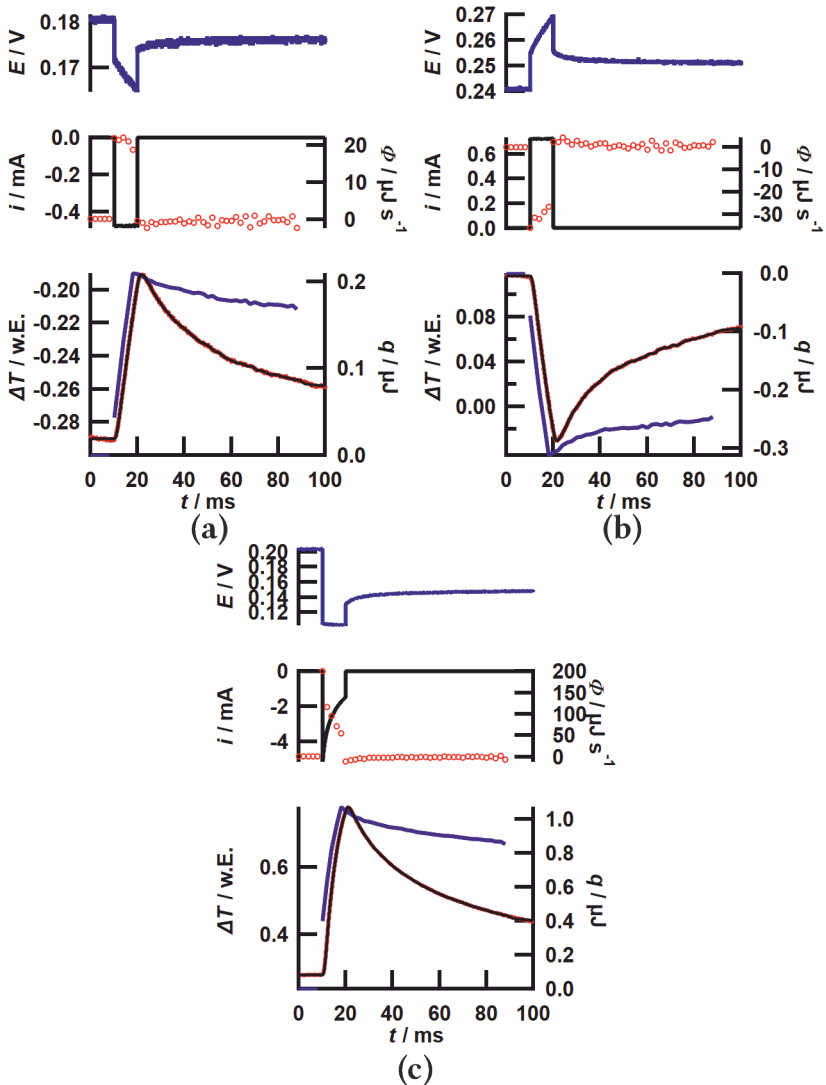


Abbildung 6.3.: Typische Messkurven für a) einen 10 ms,  $-500 \mu\text{A}$  Strompuls b) einen 10 ms,  $700 \mu\text{A}$  Strompuls und c) einen 10 ms,  $-100 \text{ mV}$  Potentialpuls im UPD-Bereich von  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf Platin.

des Pulses bei 20 ms um maximal 15 % ab. Diese geringe Abnahme kann jedoch nicht von der generellen thermischen Drift entkoppelt werden und daher kann davon ausgegangen werden, dass bei der H-UPD keine signifikante nachgelagerte Wärme entsteht. Für alle drei Pulse ist zu erkennen, dass das Potential am Pulsende, also nach dem steilen Abfall durch den IR-Drop, annähernd konstant bleibt und damit der neue Oberflächenzustand nach Pulsende einen neuen Gleichgewichtszustand darstellt.

Um diesen Umstand weiter zu überprüfen wurden zusätzliche Potentialspulsmessungen mit unterschiedlicher Pulslänge und -höhe vom selben Startpotential ausgehend vorgenommen, die in Abbildung 6.4 dargestellt sind.

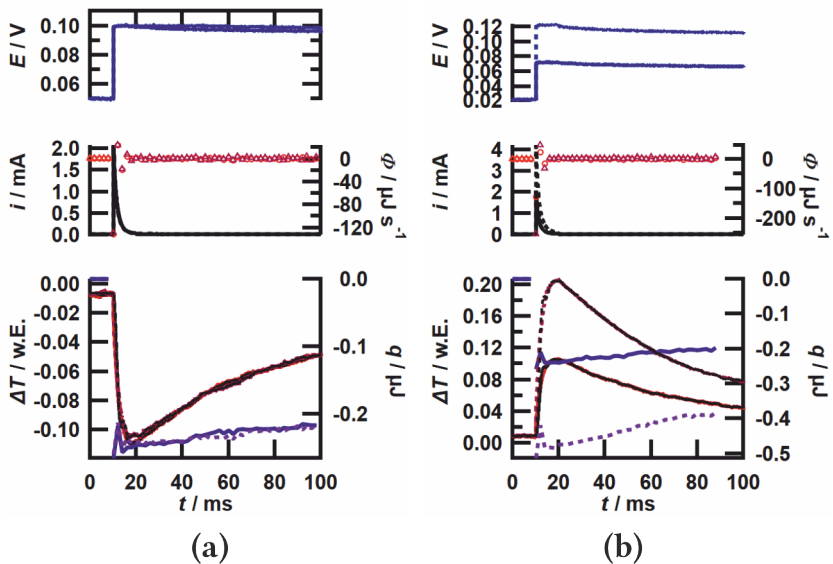


Abbildung 6.4.: Messkurven für Potentialpulsmessungen im UPD-Bereich von 0.1 M  $H_2SO_4$  auf polykristallinem Platin bei a) gleicher Pulsamplitude, aber vierfacher Pulslänge und b) doppelter Pulsamplitude, aber gleicher Pulslänge.

Im ersten Teil der Abbildung sind die Messkurven für zwei Potentialpulse mit derselben Amplitude aber vierfacher Länge (10 ms und 40 ms) aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass durch Anlegen des Potentialpulses eine kurze Stromspitze entsteht, wie sie bei einem kapazitiven Prozess zu erwarten ist. Dies unterstreicht den kapazitiven Zusammenhang zwischen Strom- und Potential im H-UPD-Bereich. Die Gesamtwärme nach 100ms ist für beide Messungen identisch. Die

geflossenen Ladung und der Wärmefluss sind damit unabhängig von der verwendeten Potentialpulslänge. Damit ist die Gesamtwärme der H-UPD nur abhängig von der angelegten Potentialpulshöhe. Dieser Zusammenhang ist auch im zweiten Teil der Abbildung 6.4 ersichtlich. Bei doppelter Potentialpulshöhe ist auch die geflossene Ladung und damit die Gesamtwärme etwa doppelt so groß.

Um zu betrachten, wie sich das verwendete Substrat auf die Reaktionsentropie der H-UPD auswirkt, wurden zusätzlich Messungen in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie durchgeführt.

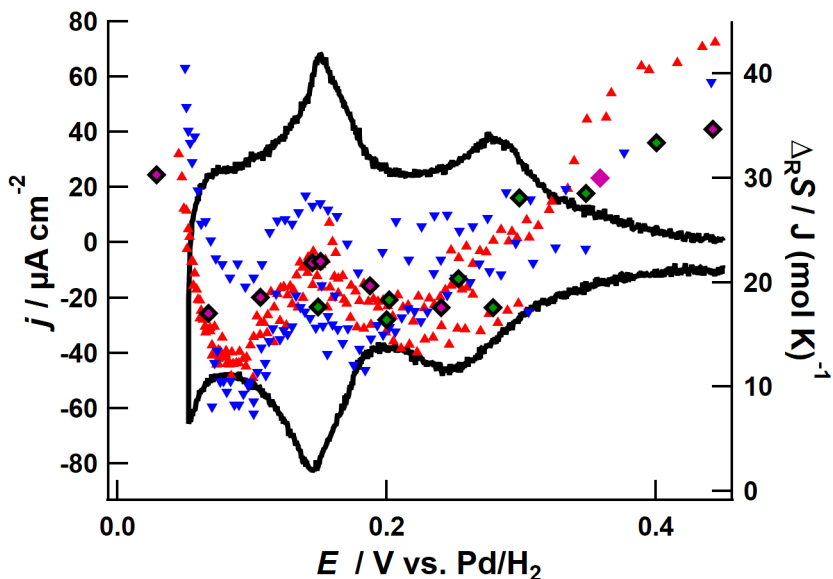


Abbildung 6.5.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (grüne Rauten) und positiven (rote Dreiecke), sowie negativen Strompulserien (blaue Dreiecke) mit  $100 \mu\text{A}$  in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie; Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Die Reaktionsentropie aus Potentialpulsmessungen eines weiteren Experiments sind als rosa Rauten hinzugefügt.

Das erhaltene CV ist in Abbildung 6.5 auf der linken und die erhaltene Reaktionsentropie auf der rechten Achse dargestellt. Sowohl das CV als auch die Reaktionsentropie stimmen mit der Messung auf dem Platinfilm (Abbildung 6.2) überein. Allerdings ist der dritte anodische Peak bei etwa 0.22 V im CV nicht zu erkennen, da die Oberfläche nicht mehrfach oxidiert und re-

duziert wurde [147]. Der Strom im CV ist wesentlich geringer als bei der Verwendung eines Platinfilms, da die Oberfläche glatter ist, wie es bei der Verwendung einer dünnen Folie zu erwarten ist. Durch die daraus resultierenden höheren Überpotentiale der Strompulsserien streuen die Werte für die Reaktionsentropie stärker um den Wert aus den Potentialpulsmessungen. Bei einem Vergleich der aus Potentialpulsmessungen bestimmten Reaktionsentropie zwischen Abbildung 6.5 und 6.2 geht hervor, dass der Unterschied der Reaktionsentropie der Wasserstoffadsorption auf einer Platinfolie und der Adsorption einem Platinfilm maximal  $5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  beträgt und damit im Rahmen der Messgenauigkeit liegt.

Damit zeigt sich, dass die Reaktionsentropie unabhängig vom verwendeten Substrat im UPD-Bereich nicht konstant ist. Diese Variation ist für die Reaktionsentropiewerte aus kontinuierliche Strompulsserien deutlicher zu erkennen, als für die Reaktionsentropiewerte aus den Potentialpulsmessungen. Um auszuschließen, dass die Variation durch den unterschiedlichen Beitrag der Überpotentialwärme zur molaren Wärme der Strompulsserien, aufgrund der Variation der Kapazität im UPD-Bereich, verursacht wird, wurde ein separates Experiment mit Potentialpulsmessungen durchgeführt, bei dem ein geringerer Abstand der Startpotentiale verwendet wurde (rosarote Rauten in Abbildung 6.5). Es ist zu erkennen, dass die Variation der Reaktionsentropie auch bei engmaschigen Potentialpulsmessungen beobachtet werden kann.

Analog zu den Messungen von Etzel wurde auch in dieser Arbeit die Konzentrationabhängigkeit der Reaktionsentropie untersucht. Dazu wurden weitere mikrokalorimetrische Messungen in  $0.01 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$  und  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  durchgeführt. Die erhaltenen CVs und die jeweilige Reaktionsentropie sind in Abbildung 6.6 dargestellt.

Beide Zyklovoltammogramme zeigen die für die H-UPD typischen Stromspitzen. Der Verlauf der Reaktionsentropie über den Potentialbereich der H-UPD in  $1 \text{ M}$  und  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  entspricht dem Verlauf in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Die Reaktionsentropiewerte in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  sind dabei im Vergleich zur  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung um etwa  $15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  positiver und in  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  etwa  $10 - 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  negativer. Diese Verschiebung kann auf den Unterschied des pH-Werts und damit der molaren Entropie des Protons in Lösung bei der Berechnung der Reaktionsentropie von Gleichung 6.1 zurückgeführt werden. Da die molare Entropie nach Gleichung 2.6 von der Aktivität abhängt, kann der Unterschied der Reaktionsentropie zwischen den einzelnen Schwefelsäurekonzentrationen nach Gleichung 6.2 berechnet werden [45]

$$\Delta\Delta_R S = -R \ln \left( \frac{a(\text{H}_1^+)}{a(\text{H}_2^+)} \right). \quad (6.2)$$

Mit Hilfe der Software PhreeQC [46] wurde für  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  eine Aktivität von 0.097 und für  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  eine Aktivität von 0.014 berechnet, was einer Verschiebung von  $16 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  entsprechen würde. Analog wurde für  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  eine Aktivität von 0.79 erhalten, womit eine

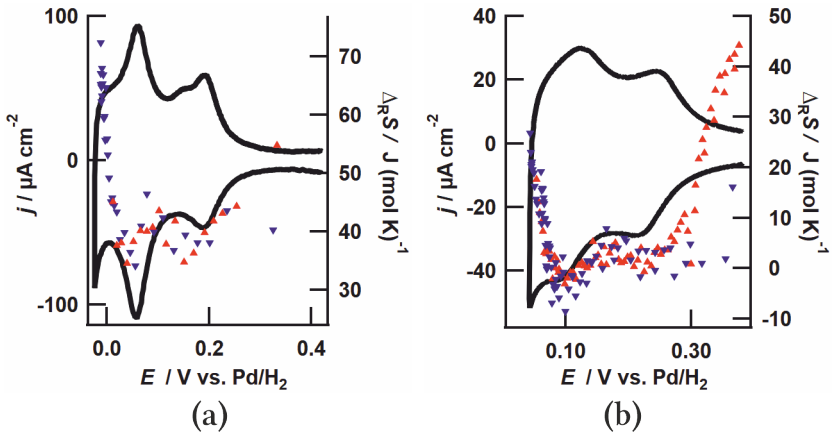


Abbildung 6.6.: CV und Reaktionsentropie aus positiven (rote Dreiecke) und negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) mit 300 und 400  $\mu\text{A}$  in a) 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einem Platinfilm und b) 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie; Scangeschwindigkeit a) 200  $\text{mV s}^{-1}$  und b) 50  $\text{mV s}^{-1}$ .

Verschiebung um  $17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  einher gehen würde. Die beobachtete Verschiebung der Reaktionsentropie kann damit vollständig auf den Unterschied der molaren Entropie der Protonen in Lösung zurückgeführt werden.

Neben der Protonenkonzentration ändert sich allerdings auch die Sulfat- bzw. Hydrogensulfatkonzentration zwischen den unterschiedlich konzentrierten Schwefelsäurelösungen. Um diese beiden Einflüsse zu trennen, wurden zusätzliche Experimente unter Zusatz von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  durchgeführt. Damit wurde der pH-Wert bei konstanter Sulfationstärke geändert. Die verwendeten Lösungen hatten folgende Zusammensetzung:  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.09 \text{ M K}_2\text{SO}_4$  und  $0.001 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.099 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ . Die daraus resultierenden Aktivitäten der Ionen wurden ebenfalls mit PhreeQC berechnet und sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. In Abbildung 6.7 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt. Es ist direkt zu erkennen, dass sich der Verlauf der Reaktionsentropie für die Messungen mit Kaliumzusatz von dem in reinen Schwefelsäurelösungen leicht unterscheidet. Wie bei den Messungen in reiner Schwefelsäurelösung nimmt die Reaktionsentropie mit Beginn der UPD ab. Zwischen den Stromspitzen im CV ist die Reaktionsentropie konstant bei  $-40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Abbildung 6.7a) bzw.  $-60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Abbildung 6.7b). Bei negativeren Potentialen nimmt die Reaktionsentropie weiter auf  $-46 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bzw.  $-70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ab. Mit Einsetzen der HER nimmt die Reaktionsentropie wieder zu. Im Vergleich zu den Messungen in reiner Säure ist im mittleren Potentialbereich der UPD jedoch kein Minimum bzw. Maximum

zu erkennen, sondern ein Plateau der Reaktionsentropie.

Tabelle 6.1.: Aktivitäten der einzelnen Ionen in den in diesem Kapitel betrachteten Elektrolytlösungen. Berechnet mit der Software PhreeQC [46].

Lösung	$a(\text{H}^+)$	$a(\text{Li}^+)$	$a(\text{K}^+)$	$a(\text{HSO}_4^-)$	$a(\text{SO}_4^{2-})$	$a(\text{ClO}_4^-)$
0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.097	-	-	0.061	0.0065	-
0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.014	-	-	0.0031	0.00041	-
1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.79	-	-	0.76	0.0099	-
0.1 M $\text{HClO}_4$	0.079	-	-	-	-	0.079
0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.09 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$	0.0054	-	0.11	0.0097	0.019	-
0.001 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.099 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$	0.00050	-	0.12	0.001	0.020	-
0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.09 \text{ M } \text{Li}_2\text{SO}_4$	0.0066	0.17	-	0.0099	0.020	-
0.001 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.099 \text{ M } \text{Li}_2\text{SO}_4$	0.00062	0.13	-	0.0010	0.021	-

Im Gegensatz zur Verschiebung der Reaktionsentropie zwischen den einzelnen Schwefelsäurekonzentration in Abbildung 6.6 lässt sich die Verschiebung der Reaktionsentropie in den kaliumhaltigen Lösungen relativ zu den Messungen in reiner Säure nicht mit der Protonenkonzentration erklären.

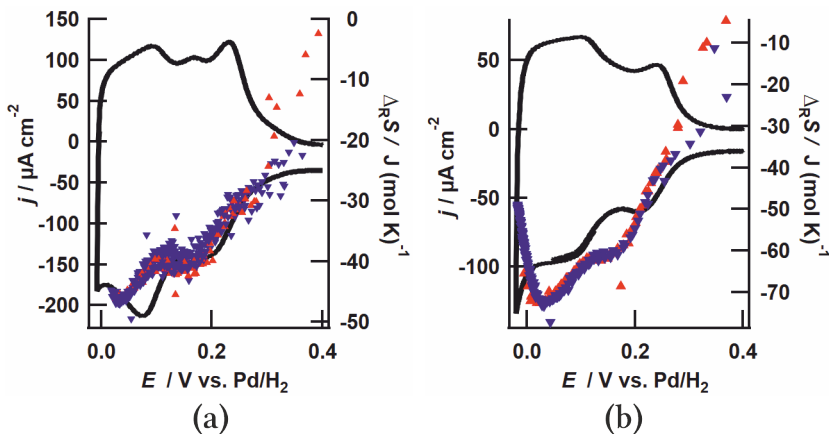


Abbildung 6.7.: CV und Reaktionsentropie aus positiven (rote Dreiecke) und negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) mit 200, 300 und 400  $\mu\text{A}$  in a) 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.09 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$  und b) 0.001 M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.099 \text{ M } \text{K}_2\text{SO}_4$  jeweils auf einem Platinfilm; Scangeschwindigkeit a) 100  $\text{mV s}^{-1}$  und b) 50  $\text{mV s}^{-1}$ .

Da sich der pH-Wert zwischen der Messung in 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH=1.8) und in 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.09 M  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (pH=2.3) nur gering unterscheidet, wird ein Unterschied von maximal  $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erwartet. Die Reaktionsentropie unterscheidet sich allerdings um bis zu  $40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Abbildung 6.6b und 6.7a). Die Verschiebung der Reaktionsentropie zwischen beiden Messungen mit Kaliumzusatz passt jedoch sehr gut mit der erwarteten Verschiebung um etwa  $20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  durch Veränderung des pH-Wertes von 2.3 auf 3.3 überein (Abbildung 6.7). Die Verschiebung zwischen unterschiedlich stark konzentrierten Schwefelsäurelösungen kann daher nicht durch die Veränderung der Sulfationenkonzentration hervorgerufen werden, sondern muss vom pH-Wert und damit von der Aktivität des Protons abhängen.

Da sich bereits bei den Untersuchungen der Anionenadsorption auf Au(111) gezeigt hat, dass die unterschiedlichen Alkalimetallkationen die Reaktionsentropie des Adsorptionsprozesses beeinflussen können, wurden zusätzliche Messungen vorgenommen, in denen  $\text{K}^+$  durch  $\text{Li}^+$  und  $\text{Cs}^+$  ersetzt wurde. Die erhaltenen CVs und die Reaktionsentropie sind in Abbildung 6.8 und 6.9 dargestellt. Wie zu erwarten verändert sich das CV durch Zusatz von  $\text{Li}^+$  und  $\text{Cs}^+$

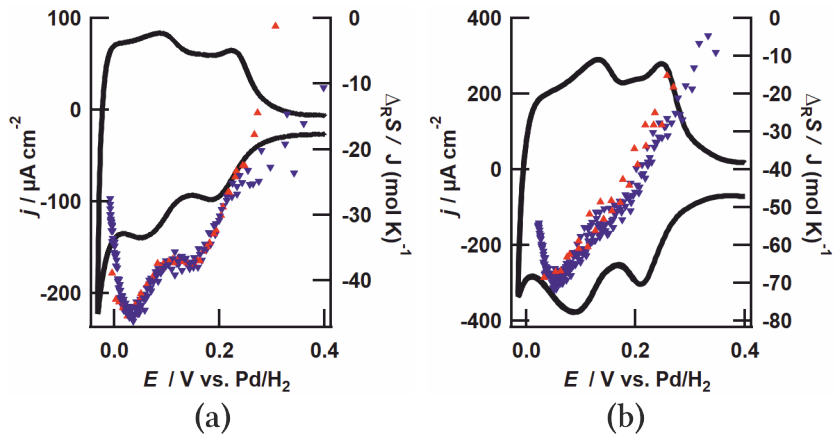


Abbildung 6.8.: CV und Reaktionsentropie aus positiven (rote Dreiecke) und negativen Strompulserien (blaue Dreiecke) mit 200 und 300  $\mu\text{A}$  in a) 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.09 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  und b) 0.001 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.099 M  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  jeweils auf einem Platinfilme Scangeschwindigkeit a)  $50 \text{ mV s}^{-1}$  und b)  $200 \text{ mV s}^{-1}$ .

nicht relevant [143]. Auch die Werte und der Verlauf der Reaktionsentropie sind mit denen von  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -haltiger Lösung in Abbildung 6.7 vergleichbar. Die erwartete Verschiebung aufgrund des pH-Wertes beträgt wie bereits bei den kaliumhaltigen Lösungen etwa  $20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , was dem Unterschied zwischen den Kurven in Abbildung 6.8a und 6.8b bzw. 6.9a und 6.9b entspricht.

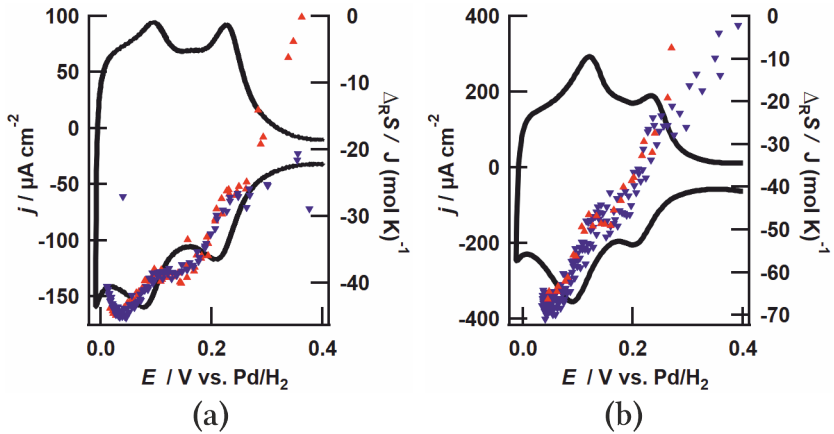


Abbildung 6.9.: CV und Reaktionsentropie aus positiven (rote Dreiecke) und negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) mit 300 und 400  $\mu\text{A}$  in a) 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.09 M  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  und b) 0.001 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0.099 M  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$  auf Platinfilmen; Scangeschwindigkeit a) 50  $\text{mV s}^{-1}$  und b) 200  $\text{mV s}^{-1}$ .

Somit zeigen alle Alkalimetallkationen einen vergleichbaren Einfluss auf die Reaktionsentropie der H-UPD.

Um zu untersuchen, welchen Einfluss dagegen der Austausch des Anions auf die Reaktionsentropie hat, wurden zusätzliche Experimente in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  durchgeführt. In Abbildung 6.10 ist die Reaktionsentropie der H-UPD aus 0.1 M  $\text{HClO}_4$  und das dazugehörige CV dargestellt. Das CV unterscheidet sich im UPD Bereich nur wenig vom CV in Schwefelsäure und weist ebenso zwei Stromspitzen sowohl im anodischen, als auch im kathodischen Durchlauf auf. Bei Potentialen positiv der H-UPD beträgt die Reaktionsentropie bis zu  $65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und nimmt mit Beginn der UPD zunächst stark bis etwa  $32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bei 0.22 V ab. Bis etwa 0.06 V sinkt die Reaktionsentropie wesentlich langsamer auf  $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ab. Anschließend sinkt die Reaktionsentropie wieder stärker auf etwa  $15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bis kurz vor der HER ab. Mit Beginn der Wasserstoffentwicklung ist zu erkennen, dass die Reaktionsentropie ansteigt. Die Reaktionsentropie im UPD-Bereich in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  ist damit nur etwa  $5 - 10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  größer als die Reaktionsentropie in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Damit hat ein Austausch des Anions in saurer Lösung keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsentropie.



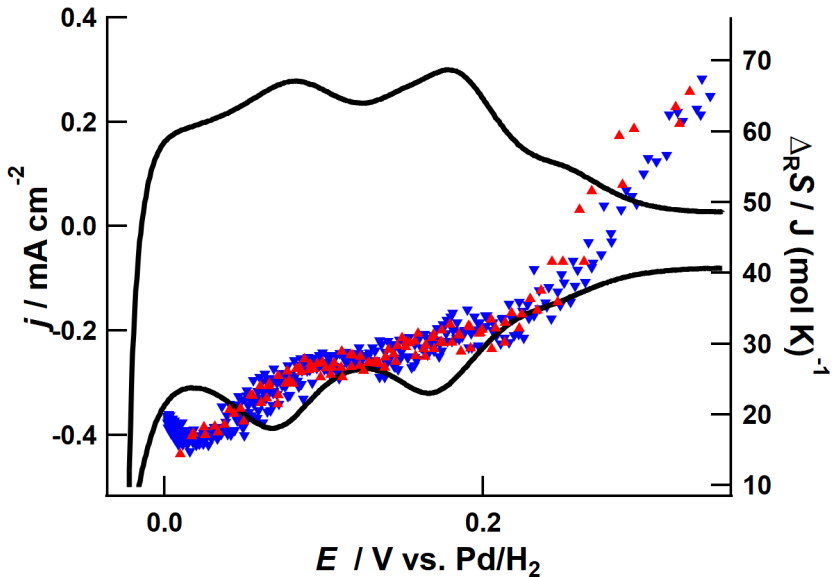


Abbildung 6.10.: CV und Reaktionsentropie aus positiven (rote Dreiecke) und negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) mit 300 und 500  $\mu\text{A}$  in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  auf einem Platinfilm; Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 6.3. Untersuchung der Wasserstoffadsorption im alkalischen Milieu

Im Gegensatz zur adsorption aus sauren Elektrolytlösungen ist die Wasserstoffadsorption aus alkalischen Elektrolytlösungen wesentlich weniger untersucht. Dies liegt vermutlich darin begründet, dass lange Zeit Probleme bei der Reproduzierbarkeit von Messungen in alkalischen Lösungen bestanden, da in vielen konventionellen elektrochemischen Apparaturen Glasaufbauten eingesetzt wurde. Laborglas wird jedoch bei Kontakt mit alkalischen Lösungen angeätzt, wodurch sich z.B. Silikate aus dem Glas herauslösen und die Oberfläche irreversibel vergiften können [164].

Um den Einfluss der Anionen und Kationen auf die Aktivität der HER zu verstehen, sind Messungen der Entropie der Wasserstoffadsorption ohne spezifisch adsorbierende Anionen, sowie

unter Zusatz verschiedener Kationen, unerlässlich. In alkalischer Lösung kann die Wasserstoffadsorption durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:

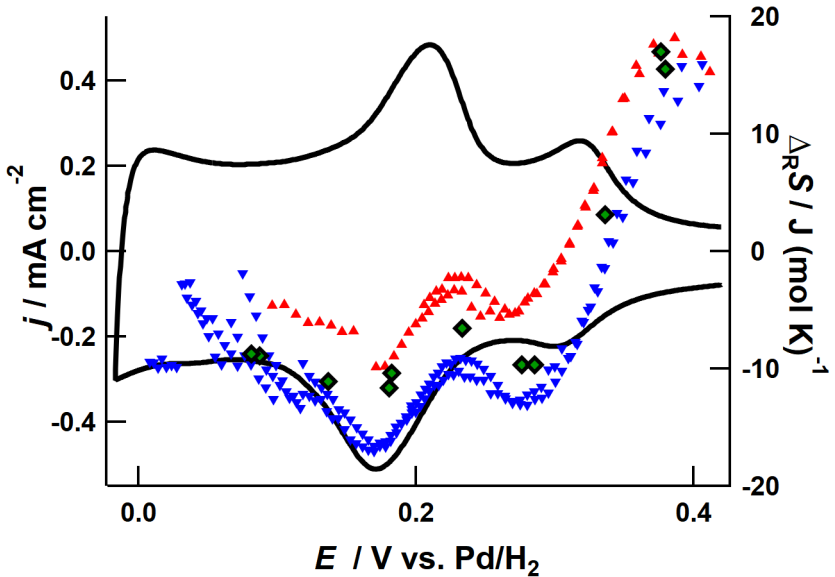
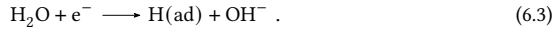


Abbildung 6.11.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (grüne Rauten) und positiven (rote Dreiecke), sowie negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) mit  $500 \mu\text{A}$  in  $0.1 \text{ M KOH}$  auf einem Platinfilm; Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

In Abbildung 6.11 ist in  $0.1 \text{ M KOH}$  auf einem in-situ elektrochemisch abgeschiedenen Platinfilm erhaltene CV dargestellt. Wie bereits in saurer Lösung, treten bei der H-UPD zwei Stromspitzen sowohl im anodischen als auch kathodischen Durchlauf des CVs auf. Der im CV registrierte Strom ist durch die raue Oberfläche des Platinfilms erneut sehr groß. Die Reaktionsentropie sinkt mit Einsetzen der UPD in kathodischer Richtung von etwa  $17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zunächst schnell auf ein Minimum bei  $-8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für positive bzw.  $-12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  für negative Strompulsserien im Bereich zwischen den beiden Stromspitzen im CV ab. Die Werte aus

Potentialpulsmessungen liegen zwischen den Werten aus positiven und negativen Strompuls-  
serien. Die Abweichung zwischen der Entropie aus positiven und negativen Strompuls-  
serien ist damit auf die Überpotentialwärme zurückzuführen (vgl. Kapitel 2.2). Im Bereich der nega-  
tiveren Stromspitze des CVs steigt die Reaktionsentropie wieder auf  $-2$  bzw.  $-10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
an. Nach dieser Stromspitze sinkt die Reaktionsentropie auf ein zweites Minimum mit  $-8$  bzw.  
 $-15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ab und steigt dann bis zur HER langsam wieder an. Die Reaktionsentropie für  
die Wasserstoffadsorption aus alkalischer Lösung ist damit durchgehend negativ. Der Verlauf  
der Reaktionsentropie mit zwei Minima und einem Maximum entspricht dem Verlauf der Re-  
aktionsentropie in schwefelsaurer Lösung.

Um zunächst zu überprüfen, ob sich die gemessene Reaktionsentropie nach Gleichung 6.3 mit  
dem pH-Wert und damit der  $\text{OH}^-$  Aktivität ändert, wurde ebenfalls ein mikrokalorimetrisches  
Experiment in 1 M KOH auf einer Platinfolie durchgeführt. Aufgrund des Unterschieds in der  
 $\text{OH}^-$  -Aktivität ( $a(\text{OH}_{0,1}^-) = 0.076$ ;  $a(\text{OH}_1^-) = 0.68$  [46]) wird nach Gleichung 6.2 in 1 M KOH eine  
um etwa  $18 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  niedrigere Reaktionsentropie erwartet.

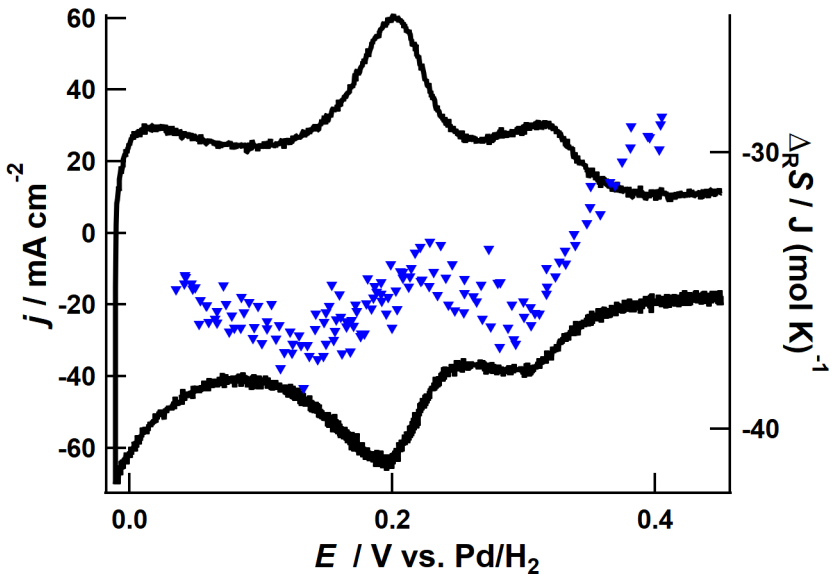


Abbildung 6.12.: CV und Reaktionsentropie aus negativen Strompuls-  
serien (blaue Dreiecke) mit  $400 \mu\text{A}$  in 1 M KOH auf einer Platinfolie; Scangeschwindigkeit  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Die Ergebnisse des Experiments sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Das CV stimmt sehr gut mit dem in Abbildung 6.11 dargestellten CV in 0.1 M KOH überein. Die Reaktionsentropie in 1 M KOH konnte allerdings nur aus negativen Strompulserien bestimmt werden. Das liegt daran, dass die erwartete Reaktionsentropie aus vorigen Überlegungen, etwa so groß wäre wie die Transportentropie. Daher beträgt die Peltierwärme nach Gleichung 2.4 etwa null. Damit werden in 1 M KOH nur sehr geringe Temperaturänderungen am Sensor detektiert. Da diese in der Größenordnung der thermischen Drift liegen, war die Auswertung der positiven Strompulserien nicht möglich. Die ermittelte Reaktionsentropie der Adsorption aus 1 M KOH ist im gesamten UPD-Bereich negativ und nimmt von  $-28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf maximal  $-38 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ab. Der Verlauf der Reaktionsentropie mit dem Potential entspricht dem bereits in 0.1 M KOH beobachteten Verlauf mit zwei Minima und einem Maximum. Der Unterschied zwischen Abbildung 6.12 und 6.11 ist mit  $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  etwas größer als erwartet. Dennoch kann die Verschiebung der Reaktionsentropie zwischen 0.1 M KOH und 1 M KOH, unter Berücksichtigung der experimentellen Schwierigkeiten, auf die Aktivitätsunterschiede zurückgeführt werden.

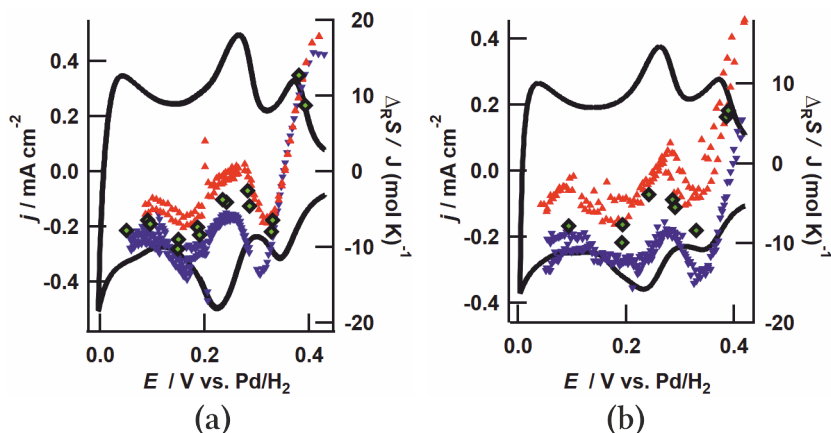


Abbildung 6.13.: CV und Reaktionsentropie aus Potentialpulsen (grüne Rauten) und positiven (rote Dreiecke), sowie negativen Strompulserien (blaue Dreiecke) mit  $500 \mu\text{A}$  in a) 0.1 M LiOH und b) 0.1 M CsOH auf einem Platinfilm; Scangeschwindigkeit jeweils  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Der Einfluss der Alkalimetallkationen auf die Reaktionsentropie wurde in zusätzlichen Messungen betrachtet, bei denen in 0.1 M Lösung  $\text{K}^+$  durch  $\text{Li}^+$  bzw.  $\text{Cs}^+$  ersetzt wurde. Das jeweilige CV und die Reaktionsentropie sind in Abbildung 6.13 dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass

das CV nicht von der Änderung des Alkalimetallkations beeinflusst wird. Dies ist in Übereinstimmung mit den CVs von Weber et al. auf polykristallinem Platin [165] und den CVs von Chen et al. auf einer gestuften Pt(553) Oberfläche [166]. Die Reaktionsentropie liegt im UPD-Bereich in beiden Lösungen, wie auch bereits in 0.1 M KOH zwischen 0 und  $-15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und weist eine vergleichbare Variation auf. Somit unterscheidet sich die Reaktionsentropie der Wasserstoffadsorption in alkalischen Elektrolytlösungen nicht, wenn verschiedene Kationen in der Lösung vorliegen.

## 6.4. Diskussion

Aus den Messdaten in Kapitel 6.2 und 6.3 geht hervor, dass die Reaktionsentropie im Bereich der H-UPD unabhängig von der Lösungszusammensetzung und dem Substrat mit der Wasserstoffbedeckung variiert. Die Beobachtung, dass die Reaktionsentropie der Wasserstoffadsorption mit dem Potential variiert, wurde bereits 1960 von Breiter in schwefelsaurer Lösung gemacht, jedoch nicht über den gesamten Potentialbereich untersucht [167]. Erst die 1978 von Conway et al. durchgeführten Messungen untersuchen die H-UPD aus schwefelsaurer Lösung jedoch über den gesamten Potentialbereich [101]. Da Conway et al. hierbei von bis zu fünf unterschiedlichen UPD-Spezies ausgingen und der Auswertung eine Modellisotherme zugrunde liegt, können die Daten nicht direkt mit den in dieser Arbeit ermittelten Halbzellenreaktionsentropien verglichen werden. Die von Conway et al. angegebene Standardreaktionsentropie muss zum Vergleich mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  um die Entropie von Wasser ( $70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) und die Abweichung vom Standardzustand des Protons (vgl. Gleichung 2.6) korrigiert werden. Die Zuordnung der fünf UPD-Spezies von Conway et al. ist wie folgt: Die H1-Spezies wird dem adsorbierten Wasserstoff zu Beginn der H-UPD zugeordnet. Die H2-Spezies entspricht der adsorbierten Spezies im Bereich der positiveren Stromspitze im CV. Die H3 und H4-Spezies adsorbieren zwischen den beiden Stromspitzen und die H5-Spezies adsorbiert im Bereich zwischen der negativeren Stromspitze und der HER.

Conway et al. finden in saurer Lösung vergleichbare Standardreaktionsentropien für die Adsorption der H1, H2 und H4-Spezies von etwa 73 bzw.  $76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , was einer Halbzellenreaktionsentropie von 22 -  $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  entspricht. Für die Adsorption der H5-Spezies finden sie einen Wert zwischen 66 und  $83 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Das entspricht etwa einer Halbzellenreaktionsentropie von 15 bis  $37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Es ist leider nicht genau ersichtlich woher der große Wertebereich für die Adsorptionsentropie der H5-Spezies bei den Messungen von Conway et al. stammt. Die Werte für die Adsorption der H1, H2 und H4-Spezies passen gut zu den an vergleichbaren Potentialen ermittelten Adsorptionsentropien dieser Arbeit. Die niedrigere Adsorptionsentropie der H5-Spezies entspricht etwa dem Wert, der in dieser Arbeit kurz vor der HER gefunden wird. Für die Adsorption der H3-Spezies finden Conway et al. keine Potential-

verschiebung der Stromspitze im CV bei Temperaturänderung.

Von Shibata und Sumino wurde die Peltierwärme in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf polykristallinem Platin ebenfalls unter der Prämisse verschiedener Wasserstoffspezies untersucht, wobei Shibata und Sumino jedoch nur von vier unterschiedlichen Wasserstoffspezies ausgehen [168]. Die Messung der Temperaturänderung wurde mit einem Thermoelement durchgeführt, konnte allerdings nicht kalibriert werden. Daher kann nur der qualitative Verlauf mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Die Ergebnisse von Shibata und Sumino entsprächen einer Abnahme der Reaktionsentropie bei zunehmender Bedeckung, wie sie auch in dieser Arbeit gefunden wurde. Zusätzlich wurden zu den mikrokalorimetrischen Messungen in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  analoge Extremstellen gefunden.

Im Gegensatz zu Conway et al. und Shibata und Sumino gehen Zolfaghari und Jerkiewicz bereits von einer einzigen auf polykristallinen Platinoberflächen adsorbierten Wasserstoffspezies aus und tragen die ermittelte Adsorptionsentropie der H-UPD in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Abhängigkeit der Bedeckung dieser UPD-Spezies auf [160]. Da hier die Standardreaktionsentropie der anodischen Reaktion der Gesamtzelle angegeben wird, müssen die Messwerte zur Vergleichbarkeit auf die in dieser Arbeit ermittelte Entropie der Halbzellreaktion umgerechnet werden. Dazu wird die Gesamtzellentropie um die Entropie der Reaktion an der Referenzelektrode korrigiert. Bei der Referenzelektrode handelt es sich um die Wasserstoffelektrode, deren Standardreaktionsentropie  $64.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  beträgt [101]. Außerdem muss die Standardentropie, wie bereits für den Vergleich zu den Messungen von Conway et al. geschehen, um die Abweichung von Standardzustand korrigiert werden. Die durch diese Anpassung erhaltenen Werte von Zolfaghari et al. sind in Abbildung 6.14 dargestellt (schwarze Kreise). Außerdem ist die Reaktionsentropie der H-UPD aus 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie aus dieser Arbeit aufgeführt (blaue/rote Dreiecke). Hierfür wurde die Bedeckungsskala an die von Zolfaghari und Jerkiewicz verwendete angepasst. Um die Bedeckung zu erhalten, wurde die Ladung, die während der einzelnen Strompulse einer Strompulsserie fließt, aufsummiert und durch die Summe der einzelnen Ladungsbeiträge geteilt. Dieses Vorgehen kann aufgrund der Ungenauigkeit der Ladungsmessung und Unkenntnis der genauen Grenzen, zwischen denen die Ladung zu ermitteln ist, jedoch zu Problemen bei der genauen Bedeckungsberechnung führen. Außerdem ist der Anstieg der Reaktionsentropie bei hohen Bedeckungen, den Zolfaghari und Jerkiewicz dem UPD-Bereich zuordnen, vermutlich schon dem Übergang zur HER zuzuordnen. Da die Bedeckung des Wasserstoffs in kathodischer Richtung zunimmt, ist die Bedeckungsskala in Abbildung 6.14 invers zur Potentialskala aus Abbildung 6.5.

Es ist zu erkennen, dass die Werte, die von Zolfaghari und Jerkiewicz ermittelt wurden, mit den Werten dieser Arbeit für 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vergleichbar sind. Besonders im Bereich bis etwa  $\theta=0.2$  und ab  $\theta=0.6$  stimmen die Werte mit den Ergebnissen aus positiven Strompulsen überein. Bei etwa  $\theta=0.2$  und  $\theta=0.6$  wird mit beiden Methoden ein Minimum von ca.  $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  bzw.

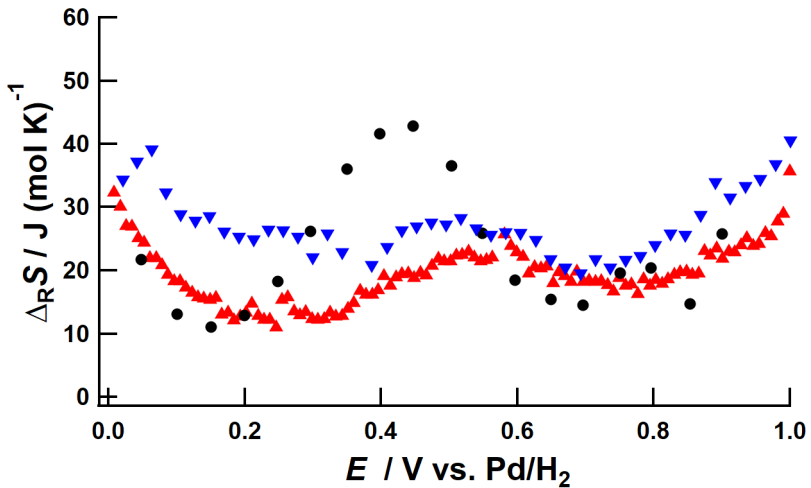


Abbildung 6.14.: Gemessene Reaktionsentropie einer positiven (rote Dreiecke) und einer negativen (blaue Dreiecke) Strompulsserie mit  $100 \mu\text{A}$  und die von Zolfaghari und Jerkiewicz bestimmte Standardreaktionsentropie in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , welche auf die Halbzellreaktionsentropie umgerechnet wurde (schwarz) [160].

$15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  gefunden. Die kleine Verschiebung auf der Bedeckungsachse kann durch die erwähnten Probleme bei der Bestimmung der Bedeckung erklärt werden. Die Reaktionsentropie aus negativen Strompulsen liegen für Bedeckungen kleiner  $\theta=0.3$  über der Reaktionsentropie aus positiven Strompulsen und damit auch über der von Zolfaghari erhaltenen Reaktionsentropie. Im mittleren Bedeckungsbereich zeigen beide Methoden ein Maximum bei  $\theta=0.4$  (Zolfaghari) und  $\theta=0.55$  (diese Arbeit). Im Bereich um das Maximum weichen die Entropiewerte allerdings stärker voneinander ab, wobei die Werte von Zolfaghari durchgehend größer sind. Neuere Messungen mit der temperaturabhängigen Zyklovoltmetrie in  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf Einkristalloberflächen aus der Gruppe von Jerkiewicz zeigen, dass die Adsorptionsentropie auf Pt(111) quasi linear von etwa  $-63$  auf  $-79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  abnimmt und auf Pt(110) konstant bei  $-45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  liegt [103, 161]. In einer anderen Studie mit dieser Methoden von Markovic et al., wurde für die Adsorptionsentropie in  $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf Pt(111) ein konstanter Wert von  $-48 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  gefunden [104]. Der Unterschied zwischen beiden Messungen könnte in der verwendeten Isotherme liegen, da Markovic et al. eine Frumkin-Temkin-Isotherme und Zolfaghari und Jerkiewicz eine generalisierte Adsorptionsisotherme verwenden. Der Unterschied

durch die Verwendung der unterschiedlichen Isothermen wird in [169] erörtert. Auf Einkristalloberflächen wird damit ein signifikant anderer Verlauf der Reaktionsentropie der H-UPD mit dem Potential gefunden, als auf polykristallinen Platinoberflächen wie sie in dieser Arbeit verwendet wurden.

Bei einem Vergleich der Reaktionsentropie in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus dieser Arbeit mit den mikrokalorimetrischen Messungen von Etzel [45], die mit Potentialpulsen durchgeführt wurden, stimmen die Werte und der Verlauf der Reaktionsentropie fast exakt mit den in Abbildung 6.2 dargestellten Ergebnissen überein. Jedoch ist die Potentialskala beider Arbeiten nicht identisch, was, wie Etzel bereits ausführt, vermutlich auf eine Ungenauigkeit der von ihm verwendeten  $\text{Pd}/\text{H}_2$ -Referenzelektrode zurückzuführen ist. Diese Verschiebung ist bereits im von Etzel gemessenen CV sichtbar, bei welchem die Stromspitzen zu negativeren Potentialen verschoben sind, als sie zu erwarten wären [16]. Die Entropiewerte, die von Etzel mittels der Modulationsmethode gewonnen wurden, sind etwa  $10 - 15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  kleiner als die Entropiewerte aus der Puls-methode. Der Verlauf der Reaktionsentropie mit dem Potential ist jedoch sehr ähnlich zwischen beiden von Etzel verwendeten Methoden.

In 0.1 M  $\text{HClO}_4$ -Lösung, die ebenfalls von Etzel [45] mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie untersucht wurde, ist die Reaktionsentropie der vorliegenden Arbeit etwa  $10 - 20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  größer als die von Etzel mittels der Modulationsmethode ermittelte. Diese Abweichung war bereits bei den Messungen von Etzel in Schwefelsäure zu erkennen, bei denen die Werte aus der Modulationsmethode etwa  $10 - 15 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  kleiner ausfallen als jene, welche mit der Puls-methode ermittelten. Für die H-UPD auf polykristallinem Platin aus perchlorsaurer Lösung liegen, neben den mikrokalorimetrisch ermittelten Reaktionsentropien von Etzel und dieser Arbeit, keine weiteren Messungen der Reaktionsentropie vor.

Allerdings untersuchten Markovic et al. mit der temperaturabhängigen Zyklovoltmetrie die Adsorption aus 0.1 M  $\text{HClO}_4$  auf Pt(111) [104]. Dabei fanden sie, dass die Reaktionsentropie über einen weiten Bedeckungsbereich ( $0 < \theta < 0.6$ ) nur um  $5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  von etwa 39 auf  $34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Werte auf die Halbzellreaktionsentropie umgerechnet) abnimmt. Diese Variation ist wesentlich kleiner als die in dieser Arbeit und die von Etzel beobachtete Abnahme.

Garcia-Araez et al. [107] führten 2009 eine elegantere Methode für die Auswertung der temperaturabhängigen CV-Messungen ein, indem sie die bis dahin für die Auswertung notwendige Modellisotherme umgehen. Durch Bestimmung des Temperaturkoeffizienten des pzcs aus der laserinduzierten Temperatursprungmethode, können Garcia-Araez et al. den Anteil der Entropie der Doppelschichtbildung an der gemessenen Gesamtzellentropie korrigieren. Damit lässt sich direkt die Adsorptionsentropie des Wasserstoffs berechnen. Die Messungen von Garcia-Araez in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  zeigen, dass sich die Adsorptionsentropie zwischen den einzelnen Einkristalloberflächen unterscheidet [162]. Die gemessene Reaktionsentropie von Garcia-Araez et al. nimmt für Pt(111) und Pt(100) von etwa  $50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf unter  $20 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ab [162].



Für Pt(110) steigt die Reaktionsentropie hingegen im selben Bereich von unter  $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  auf über  $30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  an. Damit ist die Variation der Reaktionsentropie von Garcia-Araez et al. wesentlich größer als die von Markovic et al. beobachtete und liegt in derselben Größenordnung wie die in dieser Arbeit gefundene Variation der Reaktionsentropie.

Die Abnahme der Entropie mit zunehmender Wasserstoffbedeckung auf Pt(111) und Pt(100) bzw. die Zunahme auf Pt(110), könnte die in dieser Arbeit gefundene Variation erklären, wenn die Adsorption des Wasserstoffs auf den unterschiedlichen Kristalloberflächen an verschiedenen Potentialen stattfindet. Die Abnahme zu Beginn der UPD würde damit auf die Pt(111) und Pt(100) Anteile zurückzuführen sein, während der Anstieg der Reaktionsentropie im Bereich der zweiten Stromspitze im CV infolgedessen durch eine Zunahme der Wasserstoffadsorption auf Pt(110) begründet wäre. Dies deckt sich zusätzlich mit der Zuordnung der Stromspitzen im CV, bei der die negativere Stromspitze der Adsorption auf den (110)-Anteilen der Oberfläche und die positivere der Adsorption auf den (100)-Anteilen zugerechnet wird [68, 154].

Aus der gemessenen Reaktionsentropie berechneten Garcia-Araez et al. darüber hinaus die Entropie der adsorbierten Wasserstoffspezies. Um die Daten von Garcia-Araez et al. mit den Daten aus dieser Arbeit zu vergleichen, wurde aus der Reaktionsentropie ebenfalls die Entropie der adsorbierten Wasserstoffspezies  $s_{\text{HUPD}}$ , unter Annahme der Reaktionsgleichung 6.1, berechnet. Dazu wurden die in Tabelle 6.1 aufgeführten Aktivitäten verwendet. Die somit berechnete  $s_{\text{HUPD}}$  ist in Abbildung 6.15 in Abhängigkeit des Potentials aufgetragen. Zusätzlich sind in der Abbildung die von Garcia-Araez et al. ermittelte Entropie des adsorbierten Wasserstoffs auf Pt(111) (violett) und die berechnete theoretische Entropie einer mobilen (grün), sowie einer immobilen (rot) Wasserstoffspezies dargestellt. Aus Abbildung 6.15 geht hervor, dass die Entropie des adsorbierten Wasserstoffs dieser Arbeit auf polykristallinem Platin sehr ähnlich zu der von Garcia-Araez et al. gefundenen Entropie auf Pt(111) ist. Der Unterschied von etwa  $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  könnte auf die Adsorptionsentropie des Wasserstoffs auf den (110) und (100) Anteilen der polykristallinen Oberfläche zurückgeführt werden, da für diese die Adsorptionsentropie niedriger ist [162]. Die  $s_{\text{HUPD}}$  Wert liegen zwischen den theoretischen Werten einer mobilen und einer immobilen Wasserstofflage.

Die Werte aus Abbildung 6.15 sind noch einmal in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Darüber hinaus sind in der Tabelle ebenfalls die  $s_{\text{HUPD}}$  für alle untersuchten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen enthalten. In schwefelsaurer Lösung liegen die  $s_{\text{HUPD}}$  im Rahmen einer immobil adsorbierten Wasserstofflage.

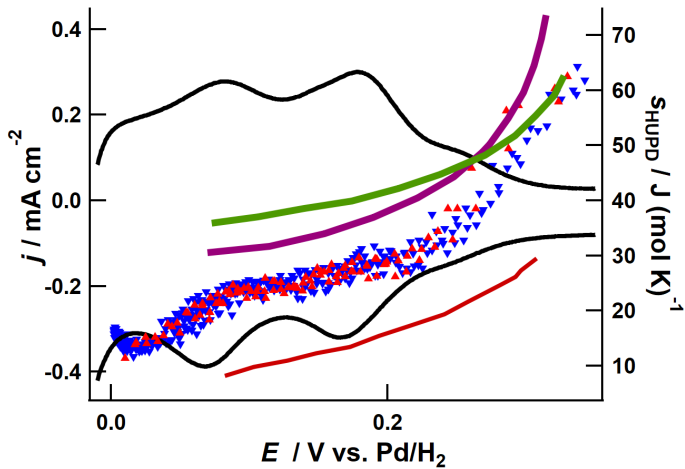


Abbildung 6.15.: Entropie des adsorbierten Wasserstoff in 0.1 M HClO<sub>4</sub> und von Garcia-Araez ermittelte Entropie des adsorbierten Wasserstoffs (violett), sowie die theoretische Entropie einer mobilen (grün) und immobilen Wasserstofflage (rot) [107].

Tabelle 6.2.: Berechnete Entropie des adsorbierten Wasserstoffs  $s_{HUPD}$  aus Gleichung 6.1 für die eingesetzten Schwefelsäure- und Perchlorsäurekonzentrationen, sowie die Entropie des adsorbierten Wasserstoffs auf Pt(111) und Entropie einer immobilen und mobilen Wasserstofflage aus [107].

Lösung	$s_{HUPD} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	27.2 - 9.2
0.01 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	28.5 - 8.5
1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25.0 - 14.8
0.1 M HClO <sub>4</sub>	50 - 12
<hr/>	
Werte von Garcia-Araez et al. [107]	
0.1 M HClO <sub>4</sub>	50 - 34
mobile Adsorption	50 - 38
immobiler Adsorption	30 - 9

Wird hingegen die Entropie des adsorbierten Wasserstoffs aus den Elektrolytlösungen mit Zusatz der verschiedenen Alkalimetallsulfate berechnet, werden negative Entropien bis zu  $-31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erhalten, welche in Tabelle 6.3 zusammengestellt sind. Ein negativer Wert für die Entropie des adsorbierten Wasserstoff erscheint unrealistisch, da selbst für eine komplett immobil adsorbierte Spezies positive Werte gefunden werden (vgl. Tabelle 6.2). Daher muss in diesen Lösungen ein zusätzlicher Prozess mit negativer Reaktionsentropie vorliegen.

Tabelle 6.3.: Berechnete Entropie des adsorbierten Wasserstoffs  $s_{\text{HUPD}}$  aus Gleichung 6.1 in schwefelsaurer Lösung bei Veränderung des pH-Werts durch Zusatz von Alkalimetallsulfaten.

Lösung	$s_{\text{HUPD}} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.09 M $\text{K}_2\text{SO}_4$	1.2 - -23.8
0.001 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.099 M $\text{K}_2\text{SO}_4$	6 - -31
0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.09 M $\text{Li}_2\text{SO}_4$	1.5 - -23.5
0.001 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.099 M $\text{Li}_2\text{SO}_4$	6.2 - -29.0
0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.09 M $\text{Cs}_2\text{SO}_4$	0.7 - -24.3
0.001 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.099 M $\text{Cs}_2\text{SO}_4$	9.8 - -29.2

Mögliche Prozesse, die mit einer Entropieabnahme einhergehen, wären die Koadsorption von Kationen oder ein Ordnungsprozess der Wasserstruktur an der Oberfläche.

Eine Koadsorption von Kationen wurde unter Anderem mittels Zyklovoltammetrie [27], elektrochemischer Nanogravimetrie [170] und Zyklovoltammetrie kombiniert mit oberflächenverstärkter Infrarotspektroskopie [171] untersucht, jedoch konnte mit keiner dieser Methoden eine relevante Koadsorption von Kationen im H-UPD Bereich ermittelt werden. Lediglich für  $\text{Cs}^+$  könnte eine sehr geringe Adsorption vorliegen [170]. Indessen ist bei höheren pH-Werten eine Koadsorption der Kationen entlang der Stufenkanten möglich [166]. Ein weiterer Aspekt, welcher gegen die spezifische Kationenadsorption in diesem Potentialbereich spricht ist die Beobachtung, dass sich die über den UPD-Bereich geflossene Ladung bei Zusatz und Wechsel der Kationen nicht relevant ändert. Für eine spezifische Kationenadsorption müsste jedoch ein zusätzlicher Ladungsbetrag durch die Entladung des Kations auftreten oder die Bedeckung der Elektrode mit adsorbiertem Wasserstoff abnehmen.

Auch die mikrokalorimetrischen Daten sprechen gegen eine Koadsorption von Kationen. Obwohl sich die molaren Entropien der einzelnen Kationen in Lösung stark unterscheiden ( $s_{\text{abs aq}}(\text{Li}^+) = -8.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $s_{\text{abs aq}}(\text{K}^+) = 80.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $s_{\text{abs aq}}(\text{Cs}^+) = 110.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [42]), unterscheidet sich die Reaktionsentropie der H-UPD zwischen den einzelnen Lösungen eines pH-Werts kaum. Das bedeutet, dass die Reaktionsentropie des Koadsorptionsprozesses für alle Alkalimetallkationen identisch sein müsste und damit der Entropieunterschied zwischen

den adsorbierten Kationen in der Größenordnung des Unterschieds der Lösungsentropie liegen würde. Wie bereits in Kapitel 4.3 ausgeführt kann die Entropie eines adsorbierten, einatomigen Teilchens über die Entropiebeiträge der Schwingung und der Translation abgeschätzt werden. Für eine komplett mobile Adsorption nach Gleichung 4.6 beträgt der maximal zu erwartende Unterschied zwischen Li(ad) und Cs(ad) allerdings nur  $25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und ist damit viel zu klein, um den Unterschied der molaren Entropie beider Ionen in Lösung von  $120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  aufzuwiegen. Bezüglich des Kationeneinflusses auf die elektrochemische Doppelschicht konnte von Chen et al. gezeigt werden, dass ab  $\text{pH} > 3$  Kationen einen Einfluss auf die der Adsorption auf den Stufenkanten zugeordneten Stromspitzen im CV haben [166]. Dieser Einfluss rührt daher, dass  $\text{OH}^-$ -Ionen an den Stufenkanten adsorbieren können und diese durch Wechselwirkung mit den Kationen destabilisiert werden. Bei den Wechselwirkung könnte es sich um die bereits in der Einleitung erwähnten nicht-kovalenten Wechselwirkungen handeln, durch welche die Position der solvatisierten Kationen in der äußeren Helmholtzschicht über Wechselwirkung mit den  $\text{OH}^-$ -Ionen gefestigt wird und sich dadurch clusterartige Strukturen ausbilden könnten [14]. Darüber hinaus konnten Garlyyev et al. mittels impedanzspektroskopischen Messungen zeigen, dass sich die Kapazität der Doppelschicht zwischen Lösungen der einzelnen Kationen unterscheidet. Dieser Unterschied wird auf eine im Bereich des  $\text{pzc}$  bis zu 80 mal höhere Kationenkonzentration in der Doppelschicht als im Lösungsvolumen zurückgeführt [29]. Da das Wasserstoffbrückennetzwerk im Bereich der H-UPD nur schwach ausgeprägt ist [26], führt der große Kationenexzess dazu, dass die nur lose gebundenen Wassermoleküle an der Oberfläche wesentlich stärker durch elektrostatische Wechselwirkung mit dem Kation ausgerichtet werden als im Lösungsvolumen [172]. In saurer Lösung würde der Zusatz der Kationen daher zu einer Reduzierung der Freiheitsgrade der Lösungsmittelmoleküle an der Oberfläche und damit zu einer negativeren Reaktionsentropie führen, als in Lösungen in denen hauptsächlich Protonen die äußere Helmholtzschicht bestimmen.

Zur Einordnung der Messergebnisse in alkalischer Lösung gibt es nur von zwei weiteren Gruppen Messungen bei denen die Entropie der H-UPD bestimmt wurde. Von Conway et al. [101] wurde mit der temperaturabhängigen Zyklovoltammetrie die Wasserstoffadsorption aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung untersucht. Im Gegensatz zu den Messungen von Conway et al. in saurer Lösung, kann in alkalischer Lösung kein Unterschied im Temperaturkoeffizient und damit der Reaktionsentropie zwischen den einzelnen Wasserstoffspezies gefunden werden. Die von Conway et al. bestimmte Standardreaktionsentropie von  $6.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , entspricht einer Halbzellenreaktionsentropie von  $-14.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dieser Wert passt sehr gut zu den in dieser Arbeit bestimmten Reaktionsentropien (vgl. Abbildung 6.11, 6.13a und 6.13b), welche aber im Gegensatz zu den von Conway et al. bestimmten Reaktionsentropie mit dem Potential variieren. Bei Messungen auf Pt(111) fanden Markovic et al. [104] hingegen eine lineare Abnahme der Standardreaktionsentropie auf Pt(111) mit zunehmender Wasserstoffbedeckung. Zur Umrechnung

auf die Halbzellreaktionsentropie muss die Standardreaktionsentropie von Markovic et al., um die Entropie der Reaktion an der Referenzelektrode ( $6.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [101]) und die Abweichung vom Standardzustand korrigiert werden. Die Werte von Markovic et al. entsprechen nach dieser Umrechnung einer linearen Abnahme von  $-35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zu  $-30 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  und unterscheiden sich damit von den Werten dieser Arbeit. Allerdings wird für die Auswertung des Temperaturkoeffizienten bei Markovic et al. eine Modellisotherme verwendet. Bereits bei den Messungen in  $0.1 \text{ M HClO}_4$  hat sich gezeigt, dass die Werte von Garcia-Araez [107], die ohne die Modellisotherme bestimmt wurden, wesentlich besser mit den Werten aus dieser Arbeit übereinstimmen und ein vergleichbares potentialabhängiges Verhalten zeigen.

Da die Variation der Reaktionsentropie in alkalischer Lösung mit der im Sauren vergleichbar ist, könnte diese auch in diesem Fall auf eine Adsorption des Wasserstoffs auf den einzelnen Kristallfacetten zurückzuführen sein. Allerdings liegen für eine Verifizierung dieser Aussage keine Daten für die Adsorptionsentropie des Wasserstoffs auf den unterschiedlichen Einkristalloberflächen vor.

Auch in alkalischer Lösung kann die Entropie der adsorbierten Spezies  $s_{\text{HUPD}}$  aus Gleichung 6.3 berechnet werden. Dazu wird die Entropie von Wasser in Wasser von  $70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [101] und die absolute molare Standardentropie von  $\text{OH}^-$  von  $11.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [42] verwendet. Zusätzlich muss die Aktivität von  $\text{OH}^-$  berücksichtigt werden. Daraus ergeben sich Werte zwischen  $57 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  zu Beginn der UPD bis etwa  $22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  im Verlauf der UPD. Die Werte für die Entropie des adsorbierten Wasserstoffs liegen damit im Bereich einer mobil adsorbierten Wasserstoffspezies aus Tabelle 6.2. Im Gegensatz zu saurer Lösung scheint die Anwesenheit der Alkalimetallkationen in der äußeren Helmholtzschicht sich nicht auf die Entropie des adsorbierten Wasserstoffs auszuwirken.

## 6.5. Zusammenfassung

Die Wasserstoffadsorption auf polykristallinem Platin kann sowohl in saurer, als auch alkalischer Lösung mit der elektrochemischen Mikrokolorimetrie untersucht werden. In allen untersuchten Lösungen nimmt die Reaktionsentropie mit Einsetzen der H-UPD in kathodischer Richtung zunächst stark ab. Über den Potentialbereich der UPD existieren dabei lokale Extremstellen, die abhängig von der verwendeten Elektrolytlösung mehr oder weniger stark ausgeprägt sind.

Durch einen Vergleich mit den Reaktionsentropien auf Einkristalloberflächen, könnte diese Variation der Reaktionsentropie auf die Adsorption auf den unterschiedlichen Oberflächenanteile der eingesetzten polykristallinen Platinoberflächen zurückgeführt werden. Unter Berücksichtigung eines simplen Adsorptionsprozesses nach Gleichung 6.3 und 6.1, wird aus der gemessenen

Reaktionsentropie die Entropie der adsorbierten Wasserstoffspezies berechnet. Die berechneten Werte deuten darauf hin, dass in alkalischer Lösung die adsorbierte Wasserstoffspezies mobil adsorbiert, während der adsorbierte Wasserstoff in schwefelsaurer Lösung immobil ist. In perchlorsaurer Lösung wird ein Wert zwischen beiden Grenzfällen gefunden.

Werden in schwefelsaurer Lösung Alkalimetallkationen zugesetzt, kann der Adsorptionsprozess aus Gleichung 6.1 die gemessene Reaktionsentropie nicht alleine erklären. Als möglicher Nebenprozess wird angenommen, dass die Kationen in der äußeren Helmholtzschicht eine starke Ausrichtung der Wasserdipole in der Doppelschicht verursachen und damit die Reaktionsentropie zusätzlich senken.

## 7. Thermodynamik und Kinetik der Wasserstoffentwicklung an Platinoberflächen

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion ist die meist untersuchte elektrochemische Reaktion [9]. Dies ist unter anderem auch auf den simplen Mechanismus der HER zurückzuführen, welcher dazu geführt hat, dass die HER als Modellreaktion für das Verständnis wichtiger elektrochemischer Zusammenhänge eingesetzt wurde. Als erster Reaktionsschritt gilt die Volmer-Reaktion, welche die Festsetzung eines Wasserstoffs auf der Oberfläche beschreibt und die in saurer Lösung nach folgender Reaktionsgleichung abläuft [9]:



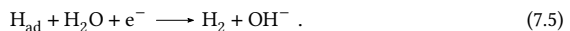
In neutraler und alkalischer Lösung läuft die Volmer-Reaktion über Wasser als Edukt ab[9]:



Anschließend werden 2 Reaktionswege diskutiert. Die Tafel-Reaktion bezeichnet die Rekombination zweier zuvor adsorbierter Wasserstoffe zu molekularem Wasserstoff



während die Heyrovský-Reaktion die Reaktion eines Edukts in der Lösung mit einem bereits adsorbierten Wasserstoff bezeichnet [9]. Dabei verläuft die Reaktion in saurer Lösung über ein Proton als Edukt ab, während sie in neutraler und alkalischer Lösung über Wasser als Edukt abläuft:



Da sich verschiedene Metall in ihrer katalytischen Aktivität unterscheiden, wurde von Traasatti vorgeschlagen die Standardaustauschstromdichte als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Bindungsenergie der Metallhydride aufzutragen, um die Metalle vergleichen zu können [8]. Es zeigt sich dabei ein vulkanartiger Verlauf mit Platin an der Spitze. Dieser Verlauf wurde in Folge durch das Sabatierprinzip erklärt [173]. Damit die Volmer-Reaktion schnell verläuft, muss die für den Adsorptionsschritt notwendige Energie gering sein. Daher steigt die Reaktionsgeschwindigkeit des Adsorptionsschritts mit zunehmender Metall-Wasserstoffbindungsenergie an. Da jedoch im zweiten Schritt, unabhängig davon ob die Tafel- oder Heyrovský-Reaktion stattfindet, die Metall-Wasserstoffbindung wieder gebrochen wird, verlangsamt eine zu starke Bindung diesen Schritt. Daher liegt die maximale theoretische Reaktionsgeschwindigkeit bei mittleren Metall-Wasserstoffbindungsenergien. In der Realität müssen allerdings noch weitere Faktoren wie z. B. die unterschiedlichen Bindungsenergien auf verschiedenen Einkristallfacetten oder der Einfluss des Elektrolyten betrachtet werden.

Durch die Einführung einer reproduzierbaren Methode zur Präparation von Platineinkristalle durch Clavaler et al. [68], wurde es möglich den Einfluss der Einkristallobereflächen auf die Reaktivität gegenüber der HER zu untersuchen. Ein Vergleich erster Messungen mit Einkristallobereflächen mit Ergebnissen auf polykristallinem Platin, zeigte dabei keinen Einfluss der Oberfläche auf die Reaktivität der HER [174–176]. Erst Markovic et al. und Conway et al. konnten zeigen, dass die Reaktivität der HER tatsächlich von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt [177, 178]. Dabei führten Markovic et al. den Unterschied der Reaktivität der einzelnen Kristallflächen auf den thermodynamischen Zustand des adsorbierten Wasserstoffintermediats zurück.

Bereits 1988 konnten Nichols und Bewick mit infrarot-spektroskopischen Methoden zeigen, dass bei der HER eine zusätzliche Adsorptionsbande durch das Reaktionsintermediat auftritt, welche sich von der Schwingungsbande des Wasserstoffs aus der H-UPD unterscheidet [22]. Sie ordneten diese zusätzliche Bande einer Adsorption direkt auf einem Oberflächenatom zu, während die H-UPD auf den Brückenpositionen stattfindet. Dieser Wasserstoff wird in Anlehnung an die Bezeichnung  $H_{\text{upd}}$  auch oft als  $H_{\text{opd}}$  bezeichnet, da dieser bei Potentialen negativ des Gleichgewichtspotentials der HER auf der Oberfläche adsorbiert. Diese Erkenntnis wurde von Protopopoff und Marcus unterstützt, welche die Platinoberfläche mit Schwefel vergifteten, sodass die H-UPD blockiert wurde [179]. Dennoch konnte die HER stattfinden, was darauf hindeutet, dass das Intermediat andere Oberflächenplätze besetzen muss als der unterpotentialabgeschiedene Wasserstoff. Damit ließen sich auch Erkenntnisse aus kinetischen Daten erklären, welche für eine korrekte Beschreibung der HER eine sehr geringe Bedeckung des Intermediats vor Beginn der Reaktion voraussetzten [180]. Conway et al. führen zusätzlich aus, dass  $H_{\text{opd}}$  zusätzlich zu  $H_{\text{upd}}$  abgeschieden werden muss und nicht aus einer Umwandlung entsteht [181]. Die Vollbesetzung der energetisch günstigeren Oberflächenplätze durch  $H_{\text{upd}}$  führt dazu,



dass  $H_{\text{opd}}$  auf den energetisch ungünstigeren Oberflächenplätzen direkt auf den Platinatomen adsorbiert und reduziert damit die Energie die notwendig ist, um  $H_{\text{opd}}$  im 2. Reaktionsschritt wieder von der Oberfläche abzulösen. Dies begünstigt damit die HER auf Oberflächen, auf denen eine Wasserstoffunterpotentialabscheidung stattfindet.

Während der Einfluss spezifisch adsorbierender Ionen auf die elektrokatalytischen Eigenschaften einer Oberfläche gut untersucht sind [13] ist der Einfluss nicht-kovalenter Wechselwirkungen von auf die Aktivität der Metalloberflächen, z. B. über Wasserstoffbrückenbindungen kaum untersucht [14]. Erst in den letzten Jahren konnte dabei u. A. gezeigt werden, dass unterschiedliche Kationen die Aktivität der HER auf polykristallinem Platin signifikant beeinflussen [15, 165].

## 7.1. Wasserstoffentwicklungs- und oxidationsreaktion in saurer Lösung

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion in saurer Lösung kann mit der Netto-Reaktionsgleichung



beschrieben werden. Dabei ist es für die Reaktionsentropie der Gesamtreaktion unabhängig, ob die Wasserstoffentwicklung im Anschluss an die Volmer Reaktion (Gleichung 7.1) über die Tafel (Gleichung 7.3) oder die Heyrovský Reaktion (Gleichung 7.4) abläuft.

Um die HER aus dem Gleichgewichtszustand zu untersuchen, wurde die elektrochemische Zelle in-situ mit  $\text{H}_2$  gesättigt. Dazu wurde bei einem Strom von etwa 1.5 mA für mindestens 10 Minuten Wasserstoff entwickelt, bis das gesamte Flüssigkeitsvolumen mit Gasbläschen durchsetzt war. Im Anschluss wurde die Zelle auf OCP geschaltet. In  $\text{H}_2$ -gesättigter Lösung entspricht das OCP dem Gleichgewichtspotential der Wasserstoffentwicklungsreaktion. In Abbildung 7.1a ist der Temperatur- und Potentialverlauf bei Anlegen eines 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompulses aus dem OCP in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie dargestellt. Der Umsatz entspricht dabei etwa  $2.3 \times 10^{-11}$  mol bzw. unter Verwendung der geometrischen Fläche der Elektrode von  $0.2 \text{ cm}^2$  etwa 0.05 ML  $\text{H}_2$ . Wie in Abbildung 7.1a zu erkennen wird es bei der Bildung von Wasserstoff kalt, das heißt, die Entropie nimmt zu. Dies entspricht den Erwartungen, da bei der Reaktion molekularer Wasserstoff entsteht.

Am Wärmefluss ist zu erkennen, dass der Großteil der Gesamtwärme innerhalb der Dauer des Strompulses (10-20 ms) fließt. Nach Abschluss des Strompulses bei 20 ms nimmt die Gesamtwärme bis 100 ms noch etwa um 11 % ab. Um zu überprüfen, ob eine Laseranpassung bis 100 ms die gesamte Wärme der Reaktion abbildet, wurde die Temperaturantwort zum Vergleich noch

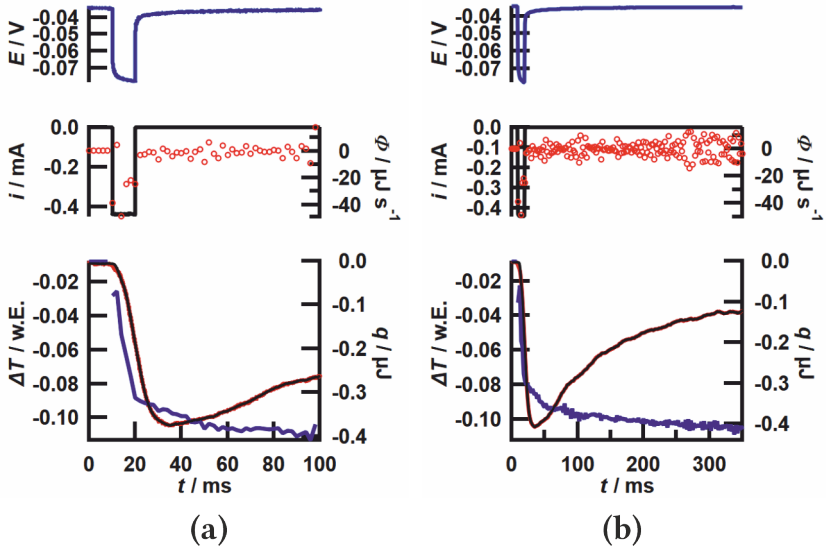


Abbildung 7.1.: Messkurven bei der Entwicklung von etwa 0.05 ML Wasserstoff in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie. Die Laseranpassung wurde in a) bis 100 ms und in b) bis 350 ms durchgeführt.

bis 350 ms nachgebildet. Die Gesamtwärme nach 350 ms in Abbildung 7.1b unterscheidet sich nicht von der Gesamtwärme nach 100 ms in Abbildung 7.1a. Ein Fit mit 44 Laserpulsen bis 100 ms bildet damit die Temperaturantwort vollständig ab.

Ebenfalls bemerkenswert ist, dass der Wärmefluss bei kontinuierlichem Stromfluss nicht konstant ist, wie es bei einer schnellen, nicht transportgehemmten Reaktion zu erwarten wäre. Als Beispiel für ein sehr schnelle Reaktion ist in Abbildung 7.2a der Verlauf der Temperatur- und des Potentials, sowie die Ergebnisse der Laseranpassung bei einem 10 ms,  $-3$  mA Strompuls in 0.1 mol  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung für die  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Reaktion dargestellt. Dabei zeigt sich, dass bei der  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Reaktion der Wärmefluss während des Strompulses konstant ist.

In Abbildung 7.2b ist der Verlauf der Temperatur- und des Potentials, sowie der Wärmefluss und die Gesamtwärme bei der Wasserstoffoxidiationsreaktion (engl. *hydrogen oxidation reaction*, HOR) für einen  $450 \mu\text{A}$  Strompuls in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf derselben Platinfolie dargestellt. Bei der HOR wird es warm, da die Gesamtentropie beim Verbrauch des molekularen Wasserstoffs abnimmt. Der erhöhte Wärmefluss auch nach Ende des Strompulses zeigt an, dass die HOR bis

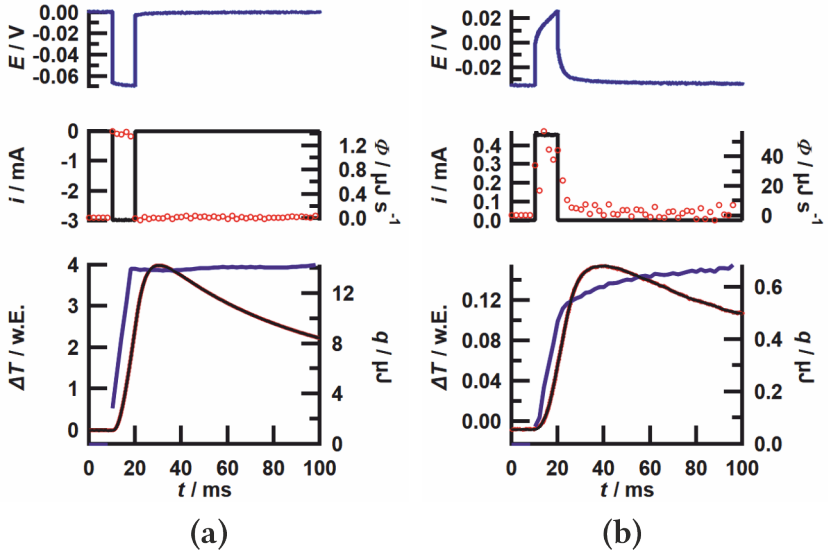


Abbildung 7.2.: Messkurven bei a) der Reduktion von  $Fe^{3+}$  zu  $Fe^{2+}$  auf Pt durch einen 10 ms, -3 mA Strompuls und b) der Wasserstoffoxidation 0.1 M  $H_2SO_4$  durch einen 10 ms, 450  $\mu A$  Strompuls. Messungen auf derselben Platinfolie.

zu 10 ms verzögert ist. Dabei entstehen bis zu 30 % der Gesamtwärme erst nach Ende des Strompulses, also zwischen 20 ms und 100 ms. Erneut zeigt sich, dass der Wärmefluss auch während des Strompulses nicht konstant ist. Dieses bei HER und HOR festzustellende Verhalten, könnte auf die unterschiedlichen Wärmebeiträge der verschiedenen Reaktionsschritte zurückzuführen sein und wird in Kapitel 7.2 näher betrachtet.

Die während einer elektrochemischen Reaktion fließende Wärme sollte in erster Linie vom Umsatz, das heißt, der über den äußeren Stromkreis geflossenen Ladung abhängen. Um zu überprüfen, ob dies für die mikrokalorimetrischen Messungen zur HER zutrifft, sind in Abbildung 7.3 der Temperatur- und Potentialverlauf jeweils zweier Strompulsmessungen aufgeführt. In Abbildung 7.3a sind ein 10 ms, 300  $\mu A$  Strompuls und ein 30 ms, 100  $\mu A$  Strompuls, also mit dem gleichen Umsatz, dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Gesamtwärme nach 100 ms für beide Strompulsamplituden identisch ist. Während die Gesamtwärme des 10 ms Strompulses (durchgezogene Linien) bei 20 ms, also nach Ende des Pulses deutlich langsamer ansteigt, ist dies für die Gesamtwärme des 30 ms Strompulses (gestrichelte Linien) nach 40 ms der Fall.

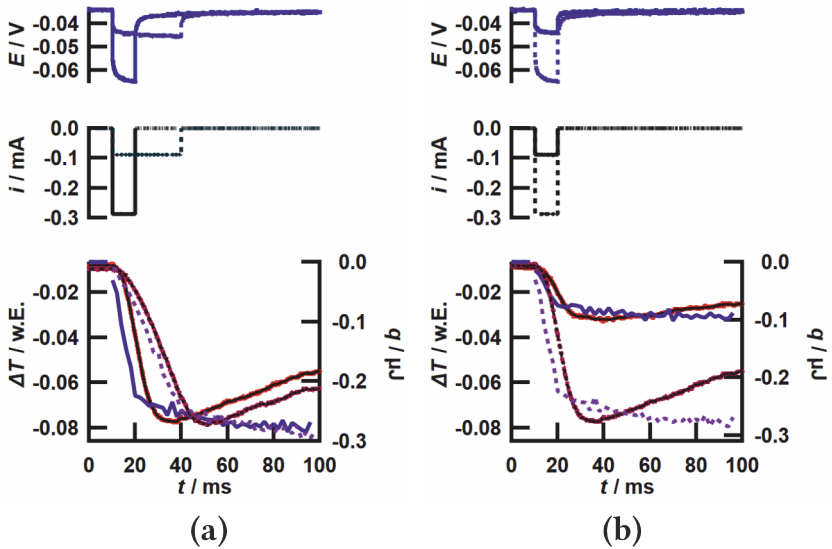


Abbildung 7.3.: Messkurven der Wasserstoffentwicklung in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie durch zwei Strompulse mit a) dem gleichem Umsatz bei doppelter Pulslänge und b) dem dreifachem Umsatz bei gleicher Pulslänge.

Anschließend verlaufen beide Gesamtwärmen identisch. In Abbildung 7.3b sind zwei  $10 \text{ ms}$  Strompulse mit einer Amplitude von  $100 \mu\text{A}$  (durchgezogene Linien) bzw. einer Amplitude von  $300 \mu\text{A}$  (gestrichelte Linien) und damit dem dreifachen Umsatz abgebildet. Die Gesamtwärme verdreifacht sich dabei ebenfalls von etwa  $90 \text{ nJ}$  auf  $270 \text{ nJ}$ .

Aus der auf den Umsatz normierten Gesamtwärme nach  $100 \text{ ms}$  bei unterschiedlichen Strompulsamplituden, kann die Peltierwärme bestimmt werden. Aufgrund des IR-Drops, welcher an dem senkrechten Anstieg bzw. Abfall des Potentials in Abbildung 7.1 bei  $10 \text{ ms}$  und  $20 \text{ ms}$  zu erkennen ist, kann bei der HER und HOR in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  nicht das gemessene Potential während des Pulses (Bereich zwischen  $10 \text{ ms}$  und  $20 \text{ ms}$ ) als Überpotential für die Ermittlung der Peltierwärme verwendet werden. Stattdessen wird das Potential direkt nach dem IR-Drop als Überpotential verwendet. In Abbildung 7.4a ist die ermittelte molare Wärme gegen das auf diese Weise ermittelte Überpotential aufgetragen. Wie nach Gleichung 3.3 zu erwarten ist, hängt die Wärme linear vom angelegten Überpotential ab. Damit entspricht der y-Achsenabschnitt einer Peltierwärme von  $10.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Aus der nach Gleichung 2.7 mit den Werten aus Ta-

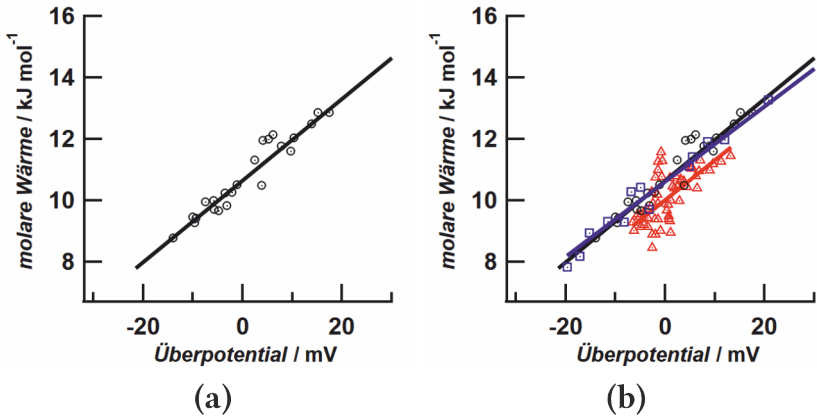


Abbildung 7.4.: a) Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential bei der HER in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie (schwarz). b) Zusätzlich Molare Wärme aus einer zweiten Messungen desselben Experiments (blau), sowie aus einer Messung eines weiteren Experiments (rot).

belle 2.1 berechneten Transportentropie von  $31.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kann aus dieser Peltierwärme die Reaktionsentropie der Wasserstoffentwicklungsreaktion zu  $68.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  berechnet werden. Die zu erwartende Reaktionsentropie für die Netto-Reaktionsgleichung der HER (Gleichung 7.6) kann mit Gleichung 2.5 berechnet werden. Dazu wurde die molare Standardbildungsentropie von Wasserstoff von  $129.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  verwendet und die Entropie des Elektrons als  $0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  angenommen [101]. Mit der absoluten molaren Standardentropie des Protons von  $-22.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [42] (aus Tabelle 2.1) und einer Aktivität von 0.097 [46] (aus Tabelle 6.1) ergibt sich eine theoretische Entropie der HER von  $67.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Diese stimmt sehr gut mit der aus der gemessenen Peltierwärme ermittelten Reaktionsentropie von  $68.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  überein.

Die verwendete molare Standardbildungsenthalpie von Wasserstoff bezieht sich auf gasförmigen Wasserstoff. Daher scheinen die mikrokolorimetrischen Daten darauf hinzudeuten, dass der auf der Oberfläche gebildete Wasserstoff auf der experimentellen Zeitskala gasförmig wird. Dies deckt sich mit Ergebnissen von Battistel et al. [182], die mit einer Mikroelektrode die lokale  $\text{H}_2$ -Konzentration an der Oberfläche messen. Dabei fanden sie, dass sobald Gasbläschen in der Lösung vorhanden sind, die Bildung von gasförmigem Wasserstoff schnell verläuft. Eine andere Erklärung wäre, dass die Entropie von gelöstem molekularem Wasserstoff in vollständig gesättigter Lösung mit der von gasförmigem Wasserstoff vergleichbar ist.

Für die Bestimmung der Peltierwärme sind in Abbildung 7.4a nur die Messdaten aus einer Strompulsmessung aufgetragen. Um zu betrachten, wie reproduzierbar die Peltierwärme der HER/HOR mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie bestimmt werden kann, sind in Abbildung 7.4b zusätzlich sowohl die molaren Wärme einer weiteren Strompulsmessung desselben Experiments (blaue Vierecke) als auch eines anderen Experiments (rote Dreiecke) aufgetragen. Bei Vergleich des Messwerte in Abbildung geht hervor, dass die Peltierwärme sowohl im Rahmen eines Experiments ( $\Pi(\text{blau})=10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), als auch zwischen verschiedenen Experimenten ( $\Pi(\text{rot})=10.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) sehr gut reproduzierbar ist. Der Mittelwert aus sechs unterschiedlichen Experimenten mit jeweils zwei oder mehr Strompulsmessungen beträgt  $10.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit einer Standardabweichung des Mittelwerts von  $1.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Um den Einfluss des pH-Werts auf die HER zu untersuchen, wurden neben  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=1$ ) auch in  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=1.9$ ) und  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH}=0.1$ ) mikrokalorimetrische Messungen durchgeführt.

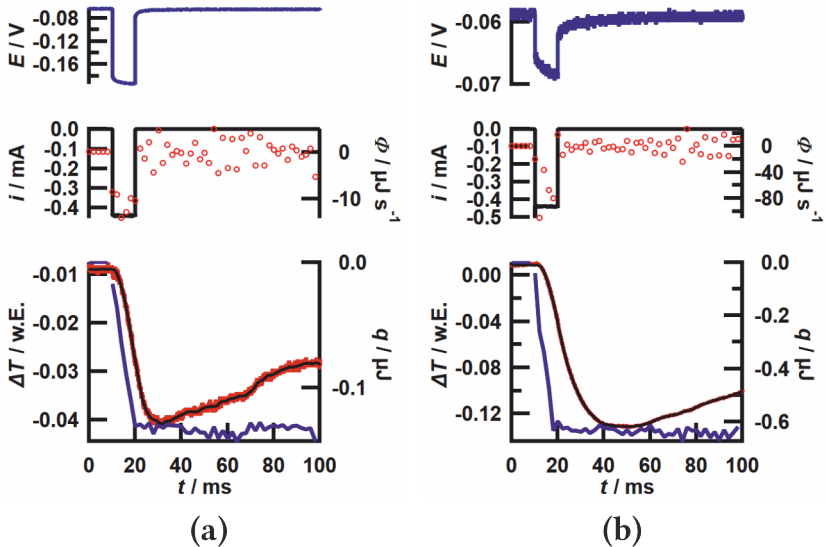


Abbildung 7.5.: Messkurven bei der Wasserstoffentwicklung durch einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls in a)  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  und b)  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie.

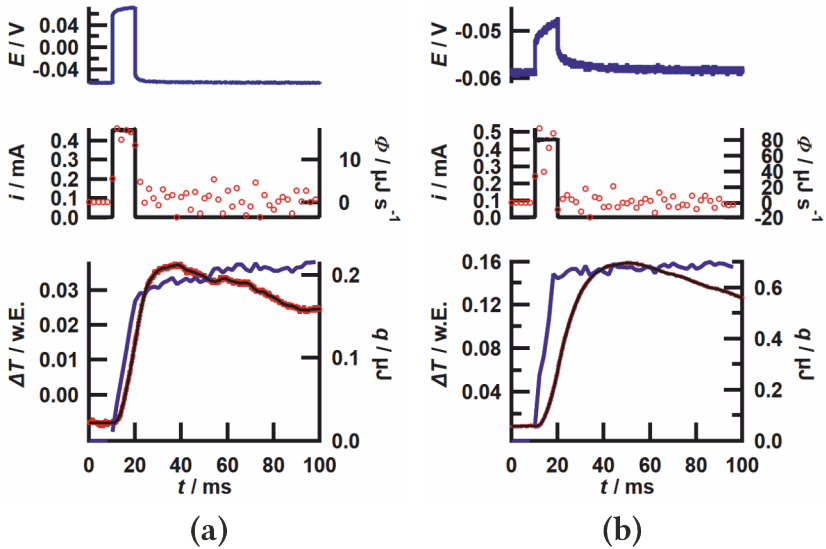


Abbildung 7.6.: Messkurven bei der Wasserstoffoxidation durch einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls in a)  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  und b)  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie.

In Abbildung 7.5 sind die Messkurven eines 10 ms,  $450 \mu\text{A}$  Strompulses in  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (a) und  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (b) dargestellt. In beiden Lösungen kühlt die Elektrode bei der Wasserstoffentwicklung ab und es ist direkt nach Ende des Strompulses bei 20 ms kein signifikanter Wärmefluss mehr zu erkennen ist. Wie bereits in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ist der Wärmefluss, während des Strompulses, also bei konstantem Stromfluss, nicht konstant. Für die HOR sind die Messkurven in  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  und  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  in Abbildung 7.6 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich die Elektrode in beiden Lösungen bei der HOR erwärmt. Wie bereits in  $0.1 \text{ mol H}_2\text{SO}_4$  ist auch die HOR in  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  stärker verzögert als die HER (bis zu 8 ms), während in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  weder die HER noch die HOR signifikant verzögert sind. Die aus der bis 100 ms geflossenen Gesamtwärme bestimmte molare Wärme für alle drei untersuchten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentrationen in Abbildung 7.7a gegen das Überpotential nach Pulsende aufgetragen. Sowohl in  $0.01 \text{ M}$  (rot) als auch in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  besteht ein linearer Zusammenhang der molaren Wärme mit dem Überpotential. Bei gleichen Strompulsamplituden liegen dabei in  $0.01 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  größere Überpotentiale als in den höher konzentrierten Lösungen an. Die Peltierwärme nimmt mit der Konzentration von  $3.9 \text{ kJ mol}^{-1}$  in  $0.01 \text{ M}$ -Lösung auf  $15.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  in  $1 \text{ M}$ -Lösung zu. Diese Verschiebung ist

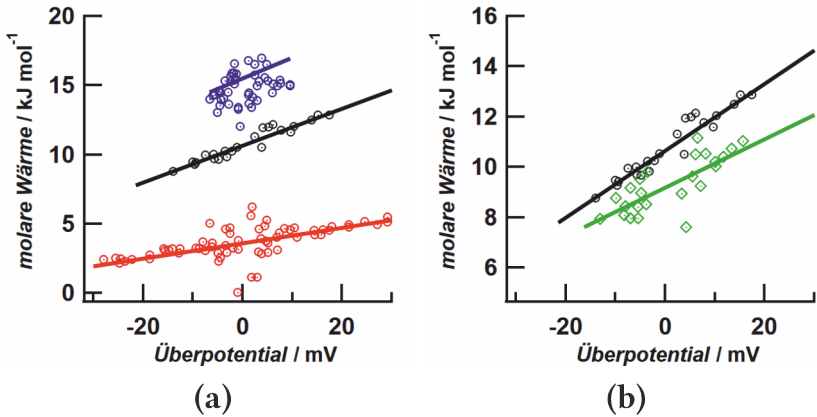


Abbildung 7.7.: Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential a) bei der HER in 0.01 M (rot), 0.1 M (schwarz) und 1 M (blau)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf einer Platinfolie und b) bei der HER in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  (grün) und 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (schwarz) auf einer Platinfolie.

auf zwei Faktoren zurückzuführen. Einerseits ändert sich die Transportentropie zwischen den Lösungen geringfügig ( $\Delta_{\text{T}}S$  (0.01 M) =  $31.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{T}}S$  (1 M) =  $33.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Zusätzlich ändert sich auch die molare Entropie des Protons in Lösung durch die Abhängigkeit der Standardentropie von der Aktivität. Die Aktivitäten, die mit Hilfe des Programms PhreeQC [46] berechnet wurden, betragen 0.79 und 0.014. Unter Verwendung dieser Aktivitäten wird eine Reaktionsentropie nach Gleichung 7.6 von  $51.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in 0.01 M-Lösung bzw.  $85.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  in 1 M-Lösung erwartet. Dies entspricht einer Peltierwärme von  $15.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  in 1 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und von  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$  in 0.01 M. Die gemessene Peltierwärme in  $\text{H}_2$ -gesättigter schwefelsaurer Lösung passt damit im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut zur theoretisch erwarteten Peltierwärme der Wasserstoffentwicklungsreaktion.

Analog zu den Messungen in schwefelsaurer Lösung, wurden auch Messungen in 0.1 M  $\text{HClO}_4$  durchgeführt, um zu überprüfen, wie sich ein Austausch des Anions auf die gemessene Peltierwärme auswirkt. Dazu wurde die elektrochemische Zelle ebenfalls mit  $\text{H}_2$  gesättigt und Strompulsmessungen aus dem OCP vorgenommen. Die erhaltenen Messkurven für positive und negative 10 ms Strompulse mit einer Amplitude von  $\pm 450 \mu\text{A}$  sind in Abbildung 7.8 dargestellt. Dabei wird es auch in perchlorsaure Lösung bei der HER kalt und bei der HOR warm. Wie bereits für schwefelsaure Lösung ausgeführt, kann aus der ladungsnormierten Gesamtwärme nach 100 ms und dem Überpotential am Pulsende die Peltierwärme bestimmt werden.



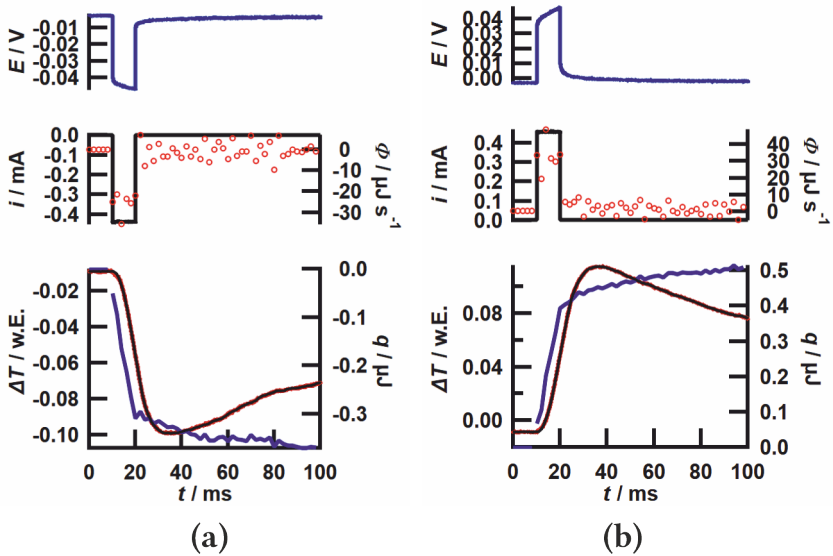


Abbildung 7.8.: Messkurven bei a) der Wasserstoffentwicklung durch einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls und b) der Wasserstoffoxidation durch einen 10 ms,  $450 \mu\text{A}$  Strompuls in  $0.1 \text{ M ClO}_4$  auf einer Platinfolie.

Die so bestimmte molare Wärme (grüne Rauten) ist in Abbildung 7.7b gegen das Überpotential aufgetragen. Zum Vergleich ist in der Abbildung die molare Wärme in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  erneut aufgeführt (schwarze Kreise). Die Peltierwärme in  $0.1 \text{ M HClO}_4$  ist mit  $9.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  etwas geringer als in  $0.1 \text{ M Schwefelsäure}$ , bei der ein Mittelwert von  $10.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  gefunden wurde, liegt jedoch im Rahmen der Standardabweichung des Mittelwerts. Da die Transportentropie in  $0.1 \text{ M HClO}_4$  mit  $33.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  etwas größer ist als in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , wird jedoch auch eine etwas kleinere Peltierwärme erwartet. Mit der Transportentropie ergibt sich aus den experimentellen Daten eine Reaktionsentropie von  $65 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Mit Gleichung 2.5 kann unter Verwendung des mittleren Aktivitätskoeffizienten in  $0.1 \text{ M HClO}_4$  von 0.794 [183] eine theoretische Reaktionsentropie von  $65.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  errechnet werden. Die aus der gemessenen Peltierwärme in  $0.1 \text{ M HClO}_4$  bestimmte Reaktionsentropie stimmt damit ebenfalls sehr gut mit der theoretisch berechneten Reaktionsentropie für die HER überein

## 7.2. Übergangsbereich zwischen Wasserstoffunterpotentialabscheidung und Wasserstoffentwicklung in saurer Lösung

Bereits in Kapitel 6.2 war bei Messungen zur UPD in schwefel- und perchlorsaurer Lösung festgestellt worden, dass die Reaktionsentropie im Übergangsbereich zwischen H-UPD und HER ansteigt (vgl. Abbildung 6.2 und 6.10). Da in diesen Lösungen kein Wasserstoff entwickelt wurde, ist die Lösung nicht mit  $H_2$  gesättigt und der entstehende Wasserstoff sollte damit zunächst gelöst vorliegen. Um diesen Übergang zu untersuchen, wurde schrittweise die Wasserstoffkonzentration in Lösung erhöht. Dazu wurde eine Strompulsreihe mit 200 je 10 ms langen Strompulsen ausgehend von einem Potential positiv der H-UPD durchgeführt (vgl. Kapitel 3). Bei Verwendung einer Pulsamplitude von  $-450 \mu A$  entspricht die pro Puls geflossene Ladung etwa einem Umsatz von 0.05 ML, unter der Annahme, dass die elektrochemisch aktive Fläche der geometrischen Fläche von  $0.2 \text{ cm}^2$  entspricht. Nach der Abscheidung von 1 ML Wasserstoff bei der UPD werden bei 200 Pulsen damit 9 ML  $H_2$  bzw.  $4.14 \times 10^{-9} \text{ mol } H_2$  gebildet. Bei einer Löslichkeit von Wasserstoff in Wasser von  $1.455 \times 10^{-5} \text{ mol mol}^{-1}$  [184] entspricht die durch 200 Strompulse gebildete Wasserstoffmenge etwa  $\frac{1}{55}$  der Sättigungskonzentration des vorliegenden Flüssigkeitsvolumens.

In Abbildung 7.9a ist das Startpotential und die molare Wärme, die in diesem Fall aus der Gesamtwärme bis 500 ms bestimmt wurde, der einzelnen Pulse gegen die Pulszahl in 1 M  $H_2SO_4$  auf einer Platinfolie aufgetragen. Zusätzlich ist die molare Wärme eines  $-450 \mu A$  Strompulses in  $H_2$ -gesättigter Lösung als schwarzer Punkt dargestellt. In Abbildung 7.9b ist der Potential- und Temperaturverlauf für ausgewählte, in Abbildung 7.9a mit Pfeilen der jeweiligen Farbe markierte, Pulse (Blautöne) dargestellt. Außerdem ist in Abbildung 7.9b zusätzlich der Potential- und Temperaturverlauf bei der HER in  $H_2$ -gesättigter Lösung (schwarz) und der Temperaturverlauf bei der  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -Kalibrierreaktion (rot) aufgetragen. Der Temperaturverlauf der Kalibrierlösung wurde dabei so skaliert, dass der Temperatursprung mit dem der HER aus gesättigter Lösung übereinstimmt. Die molare Wärme der ersten 15 Pulse entspricht der molaren Wärme der H-UPD (vgl. Abbildung 6.6a). Ab Puls 16 (hellster Blauton) nimmt die molare Wärme im Vergleich zur H-UPD zu. Eine höhere molare Wärme entspricht bei negativer Strompulsamplitude einer stärkeren Abkühlung der Elektrode. Aus Abbildung 7.9b ist ersichtlich, dass die Elektrode sich im Zeitraum dieses Pulses zunächst leicht erwärmt und erst nach Ende des Pulses, also stark verzögert abkühlt. Mit zunehmender Pulszahl wird die Erwärmung zu Beginn geringer und die Abkühlung setzt früher ein. Weiterhin steigt die Gesamtabkühlung der Elektrode an. Der Verlauf der Temperaturtransiente nähert sich somit bei zunehmender Wasserstoffkonzentration dem Verlauf in  $H_2$ -gesättigter Lösung an.

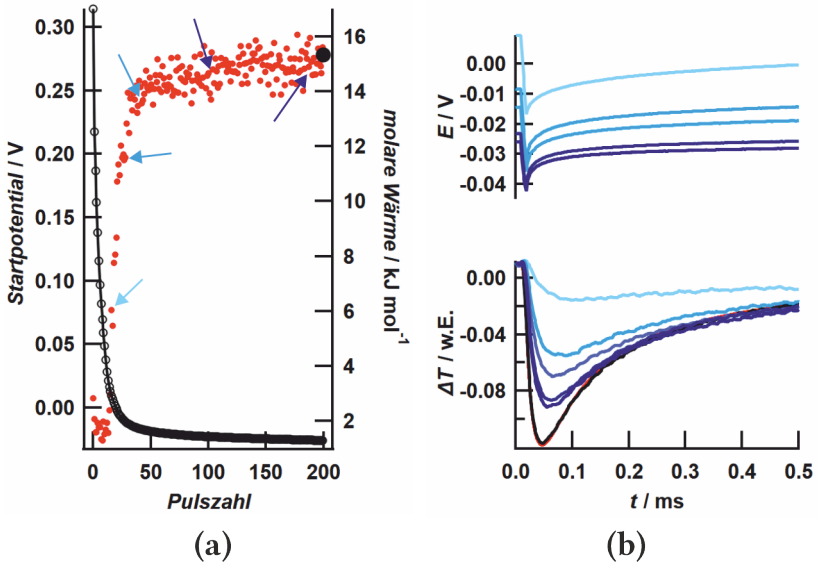


Abbildung 7.9.: a) Molare Wärme (rot) und das jeweilige Startpotential (schwarze Kreise) einer Strompulsreihe aus 200 je 10 ms langen  $-450 \mu\text{A}$  Strompulsen in Abhängigkeit der Pulszahl ausgehend von einem Potential vor der H-UPD in  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  und b) Potential- und Temperaturverlauf der selben Strompulsreihe (Blautöne). Dazu molare Wärme (schwarzer Punkt, linke Abbildung) und Potential- und Temperaturverlauf (schwarze Linie, rechte Abbildung) eines 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompulses in  $\text{H}_2$ -gesättigter  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, sowie skaliertes Temperaturverlauf der Kalibrierreaktion (rote Linie, rechte Abbildung).

Die molare Wärme aus den einzelnen Pulsen nähert sich ebenfalls mit zunehmender  $\text{H}_2$ -Konzentration der molaren Wärme in  $\text{H}_2$ -gesättigter Lösung an. Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick verwunderlich, da die molare Entropie des erzeugten Wasserstoffs von der Konzentration abhängt und die mittels 200 Strompulsen gebildete Wasserstoffmenge nicht ausreicht, um die Lösung vollständig zu sättigen. Damit müsste sich die Reaktionsentropie der HER zwischen gesättigter und nicht vollständig gesättigter Lösung unterscheiden. Allerdings muss der auf der Oberfläche gebildete Wasserstoff erst ins Lösungsvolumen diffundieren und da die Diffusion ein langsamer Prozess ist, kann die lokale Wasserstoffkonzentration an der Elektrode nahe an der Sättigungskonzentration liegen. Mit einem Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Wasser von  $4,5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  [185] ergibt sich für die Gesamtdauer aller Strompulse, dass der gelöste

Wasserstoff nur maximal 1 mm in den Elektrolyten diffundiert. Damit wäre nur der vertiefte Bereich über der Arbeitselektrode und damit ein kleiner Bereich der Teflon-Zelle überhaupt mit Wasserstoff gesättigt.

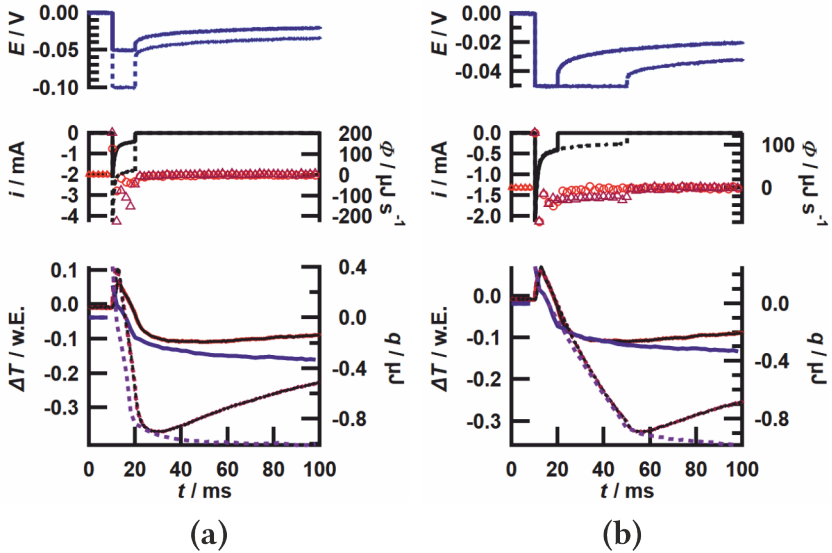


Abbildung 7.10.: Messkurven bei der HER aus nicht  $H_2$  gesättigter 0.1 M  $H_2SO_4$ -Lösung a) durch einen 10 ms (durchgezogene Linien) und einen 40 ms (gestrichelte Linien), -50 mV Potentialpuls, sowie b) durch zwei 10 ms Potentialpulse mit einer Amplitude von -50 (durchgezogene Linien) und -100 mV (gestrichelte Linien) jeweils auf einer Platinfolie.

Ergänzend zu den Strompulsmessungen in 1 M Schwefelsäure wurden, um den Übergangsbereich zwischen H-UPD und HER zu untersuchen, Potentialpulsmessungen in 0.1 M  $H_2SO_4$  ausgehend von einem Potential negativ der H-UPD aber positiv des  $H^+/H_2$ -Gleichgewichtspotentials (0 V gegen  $Pd/H_2$ ) durchgeführt. Dazu wurden negative Potentialpulse mit unterschiedlicher Pulslänge und -amplitude durchgeführt. In Abbildung 7.10a sind die Messkurven eines 10 ms (durchgezogene Linien) und eines 40 ms (gestrichelte Linien), -50 mV Potentialpulses dargestellt. Für beide Pulsängen ist zu erkennen, dass die Elektrode sich in den ersten 2 ms erwärmt. Anschließend kühlt sich die Elektrode über den gesamten Pulszeitraum ab. Die während des

40 ms Potentialpulses geflossene Ladung ist etwa 2.3 mal so groß wie die während des 10 ms Strompulses geflossene Ladung. Dagegen ist die Gesamtwärme nach 100 ms etwa drei mal so groß. Die Gesamtwärme ist damit nicht wie bei der HER in  $H_2$ -gesättigter Lösung linear mit dem Umsatz verbunden. Dies könnte damit begründet werden, dass sich die Elektrode für beide Puls-längen in gleichem Maße erwärmt und damit der relative Anteil der Erwärmung an der Gesamtwärme bei kürzeren Strompulsen größer ist.

In Abbildung 7.10b sind die Messkurven zweier 10 ms Potentialpulse mit  $-50$  und  $-100$  mV Amplitude dargestellt. In dieser Abbildung ist ebenfalls zu erkennen, dass sich die Elektrode zunächst erwärmt und danach abkühlt. Bei der größeren Pulsamplitude fallen dabei aber sowohl die Erwärmung, als auch die Abkühlung größer aus als bei der kleineren Pulsamplitude. Im Gegensatz zur Gesamtwärme in Abbildung 7.10a entspricht das Verhältnis der Gesamtwärmen beider Pulshöhen in diesem Fall dem Verhältnis der geflossenen Ladung. Die Erwärmung der Elektrode ist damit mit der Höhe des Potentialsprungs und nicht mit dem Umsatz verknüpft. Ein vergleichbares Verhalten konnte bereits bei der H-UPD gefunden werden (vgl. Abbildung 6.4). Da die Adsorption des Wasserstoffs im UPD-Bereich in  $0.1$  M  $H_2SO_4$  ebenfalls zu einer Erwärmung der Elektrode führt, könnte die anfängliche Erwärmung der Elektrode bei der HER auf einen Adsorptionsschritt zurückzuführen sein. Diese Annahme wird durch den Verlauf des Stroms während des Potentialpulses unterstützt. Am Stromverlauf während der H-UPD in Kapitel 6.2 Abbildung 7.10 ist zu erkennen, dass der Strom mit Anlegen des Potentialpulses steil ansteigt und danach exponentiell abfällt. Die Höhe der Stromspitze ist dabei nur vom erreichten Endpotential, aber nicht von der Puls-länge abhängig.

Wie bereits einleitend erwähnt, ist nicht der im H-UPD Bereich adsorbierte Wasserstoff die reaktive Spezies bei der HER, sondern der zusätzlich adsorbierte Wasserstoff  $H_{opd}$ . Die Ergebnisse aus Abbildung 7.9 könnten daher darauf hindeuten, dass  $H_{opd}$  in einem ersten Schritt adsorbiert wird und dieser Prozess einen positiven Wärmefluss verursacht. Damit lässt sich der Verlauf der Temperaturtransienten in Abbildung 7.9b so deuten, dass mit zunehmender  $H_2$ -Konzentration in der Lösung aufgrund des Gleichgewichts zwischen  $H_2$  in der Lösung und  $H_{ad}$  auf der Oberfläche, die Oberfläche mit mehr Wasserstoff bedeckt ist und die HER damit schneller stattfinden kann. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Parsons, welcher fand, dass die Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche nur vom Elektrodenpotential abhängt [186]. Bei potentiostatischen Einschaltmessungen von Gerischer und Mehl an Hg und Ag konnte außerdem gezeigt werden, dass die Volmer-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, während an Cu die Heyrovský-Reaktion der Geschwindigkeits bestimmende Schritt ist [187]. Die vorliegenden Messungen könnten damit darauf hindeuten, dass vergleichbar zu den Messungen von Gerischer und Mehl, der Volmer-Schritt in saurer Lösung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist solange die Lösung nicht mit Wasserstoff gesättigt ist.

### 7.3. Wasserstoffentwicklungs- und -oxidationsreaktion in alkalischer Lösung

- In alkalischer Lösung verläuft die Wasserstoffentwicklungsreaktion über die Nettoreaktionsgleichung



ab. Um die HER in alkalischer Lösung zu untersuchen, wurde die elektrochemische Zelle erneut mit  $\text{H}_2$  gesättigt und Strompulsmessungen mit unterschiedlicher Pulsamplitude und -länge vorgenommen. Typische Messkurven einer positiven und negativen 10 ms Strompulsmessung in 0.1 M KOH mit einer Amplitude von 450  $\mu\text{A}$  sind in Abbildung 7.11 dargestellt. In der Abbildung ist zu erkennen, dass, wie bereits in saurer Lösung, die HER mit einer Abkühlung und die HOR mit einer Erwärmung der Elektrode verbunden ist. Bei einer genaueren Betrachtung des Wärmeflusses, fällt auf, dass dieser nicht direkt mit Anlegen des Strompulses, sondern erst 2 ms

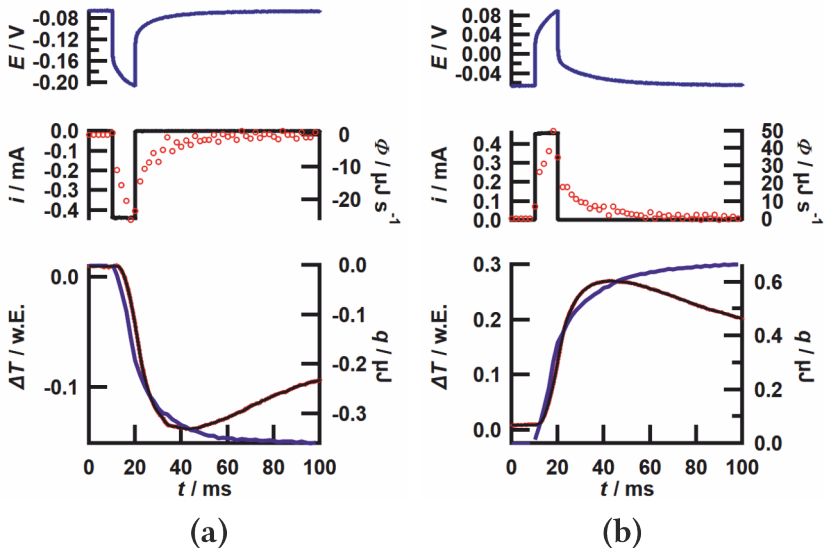


Abbildung 7.11.: Messkurven bei a) der Wasserstoffentwicklung durch einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls und b) der Wasserstoffoxidation durch einen 10 ms,  $450 \mu\text{A}$  Strompuls in 0.1 M KOH auf einer Platinfolie.

verzögert einsetzt. Im Gegensatz zur HER in schwefelsaurer (Abbildung 7.1) und perchlorsaurer Lösung (Abbildung 7.8) nimmt der Wärmefluss, über die Dauer des Strompulses kontinuierlich zu, während er in saurer Lösung im Verlauf des Strompulses zu- und abgenommen hat. Auch nach Ende des Strompulses ist bei der HER und HOR in 0.1 M KOH noch ein deutlicher Wärmefluss bis etwa 50 ms zu erkennen. Die Gesamtwärme ändert sich nach 100 ms nicht mehr signifikant.

Um auszuschließen, dass es sich bei dieser Verzögerung um einen experimentellen Fehler handelt, z. B. durch eine äußere konstante Drift, ist in Abbildung 7.12a der Temperaturverlauf bei der HER und der Temperaturverlauf der  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Kalibriermessung desselben experimentellen Aufbaus aufgeführt. Die Temperaturskala der Kalibriermessung ist dabei so angepasst, dass der Temperatursprung mit dem bei der HER übereinstimmt. Es ist zu erkennen, dass das Temperaturminimum der Kalibriermessung deutlich früher und fast nicht verzögert auftritt und die

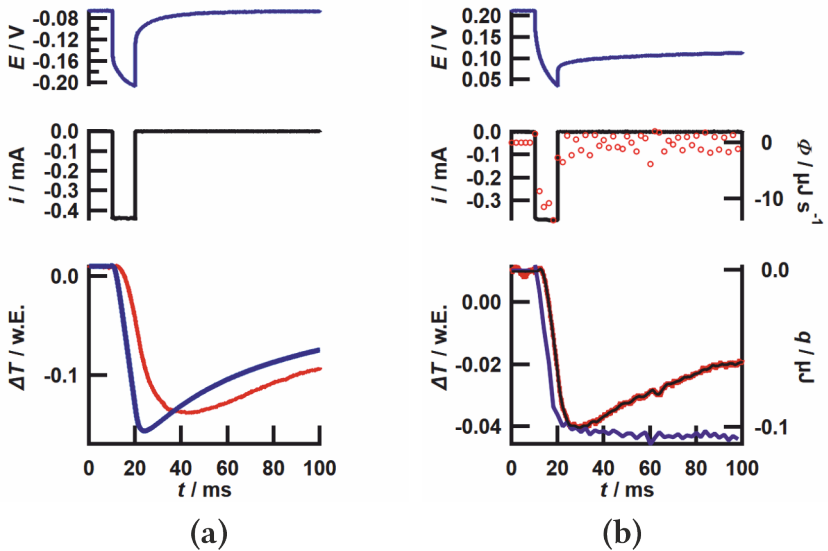


Abbildung 7.12.: a) Potential-, Strom- und Temperaturverlauf bei der Wasserstoffentwicklung in 0.1 M KOH durch einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls, sowie der Temperaturverlauf (violett) der  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation in 0.1 M  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung. b) Messkurven im H-UPD Bereich von 0.1 M KOH. Alle Messungen wurden auf derselben Platinfolie durchgeführt.

Abkühlung direkt mit Beginn des Strompulses und nicht verzögert einsetzt. Darüber hinaus sind in Abbildung 7.12b die Messkurven im UPD-Bereich gezeigt, da bereits in Kapitel 6.3 ausgeführt wurde, dass im UPD Bereich in alkalischer Lösung keine nachgelagerte Wärme auftritt. Der Temperaturverlauf im Bereich der H-UPD ist vergleichbar mit dem der Temperaturverlauf bei der Kalibriermessung. Damit muss es sich bei dem verzögerten Wärmeeintrag um nachgelagerte Wärme handeln.

Ein signifikanter Anteil des Wärmeflusses bei der HER und HOR in 0.1 M KOH findet somit ohne äußeren Stromfluss statt. Aus der Gesamtwärme bei 100 ms kann die Peltierwärme gewonnen werden. Dazu ist in Abbildung 7.13a die molare Wärme gegen das Überpotential am Ende des Pulses aufgetragen. Die Peltierwärme beträgt  $18.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Mit Hilfe der bereits in

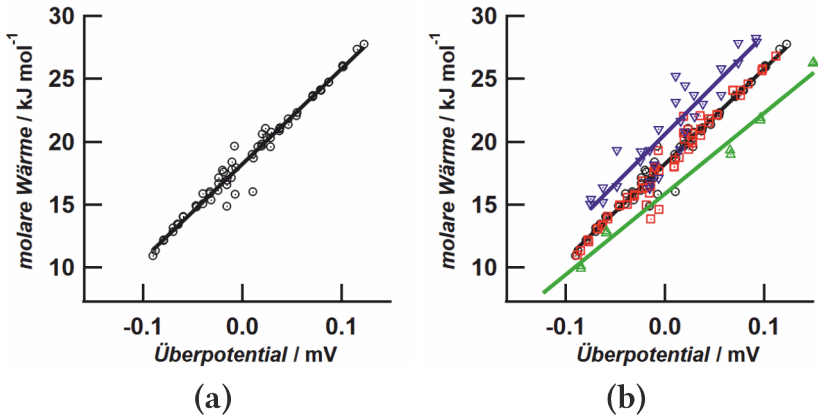


Abbildung 7.13.: a) Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential bei der HER in 0.1 M KOH (schwarze Kreise) auf einer Platinfolie. b) Zusätzlich Molare Wärme aus einer zweiten Messungen des selben Experiments (rote Vierecke), sowie aus Messungen zweier weiterer Experimente (blaue und grüne Dreiecke).

Kapitel 6.3 berechneten Transportentropie in 0.1 M KOH von  $-37.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  wird aus den Messdaten eine Reaktionsentropie von  $23.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erhalten. Aus der Reaktionsgleichung 7.7 kann die Reaktionsentropie nach Gleichung 7.8 berechnet werden

$$\Delta_{\text{R}}S = \frac{1}{2}s(\text{H}_2) + s(\text{OH}^-) - s(\text{H}_2\text{O}) - s(\text{e}^-) . \quad (7.8)$$

Unter Verwendung der molaren Standardbildungsentropie von  $\text{H}_2$  von  $129.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , der Entropie des Elektrons von  $0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , der Entropie von Wasser von  $70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [101]



und der absoluten molaren Standardentropie von  $\text{OH}^-$  von  $11.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [42] beträgt die theoretische Reaktionsentropie der HER in 0.1 M KOH zu  $27 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Dazu wurde die molare, absolute Entropie von  $\text{OH}^-$  nach Gleichung 2.6, um die Aktivität von 0.076 korrigiert, die mit Hilfe des Programms PhreeQC [46] berechnet wurde. Die aus der gemessenen Peltierwärme in 0.1 M KOH bestimmte Reaktionsentropie stimmt damit gut mit der theoretischen Reaktionsentropie der HER überein.

In Abbildung 7.13b sind zusätzlich zu den molaren Wärmen aus Abbildung 7.13a (schwarz) die molaren Wärmen in Abhängigkeit des Überpotentials einer anderen Strompulsmessung desselben Experiments (rot), sowie zweier weiterer Experimente (blau und grün) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass innerhalb eines Experiments fast kein Unterschied zwischen den molaren Wärmen zweier Strompulsmessungen besteht. Im Gegensatz dazu weicht die Peltierwärme der beiden anderen Experimente mit  $16.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  (grün) bzw.  $20.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  (blau) leicht ab. Der Mittelwert aus sechs verschiedenen Experimenten mit jeweils mindestens 2 Strompulsreihen beträgt  $19.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit einer Standardabweichung des Mittelwerts von  $1.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

In Abbildung 7.14a sind analog zu Abbildung 7.3a die Messkurven eines 10 ms,  $-300 \text{ mA}$  Strompulses (durchgezogene Linie) und eines 30 ms,  $-100 \mu\text{A}$  Strompulses (gestrichelte Linie) innerhalb desselben Experiments dargestellt. Der Umsatz beider Strompulsmessungen ist damit identisch. Die Gesamtwärme nach 100 ms ist ebenfalls bis auf 5 % identisch, wobei die geringe Abweichung auf thermische Drift zurückgeführt werden kann. Wie bereits in Abbildung 7.11a zu erkennen ist, beginnt der Wärmefluss nicht direkt bei 10 ms mit Anlegen des Pulses. Des Weiteren ist zu beachten, dass der Wärmefluss beider Messungen einen ähnlichen Verlauf zeigt. Während beider Strompulse nimmt der Wärmefluss im Verlauf der Pulse annähernd linear zu und fällt nach Ende des Pulses über den Zeitraum von etwa 30 ms nahezu exponentiell ab. Dieses Verhalten ist auch bei der HOR in Abbildung 7.14c zu erkennen.

Die Messkurven bei der HER durch einen 10 ms Strompuls mit einer Amplitude von  $-100 \text{ mA}$  (durchgezogene Linie) bzw.  $-300 \text{ mA}$  (gestrichelte Linie) sind in Abbildung 7.14b dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei dreifachem Umsatz auch die dreifache Gesamtwärme nach 100 ms erreicht wird. Dies gilt auch für die Gesamtwärme der HOR in Abbildung 7.14d und stimmt somit, mit den vergleichbaren Messungen in 0.1  $\text{MH}_2\text{SO}_4$  überein.

Als weiterer Aspekt der HER in alkalischer Lösung wurde die pH-Abhängigkeit der Reaktion untersucht. Dazu wurden zusätzlich zu den Messungen in 0.1 M KOH (pH=12.9) Messungen in 1 M KOH (pH=13.8) durchgeführt. Die Messkurven eines 10 ms,  $-450 \text{ mA}$  Strompulses in 1 M KOH sind in Abbildung 7.15a und die eines 10 ms,  $450 \text{ mA}$  Strompulses in Abbildung 7.15b dargestellt. Im Gegensatz zur HER in 0.1 M KOH wird es nach Anlegen des Strompulses zunächst warm und anschließend kalt. Dabei ist der Wärmefluss die ersten 4 ms positiv und wird danach negativ. Nach Ende des Pulses kühlt die Elektrode weiter ab und der Wärmefluss ist bis etwa 60 ms negativ. Im Gegensatz dazu ist der Wärmefluss während der HOR vergleichbar zum Wär-

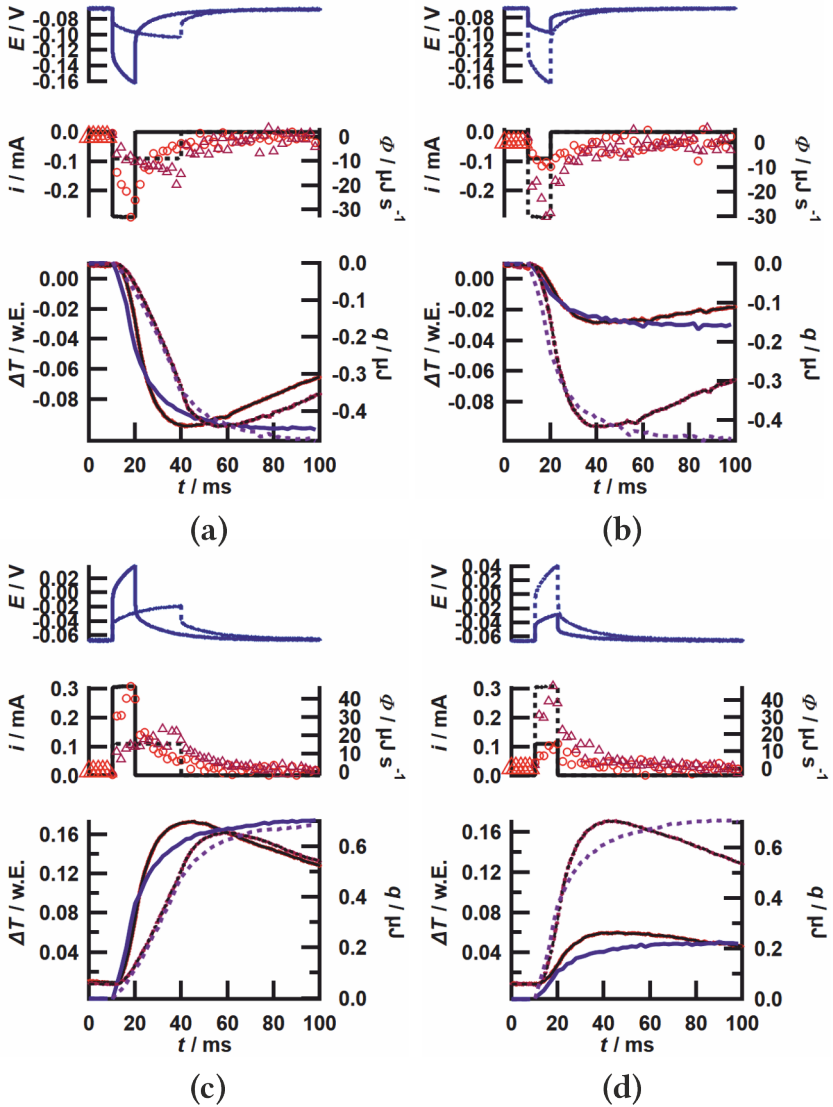


Abbildung 7.14.: Messkurven der Wasserstoffentwicklung/Wasserstoffoxidation in 0.1 M KOH auf einer Platinfolie durch zwei Strompuls mit a)/c) gleichem Umsatz bei doppelter Pulslänge und b)/d) dreifachem Umsatz bei gleicher Pulslänge

meßfluss bei der HOR in 0.1 M-Lösung. Hier nimmt der Wärmefluss während des Strompulses konstant zu und fällt nach Ende des Strompulses bis etwa 50 ms ab.

Die Gesamtwärme ist trotz der größeren Verzögerung und dem zunächst positiven Wärmeeintrag ab etwa 100 ms konstant. Die damit erhaltene molare Wärme ist in Abbildung 7.16 gegen das Überpotential aufgetragen (blau). Zusätzlich wurde in der Abbildung die molare Wärme aus Abbildung 7.13a (schwarz) aufgetragen, um die Verläufe der Messdaten zwischen beiden Konzentrationen zu vergleichen. Die Abhängigkeit der molaren Wärme vom Überpotential ist zwischen beiden Konzentrationen annähernd identisch. Die für 1 M KOH ermittelte Peltierwärme beträgt  $13.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Unterschied der Peltierwärme zwischen 0.1 M und 1M KOH beträgt damit etwa  $4.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Der Unterschied der Transportwärme ist mit  $0.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  sehr klein. Der Unterschied der molaren Entropie des  $\text{OH}^-$ -Ions aufgrund des Aktivitätsunterschieds beträgt  $17.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , wobei eine Aktivität in 1 M KOH von 0.6 [46] verwendet wurde. Daraus resultiert ein zu erwartender Unterschied der Peltierwärme von  $5.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , welcher nahe am aus den experimentellen Daten ermittelten Unterschied liegt. Der positive

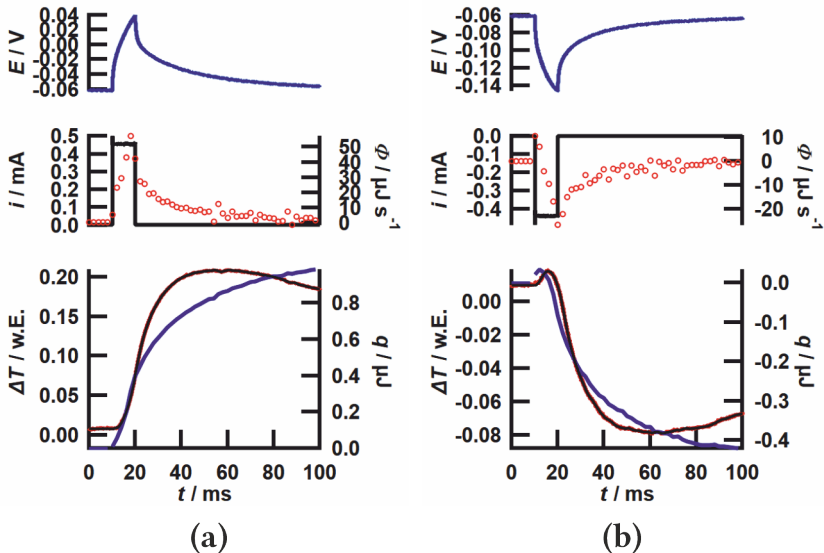


Abbildung 7.15.: Messkurven bei a) der Wasserstoffentwicklung durch einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls und b) der Wasserstoffoxidation durch einen 10 ms,  $450 \mu\text{A}$  Strompuls in 1 M KOH auf einer Platinfolie.

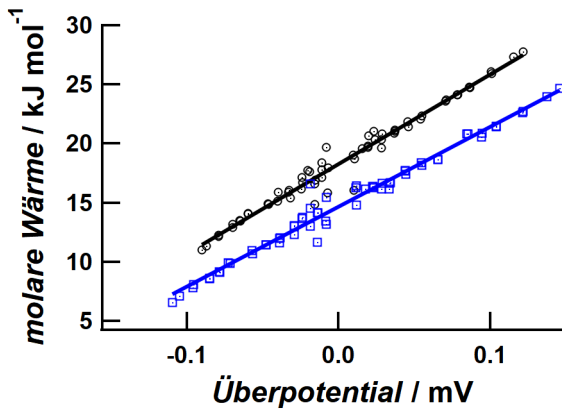


Abbildung 7.16.: Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential bei der HER in 0.1 M KOH (schwarze Kreise) und 1 M KOH (blaue Vierecke) auf einer Platinfolie.

Wärmeeintrag zu Beginn der HER hat damit keinen Einfluss auf die Gesamtwärme der HER in alkalischer Lösung.

Da sich neben der  $\text{OH}^-$ -Konzentration, auch die  $\text{K}^+$ -Konzentration zwischen 0.1 und 1 M KOH erhöht, könnte der zusätzliche Wärmeeintrag zu Beginn der HER auch auf den Einfluss des Kations zurückzuführen sein. Es wurden daher neben den Messungen in KOH, auch Messungen in LiOH und CsOH durchgeführt. In Abbildung 7.17 sind die Messkurven für jeweils einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  in 1 M LiOH und 1 M CsOH dargestellt. Während in 1 M LiOH nur ein sehr geringer Wärmeeintrag zu Beginn des Strompulses zu erkennen ist und der Wärmefluss danach negativ wird, ist der Wärmefluss in 1 M CsOH während des 10 ms Strompulses durchgehend positiv und wird erst nach Ende des Pulses negativ. Die Abkühlung der Elektrode ist dabei in 1 M CsOH so stark verzögert, dass die Gesamtwärme innerhalb der ersten 100 ms nicht konstant wird. Daher wurde die Temperaturtransiente für die Messung in 1 M CsOH bis 250 ms angepasst. Diese Anpassung ist in Abbildung 7.18a dargestellt. Die Gesamtwärme wird erst ab etwa 250 ms konstant und ist damit wesentlich stärker verzögert als in LiOH oder KOH. Weiter sind in Abbildung 7.18b die Messkurven eines anderen Experiments bei einem 10 ms,  $-200 \mu\text{A}$  Strompuls in 0.1 M CsOH dargestellt. Auch in 0.1 M CsOH-Lösung ist zu erkennen, dass in cäsiumhaltiger Lösung zu Beginn des Strompulses ein stärkerer Wärmeeintrag als in kaliumhaltiger Lösung (vergleiche Abbildung 7.11a) vorliegt. Die Gesamtwärme ist hierbei nicht so stark verzögert wie in 1 M Lösung und wird bereits ab etwa 100 ms konstant.

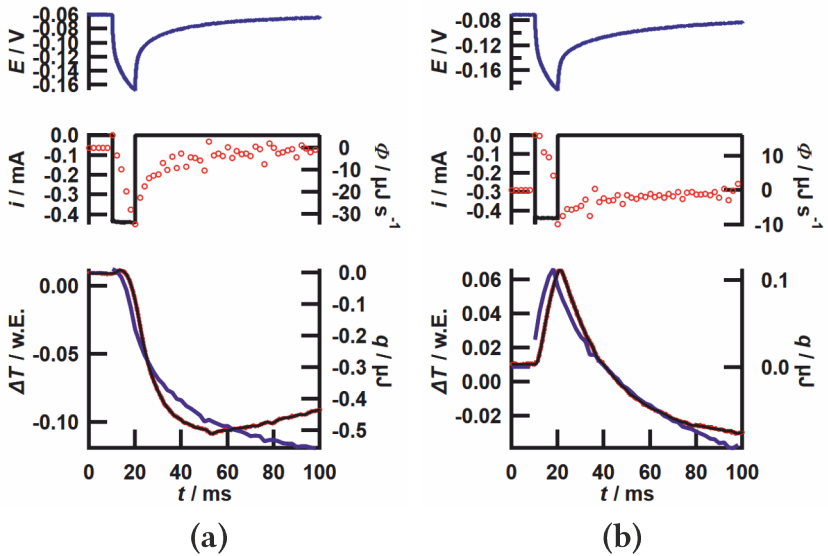


Abbildung 7.17.: Messkurven bei der Wasserstoffentwicklung durch einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls in a) 1 M LiOH und b) 1 M CsOH auf einer Platinfolie.

Die aus der nach 100 bzw. 250 ms bestimmte Gesamtwärme ermittelte molare Wärme ist für 0.1 M MOH (Abbildung 7.19a) und für 1 M MOH (Abbildung 7.19b) (mit  $M=\text{Li, K, Cs}$ ) aufgetragen. Für beide Konzentrationen ist die in lithiumhaltiger Lösung bestimmte Peltierwärme am höchsten ( $22.0$  bzw.  $18.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und in cäsiumhaltiger Lösung am niedrigsten ( $16.7$  bzw.  $12.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Da sich die  $\text{OH}^-$ -Aktivität durch Wechsel des Kations, bei gleicher Elektrolytkonzentration nicht signifikant ändert, wird nur ein Unterschied der Peltierwärme aufgrund des Entropiebeitrags des Ionentransports zwischen den unterschiedlichen MOH Lösungen erwartet. Die Peltierwärme und die daraus errechnete gemessene Reaktionsentropie, sowie die zur Berechnung notwendige Transportentropie sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Zusätzlich ist die theoretische Reaktionsentropie nach Gleichung 7.8 aufgeführt. Dabei ist der in der Tabelle für 0.1 M CsOH und LiOH aufgeführte Wert der Mittelwert aus jeweils vier Experimenten, während in 1 M MOH Lösung nur jeweils ein Experiment durchgeführt wurde. Für beide Konzentrationen stimmen die aus der Peltierwärme ermittelten Reaktionsentropie unabhängig vom eingesetzten Kation innerhalb der Messgenauigkeit gut mit den theoretisch ermittelten Reaktionsentropien überein.

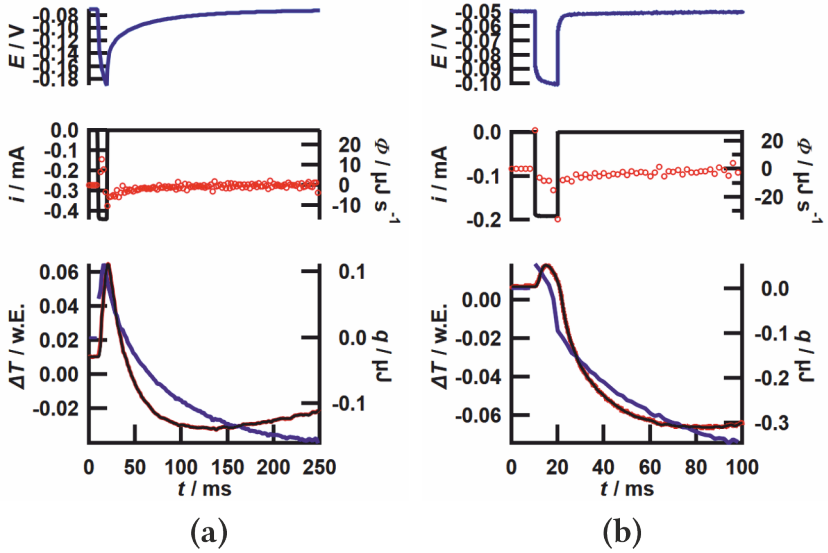


Abbildung 7.18.: a) Messkurven bei der Wasserstoffentwicklung durch einen 10 ms,  $-450 \mu\text{A}$  Strompuls in 1 M CsOH auf einer Platinfolie bei einer Laseranpassung bis 250 ms. b) Messkurven bei der Wasserstoffentwicklung durch einen 10 ms,  $-200 \mu\text{A}$  Strompuls in 0.1 M CsOH auf einer Platinfolie.

Tabelle 7.1.: Nach Gleichung 2.7 berechnete Transportentropie  $\Delta_T S$ , sowie gemessene Peltierwärme  $\Pi$  und die daraus resultierende Reaktionsentropie  $\Delta_R S$  für je 2 unterschiedliche Konzentrationen von LiOH, KOH, CsOH, sowie theoretische Reaktionsentropie für beide Lösungskonzentrationen.

	$\Delta_T S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Pi / \text{kJ mol}^{-1}$	$\frac{1 \text{ M}}{\Delta_R S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$	$\frac{0.1 \text{ M}}{\Delta_R S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}}$
LiOH	-45.2	$18.5 \pm 1.1$	16.5	$21.7 \pm 1.3$
KOH	-37.2	$14.0 \pm 0.4$	8.5	$19.2 \pm 1.8$
CsOH	-34.9	$13.3 \pm 1.7$	9.4	$19 \pm 0.7$
			10.9	27

Der Austausch des Kations hat damit keinen Einfluss auf die Netto-Reaktionsentropie der HER nach Gleichung 7.7, verändert jedoch den Zeitpunkt des Abkühlens der Elektrode durch die HER.

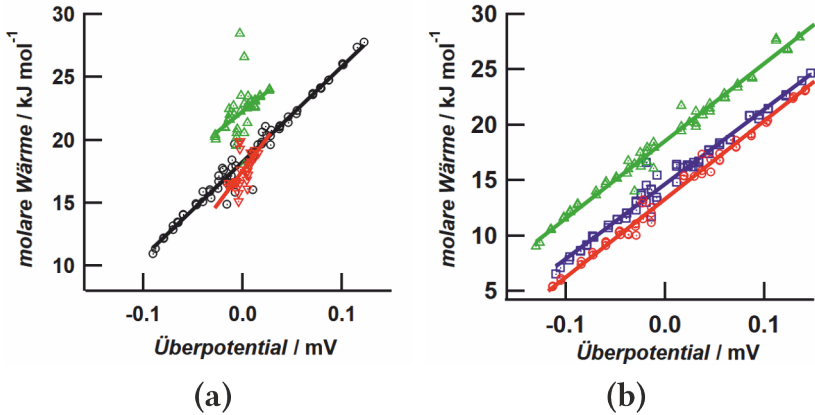


Abbildung 7.19.: Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential a) bei der HER in 0.1 M KOH (schwarze Kreise), 0.1 M LiOH (grüne Dreiecke) und CsOH (rote Dreiecke) auf einer Platinfolie und b) bei der HER in 1 M LiOH (grüne Dreiecke), KOH (blaue Vierecke) und CsOH (rote Kreise) auf einem Platinfilm.

#### 7.4. Kinetische Aspekte der Wasserstoffentwicklungs- und -oxidationsreaktion an Platinoberflächen

Zusätzlich zu den thermodynamischen Erkenntnissen zur Reaktionsentropie des untersuchten Prozesses können mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie auch Informationen zur Kinetik einer Reaktion gewonnen werden. Dazu kann einerseits der zeitliche Verlauf des Wärmeflusses und der Gesamtwärme betrachtet werden, um die Reaktionsentropie von Teilschritten zu identifizieren. Wie in Kapitel 7.2 für die Wasserstoffentwicklung aus 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gezeigt, kann dafür z. B. das Vorzeichen des Wärmebeitrags einzelner Reaktionsschritte qualitativ betrachtet werden. Für eine quantitative Analyse wäre jedoch eine Methode zur Simulation des experimentellen Temperaturverlaufs notwendig, um die einzelnen Wärmebeiträge der Reaktionsschritte, des Transports und der Überpotentialwärme explizit zeitabhängig zu berechnen. Andererseits kann die Austauschstromdichte einer Durchtrittsreaktion mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie bestimmt werden. Die Austauschstromdichte ist wiederum mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante über Gleichung 7.9 verknüpft [77]:

$$k = \frac{j_0}{nFc} . \quad (7.9)$$

Die Austauschstromdichte wird daher oft für den Vergleich der Aktivität unterschiedlicher Elektroden gegenüber einer bestimmten Reaktion verwendet. Die Austauschstromdichte ist dabei der auf die elektrochemisch aktive Fläche (engl. *electrochemical surface area*, ECSA) normierte Austauschstrom. Aus den Messdaten der elektrochemischen Mikrokalorimetrie kann der Austauschstrom auf fünf unterschiedliche Weisen berechnet werden, die im Folgenden am Beispiel der mikrokalorimetrischen Messungen in 0.1 M KOH auf einer Platinfolie dargestellt werden. Anschließend werden die aus den einzelnen Methoden erhaltenen Austauschströme verglichen. Abschließend wird erläutert, wie die ECSA bestimmt werden kann, um damit die Austauschstromdichte zu erhalten.

### Bestimmung des Austauschstroms aus der irreversiblen Wärme

Der irreversible Beitrag zur ausgetauschten Wärme besteht nach Gleichung 3.3 unter Vernachlässigung der Joule'schen Wärme, aus dem Beitrag des Überpotentials, welches nötig ist, um die Reaktion anzutreiben. Wenn die Auslenkung aus dem Gleichgewicht dabei gering ist, entspricht das angelegte Überpotential dem Produkt aus dem elektrochemischen Strom und dem Durchtrittswiderstand  $\Omega_{CT}$

$$\eta = I \cdot \Omega_{CT} . \quad (7.10)$$

Damit entspricht die bei einer elektrochemischen Reaktion erzeugte Wärme bei konstanten Stromfluss aus Gleichung 3.3 [188]

$$q = \frac{\Pi}{zF} Q + \Omega_{CT} \frac{Q^2}{\Delta t} . \quad (7.11)$$

Wird somit die mit der Umgebung ausgetauschte Wärme gegen die geflossene Ladung aufgetragen, kann die Wärme nach Gleichung 7.11 angepasst werden um  $\Pi$  und  $\Omega_{CT}$  zu erhalten. Nach der Butler-Volmer-Gleichung ergibt sich für kleine Überpotentiale ein Zusammenhang zwischen  $\Omega_{CT}$  und dem Austauschstrom  $i_0$  nach Gleichung 7.12 [77]

$$i_0 = \frac{RT}{F\Omega_{CT}} . \quad (7.12)$$

In Abbildung 7.20 ist die in 0.1 M KOH für die Daten aus Abbildung 7.13a gemessene Gesamtwärme gegen die geflossene Ladung aufgetragen, sowie die Anpassung nach Gleichung 7.11 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass Gleichung 7.11 den gemessenen Verlauf sehr gut nachbildet. Aus den Regressionsparametern ergibt sich eine Peltierwärme von  $18.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  und ein Durchtrittswiderstand von  $135.1 \Omega$ . Die aus der Anpassung erhaltene Peltierwärme weicht weniger als 1 %



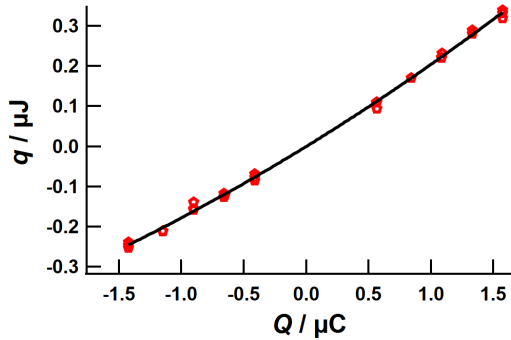


Abbildung 7.20.: Anpassung der Gesamtwärme in Abhängigkeit der geflossenen Ladung nach Gleichung 7.11 bei der HER und HOR aus einer Strompulsmessung in 0.1 M KOH auf einer Platinfolie.

von der aus Abbildung 7.13a gewonnenen Peltierwärme von  $18.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  ab. Dies bestätigt die Güte der Anpassung. Der mit dem Durchtrittswiderstand berechnete Austauschstrom beträgt etwa 0.19 mA.

### Bestimmung des Austauschstroms aus dem gemessenen Strom über die Butler-Volmer-Gleichung

Da für die elektrochemische Mikrokalorimetrie Strompulse verwendet werden, kann außerdem der Strom-Spannungszusammenhang anhand der Butler-Volmer-Gleichung betrachtet werden. Dafür wird meistens der sogenannte Tafel-Plot betrachtet, bei dem der Logarithmus des Stroms gegen das Überpotential aufgetragen wird. Für große Überpotentiale ist der Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Stroms  $i$  und dem Überpotential  $\eta$  durch Gleichung 7.13 gegeben, wobei  $\alpha$  für den Durchtrittsfaktor steht [77]

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha F}{2.3RT} \cdot \eta . \quad (7.13)$$

Damit folgt  $i_0$  direkt als y-Achsenabschnitt einer linearen Anpassung des Tafel-Plots bei hohen Überpotentialen.

Für kleine Überpotentiale wird hingegen ein linearer Zusammenhang zwischen Überpotential und Strom erwartet, wie er in Gleichung 7.10 beschrieben wird.

In Abbildung 7.21 ist der Logarithmus des Stroms gegen das Überpotential, nach Ende des

Strompulses, der Messung in 0.1 M KOH aus Abbildung 7.13a aufgetragen. In rot und blau sind

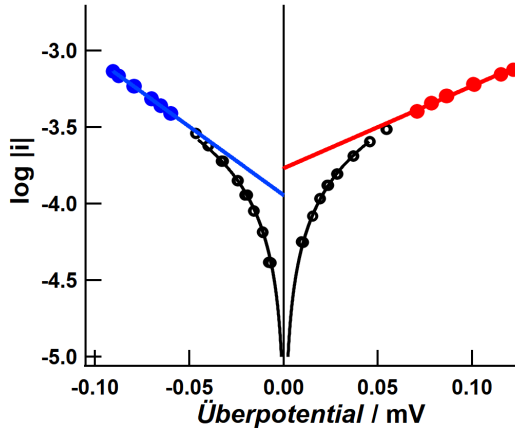


Abbildung 7.21.: Gemessener Strom für die HER und HOR aus einer Strompulsmessung in 0.1 M KOH auf einer Platinfolie in Abhängigkeit des gemessenen Überpotentials. Die lineare Anpassung bei großen Überpotentialen entspricht der Tafel-Geraden der HER (blau) bzw. der HOR (rot). Die Anpassung des Strom-Spannungsverhältnisses bei kleinen Überpotentialen ist als schwarze Linie dargestellt.

die linearen Anpassungen der HOR und HER bei hohen Überpotentialen dargestellt. Aus dem Achsenabschnitt konnte ein Austauschstrom von 0.17 mA für die HOR und 0.12 mA für die HER bestimmt werden. In Abbildung 7.22 ist weiter der bei kleinen Überpotentialen geflossene Strom der Messung in 0.1 M KOH aus Abbildung 7.13a dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass der aus der Butler-Volmer Gleichung zu erwartete lineare Zusammenhang sehr gut mit den Messdaten übereinstimmt. Aus einer linearen Anpassung wurde der Durchtrittswiderstand zu  $175.4 \Omega$  bestimmt, was einem Austauschstrom von 0.15 mA entspricht. Der Logarithmus der linearen Anpassung ist in Abbildung 7.21 in schwarz dargestellt.

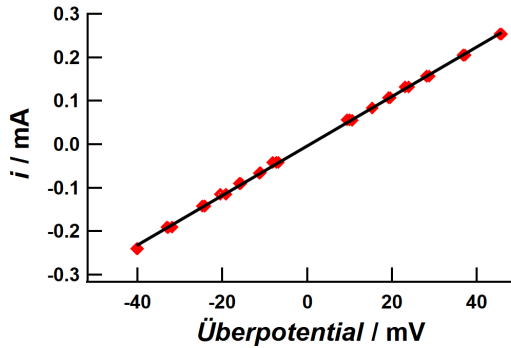


Abbildung 7.22.: Lineare Anpassung des Stroms bei kleinen Überpotentialen in Abhängigkeit des gemessenen Überpotentials in 0.1 M KOH auf einer Platinfolie.

### Bestimmung des Austauschstroms aus der Abweichung der molaren Wärme von der Peltierwärme

Eine weitere Methode, den Austauschstrom zu berechnen ist, das Überpotential nicht aus dem gemessenen Potentialverlauf zu bestimmen, sondern aus dem Anteil der Überpotentialwärme an der molaren Wärme. Nach Gleichung 3.3 besteht die Abweichung der molaren Wärme von der Peltierwärme aus dem Faktor  $zF\eta$ . Wird daher die Differenz der molaren Entropie und der Peltierwärme gebildet, kann das Überpotential bestimmt werden.

Der über den äußeren Stromkreis geflossenen Strom und das so bestimmten Überpotential können ebenfalls in einem Tafel-Plot dargestellt werden. Der auf diese Weise bestimmte Tafelplot ist mit Abbildung 7.21 vergleichbar. Das aus der Abweichung der molaren Wärme konstruierte Überpotential ist dabei kleiner als das Überpotential, welches aus dem Potential am Ende des Strompulses bestimmt wurde. Für große Überpotentiale führt die lineare Anpassung zu einem Austauschstrom von 0.17 mA bei der HER und 0.22 mA bei der HOR. In Abbildung 7.24 ist der geflossenen Strom gegen das aus der Abweichung der molaren Wärme von der Peltierwärme konstruierte Überpotential bei kleinen Überpotentialen dargestellt. Wie bereits in Abbildung 7.22 ist der nach Gleichung 7.10 erwartete lineare Zusammenhang zwischen Strom und Überpotential zu erkennen. Sowohl in Abbildung 7.21, als auch in Abbildung 7.24 fällt auf, dass die Werte bei kleinen Überpotentialen stärker streuen. Dies kann damit erklärt werden, dass bei einer kleinen Auslenkung aus dem Gleichgewicht, der resultierende Temperatursprung kleiner ist und die thermische Drift damit zu einer größeren Ungenauigkeit in der Bestimmung der molaren Wärme und damit dem Überpotential führt.

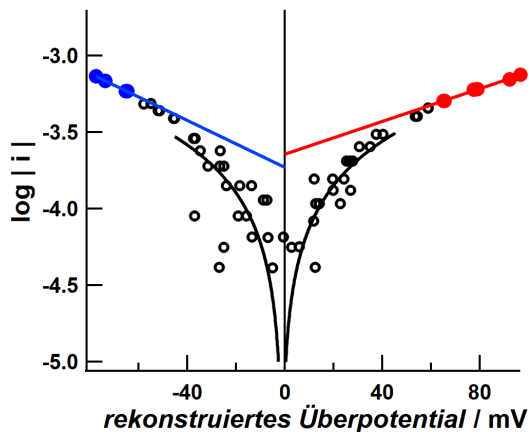


Abbildung 7.23.: Gemessener Strom für die HER und HOR in 0.1M KOH in Abhängigkeit des aus der Abweichung der molaren Wärme bestimmten Überpotentials. Die lineare Anpassung bei großen Überpotentialen entspricht der Tafel-Geraden der HER (blau) bzw. der HOR (rot). Die Anpassung des Strom-Spannungsverhaltens bei kleinen Überpotentialen ist als schwarze Linie dargestellt.

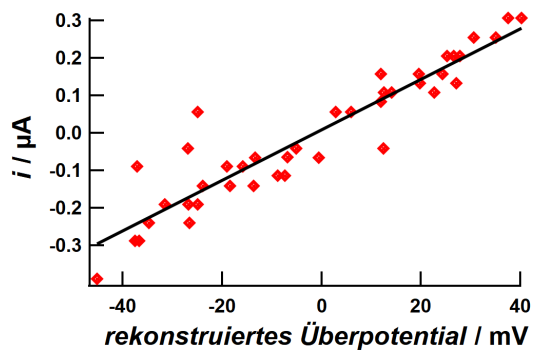


Abbildung 7.24.: Lineare Anpassung des Stroms bei kleinen Überpotentials in Abhängigkeit des aus der Abweichung der molaren Wärme von der Peltierwärme bestimmten Überpotentials in 0.1 M KOH auf einer Platinfolie.

Der aus einer linearen Anpassung bestimmte Durchtrittswiderstand beträgt 148.5  $\Omega$ , woraus sich ein Austauschstrom von 0.19 mA ergibt.

### Vergleich der Methoden zur Bestimmung des Austauschstroms

Die mit den fünf unterschiedlichen Methoden bestimmten Austauschstromwerte sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Es ist zu erkennen, dass die  $i_0$  Werte, welche aus den unterschiedlichen Methoden gewonnen wurden nah beieinander liegen. Die aus dem Zusammenhang zwischen Strom und Potential gewonnenen Austauschströme sind etwas geringer, als die aus den Wärmedaten gewonnenen. Dies liegt darin begründet, dass das aus den Wärmedaten gewonnene Überpotential geringer ist, als das Überpotential, welches aus dem Potentialverlauf am Ende des Pulses bestimmt wurde. Für beide Methoden 2 und 4 zeigt sich, dass der Austauschstrom für die HOR größer ist als für die HER. Die Werte die aus dem Durchtrittswiderstand bestimmt wurden, liegen zwischen den  $i_0$ -Werten für die HER und HOR. Da sowohl Methode 5 als auch Methode 1 den irreversiblen Beitrag der Wärme für kleine Überpotentiale berücksichtigen, sollte derselbe Durchtrittswiderstand erhalten werden. Tatsächlich ist der aus den beiden Anpassungen bestimmten Durchtrittswiderstand fast identisch.

Um den in der Einleitung erwähnten Einfluss der Kationen auf die HER in alkalischer Lösung zu untersuchen, wurde innerhalb eines Experiments der Austauschstrom für 0.1 M LiOH, 0.1 M KOH und 0.1 M CsOH auf einer Platinfolie bestimmt. Dabei wurde sowohl als erster, als auch letzter Elektrolyt CsOH verwendet, um zu überprüfen, ob sich die Oberfläche während eines

Tabelle 7.2.: Vergleich der mit 5 verschiedenen Methoden bestimmten Austauschströme in 0.1 M KOH auf einer Pt-Folie. Bestimmung 1: aus der quadratischen Anpassung der Wärme in Abhängigkeit des Stroms; 2: aus dem Achsenabschnitt der Tafelgeraden aus der Abhängigkeit des Stroms von der Überspannung; 3: aus dem Durchtrittswiderstand bei kleinen Überpotentialen; 4: aus dem Achsenabschnitt der Tafelgeraden aus der Abhängigkeit des Stroms von der Überspannung, wobei die Überspannung aus der Polarisationswärme gewonnen wurde; 5: aus dem Durchtrittswiderstand bei kleinen Überpotentialen, wobei die Überspannung aus der Polarisationswärme gewonnen wurde.

Methode	$i_0(\text{HER}) / \text{mA}$	$i_0(\text{HOR}) / \text{mA}$	$i_0(\Omega_{\text{CT}}) / \text{mA}$
1	-	-	0.19
2	0.12	0.17	-
3	-	-	0.15
4	0.17	0.22	-
5	-	-	0.19

Experiments signifikant verändert. Nach Wechsel der Elektrolytlösung wurde die Oberfläche vor der Durchführung der mikrokalorimetrischen Messungen elektrochemisch gereinigt (vgl. Kapitel 3.2). In Tabelle 7.3 sind die Austauschströme, welche mit den unterschiedlichen Methoden gewonnen wurden, für die einzelnen Messungen aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Austauschströme unabhängig von der Methode in der Reihenfolge  $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$  abnehmen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem von Xue et al. und Weber et al. gefundenen Trend auf Platinoberflächen [15, 165]. Für die beiden Messungen in 0.1 M CsOH liegen die Werte für die Austauschströme nah beieinander, was darauf schließen lässt, dass die ECSA im Verlauf eines Experiments ungefähr konstant bleibt.

Werden die Austauschströme in 0.1 M KOH aus Tabelle 7.3 mit denen in Tabelle 7.2 verglichen, ist zu erkennen, dass die Werte zwar in derselben Größenordnung liegen, jedoch die Werte aus Tabelle 7.2 für alle Methoden größer sind. Das zeigt, dass sich die Austauschströme zwischen zwei Experimenten nicht direkt vergleichen lassen.

## Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche

Um den Austauschstrom verschiedener Experimente vergleichen zu können, ist eine Normierung auf die elektrochemisch aktive Fläche notwendig, da sich die Elektrodenoberfläche bei jeder Präparation verändert. Es wurde bereits in Kapitel 6 beschrieben, dass die Oberfläche eines in-situ abgeschiedenen Platinfilms wesentlich rauer ist, als die einer Platinfolie und damit die effektive Fläche wesentlich größer ist.

Um die elektrochemisch aktive Fläche einer Platinoberfläche zu bestimmen wird oft die Ladung der H-UPD verwendet. Dazu wird der bei der Zyklovoltmetrie über den H-UPD geflossenen Strom Bereich integriert und der Beitrag der Doppelschichtladung subtrahiert. Um den Beitrag der Doppelschichtladung zu bestimmen kann die aus den Strom im Doppelschichtbereich bestimmte Doppelschichtkapazität verwendet werden [189]. Die somit bestimmte H-UPD Ladung wird daraufhin durch den theoretischen Wert für die Adsorption einer Wasserstofflage von  $230 \mu\text{C cm}^{-2}$  [190] dividiert und damit die Fläche bestimmt. Ein Problem dieser Methode ist, dass die Ladung der H-UPD bestimmt werden muss, bevor die Lösung mit Wasserstoff gesättigt wird. Sobald Wasserstoff in der Lösung vorhanden ist überlagert der Strom der HOR den UPD-Bereich. Damit ist keine Bestimmung der Fläche unter den Reaktionsbedingungen zu denen im Verlauf des Experiments  $i_0$  bestimmt wird möglich.

In Abbildung 7.25 ist das CV einer Platinfolie in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einer Scangeschwindigkeit von  $200 \text{ mV s}^{-1}$  dargestellt. Die Platinfolie wurde etwa 50 Mal zwischen 0 und 1.4 V gezykelt, bis ein stabiles CV erhalten wurde. Auf der rechten Achse ist die aus der Integration des Stroms über die Zeit erhaltene Ladung dargestellt. Der Ladungsnullpunkt wurde dazu willkürlich im

Tabelle 7.3.: Austauschströme in 0.1 M LiOH, KOH, CsOH. Erklärung der Methoden: Tabelle 7.2

Methode	$i_0(\text{HER}) / \text{mA}$	$i_0(\text{HOR}) / \text{mA}$	$i_0(\text{linear}) / \text{mA}$
<u>0.1 M CsOH</u>			
1	-	-	0.16
2	0.10	0.11	-
3	-	-	0.10
4	0.06	0.15	-
5	-	-	0.11
<u>0.1 M KOH</u>			
1	-	-	0.17
2	0.12	0.14	-
3	-	-	0.14
4	0.12	0.13	-
5	-	-	0.13
<u>0.1 M LiOH</u>			
1	-	-	0.20
2	0.15	0.20	-
3	-	-	0.16
4	0.31	0.32	-
5	-	-	0.20
<u>0.1 M CsOH</u>			
1	-	-	0.15
2	0.11	0.13	-
3	-	-	0.13
4	0.12	0.10	-
5	-	-	0.10

Doppelschichtbereich auf 0 gesetzt. Die Ladung für die H-UPD, die zwischen 0.03 V und 0.38 V ermittelt wurde beträgt etwa  $5.95 \times 10^{-5}$  C. Die Doppelschichtkapazität kann aus dem Quotienten des Stroms bei 0.38 V von etwa  $4.7 \times 10^{-6}$  A und der Vorschubgeschwindigkeit von  $200 \text{ mV s}^{-1}$  berechnet werden und beträgt  $23 \mu\text{F}$ . Damit werden für den Ladungsbeitrag der Doppelschichtladung im Bereich zwischen 0.03 und 0.38 V  $8.2 \times 10^{-6}$  C erhalten. Die geflossene Ladung bei der UPD beträgt damit  $5.13 \times 10^{-6}$  C. Dies entspricht einer elektrochemisch aktiven Fläche von  $0.22 \text{ cm}^{-2}$ . Die auf diese Weise bestimmte Fläche ist sehr nah an der geometrischen Fläche von  $0.2 \text{ cm}^{-2}$ . Der Unterschied könnte auf die Oberflächenrauheit der Platinfolie zurückzuführen sein. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der Dichtungsring zwischen der Arbeitselektrode und der elektrochemischen Zelle durch das Anpressen verformt wird und dadurch oder durch dessen konische Form eine größere geometrische Fläche vorliegt.

Eine andere Methode zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche stellt die Mes-



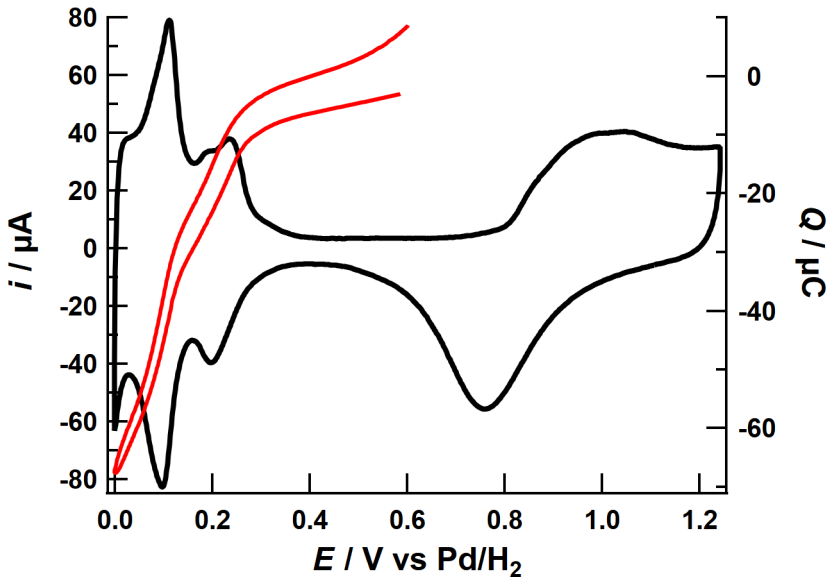


Abbildung 7.25.: CV (schwarz) einer Platinfolie in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und über den H-UPD Bereich geflossene Ladung (rot) eines anodischen und kathodischen Durchlaufs; Scangeschwindigkeit:  $200 \text{ mV s}^{-1}$

sung der Ladung bei der Oxidation von CO auf Platin dar [190]. Dabei wird die Oberfläche mit einer Lage CO vergiftet. Das CO kann anschließend zu  $\text{CO}_2$  oxidiert werden und die dabei geflossene Ladung bestimmt werden. Da jedes CO-Molekül genau einen Oberflächenplatz blockiert, kann mit dieser Methode die elektrochemisch aktive Fläche sehr präzise bestimmt werden. Diese Methode ist auch nach Sättigung der Lösung mit  $\text{H}_2$  möglich und bietet damit Zugang zur elektrochemischen Fläche unter Reaktionsbedingungen.

Dazu wurde direkt nach den Messungen der HER und HOR, über einen Teflonschlauch mit 0.3 mm Innendurchmesser CO in die Zelle eingeleitet. Um die Vergiftung der Elektrode zu überprüfen, wurde die Zelle zwischen 0.05 und 0.35 V gezykelt und der Strom im UPD-Bereich beobachtet. Sobald kein Stromfluss im UPD-Bereich mehr zu erkennen und damit die Vergiftung der Oberfläche abgeschlossen war, wurde der Elektrolyt etwa 20 Minuten mit Argon überströmt. Anschließend wurde ein Zyklovoltammogramm mit einem Potentialvorschub von  $20 \text{ mV s}^{-1}$  zwischen 0 und 1.1 V aufgenommen, um das auf der Oberfläche adsorbierte CO vollständig zu

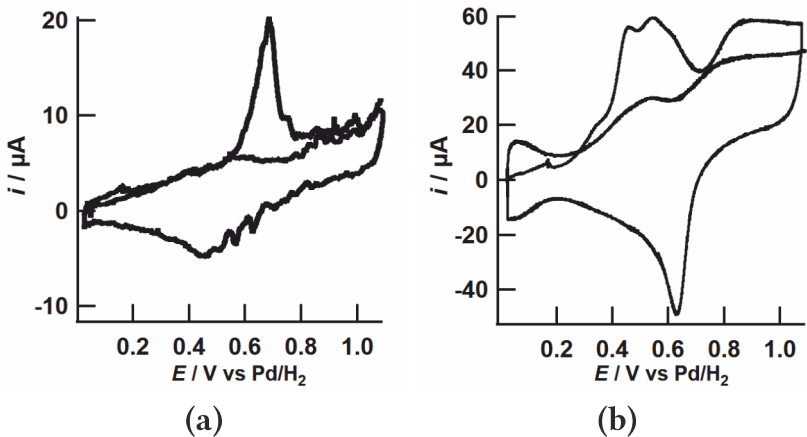


Abbildung 7.26.: CV bei der CO-Oxidation in a) 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und b) 0.1 M KOH auf einer Platinfolie; Scangeschwindigkeit:  $20 \text{ mV s}^{-1}$

oxidieren.

In Abbildung 7.26 sind die CVs in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 0.1 M KOH für die CO-Oxidation auf einer Platinfolie dargestellt. Dabei sind jeweils die ersten beiden Durchläufe des CVs dargestellt. Wobei aus dem ersten Durchlauf die Ladung der CO-Oxidation und aus dem zweiten Durchlauf die Basislinie bestimmt wird. Es ist zu erkennen, dass in saurer Lösung nur eine Stromspitze für die CO-Oxidation auftritt, während in alkalischer Lösung mehrere Stromspitzen auftreten [190]. Durch Integration der erhaltenen CVs wurde die Ladung sowohl für die CO-Oxidation, als auch für die Basislinie bestimmt und voneinander subtrahiert. Mit der theoretischen Ladungsdichte von  $420 \mu\text{C cm}^{-2}$  wurde die elektrochemisch aktive Oberfläche in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $0.23 \text{ cm}^2$  und in 0.1 M KOH zu  $0.14 \text{ cm}^2$  bestimmt. Die Messung in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde im selben Experiment durchgeführt, wie die Bestimmung der Fläche aus der H-UPD Ladung aus Abbildung 7.25. Es zeigt sich damit, dass beide Methoden zur Oberflächenbestimmung zu ähnlichen Werten für die elektrochemisch aktiven Fläche führen.

Bei der Bestimmung der Fläche in 0.1 M KOH aus Abbildung 7.26b, ist die Basislinie allerdings sehr hoch, was darauf hindeuten könnte, dass die Lösung noch nicht komplett CO frei gespült war. Damit kann die real zugängliche Fläche unterschätzt werden. Generell stellen die korrekte Bestimmung der Basislinie und das Freispülen der Lösung von CO die größten Probleme dieser Methode dar.

## Vergleich der Austauschstromdichte

Aus den gemessenen Austauschströmen aus Tabelle 7.2 und der bestimmten elektrochemisch aktiven Fläche von  $0.14 \text{ cm}^2$  kann die Austauschstromdichte in  $0.1 \text{ M KOH}$  bestimmt werden. Die Austauschstromdichte ist in Tabelle 7.4 für die unterschiedlichen Methoden aufgeführt. Zusätzlich sind die Austauschstromdichten der HER und HOR in  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  und  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  aufgeführt, für welche die ECSA ebenfalls mittels CO-Oxidation bestimmt werden konnte. Bei

Tabelle 7.4.: Vergleich der Austauschstromdichte aus  $0.1 \text{ M KOH}$ ,  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  und  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ . Erklärung der Methoden: Tabelle 7.2.

Methode	$j_0(\text{HER}) / \text{mA cm}^{-2}$	$j_0(\text{HOR}) / \text{mA cm}^{-2}$	$j_0(\text{linear}) / \text{mA cm}^{-2}$
<u>0.1 M KOH</u>			
1	-	-	1.3
2	0.8	1.2	-
3	-	-	1.1
4	1.2	1.5	-
5	-	-	1.3
<u>0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>			
1	-	-	1.7
2	1.6	1.3	-
3	-	-	1.3
4	-	-	-
5	-	-	-
<u>1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>			
1	-	-	4.2
2	2.8	2.5	-
3	-	-	4.4
4	-	5.5	-
5	-	-	2.2

einem Vergleich der ermittelten Austauschstromdichte zwischen  $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  und  $0.1 \text{ M KOH}$ , zeigt sich, dass die Austauschstromdichte der jeweiligen Methoden in schwefelsaurer Lösung geringfügig größer ist als in alkalischer Lösung. Dies stimmt mit den Beobachtungen von Sheng et al. in  $0.1 \text{ M HClO}_4$  und  $0.1 \text{ M KOH}$  überein, welche für die HER in saurer Lösung eine etwa 20% größere Austauschstromdichte finden als in alkalischer Lösung [189]. Diese Tendenz ist bereits bei der qualitativen Beschreibung der Messkurven in Abbildung 7.1a und 7.11a aufgetreten, bei denen die Abkühlung in alkalischer Lösung verzögerter als die Abkühlung in saurer Lösung auftrat. Generell stellten Sheng et al. in einer weiteren Veröffentlichung fest, dass die Aktivität der HER und HOR mit steigendem pH-Wert abnimmt [191]. Dieser Trend ist auch bei den Austauschstromdichten, der Messungen in schwefelsaurer Lösung, in Tabelle 7.4 erkennt-

lich, da die Austauschstromdichte unabhängig von der verwendeten Methode in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  größer ist als in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Da keine einheitliche Vorgehensweise für die Bestimmung der Austauschstromdichte besteht, sind in der Literatur teilweise stark unterschiedliche Werte für Austauschstromdichten zu finden, wodurch ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Austauschstromdichten, mit den Austauschstromdichten anderer Gruppen erschwert wird. Eine Zusammenstellung der Austauschstromdichten in 0.1 M KOH verschiedener Gruppen wurde von Alia und Pivovar vorgenommen [192]. Dabei konnten beispielsweise Scheng et al. einen Werte von  $0.53 \text{ mA cm}^{-2}$  für die Austauschstromdichte in 0.1 M KOH finden [191], während Alia und Pivovar selbst Werte bis zu  $1.19 \text{ mA cm}^{-2}$  finden. Die Austauschstromdichten in 0.1 M KOH aus Tabelle 7.4 passen damit gut zu den von Alia und Pivovar ermittelten Werten. Aufgrund der Unsicherheit bei der Bestimmung der Basislinie in Abbildung 7.26b könnten die für 0.1 M KOH ermittelten Werte auch kleiner sein, falls die ECSA, wie bereits ausgeführt, unterschätzt wurde. Damit sind die gefundenen Werte in 0.1 M KOH in einer mit der Literatur vergleichbaren Größenordnung.

Für 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird von Trasatti eine Wert von  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  [8] angegeben. Während Parsons einen Wert von  $2.5 \text{ mA cm}^{-2}$  [193] und Matthews einen Wert von  $0.8 \text{ mA cm}^{-2}$  findet [194]. Die in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefundene Austauschstromdichte liegt damit ebenfalls im Bereich der Literaturdaten.

## 7.5. Zusammenfassung

Die Wasserstoffentwicklungs und -oxidations Reaktion können in saurer und alkalischer Lösung mit der elektrochemischen Mikrokolorimetrie untersucht werden. Die aus der Peltierwärme bestimmte Reaktionsentropie stimmt in  $\text{H}_2$ -gesättigten Elektrolytlösungen gut mit der jeweiligen theoretischen Reaktionsentropie der Wasserstoffentwicklungsreaktion überein. Eine genauere Betrachtung des Wärmeflusses zeigt, dass die Wasserstoffentwicklungs- und oxidationsreaktion in alkalischer Lösung im Vergleich zu saurer Lösung allerdings wesentlich verzögert stattfindet.

Bei der Untersuchung des Übergangs zwischen der H-UPD und der HER zeigt sich, dass sich die molare Wärme bei schrittweiser Erhöhung der  $\text{H}_2$ -Konzentration in Lösung an die molare Wärme in  $\text{H}_2$ -gesättigter Lösung annähert. Eine Analyse des Temperaturverlaufs deutet darauf hin, dass die Volmer-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Übergangsbereich zwischen H-UPD und HER ist.

Auf Basis fünf verschiedener Methoden wird gezeigt, wie mit der elektrochemischen Mikrokolorimetrie sowohl aus dem Strom-Spannungszusammenhang, als auch aus den irreversiblen Wärmebeiträgen, der Austauschstrom der Wasserstoffentwicklungs und -oxidations Reaktion bestimmt werden kann. Bei der Messung des Austauschstroms in 0.1 M LiOH, KOH und CsOH

wird deutlich, dass die Geschwindigkeit der HER in der Reihenfolge  $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$  leicht abnimmt.

Durch die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche konnten darüber hinaus Werte für die Austauschstromdichte in 0.1 M KOH, 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten werden, die sich mit Literaturwerten decken.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt auf Gold und Platinoberflächen mit der elektrochemischen Mikrokalorimetrie untersucht. Die elektrochemische Mikrokalorimetrie bietet durch die Bestimmung der Reaktionsentropie einen direkten Zugang zum Verständnis elektrochemischer Prozesse und ermöglicht die Identifizierung der an den Prozessen beteiligten Spezies. Ziel dieser Arbeit war es, die Einflüsse verschiedener Elektrolytlösungen auf die Zusammensetzung der elektrochemischen Doppelschicht an einer Au(111)-Elektrode, die Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff auf Platin und die Wasserstoffentwicklungsreaktion an Platinelektroden zu charakterisieren.

Bei der Untersuchung der elektrochemischen Doppelschicht an Au(111) zeigte sich, dass die Reaktionsentropie des Anionenadsorptionsprozesses unabhängig von der verwendeten Elektrolytlösung bei Potentialen positiv des  $pzc$ s negativ war. Ein Wechsel des Anions ging dabei mit einer Verschiebung des Adsorptionsbereiches zu negativeren Potentialen, bei steigender Adsorptionsstärke einher. Im mittleren Bedeckungsbereich weist die Reaktionsentropie hierbei immer ein ausgeprägtes Minimum auf. Ein Wechsel des Kations von  $K^+$  zu  $Li^+$  verschiebt dieses Minimum zu positiveren Potentialen, während ein Wechsel zu  $Cs^+$  das Minimum zu negativeren Potentialen verschiebt. Diese Variation der Reaktionsentropie über den Adsorptionsbereich, kann im Rahmen eines Gittergasmodells bei Verwendung der Quasi-Chemischen-Näherung, auf die repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Ionen zurückgeführt werden. Eine Änderung der Wasserstruktur kann die gemessene Reaktionsentropie hingegen nicht alleine erklären.

Um das  $pzc$  wird die Reaktionsentropie hingegen hauptsächlich durch die Reorientierung der Wassermoleküle bestimmt, da in diesem Bereich nur eine geringe Überschusskonzentration der Anionen an der Oberfläche vorliegt.

Bei der Unterpotentialabscheidung von Wasserstoff auf polykristallinen Platinoberflächen kann die gemessene Reaktionsentropie vollständig durch die Adsorption des Wasserstoffs erklärt werden. Dabei nimmt die Reaktionsentropie in allen untersuchten Lösungen im Vergleich zum Doppelschichtbereich durch die steigende Bedeckung in kathodischer Richtung ab. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass der Wasserstoff in alkalischer Lösung eher mobil und in schwefelsaurer Lösung eher immobil ist. In perchlorsaurer Lösung wird ein Wert zwischen beiden Grenzfällen gefunden.

Nach Zusatz von Alkalimetallkationen kann die in schwefelsaurer Lösung gemessene Reaktionsentropie nicht mehr alleine durch die Adsorption des Wasserstoffs erklärt werden. Es muss daher ein Nebenprozess mit negativer Reaktionsentropie stattfinden. Als möglicher Nebenprozess wird die zusätzliche Ordnung der Lösungsmittelstruktur durch Kationen in der äußeren Helmholtzschicht diskutiert.

Die Beobachtung, dass die Reaktionentropie unabhängig von der verwendeten Elektrolytlösung nicht konstant ist, sondern mehrere Extremstellen aufweist, wurde durch einen Vergleich mit Entropiemessungen auf Einkristalloberflächen, auf die Wasserstoffadsorption auf den unterschiedlichen Facetten der polykristallinen Elektroden zurückgeführt.

Durch schrittweise kathodische Polarisation nach Vollbesetzung der Wasserstofflage wurden die ersten Schritte der Wasserstoffentwicklungsreaktion in saurer Lösung untersucht. Es wurde hierbei beobachtet, dass der Wärmeeintrag der Wasserstoffentwicklungsreaktion zunächst stark verzögert auftritt. Mit zunehmender  $H_2$ -Konzentration nimmt diese Verzögerung ab. Dies könnte darauf hindeuten, dass in Lösungen, die nicht mit  $H_2$  gesättigt sind, die Adsorption des bei der Reaktion verbrauchten Wasserstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

Bei der Untersuchung der Wasserstoffentwicklungsreaktion in vollständig mit  $H_2$  gesättigter Lösung wurde festgestellt, dass der Wärmeeintrag in alkalischer Lösung im Vergleich zu saurer Lösung deutlich verzögert stattfindet. Bei Berücksichtigung dieses verzögerten Wärmeeintrags, stimmt die Reaktionsentropie in allen untersuchten Elektrolytlösungen mit der erwarteten Reaktionsentropie überein.

Als weiterer Aspekt wurde die Kinetik der Wasserstoffentwicklungsreaktion betrachtet. Dazu wurden fünf unterschiedliche Methoden zur Bestimmung des Austauschstroms aus den Messdaten der elektrochemischen Mikrokalorimetrie vorgestellt. Mit diesen Methoden konnte gezeigt werden, dass der Austauschstrom und damit die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffentwicklungsreaktion in alkalischer Lösung vom eingesetzten Kation abhängt und in der Reihenfolge  $i_0(\text{LiOH}) > i_0(\text{KOH}) > i_0(\text{CsOH})$  abnimmt. In 0.1 M KOH, 0.1 M  $H_2SO_4$  und 1 M  $H_2SO_4$  wurde zusätzlich die elektrochemisch aktive Fläche bestimmt und damit die Austauschstromdichte erhalten. In Übereinstimmung mit der Literatur zeigt sich, dass die Austauschstromdichte der Wasserstoffentwicklungsreaktion in saurer Lösung etwas größer ist als in alkalischer Lösung.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die elektrochemische Mikrokalorimetrie das Verständnis über die Zusammensetzung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt erweitern kann. Es zeigte sich, dass sowohl Anionen, als auch Kationen die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht beeinflussen und einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklungsreaktion haben. Aus der gemessenen Reaktionsentropie können direkt Informationen über die an einer Oberfläche adsorbierten Spezies erhalten werden. Zusätzlich kann die elektrochemische Mikrokalorimetrie als Alternative zu reinen Ladungsmessungen bei der Er-

mittlung kinetischer Parameter einer Reaktion verwendet werden.

Ein großes Potential würde darüber hinaus die quantitative Beschreibung der zeitlichen Änderung des Wärmeflusses während einer elektrochemischen Reaktion bieten. Damit könnte der Anteil der einzelnen Reaktionsschritte am gemessenen Wärmefluss entkoppelt werden. Dazu könnte eine Methode zur Simulation des Temperaturverlaufs, auf Basis des Wärme- und Stofftransports von und zur Elektrode, entwickelt werden. Mit dieser wäre es möglich in Zukunft auch komplexere elektrochemische Reaktionen zu betrachten.



## Literatur

- [1] Brecht, B., *Leben des Galilei*, 1. Aufl.; Suhrkamp Verlag: Berlin, 1963.
- [2] IPCC, *Climate Change 2014 , Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom und New York NY, USA, 2014.
- [3] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie Die Nationale Wasserstoffstrategie, 2020.
- [4] Staffell, I.; Scamman, D.; Velazquez Abad, A.; Balcombe, P.; Dodds, P. E.; Ekins, P.; Shah, N.; Ward, K. R. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy and Environmental Science* **2019**, *12*, 463–491.
- [5] Kuparinen, K. Potential for CO<sub>2</sub> Reduction and cost savings in cement manufacturing, Talk at WP3 Workshop, 2016.
- [6] Deutsche Energie-Agentur GmbH Einsatzgebiete für Power Fuels: Stahlproduktion, Factsheet, 2018.
- [7] Holleman, A. F.; Wiberg, N.; Wiberg, E., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 103. Aufl.; De Gruyter: Berlin, 2007.
- [8] Galizzioli, D.; Trasatti, S. Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *44*, 367–388.
- [9] Schmickler, W.; Santos, E., *Interfacial Electrochemistry*, 2. Aufl.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2010.
- [10] Herasymenko, P.; Slendyk, J. Wasserstoffüberspannung und Adsorption der Ionen. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1930**, *149*, 123.
- [11] Frumkin, A. Wasserstoffüberspannung und Struktur der Doppelschicht. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1933**, *164A*, 121–133.
- [12] Wang, J.; Ocko, B. M.; Davenport, A. J.; Isaacs, H. S. In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption. *Physical Review B* **1992**, *46*, 10321–10338.

- [13] Tripkovic, D. V.; Strmcnik, D.; van der Vliet, D.; Stamenkovic, V.; Markovic, N. M. The role of anions in surface electrochemistry. *Faraday Discussions* **2008**, *140*, 25–40.
- [14] Strmcnik, D.; Kodama, K.; van der Vliet, D.; Greeley, J.; Stamenkovic, V. R.; Marković, N. M. The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum. *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 466–472.
- [15] Xue, S.; Garlyyev, B.; Watzel, S.; Liang, Y.; Fichtner, J.; Pohl, M. D.; Bandarenka, A. Influence of Alkali Metal Cations on the Hydrogen Evolution Reaction Activity of Pt, Ir, Au, and Ag Electrodes in Alkaline Electrolytes. *ChemElectroChem* **2018**, *5*, 2326–2329.
- [16] Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E. Electrochemical Study of Multiple-State Adsorption in Monolayers. *Accounts of Chemical Research* **1981**, *14*, 49–56.
- [17] Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E.; Hamelin, A.; Stoicoviciu, L. Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au Part II. A chemical and structural basis of oxidation of the (111) plane. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *228*, 429–453.
- [18] Mostany, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M.; Lipkowski, J. Determination of the Gibbs excess of H and OH adsorbed at a Pt(111) electrode surface using a thermodynamic method. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *558*, 19–24.
- [19] Shi, Z.; Lipkowski, J.; Gamboa, M.; Zelenay, P.; Wieckowski, A. Investigations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorption at the Au(111) electrode by chronocoulometry and radiochemistry. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *366*, 317–326.
- [20] Magnussen, O. M.; Hageböck, J.; Hotlos, J. and Behm, J. R. In situ scanning tunnelling microscopy observations of a disorder–order phase transition in hydrogensulfate adlayers on Au(111). *Faraday Discuss.* **1992**, *94*, 329–338.
- [21] Magnussen, O. M.; Ocko, B. M.; Adzic, R. R.; Wang, J. X. X-ray diffraction studies of ordered chloride and bromide monolayers at the Au(111)-solution interface. *Physical Review B* **1995**, *51*, 5510–5513.
- [22] Nichols, R. J.; Bewick, A. Spectroscopic Identification of the Adsorbed Intermediate in Hydrogen Evolution on Platinum. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *19*, 445–453.
- [23] Ogasawara, H.; Ito, M. Hydrogen adsorption on Pt(100), Pt(110), Pt(111) and Pt(1111) electrode surfaces studied by in situ infrared reflection absorption spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **1994**, *221*, 213–218.

- 
- [24] Tadjeddine, A.; Peremans, A. Vibrational spectroscopy of the electrochemical interface by visible infrared sum frequency generation. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *409*, 115–121.
- [25] Kunimatsu, K.; Senzaki, T.; Samjeské, G.; Tsushima, M.; Osawa, M. Hydrogen adsorption and hydrogen evolution reaction on a polycrystalline Pt electrode studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 5715–5724.
- [26] Osawa, M.; Tsushima, M.; Mogami, H.; Samjeské, G.; Yamakata, A. Structure of Water at the Electrified Platinum–Water Interface: A Study by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 4248–4256.
- [27] García, N.; Climent, V.; Orts, J. M.; Feliu, J. M.; Aldaz, A. Effect of pH and Alkaline Metal Cations on the Voltammetry of Pt(111) Single Crystal Electrodes in Sulfuric Acid Solution. *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 1221–1227.
- [28] Schmidt, T. J.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *524–525*, 252–260.
- [29] Garlyyev, B.; Xue, S.; Watzel, S.; Scieszka, D.; Bandarenka, A. S. Influence of the Nature of the Alkali Metal Cations on the Electrical Double-Layer Capacitance of Model Pt(111) and Au(111) Electrodes. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 1927–1930.
- [30] Ojha, K.; Arulmozhi, N.; Aranzales, D.; Koper, M. M. Double Layer at the Pt(111)–Aqueous Electrolyte Interface: Potential of Zero Charge and Anomalous Gouy–Chapman Screening. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59*, 711–715.
- [31] Schuster, R. Electrochemical microcalorimetry at single electrodes. *Current Opinion in Electrochemistry* **2017**, *1*, 88–94.
- [32] Bouty, M. Sur un phénomène analogue au phénomène de Peltier. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1879**, *8*, 341–346.
- [33] Wagner, C. Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen. *Annalen der Physik* **1929**, *395*, 629–687.
- [34] Wagner, C. Über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen II Berichtigung und Ergänzung. *Annalen der Physik* **1930**, *398*, 370–390.
- [35] Lange, E.; Hesse, T. Experimenteller Nachweis von Überführungswärmen in elektrolytischen Peltier-Wärmen. *Zeitschrift für Electrochem* **1933**, *39*, 374–384.

- [36] Lange, E.; Hesse, T. Concerning the existence of the so-called heats of transfer ( $Q^*$  values) in peltier heats. *Journal of the American Chemical Society* **1933**, *55*, 853–855.
- [37] Lange, E.; Monheim, J. Über elektrolytische Peltier-Wärmen und ihre Messung mittels isotherm-adiabatischer Differentialcalorimetrie. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1930**, *150A*, 177–202.
- [38] Lange, E.; Monheim, J., Peltierwärmen an elektrochemischen Zweiphasengrenzen in *Handbuch der Experimentellen Physik*, Wien, W., Hrsg.; Akademische Verlagsgesellschaft m.b.h: Leipzig, 1933.
- [39] Eastman, E. D. The Thermodynamics of Non-Isothermal Systems. *Journal of the American Chemical Society* **1927**, *49*, 794–795.
- [40] Agar, J. N., Thermogalvanic Cells in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Delahay, P., Hrsg.; Interscience Publishers: London, 1963.
- [41] Gottfried, J. M.; Schuster, R., Surface microcalorimetry in *Surface and Interface Science*, Wandelt, K., Hrsg.; Wiley-VCH: Berlin, 2015.
- [42] Marcus, Y., *Ion solvation*; Wiley: Chichester, 1985.
- [43] Wedler, G.; Freund, H. J., *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*, 7. Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2018.
- [44] Ozeki, T.; Ogawa, N.; Aikawa, K.; Watanabe, I.; Ikeda, S. Thermal analysis of electrochemical reactions: Influence of electrolytes on peltier heat for Cu(0)/Cu(II) and Ag(0)/Ag(I) redox systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *145*, 53–65.
- [45] Etzel, K. D. Untersuchungen der Metall-Unterpotentialabscheidung und der Wasserstoffadsorption mittels elektrochemischer Mikrokalorimetrie, Diss., Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [46] Charlton, S.; Parkhurst, D. Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers and Geosciences* **2011**, *37*, 1653–1663.
- [47] Frittmann, S.; Schuster, R. Role of Anions During the Cu Underpotential Deposition on Au(111): A Microcalorimetric Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120*, 21522–21535.
- [48] Lide, D. R., *CRC Handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*, 71. Aufl.; CRC Press: Boston, 1990.

- 
- [49] Bickel, K. R.; Etzel, K. D.; Halka, V.; Schuster, R. Microcalorimetric determination of heat changes caused by overpotential upon electrochemical Ag bulk deposition. *Electrochimica Acta* **2013**, *112*, 801–812.
- [50] Boudeville, P. Electrochemistry and calorimetry coupling: IV. Determination of electrochemical peltier heat. *Thermochemica Acta* **1988**, *126*, 221–234.
- [51] Boudeville, P. Thermometric determination of electrochemical Peltier heat (thermal effect associated with electron transfer) of some redox couples. *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *226*, 69–78.
- [52] Schuster, R.; Rösch, R.; Timm, A. E. Microcalorimetry of Electrochemical Reactions at Submonolayer Conversions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, *221*, 1479–1491.
- [53] Etzel, K. D.; Bickel, K.; Schuster, R. A microcalorimeter for measuring heat effects of electrochemical reactions with submonolayer conversions. *Review of Scientific Instruments* **2010**, *81*, 34101.
- [54] Frittmann, S.; Halka, V.; Jaramillo, C.; Schuster, R. An improved sensor for electrochemical microcalorimetry, based on lithiumtantalate. *Review of Scientific Instruments* **2015**, *86*, 43301.
- [55] Frittmann, S. Der Einfluss der Anionen auf die elektrochemische Silber- und Kupfer-Abscheidung auf Au(111) - Mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Identifikation ladungsneutraler Adsorptionsprozesse, Diss., Karlsruhe: Karlsruher Insitut für Technologie, 2017.
- [56] Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E.; Sharp, W. B. A. Ultrapurification of water for Electrochemical and Surface Chemical Work by Catalytic Pyrodistillation. *Analytical Chemistry* **1973**, *45*, 1331–1336.
- [57] Frittmann, S.; Halka, V.; Schuster, R. Identification of Non-Faradaic Processes by Measurement of the Electrochemical Peltier Heat during the Silver Underpotential Deposition on Au(111). *Angewandte Chemie* **2016**, *128*, 4919–4919, Supporting Information.
- [58] Wang, H.; Wang, D. Improved methods to determine the electrochemical Peltier heat using a thermistor I: Improved heat-sensor electrodes and lumped-heat-capacity analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *392*, 13–19.
- [59] Inzelt, G.; Lewenstam, A.; Scholz, F., *Handbook of reference electrodes*, 1. Aufl.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2013.
- [60] Conway, B. E.; Currie, J. C. Significance of effects of pressure on electrode reactions. Part III. Equilibrium processes at reference electrodes and the volume of H in Pd. *Canadian Journal of Chemistry* **1978**, *56*, 915–924.

- 
- [61] Uosaki, K.; Ye, S.; Naohara, H.; Oda, Y.; Haba, T.; Kondo, T. Electrochemical Epitaxial Growth of a Pt(111) Phase on an Au(111) Electrode. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 7566–7572.
- [62] Ahn, S. H.; Liu, Y.; Moffat, T. P. Ultrathin Platinum Films for Methanol and Formic Acid Oxidation: Activity as a Function of Film Thickness and Coverage. *ACS Catalysis* **2015**, *5*, 2124–2136.
- [63] Liu, Y.; Gokcen, D.; Bertocci, U.; Moffat, T. P. Self-Terminating Growth of Platinum Films by Electrochemical Deposition. *Science* **2012**, *338*, 1327–1330.
- [64] Snyder, J.; Danilovic, N.; Paulikas, A. P.; Tripkovic, D.; Strmcnik, D.; Markovic, N. M.; Stamenkovic, V. R. Thin Film Approach to Single Crystalline Electrochemistry. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117*, 23790–23796.
- [65] Braunschweig, B.; Mitin, A.; Daum, W. Pt(111) thin-layer electrodes on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): Morphology and atomic structure. *Surface Science* **2011**, *605*, 1082–1089.
- [66] Maljusch, A.; Henry, J. B.; Schuhmann W. and Bondarenko, A. S. A quick method for the preparation of Pt(111) like thin films. *Electrochemistry Communications* **2012**, *16*, 88–91.
- [67] Tanaka, H.; Taniguchi, M. Single-crystalline epitaxial platinum film on yttrium-stabilized zirconia (111) prepared by sputtering deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* **2016**, *55*, 120304.
- [68] Clavilier, J.; Faure, R.; Guinet, G.; Durand, R. Preparation of monocrystalline Pt micro-electrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the (111) and (110) planes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *107*, 205–209.
- [69] Clavilier, J. The role of anion on the electrochemical behaviour of a (111) platinum surface; an unusual splitting of the voltammogram in the hydrogen region. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *107*, 211–216.
- [70] Grahame, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chemical Reviews* **1947**, *41*, 441–501.
- [71] Rodriguez, P.; Koper, M. T. M. Electrocatalysis on gold. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 13583–13594.
- [72] Lipkowski J. and Shi, Z.; Chen, A.; Pettinger, B.; Bilger, C. Ionic adsorption at the Au(111) electrode. *Electrochimica Acta* **1998**, *43*, 2875–2888.
- [73] Parsons, R.; Devanathan, M. A. V. A general thermodynamic theory of the ideal polarized electrode. *Transactions of the Faraday Society* **1953**, *49*, 404.

- [74] Hills, G. J.; Payne, R. Temperature and pressure dependence of the double layer capacity at the mercury-solution interface. *Transactions of the Faraday Society* **1965**, *61*, 326–349.
- [75] Harrison, J. A.; Randles, J. E. B.; Schiffrin, D. J. The entropy of formation of the mercury-aqueous solution interface and the structure of the inner layer. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *48*, 359–381.
- [76] Parsons, R. The electrical double layer: recent experimental and theoretical developments. *Chemical Reviews* **1990**, *90*, 813–826.
- [77] Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical methods fundamentals and applications*, 2. Aufl.; John Wiley und Sons: New York, 2001.
- [78] Von Helmholtz, H. Studien über elektrische Grenzschichten. *Annalen der Physik und Chemie* **1879**, 337–382.
- [79] Gouy, M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *Journal de Physique Théorique et Appliquée* **1910**, *9*, 457–468.
- [80] Chapman, D. L. A contribution to the theory of electrocapillarity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1913**, *25*, 475–481.
- [81] Stern, O. Zur Theorie der elektrokatalytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* **1924**, *30*, 508–516.
- [82] Magnussen, O. M. Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 679–726.
- [83] Bockris, J. O., *Comprehensive treatise of electrochemistry*; Plenum Press: New York, 1980.
- [84] Schmid, G. M.; Hackerman, N. Double Layer Capacities of Single Crystals of Gold in Perchloric Acid Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **1962**, *109*, 243.
- [85] Riney, J. S.; Schmid, G. M.; Hackerman, N. Single Pulse Method for Measurement of Electrical Double Layer Parameters. *Review of Scientific Instruments* **1961**, *32*, 588–592.
- [86] Hamelin, A.; Vitanov, T.; Sevastyanov, E.; Popov, A. The electrochemical double layer on sp metal single crystals. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *145*, 225–264.
- [87] Scherson, D. A.; Kolb, D. M. Voltammetric curves for Au(111) in acid media: A comparison with Pt(111) surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, *176*, 353–357.
- [88] Shi, Z.; Lipkowski, J.; Mirwald, S.; Pettinger, B. Electrochemical and second harmonic generation study of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> adsorption at the Au(111) electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, *396*, 15–124.

- 
- [89] Shi, Z.; Lipkowski, J. Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *403*, 225–239.
- [90] Shi, Z.; Lipkowski, J.; Mirwald, S.; Pettinger, B. Electrochemical and second harmonic generation study of bromide adsorption at the Au(111) electrode surface. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92*, 3737.
- [91] Nguyen, G.; Huong, V.; Hinnen, C.; Lecoer, J. Spectroscopic investigation of single crystal gold electrodes PART II. The incipient oxidation of gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *106*, 185.
- [92] Hamelin, A. Study of the (210) face of gold in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *138*, 395–400.
- [93] Doubova, L.; Trasatti, S. Crystal face specificity of fluoride adsorption on Ag electrodes: the (111) face. *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 785–791.
- [94] Neves, R. S.; De Robertis, E.; Motheo, A. J. Capacitance dispersion in electrochemical impedance spectroscopy measurements of iodide adsorption on Au(111). *Applied Surface Science* **2006**, *253*, 1379–1386.
- [95] Lei H.-W. and Uchida, H.; Watanabe, M. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Halide Adsorption and Concomitant Change of Surface Excess of Water on Highly Ordered Au(111). *Langmuir* **1997**, *13*, 3523–3528.
- [96] Ataka, K.; Yotsuyanagi, T.; Osawa, M. Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 10664–10672.
- [97] Pajkossy, T.; Wandlowski, T.; Kolb, D. M. Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *414*, 209–220.
- [98] Zhumaeu, U. E.; Lai, A. S.; Pobelov, I. V.; Kuzume, A.; Rudnev, A. V.; Wandlowski, T. Quantifying perchlorate adsorption on Au(111) electrodes. *Electrochimica Acta* **2014**, *146*, 112–118.
- [99] Macdonald, J. R.; Barlow, C. A. Theory of Double-Layer Differential Capacitance in Electrolytes. *The Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 3062–3080.
- [100] Guidelli R. and Aloisi, G.; Leiva, E.; Schmickler, W. Contribution to the entropy of formation of metal/solution interphases from metal electrons. *The Journal of Physical Chemistry* **1988**, *92*, 6671–6675.



- [101] Conway, B. E.; Angerstein-Kozłowska, H.; Sharp, W. B. A. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 1. Entropy of chemisorption of H at Pt surfaces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1978**, *74*, 1373.
- [102] Zolfaghari, A.; Jerkiewicz, G. The temperature dependence of hydrogen and anion adsorption at a Pt(100) electrode in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *420*, 11–15.
- [103] Zolfaghari, A.; Jerkiewicz, G. Temperature-dependent research on Pt(111) and Pt(100) electrodes in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 177–185.
- [104] Marković, N. M.; Schmidt, T. J.; Grgur, B. N.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.; Ross, P. N. Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt(111)-Liquid Interface: Hydrogen Adsorption, Oxide Formation, and CO Oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 8568–8577.
- [105] Gómez, R.; Orts, J. M.; Álvarez-Ruiz, B.; Feliu, J. Effect of Temperature on Hydrogen Adsorption on Pt(111), Pt(110), and Pt(100) Electrodes in 0.1 M HClO<sub>4</sub>. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 228–238.
- [106] Garcia-Araez, N.; Climent V. and Feliu, J. M. Determination of the entropy of formation of the Pt(111)/ perchloric acid solution interface. Estimation of the entropy of adsorbed hydrogen and OH species. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2007**, *12*, 387–398.
- [107] Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Feliu, J. Separation of Temperature Effects on Double-Layer and Charge-Transfer Processes for Platinum/Solution Interphases. Entropy of Formation of the Double Layer and Absolute Molar Entropy of Adsorbed Hydrogen and OH on Pt(111). *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113*, 19913–19925.
- [108] Climent, V.; Coles, B. A.; Compton, R. G. Coulostatic Potential Transients Induced by Laser Heating of a Pt(111) Single-Crystal Electrode in Aqueous Acid Solutions. Rate of Hydrogen Adsorption and Potential of Maximum Entropy. *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 5988–5996.
- [109] Ding, X.; Garlyyev, B.; Watzele, S.; Sarpey, T.; Bandarenka, A. Spotlight on the Effect of Electrolyte Composition on the Potential of Maximum Entropy. Supporting Electrolytes are not Always Inert. *Chemistry - A European Journal* **2021**, *27*, 10016–10020.
- [110] Wang, J.; Ocko, B. M.; Davenport, A. J.; Isaacs, H. S. In situ x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111)/electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption. *Physical Reviews B* **1992**, *46*, 10321–10338.

- [111] Wandlowski, T.; Ataka, K.; Pronkin, S.; Diesing, D. Surface enhanced infrared spectroscopy - Au(111-20nm)/sulphuric acid - new aspects and challenges. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 1233–1247.
- [112] Cuesta, A.; Kleinert, M.; Kolb, D. M. The adsorption of sulfate and phosphate on Au(111) and Au(100) electrodes: an in situ STM study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2000**, *2*, 5684–5690.
- [113] Ataka, K.; Osawa, M. In Situ Infrared Study of Water-Sulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions. *Langmuir* **1998**, *14*, 951–959.
- [114] Bockris, J. O.; Habib, M. Solvent excess entropy at the electrode–solution interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1975**, *65*, 473–489.
- [115] Findenegg, G. H.; Hellweg, T., *Statistische Thermodynamik*, 2. Aufl.; Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 2015.
- [116] Behm, R. J.; Christmann, K.; Ertl, G. Adsorption of hydrogen on Pd(100). *Surface Science* **1980**, *99*, 320–340.
- [117] Gao, P.; Weaver, M. J. Metal-adsorbate vibrational frequencies as a probe of surface bonding: halides and pseudohalides at gold electrodes. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90*, 4057–4063.
- [118] Pfisterer, J. H. K.; Zhumaev, U. E.; Chququepan, W.; Feliu, J. M.; Domke, K. F. Stark effect or coverage dependence? Disentangling the EC-SEIRAS vibrational shift of sulfate on Au(111). *Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 041709.
- [119] Bockris, J. O.; Gamboa-Aldeca, M.; Szklarayk, M. Ionic adsorption at the solid-solution interphase using three in situ methods. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1992**, *339*, 355–400.
- [120] Wang, X.; Chen, R.; Wang, Y.; He, T.; Liu, F.-C. Theoretical Studies on Electrocompression of Electrodeposited Halide Monolayer on Au(111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 7568–7576.
- [121] Koper, M. T. M. A lattice-gas model for halide adsorption on single-crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *450*, 189–201.
- [122] Schmickler, W. The surface dipole moment of species adsorbed from a solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1988**, *249*, 25–33.
- [123] Conway, B. E.; Angerstein-Kozłowska, H. Interaction effects in electrodeposited monolayers and the role of the “electrosorption valency” factor. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1980**, *113*, 63–77.

- 
- [124] Fang, Y.; Ding, S.-Y.; Zhang, M.; Steinmann, S. N.; Hu, R.; Mao, B.-W.; Feliu, J. M.; Tian, Z.-Q. Revisiting the Atomistic Structures at the Interface of Au(111) Electrode–Sulfuric Acid Solution. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142*, 9439–9446.
- [125] Marcus, Y. The hydration entropies of ions and their effects on the structure of water. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1986**, *82*, 233–242.
- [126] Vchirawongkwin, V.; Rode, B. M.; Persson, I. Structure and Dynamics of Sulfate Ion in Aqueous Solution An ab initio QMCF MD Simulation and Large Angle X-ray Scattering Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2007**, *111*, 4150–4155.
- [127] Lei, H.-W.; Uchida, H.; Watanabe, M. Electrochemical quartz crystal microbalance study of adsorption of iodide on highly ordered Au(111). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1996**, *413*, 1–136.
- [128] Shatla, A. S.; Abd-El-Latif, A. A.; Ayata, S.; Demir, D.; Baltruschat, H. Iodide adsorption at Au(111) electrode in non-aqueous electrolyte: AC-voltammetry and EIS studies. *Electrochimica Acta* **2020**, *334*, 135556.
- [129] Sato, K.; Yoshimoto, S.; Inukai, J.; Itaya, K. Effect of sulfuric acid concentration on the structure of sulfate adlayer on Au(111) electrode. *Electrochemistry Communications* **2006**, *8*, 725–730.
- [130] Ping, X.; Edens, G. J.; Liu, F.-C.; Hamelin, A.; Weaver, M. Sensitivity of Electrochemical Adlayer Structure to the Metal Crystallographic Orientation: Potential-Dependent Iodide Adsorption on Au(100) in Comparison with other Low-Index Surfaces. *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 8086–8095.
- [131] Magnussen, O. M.; Ocko, B. M.; Wang, J. X.; Adzic, R. R. In-Situ X-Ray Diffraction and STM Studies of Bromide Adsorption on Au(111) Electrodes. *Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 5500–5508.
- [132] Simeone, F. C.; Kolb, D. M.; Venkatchalam, S.; Jacob, T. The Au(111)/Electrolyte Interface: A Tunnel-Spectroscopic and DFT Investigation. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 8903–8906.
- [133] Gossenberger, F.; Juarez, F.; Groß, A. Sulfate, Bisulfate, and Hydrogen Co-adsorption on Pt(111) and Au(111) in an Electrochemical Environment. *Frontiers in Chemistry* **2020**, *8*, 634.
- [134] Shingaya, Y.; Ito, M. Comparison of a bisulfate anion adsorbed on M(111). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 299–306.

- [135] Gamboa-Aldeco, M.; Herrero, E.; Zelenay, P. S.; Wieckowski, A. Adsorption of bisulfate anion on a Pt(100) electrode: a comparison with Pt(111) and Pt(poly). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, *348*, 451–457.
- [136] Broekmann, P.; Wilms, M.; Krufft, M.; Stuhlmann, C.; Wandelt, K. In-situ STM investigation of specific anion adsorption on Cu(111). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *467*, 307–324.
- [137] Lindstrom, R. E.; Wirth, H. E. Estimation of the Bisulfate Ion Dissociation in Solutions of Sulfuric Acid and Sodium Bisulfate. *The Journal of Physical Chemistry* **1969**, *73*, 218–223.
- [138] Faguy, P. W.; Markovic, N.; Adzic, R. R.; Fierro, C. A.; Yeager, E. B. A study of bisulfate adsorption on Pt(111) single crystal electrodes using in situ Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1990**, *289*, 245–262.
- [139] Angerstein-Kozłowska, H.; Conway, B. E.; Barnett, B.; Mozota, J. The role of ion adsorption in surface oxide formation and reduction at noble metals: General features of the surface process. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1979**, *100*, 417–446.
- [140] Bowden, F. P. The Kinetics of the Electro-Deposition of Hydrogen and Oxygen. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* **1929**, *126*, 107–125.
- [141] McIntyre, J. D. E.; Peck, W. F. Optical spectroscopy of adsorbed intermediates in electrochemical reactions. Part 1. -Surface field effects. *Faraday Discussions* **1973**, *56*, 122–137.
- [142] Breiter, M.; Kennel, B. Über den Einfluss der Anionen und der Zeit nach der Aktivierung auf die Adsorptionswärme von Wasserstoff an Platinelektroden. *Zeitschrift für Elektrochemie* **1960**, *64*, 1180–1187.
- [143] Huang, J. C.; Grady, W. E. O.; Yeager, E. The Effects of Cations and Anions on Hydrogen Chemisorption at Pt. *Journal of the Electrochemical Society* **1977**, *123*, 349.
- [144] Conway, B. E.; Currie, J. C. Temperature and pressure effects on surface processes at noble metal electrodes. Part 2. -Volume of adsorbed H and oxygen species at Pt and Au. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1978**, *74*, 1390.
- [145] Ishikawa, R. M.; Hubbard, A. T. Study of platinum electrodes by means of thin layer electrochemistry and low-energy electron diffraction. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1976**, *69*, 317–338.

- [146] Hubbard, A. T. ; Ishikawa, R. M.; Katekaru, J. Study of platinum electrodes by means of electrochemistry and low-energy electron diffraction: Part II. Comparison of the electrochemical activity of Pt(100) and Pt(111) surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1978**, *86*, 271–288.
- [147] Climent, V.; Feliu, J. Thirty years of platinum single crystal electrochemistry. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2011**, *15*, 1297–1315.
- [148] Ross, P. N. Structure Sensitivity in the Electrocatalytic Properties of Pt. *Journal of the Electrochemical Society* **1979**, *126*, 67–77.
- [149] Wagner, F. T.; Ross, P. N. Leed analysis of electrode surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *150*, 141–164.
- [150] Scortichini, C. L.; Reilley, C. N. Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part II. Pt(110) and Pt(111). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *139*, 247–264.
- [151] Scortichini, C. L.; Reilley, C. N. Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part I. Pt(100). *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *139*, 233–245.
- [152] Scortichini, C. L.; Woodward, F. E.; Reilley, C. N. Surface characterization of Pt electrodes using underpotential deposition of H and Cu: Part III. Surface improvement of the flame-annealed Pt(100) and Pt(111) electrodes via potential cycling. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *139*, 265–274.
- [153] Clavilier, J.; El Achi, K.; Rhodes, A. In situ characterization of the Pt(S)-[n(111)/sx(111)] electrode surfaces using electrosorbed hydrogen for probing terrace and step sites. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1989**, *272*, 253–261.
- [154] Clavilier, J.; Durand, R.; Guinet, G.; Faure, R. Electrochemical adsorption behaviour of Pt(100) in sulphuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1981**, *127*, 281–287.
- [155] McCrum, I. T.; Bondue, C. J.; Koper, M. T. M. Hydrogen-Induced Step-Edge Roughening of Platinum Electrode Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2019**, *10*, 6842–6849.
- [156] Funtikov, A. M.; Stimming, U.; Vogel, R. Anion adsorption from sulfuric acid solutions on Pt(111) single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *428*, 147–153.
- [157] Nart, F. C.; Iwasita, T.; Weber, M. Vibrational spectroscopy of adsorbed sulfate on Pt(111). *Electrochimica Acta* **1994**, *39*, 961–968.

- [158] Lachenwitzer, A.; Li, N.; Lipkowski, J. Determination of the acid dissociation constant for bisulfate adsorbed at the Pt(111) electrode by subtractively normalized interfacial Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2002**, *532*, 85–98.
- [159] Zhang, I.; Zwaschka, G.; Wang, Z.; Wolf, M.; C., K.; Tong, Y. Resolving the chemical identity of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derived anions on Pt(111) electrodes: they're sulfate. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, *21*, 19147.
- [160] Zolfaghari, A.; Chayer, M.; Jerkiewicz, G. Energetics of the Underpotential Deposition of Hydrogen on Platinum Electrodes: I. Absence of Coadsorbed Species. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, 3034–3041.
- [161] Radovic-Hrapovic, Z.; Jerkiewicz, G. The temperature dependence of the cyclic-voltammetry response for the Pt(110) electrode in aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *499*, 61–66.
- [162] Garcia-Araez, N. Enthalpic and Entropic Effects on Hydrogen and OH Adsorption on Pt(111), Pt(100), and Pt(110) Electrodes As Evaluated by Gibbs Thermodynamics. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *115*, 501–510.
- [163] Garcia-Araez, N.; Climent, V.; Feliu, J. Temperature effects on platinum single-crystal electrodes. *Russian Journal of Electrochemistry* **2012**, *48*, 271–280.
- [164] Mayrhofer, K. J. J.; Crampton, A. S.; Wiberg, G. K. H.; Arenz, M. Analysis of the Impact of Individual Glass Constituents on Electrocatalysis on Pt Electrodes in Alkaline Solution. *Journal of The Electrochemical Society* **2008**, *155*, P78.
- [165] Weber, D.; Janssen, M.; Oezaslan, M. Effect of Monovalent Cations on the HOR/HER Activity for Pt in Alkaline Environment. *Journal of The Electrochemical Society* **2019**, *166*, 66–73.
- [166] Chen, X.; McCrum, I. T.; Schwarz, K. A.; Janik, M. J.; Koper, M. T. M. Co-adsorption of Cations as the Cause of the Apparent pH Dependence of Hydrogen Adsorption on a Stepped Platinum Single-Crystal Electrode. *Angewandte Chemie* **2017**, *129*, 15221–15225.
- [167] Böld, W.; Breiter, M. Bestimmung der Adsorptionswärme von Wasserstoff an aktiven Platimetallelektroden in schwefelsaurer Lösung. *Zeitschrift für Elektrochemie* **1960**, *64*, 897–902.
- [168] Shibata, S.; Sumino, M. P. The electrochemical Peltier heat for the adsorption and desorption of hydrogen on a platinumized platinum electrode in sulfuric acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1985**, *193*, 135–143.

- [169] Jerkiewicz, G.; Zolfaghari, A. Comparison of Hydrogen Electroadsorption from the Electrolyte with Hydrogen Adsorption from the Gas Phase. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 1240.
- [170] Inzelt, G.; Berkes, B. B.; Kriston, Á.; Székely, A. Electrochemical nanogravimetric studies of platinum in acid media. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2010**, *15*, 901–915.
- [171] Yang, X.; Nash, J.; Oliveira, N.; Yan, Y.; Xu, B. Understanding the pH Dependence of Underpotential Deposited Hydrogen on Platinum. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58*, 17718–17723.
- [172] McCrum, I. T.; Chen, X.; Schwarz, K. A.; Janik, M. J.; Koper, M. T. M. Effect of Step Density and Orientation on the Apparent pH Dependence of Hydrogen and Hydroxide Adsorption on Stepped Platinum Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 16756–16764.
- [173] Sabatier, P., *La Catalyse En Chimie Organique*, 72. Aufl.; Librairie polytechnique: Paris et Liege, 1920.
- [174] Schuldiner, S.; Rosen, M.; Flinn, D. Comparative Activity of (111), (100), (110), and Polycrystalline Platinum Electrodes in H<sub>2</sub>-Saturated 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> under Potentiostatic Control. *Journal of The Electrochemical Society* **1970**, *117*, 1251–1259.
- [175] Seto, K.; Iannelli, A.; Love, B.; Lipkowski, J. The influence of surface crystallography on the rate of hydrogen evolution at Pt electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1987**, *226*, 351–360.
- [176] Kita, H.; Ye, S.; Gao, Y. Mass transfer effect in hydrogen evolution reaction on Pt single-crystal electrodes in acid solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1992**, *334*, 351–357.
- [177] Grgur, B. N.; Marković, N. M.; Ross, P. N. Temperature-dependent oxygen electrochemistry on platinum low-index single crystal surfaces in acid solutions. *Canadian Journal of Chemistry* **1997**, *75*, 1465–1471.
- [178] Conway, B. E.; Barber, J.; Morin, S. Comparative evaluation of surface structure specificity of kinetics of UPD and OPD of H at single-crystal Pt electrodes. *Electrochimica Acta* **1998**, *44*, 1109–1125.
- [179] Protopopoff, E.; Marcus, P. Effect of chemisorbed sulfur on the electrochemical hydrogen adsorption and recombination reactions on Pt(111). *Journal of Vacuum Science and Technology A* **1987**, *5*, 944–947.
- [180] Schuldiner, S. Hydrogen Overvoltage on Bright Platinum: III. Effect of Hydrogen Pressure. *Journal of The Electrochemical Society* **1959**, *106*, 891.

- 
- [181] Conway, B. Nature of electrosorbed H and its relation to metal dependence of catalysis in cathodic H<sub>2</sub> evolution. *Solid State Ionics* **2002**, *150*, 93–103.
- [182] Battistel, A.; Dennison, C. R.; Lesch, A.; Girault, H. H. Local Study on Hydrogen and Hydrogen Gas Bubble Formation on a Platinum Electrode. *The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123*, 10849–10856.
- [183] Robinson, R. A.; Stokes, R. H.; Bates, R. G. Electrolyte solutions, the measurement and interpretation of conductance, chemical potential, and diffusion in solutions of simple electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society* **1965**, *107*, 205C.
- [184] Young, C. L. in *Solubility data series*, Kertes, A. S., Hrsg.; Pergamon Press: 1981; Kap. 5/6 Hydrogen and Deuterium.
- [185] Ferrell, R. T.; Himmelblau, D. M. Diffusion coefficients of hydrogen and helium in water. *AIChE Journal* **1967**, *13*, 702–708.
- [186] Parsons, R. The rate of electrolytic hydrogen evolution and the heat of adsorption of hydrogen. *Transactions of the Faraday Society* **1958**, *54*, 1053–1063.
- [187] Gerischer, H.; Mehl, W. Zum Mechanismus der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Quecksilber, Silber und Kupfer. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1955**, *59*, 1049–1059.
- [188] Schöning, M.; Schuster, R. Sensitive and fast measurement of surface temperature with a thermogalvanic cell. *Applied Physics Letters* **2020**, *116*, 091601, Supporting Information.
- [189] Sheng, W.; Gasteiger, H. A.; Shao-Horn, Y. Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Platinum: Acid vs Alkaline Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society* **2010**, *157*, B1529.
- [190] Vidal-Iglesias, F.; Arán-Ais, R. M.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Feliu, J. M. Electrochemical Characterization of Shape-Controlled Pt Nanoparticles in Different Supporting Electrolytes. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 901–910.
- [191] Sheng, W.; Zhuang, Z.; Gao, M.; Zheng, J.; Chen, J. G.; Yan, Y. Correlating hydrogen oxidation and evolution activity on platinum at different pH with measured hydrogen binding energy. *Nature Communications* **2015**, *6*.
- [192] Alia, S. M.; Pivovar, B. S. Evaluating Hydrogen Evolution and Oxidation in Alkaline Media to Establish Baselines. *Journal of The Electrochemical Society* **2018**, *165*, 441–455.
- [193] Parsons, R. The relation between the capacity of the electrode double layer and the adsorption of surface-active material. *Transactions of the Faraday Society* **1959**, *55*, 999.



- [194] Matthews, D. B. The mechanism of the hydrogen evolution reaction, a quantum-mechanical study. Diss., Philadelphia: University of Pennsylvania, 1965.

## Abkürzungsverzeichnis

CV		<i>cyclic voltammogram</i>
ECSA		<i>electrochemical surface area</i>
HER		<i>hydrogen evolution rection</i>
HOR		<i>hydrogen oxidation reaction</i>
MFA		<i>mean-field approximation</i>
OCP		<i>open circuit potential</i>
PME		<i>potential of maximum entropy</i>
PZC		<i>potential of zero charge</i>
QCA		<i>quasi-chemical approximation</i>
SEIRAS		<i>surface-enhanced infrared absorption spectroscopy</i>
STM		<i>scanning tunneling microscopy</i>
SXS		<i>surface x-ray scattering</i>
UPD		<i>underpotential deposition</i>
UHV		Ultrahochvakuum

# Tabellenverzeichnis

2.1. Molare Standardentropien, Eastman Transportentropien und molare Grenzleitfähigkeiten der einzelnen Ionen . . . . .	7
4.1. Gold-Halogenid Schwingungsfrequenzen und daraus berechnete molare Schwingungsentropien . . . . .	53
4.2. Berechnete molare Schwingungs- und Rotationsentropie der adsorbierten Anionen . . . . .	61
5.1. Mögliche Anionenadsorptionsprozesse aus sulfathaltigen Lösungen . . . . .	69
5.2. Vergleich der Reaktionsentropiedifferenz des Adsorptionsprozesses aus sulfathaltigen Lösungen zwischen Experiment und Modellprozessen . . . . .	72
5.3. Ionenkonzentrationen in den verwendeten sulfathaltigen Lösungen . . . . .	72
5.4. Wellenzahlen der internen Schwingungen des $\text{HSO}_4^-$ - und $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions . . . . .	74
6.1. Ionenaktivitäten in den untersuchten sauren Elektrolytlösungen . . . . .	86
6.2. Vergleich der Entropie des adsorbierten Wasserstoffs aus den mikrokalorimetrischen Daten mit den Ergebnissen von Garcia-Araez et al. . . . .	98
6.3. Berechnete Entropie des adsorbierten Wasserstoffs in verschiedenen sulfathaltigen Elektrolytlösungen . . . . .	99
7.1. Experimentelle und theoretische Reaktionsentropie der HER in alkalischen Elektrolytlösungen . . . . .	126
7.2. Vergleich der aus den mikrokalorimetrischen Daten bestimmten Austauschströme der HER/HOR in 0.1 M KOH aus fünf unterschiedlichen Methoden . . . . .	134
7.3. Kationeneinfluss auf den Austauschstrom der HER/HOR in alkalischer Lösung . . . . .	136
7.4. Austauschstromdichte in 0.1 M KOH, 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ und 1M $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	139

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt bei der Reduktion eines Metallions . . . . .	5
3.1. Fotoserie des Sensor-Elektroden-Aufbaus . . . . .	10
3.2. CV der 0.1 M $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ -Kalibrierlösung auf Au(111) . . . . .	13
3.3. Elektrochemische Reinigung der Pt-Oberflächen . . . . .	14
3.4. Messkurven exemplarischer Potential- und Strompulse . . . . .	15
3.5. Exemplarische Messkurven aufeinanderfolgender Strompulse einer Serie . . . . .	16
3.6. Exemplarische Laseranpassung eines Potential- und eines Strompulses . . . . .	18
3.7. Bestimmung der Peltierwärme . . . . .	19
3.8. Substrat- und Probenhalter für die Platinbedampfung in einer UHV-Apparatur . . . . .	24
3.9. Schematische Abbildung der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten UHV-Apparatur . . . . .	25
3.10. Innenansicht der Probenkammer der UHV-Apparatur . . . . .	25
3.11. CV eines auf Saphir abgetragenen Pt-Films in 0.1 M $H_2SO_4$ . . . . .	26
4.1. Schematische Darstellung der elektrochemischen Doppelschicht an einer Metallelektrode mit spezifischer Adsorption . . . . .	27
4.2. CVs spezifisch adsorbierender Halogenidionen auf Au(111) . . . . .	30
4.3. CVs der nicht spezifisch adsorbierenden Ionen $F^-$ und $ClO_4^-$ auf Au(111) . . . . .	32
4.4. CV einer Au(111) Elektrode in 0.1 M $KClO_4$ + 10 mM KCl . . . . .	34
4.5. Messkurven für Potential- und Strompulse im Adsorptionsbereich von Chlorid auf Au(111) . . . . .	36
4.6. Molare Wärme im Adsorptionsbereich von Chlorid auf Au(111) aus 0.1 M $KClO_4$ + 10 mM KCl . . . . .	37
4.7. Differentielle Kapazität im Adsorptionsbereich von Chlorid auf Au(111) . . . . .	38
4.8. Molare Wärme im Adsorptionsbereich von Chlorid auf Au(111) aus 0.1 M KCl . . . . .	39
4.9. Reaktionsentropie bei der Chloridadsorption aus 0.1 M KCl auf Au(111) . . . . .	41
4.10. Reaktionsentropie der Anionenadsorption in 0.1 M Halogenidlösungen auf Au(111) . . . . .	42

4.11. Reaktionsentropie der Anionenadsorption in 0.1 M Halogenidlösungen mit Leitsalz auf Au(111) . . . . .	43
4.12. Reaktionsentropie der Anionenadsorption aus sulfathaltigen Lösungen auf Au(111) . . . . .	44
4.13. Reaktionsentropie im Doppelschichtbereich nicht-spezifisch adsorbierender Anionen auf Au(111) . . . . .	45
4.14. Kationeneinfluss auf die Reaktionsentropie der Adsorption von Chlorid und Bromid auf Au(111) . . . . .	47
4.15. Abhängigkeit der absoluten Entropie von der Oberflächenladung in 0.1 M KCl, 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 0.1 M HClO <sub>4</sub> auf Au(111) . . . . .	49
4.16. Vergleich der erhaltenen Entropie der Doppelschichtbildung auf Au(111) mit der Entropie der Doppelschichtbildung auf Hg in KCl . . . . .	51
4.17. Vergleich der Reaktionsentropie bei der Bromidadsorption auf Au(111) mit der erwarteten Entropie bei mobiler Adsorption . . . . .	55
4.18. Vergleich der Reaktionsentropie bei der Bromidadsorption auf Au(111) mit der erwarteten Entropie bei der Adsorption auf festen Gitterplätzen nach der Langmuirisotheorie . . . . .	56
4.19. Vergleich der Reaktionsentropie bei der Bromidadsorption auf Au(111) mit der erwarteten Entropie bei der Adsorption auf festen Gitterplätzen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen nach der QCA . . . . .	58
4.20. Verlauf der Konfigurationsentropie bei unterschiedlichen Wechselwirkungsenergien nach der QCA . . . . .	59
4.21. Vergleich der Reaktionsentropie bei der Sulfatadsorption auf Au(111) mit der erwarteten Entropie bei der Adsorption auf festen Gitterplätzen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen nach der QCA . . . . .	60
4.22. Peltierwärme bei der Bromidadsorption aus DMSO und Methanol auf Au(111) . . . . .	65
5.1. Reaktionsentropieunterschied zwischen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in zwei unterschiedlichen Konzentrationen . . . . .	71
6.2. Reaktionsentropie der H-UPD in 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf einem Platinfilm . . . . .	79
6.3. Messkurven im UPD-Bereich von 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf Platin . . . . .	81
6.4. Einfluss der Pulsänge und Höhe auf die Messkurven im UPD-Bereich von 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf polykristallinem Platin . . . . .	82
6.5. Reaktionsentropie der H-UPD in 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> auf einer Platinfolie . . . . .	83
6.6. Reaktionsentropie der H-UPD von verschiedenen H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Konzentrationen auf einer Platinfolie . . . . .	85

6.7. CV und Reaktionsentropie aus positiven (rote Dreiecke) und negativen Strompulsserien (blaue Dreiecke) mit 200, 300 und 400 $\mu\text{A}$ in a) 0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.09 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ und b) 0.001 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.099 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ jeweils auf einem Platinfilm; Scangeschwindigkeit a) 100 $\text{mV s}^{-1}$ und b) 50 $\text{mV s}^{-1}$ . . . . .	86
6.8. Reaktionsentropie der H-UPD in 0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.09 M $\text{Li}_2\text{SO}_4$ und 0.001 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.099 M $\text{Li}_2\text{SO}_4$ auf Platinfilmen . . . . .	87
6.9. Reaktionsentropie der H-UPD in 0.01 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.09 M $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ und 0.001 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ + 0.099 M $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ auf Platinfilmen . . . . .	88
6.10. Reaktionsentropie der H-UPD in 0.1 M $\text{HClO}_4$ auf einem Platinfilm . . . . .	89
6.11. Reaktionsentropie der H-UPD in 0.1 M KOH auf einem Platinfilm . . . . .	90
6.12. Reaktionsentropie der H-UPD in 1 M KOH auf einer Platinfolie . . . . .	91
6.13. Reaktionsentropie der H-UPD in 0.1 M LiOH und CsOH auf einem Platinfilm . . . . .	92
6.14. Vergleich der mit verschiedenen Methoden bestimmten Reaktionsentropie der H-UPD in 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	95
7.1. Messkurven bei der HER in 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	106
7.2. Messkurven bei der HOR in 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	107
7.3. Einfluss der Pulsänge und -höhe auf die Messkurven bei der HER in 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	108
7.4. a) Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential bei der HER in 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ auf einer Platinfolie (schwarz). b) Zusätzlich Molare Wärme aus einer zweiten Messungen desselben Experiments (blau), sowie aus einer Messung eines weiteren Experiments (rot). . . . .	109
7.5. Messkurven bei der HER in 0.01 M und 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	110
7.6. Messkurven bei der HOR in 0.01 M und 1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	111
7.7. Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential a) bei der HER in 0.01 M (rot), 0.1 M (schwarz) und 1 M (blau) $\text{H}_2\text{SO}_4$ auf einer Platinfolie und b) bei der HER in 0.1 M $\text{HClO}_4$ (grün) und 0.1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$ (schwarz) auf einer Platinfolie. . . . .	112
7.8. Messkurven bei der HER und HOR in 0.1 M $\text{HClO}_4$ . . . . .	113
7.9. Veränderung der molaren Wärme und des Temperatur- und Potentialverlaufs bei der HER durch schrittweise Erhöhung der $\text{H}_2$ -Konzentration in Lösung . . . . .	115
7.10. Messkurven für die HER in nicht $\text{H}_2$ -gesättigter Lösung . . . . .	116
7.11. Messkurven bei der HER und HOR in 0.1 M KOH . . . . .	118
7.12. Verzögerte Wärme bei der HER in 0.1 M KOH . . . . .	119
7.14. Einfluss der Pulsänge und -höhe auf die Messkurven bei der HER/HOR in 0.1 M KOH . . . . .	122
7.15. Messkurven bei der HER und HOR in 1 M KOH . . . . .	123

7.16. Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential bei der HER in 0.1 M KOH und 1 M KOH auf einer Platinfolie . . . . .	124
7.17. Messkurven bei der HER in 1 M LiOH und CsOH . . . . .	125
7.18. Messkurven bei der HER in 0.1 M CsOH . . . . .	126
7.19. Molare Wärme gegen das anliegende Überpotential a) bei der HER in 0.1 M KOH (schwarze Kreise), 0.1 M LiOH (grüne Dreiecke) und CsOH (rote Dreiecke) auf einer Platinfolie und b) bei der HER in 1 M LiOH (grüne Dreiecke), KOH (blaue Vierecke) und CsOH (rote Kreise) auf einem Platinfilm. . . . .	127
7.20. Anpassung der Gesamtwärme in Abhängigkeit der geflossenen Ladung nach Gleichung 7.11 bei der HER und HOR aus einer Strompulsmessung in 0.1 M KOH auf einer Platinfolie. . . . .	129
7.21. Tafel-Plot für die HER und HOR in 0.1 M KOH . . . . .	130
7.22. Bestimmung des Durchtrittswiderstands in 0.1 M KOH . . . . .	131
7.23. Tafel-Plot in Abhängigkeit des Überpotentials aus der Wärmemessung für die HER und HOR aus 0.1 M KOH . . . . .	132
7.24. Bestimmung des Durchtrittswiderstand in 0.1 M KOH bei Bestimmung des Überpotentials aus der Wärmemessung . . . . .	133
7.25. CV einer Platinfolie in 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und über den H-UPD Bereich geflossene Ladung eines anodischen und kathodischen Durchlaufs . . . . .	137
7.26. CO-Oxidations Messungen in 0.1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und 0.1 M KOH . . . . .	138

## A. Quasi-Chemische Näherung

Um in der vorliegenden Arbeit, die Adsorption der Ionen auf festen Gitterplätzen unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu betrachten, wird die QCA verwendet. Um die molare Konfigurationsentropie eines solchen Gittergases zu erhalten, wurde das von Koper angegebene chemische Potential  $\mu$  (vgl. Gleichung (15) in [121]) verwendet und nach der Temperatur bei konstanter Bedeckung abgeleitet. die somit erhalte molare Konfigurationsentropie beträgt:

$$s_{QCA} = \frac{R\theta^2 T(B - C)(\sqrt{A} - 2\theta + 1)^3}{(1 - \theta)^2 (\sqrt{A} + 2\theta - 1)^3} - R \ln \left( \frac{(1 - \theta)^2 (\sqrt{A} + 2\theta - 1)^3}{\theta^2 (\sqrt{A} - 2\theta + 1)^3} \right), \quad (\text{A.1})$$

mit

$$A = 1 - 4(1 - \theta)\theta \left(1 - e^{-\frac{w}{kT}}\right),$$

$$B = \frac{6(1 - \theta)^3 w e^{-\frac{w}{kT}} (\sqrt{A} + 2\theta - 1)^2}{k\theta T^2 \sqrt{A} (\sqrt{A} - 2\theta + 1)^3},$$

$$C = \frac{6(1 - \theta)^3 w e^{-\frac{w}{kT}} (\sqrt{A} + 2\theta - 1)^3}{k\theta T^2 \sqrt{A} (\sqrt{A} - 2\theta + 1)^4}.$$



## Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei allen bedanken, die mich über den Zeitraum meiner Promotion unterstützt und zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuvorderst möchte ich hierbei Prof. Dr. Rolf Schuster danken, der mir die Möglichkeit gegeben hat in seiner Arbeitsgruppe meine Promotion durchzuführen.

Seit meiner Bachelorarbeit hat Prof. Schuster mich stets in meinem Bildungsweg ermutigt und unterstützt. Über diesen Zeitraum haben wir sehr viele anregende Diskussionen geführt, aus denen ich sehr viel gelernt habe.

Daneben möchte ich Apl. Prof. Dr. Andreas-Neil Unterreiner für die Übernahme des Korreferats danken.

Weiter möchte ich meinen Eltern und Großeltern danken, die mir immer den Rücken freigehalten und mich, egal in welcher Situation, bedingungslos unterstützt haben.

Ebenfalls danken möchte ich meinen Kolleg:innen Stefan, Karin, David, Jeanette, Marcel, Franziska, Katarina, Lisa, Jens, Janet und Detlef, die meine Promotion nicht nur zu einer fachlich, sondern auch einer persönlich bereichernden Erfahrung gemacht haben.

Ein spezieller Dank geht dabei an die Mitarbeiter:innen der feinmechanischen Werkstatt, allen voran an Dieter Waltz und Torsten Franzke, die mich bei allen technischen Fragen unterstützt haben und ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ansonsten möchte ich allen Kommiliton:innen und Freund:innen danken, die mein Leben abseits der Uni bereichert und mir damit den nötigen Ausgleich geliefert haben.

Zuletzt möchte ich der Brauerei Loscher danken, dass sie das Erfrischungsgetränk Club-Mate vertreiben, welches mich, insbesondere in intensiven Arbeitsphasen, stets erfrischen konnte.