

Untersuchungen zum Reaktionsvolumen elektrochemischer Adsorptionsprozesse in wässrigen Lösungen

Zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Lisa Veronika Hirsch

1. Referent: Prof. Dr. Rolf Schuster

2. Referent: PD Dr. Patrick Weis

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2025

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Das Volumen von Atomen und Ionen in Lösung	7
2.2	Aktivierungs- und Reaktionsvolumen	15
3	Experimentelle Aspekte der Drucksprung-Methode	21
3.1	Die Druckzelle	23
3.1.1	Bestimmung des Drucks	25
3.1.2	Bestimmung der Temperaturänderung	31
3.2	Experimentelle Durchführung und Auswertung	33
3.2.1	Potentiostatische Methode	33
3.2.2	Galvanostatische Methode	35
3.2.3	Auswertung der Potentialantworten	37
3.3	Präparation der Elektroden	39
3.4	Aufbau zur Verringerung des Sauerstoffgehalts	41
4	Validierung der Drucksprung-Methode	43
4.1	Grundlegende Aspekte zur Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111)	44
4.2	Die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials bei Druckänderung	47
4.3	Das symmetrische System	51
4.4	Zusammenhang zwischen der Höhe der Potentialantwort und der Drucksprungamplitude	53
4.5	Adiabatische Kompression	57
4.6	Die Form der Potentialantwort	63
5	Die Unterpotentialabscheidung von Metallen auf Au(111)	67
5.1	Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer	67
5.1.1	Das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Kupfer	69
5.1.2	Die Ausbildung der Kupfer Monolage	79
5.1.3	Die Desorption von Sulfat	86

5.2	Die Unterpotentialabscheidung von Silber	91
5.2.1	Das Reaktionsvolumen der Ag UPD aus Perchlorsäure	93
5.2.2	Das Reaktionsvolumen der Ag UPD aus sulfathaltigen Elektrolyten	96
5.2.3	Der Einfluss der Koadsorption von Silber und Sulfat auf das Reaktionsvolumen	99
5.3	Die Unterpotentialabscheidung von Bismut	107
6	Die Adsorption von Anionen auf Au(111)	119
6.1	Die nicht-spezifische Adsorption von Anionen	125
6.2	Die spezifische Adsorption von Anionen	129
6.2.1	Die Adsorption aus sulfathaltigen Elektrolyten	130
6.2.2	Die Adsorption von Halogeniden	137
6.2.3	Der Einfluss des Wassers auf das Reaktionsvolumen der spezifischen Adsorption von Anionen	142
7	Die Adsorption und Phasenumwandlung von Dodecylsulfat auf Au(111)	149
7.1	Dodecylsulfat in wässriger Lösung	149
7.2	Dodecylsulfat auf Elektrodenoberflächen	151
7.3	Die Reorientierung von adsorbiertem Dodecylsulfat	155
7.4	Die zusätzliche Adsorption von Dodecylsulfat	156
7.5	Experimentelle Bestimmung des Reaktionsvolumens der Phasenumwandlung und Adsorption von Dodecylsulfat	159
8	Zusammenfassung	165
9	Anhang	167
	Literatur	177
	Abbildungsverzeichnis	189
	Tabellenverzeichnis	193
	Abkürzungsverzeichnis	195
	Chemikalienverzeichnis	197

Materialverzeichnis	199
--------------------------------------	------------

Einleitung

Eine eingehende Kenntnis über die Grenzfläche einer Elektrode, welche in Kontakt mit einer wässrigen Elektrolytlösung steht, ist essentiell für die Beschreibung elektrochemischer Prozesse und bildet die Grundlage für das Verständnis komplexer Phänomene wie der Elektrokatalyse, der Metallabscheidung oder der kontrollierten Konstruktion dünner Schichten aus Elektrolytlösungen.

In Bezug auf die Energiespeicherung ist die Elektrokatalyse heutzutage besonders relevant, da durch elektrolytische Spaltung von Wasser erzeugter Wasserstoff eine Alternative zu fossilen Brennstoffen darstellt. Die Wasserstoffentwicklungsreaktion, engl. *hydrogen evolution reaction* (HER) benötigt zur Aktivierung ein vom Metall der Elektrode abhängendes Überpotential. Die Reaktivität kann über die Wahl des Metalls der Elektrode, aber auch durch das Beeinflussen der Struktur des Wassers in der Grenzfläche verändert werden.^[1,2] Die Untersuchung der Struktur des Grenzflächenwassers sowie dessen Änderung beinhaltet Informationen zum Reaktionsmechanismus, auf dessen Grundlage weitere Fortschritte erzielt werden könnten. Die elektrochemische Abscheidung von Metallen stellt einen weiteren, industriell wichtigen Prozess dar. Dieser findet beispielsweise Anwendung beim Galvanisieren.^[3] Findet die Abscheidung aus einer wässrigen Elektrolytlösung statt, ist das Metallkation von einer Hydratschale umgeben, die abgestreift werden muss, um die Abscheidung des Ions auf einer Elektrode zu ermöglichen. Die Änderung der Hydratisierung des Metallions während des Abscheidungsprozesses ist daher ein wichtiger Aspekt der elektrochemischen Metallabscheidung.^[4]

Für das Verständnis der eben beschriebenen und vieler weiterer elektrochemischer Prozesse sind die Elektrodenoberfläche, die Struktur adsorbierter Spezies wie auch die Struktur des Wassers in der Grenzfläche wichtige Parameter. Die atomare Struktur einer Oberfläche kann mittels Rastertunnelmikroskopie, engl. *surface tunneling microscopy* (STM) und Rasterkraftmikroskopie, engl. *atomic force microscopy* (AFM) aufgelöst werden.^[5,6] Dabei können sowohl die Elektrodenoberflächen als auch durch adsorbierte Spezies gebildete Überstrukturen atomar aufgelöst werden.^[7,8] Mithilfe dieser Methoden konnten einige Strukturen, die in wässrigen Elek-

trolytlösungen auf Goldelektroden gebildet werden und im Rahmen dieser Arbeit relevant sind, aufgeklärt werden.^[5,9–12] Spektroskopische Methoden wie beispielsweise oberflächenverstärkte IR-Absorptionsspektroskopie, engl. *surface-enhanced infrared absorption spectroscopy* (SEIRAS) oder subtraktiv normalisierte Grenzflächen-FTIR-Reflexionsspektroskopie, engl. *subtractively normalized interfacial Fourier transform infrared reflection spectroscopy* (SNIFTIRS) geben Aufschluss über die Spezies, die auf der Elektrode adsorbiert vorliegt, wie auch über die Struktur des Wassers an der Oberfläche.^[13–15]

Thermodynamische Größen wie die Reaktionsentropie und das Reaktionsvolumen elektrochemischer Reaktionen liefern wertvolle Beiträge zum Verständnis der Prozesse, die an der Grenzfläche ablaufen. Die elektrochemische Mikrokalorimetrie an Einzel-elektroden ermöglicht die Bestimmung der Wärme, die bei einer elektrochemischen Reaktion reversibel ausgetauscht wird. Diese korreliert mit der Entropieänderung bei einer Reaktion.^[16] Mithilfe mikrokalorimetrischer Messungen konnten beispielsweise die Bedeckung durch Anionen während der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) sowie ladungsneutrale Prozesse während der Unterpotentialabscheidung von Silber untersucht werden.^[17,18] Auch die adsorbierende Spezies aus sulfathaltigen Elektrolyten und die Beiträge der Entropieänderung bei der Adsorption von Sulfat und Halogeniden auf Au(111) wurde durch mikrokalorimetrische Messungen aufgeklärt.^[19,20]

Das Reaktionsvolumen $\Delta_R V$ ist im Vergleich zur Reaktionsentropie eine deutlich seltener betrachtete thermodynamische Größe. Es beschreibt die Volumenänderung bei einer elektrochemischen Reaktion und beinhaltet Informationen über die Änderung des Volumens der Reaktionsspezies und der Solvensmoleküle. Eine ausführliche Erklärung hierzu folgt in Kapitel 2.

Für die experimentelle Bestimmung von Reaktions- und Aktivierungsvolumina wurde häufig die Hochdruck-Zyklovoltammetrie genutzt. Das Standardpotential E_0 einer Redoxreaktion ist abhängig von dem Druck, der an der elektrochemischen Zelle anliegt und die Änderung des Standardpotentials mit dem Druck ermöglicht die Bestimmung des Reaktionsvolumens.^[21–23] Das Aktivierungsvolumen einer Redoxreaktion kann über die Messung der Reaktionsrate^[24] oder über die Messung des Stroms bei verschiedenen Drücken erhalten werden.^[25–27] Die bei der Hochdruck-Zyklovoltammetrie verwendeten Drücke sind mit bis zu 3000 bar sehr hoch und die Messungen daher apparativ aufwändig. Da die Temperatur für die Bestimmung von Reaktions- oder Aktivierungsvolumina konstant sein muss, ist eine thermische Equilibrierung nötig die je nach verwendetem Druck einige Zeit benötigt. Die Druckabhängigkeit des Po-

tentials der Referenzelektrode bei der Hochdruck-Zyklovoltammetrie stellt ebenfalls eine Schwierigkeit dar.^[26]

Die von Baltruschat *et al.* entwickelte Methode zur Bestimmung von Reaktions- und Aktivierungsvolumina nutzt hingegen eine Druckmodulation mit einer kleinen Amplitude von ± 1 bar, die durch einen piezoelektrischen Wandler erzeugt wird. Über einen Lock-In Verstärker können kleine Änderungen der Reaktionsrate, des Potentials oder der Ladung der Elektrode detektiert werden, mithilfe derer schließlich Reaktions- und Aktivierungsvolumina bestimmt werden können.^[28] Die Ermittlung des Reaktionsvolumens einer Adsorptionsreaktion erfolgt nach Baltruschat und Loewe über die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten, die über die Annahme einer Langmuir-Adsorptionsisotherme und unter der Annahme, dass das Reaktionsvolumen potentialunabhängig ist berechnet wird.^[28]

Schuster *et al.* entwickelten eine Methode zur Bestimmung des Reaktionsvolumens elektrochemischer Oberflächenreaktionen: die Drucksprung-Methode.

Wie bei der Hochdruck-Zyklovoltammetrie als auch bei der Druckmodulationsmethode nach Baltruschat nutzt die Drucksprung-Methode die Druckabhängigkeit des Zellpotentials nach

$$\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_R V}{n_e F}. \quad (1.1)$$

Die Druckänderung erfolgt über Drucksprünge mit einer kleinen Amplitude von ± 5 bar in Form von schnellen Gasstößen, die auf eine elektrochemische Zelle übertragen werden. Aufgrund der geringen Druckamplitude ist die resultierende Potentialverschiebung klein (0 bis $\pm 150 \mu\text{V}$). Dennoch ist die Potentialverschiebung unempfindlich gegenüber Potentialschwankungen, da schnelle Druckstöße verwendet werden. Die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Zelle steht in direktem Zusammenhang mit dem Reaktionsvolumen der auf der Arbeitselektrode ablaufenden elektrochemischen Prozesse.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Druckabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials verschiedener Systeme ermittelt, und daraus das Reaktionsvolumen einiger Oberflächenprozesse bestimmt werden. Wie bereits erwähnt, ist beispielsweise bei der Metallabscheidung die Änderung der Hydratisierung des Metallkations relevant. In Bezug auf das Reaktionsvolumen ist zu erwarten, dass die Volumenänderung durch die Expansion der Solvensmoleküle dominiert wird. Da die Solvensmoleküle im Feld des Ions Elektrostriktion erfahren, ist anzunehmen, dass die Volumenänderung mit zunehmender Ladung des Kations steigt. Eine Möglichkeit zur Untersuchung der Metallabscheidung neben der Volumenabscheidung ist die Unterpotentialabscheidung

von Metallen. In einigen Fällen geht diese mit der Koadsorption von Anionen einher und es werden geordnete Überstrukturen gebildet. Informationen zur Struktur des Wassers bei solchen Überstrukturen sind relevant aber bisher wenig bekannt. Die Untersuchung der Unterpotentialabscheidung von Ag^+ , Cu^{2+} und Bi^{3+} auf Au(111) mit der Drucksprung-Methode und die hierfür erstmals ermittelten Reaktionsvolumina geben nicht nur Aufschluss über Volumenänderung der Solvensmoleküle bei der Metallabscheidung, sondern zeigen zusätzlich die mit der Koadsorption anionischer Spezies einhergehende Änderung des Volumens der Wassermoleküle in der Grenzfläche, siehe Kapitel 5.1, 5.2 und 5.3.

Anionische Spezies adsorbieren auch in Abwesenheit von Metallkationen auf Au(111) und bilden geordnete Überstrukturen aus. Bei kleinen Potentialen, vor Beginn der Adsorption der Anionen nahe des Nullladungspotential, engl. *point of zero charge* (pzc), ist die Au(111) Oberfläche von Wassermolekülen bedeckt. Die Struktur der Wassermoleküle wird sowohl potentialabhängig^[13] als auch durch die im anodischen Potentialverlauf beginnende Adsorption von Anionen verändert. Um zu untersuchen, ob die Strukturänderung mit einer Volumenänderung einhergeht und welche Rolle das Wasser bei höheren Bedeckungen durch die anionische Spezies hat, wurde das Reaktionsvolumen der spezifischen (SO_4^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) wie auch nicht-spezifischen Adsorption (ClO_4^-) ermittelt, siehe Kapitel 6. Die adsorbierten Anionen bilden mit ihrer Spiegelladung im Metall der Elektrode einen Oberflächendipol, der je nach Anion verschieden ist. Der Oberflächendipol von Sulfat hat im Gegensatz zu dem der adsorbierten Halogeniden ein großes Dipolmoment^[29] und die Struktur des Wassers kann durch dieses Dipolmoment beeinflusst werden, wenn der Oberflächendipol beispielsweise durch die Dipole der Wassermoleküle abgeschirmt wird.

Weiterhin wurde im Rahmen dieser Arbeit ein komplexerer Oberflächenprozess betrachtet: die Adsorption und Phasenumwandlung von Dodecylsulfat auf Au(111). Dodecylsulfat ist ein Amphiphil, mit polarer Kopf- und unpolarer Alkylgruppe. Bei geringen Potentialen bedeckt Dodecylsulfat die Au(111) Oberfläche in einer hemimizellaren Struktur, die in Streifen über die gesamte Elektrode angeordnet sind. Die hemimizellare Struktur ist aufgrund der zum Elektrolytvolumen zeigenden polaren Kopfgruppen eine wasserreiche Struktur. Bei anodischem Potentialverlauf findet sowohl eine Umorientierung als auch eine zusätzliche Adsorption der Dodecylsulfat Moleküle statt. Dieser Phasenübergang, begleitet von zusätzlicher Adsorption von Dodecylsulfat, resultiert in der Bildung einer Dodecylsulfat Doppellage, in der die Kopfgruppen der unteren Lage Dodecylsulfat zur Elektrode, die der oberen Lage zum Elektrolytvolumen orientiert werden. Diese Struktur ist im Vergleich zu der

hemimizellaren Struktur wasserarm, was darauf schließen lässt, dass es während der Phasenumwandlung und Adsorption zu Änderungen der Wasserstruktur kommt. Durch die Bestimmung des Reaktionsvolumens kann gezeigt werden, dass die Phasenumwandlung und Adsorption mit einer starken Volumenänderung verbunden ist und auf eine starke Beteiligung des Wassers deutet, siehe Kapitel 7.

Theoretische Grundlagen

Die Volumenänderung bei einer Reaktion kann durch die Volumina der Reaktanden berechnet werden, das Reaktionsvolumen $\Delta_R V$ setzt sich aus den Beiträgen der Edukte und Produkte zusammen: $\Delta_R V = V_{\text{Produkte}} - V_{\text{Edukte}}$. Bei einer Reaktion in einer Elektrolytlösung muss zur Berechnung des Reaktionsvolumens das partielle molare Volumen der Reaktanden berücksichtigt werden. Das ionische partielle molare Standardvolumen V_I^∞ eines Ions I ist das Volumen, welches tatsächlich von dem Ion in einer Lösung bei unendlicher Verdünnung eingenommen wird. Die Volumina V_I^∞ der in dieser Arbeit relevanten Ionen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Nachfolgend werden verschiedene Volumina, die zur Berechnung des Reaktionsvolumens eines elektrochemischen Oberflächenprozesses verwendet werden können, eingeführt und erläutert.

2.1 Das Volumen von Atomen und Ionen in Lösung

Wird ein Salz, welches aus den Ionenspezies I und J besteht, in Wasser gelöst, so kann die Dichte der daraus entstehenden Elektrolytlösung mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Nach Marcus kann aus dieser Dichte $\rho(c_{I,J}, T)$ das scheinbare molare Volumen ${}^\varphi V_{I,J}$ mithilfe der Dichte des reinen Wassers $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^*$, der Dichte des Elektrolyten ρ sowie der Konzentration des Elektrolyten $c_{I,J}$ berechnet werden^[30]:

$${}^\varphi V_{I,J} = \frac{M_{I,J}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^*} + \frac{\rho - \rho_{\text{H}_2\text{O}}^*}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}^* c_{I,J}}. \quad (2.1)$$

Bei ${}^\varphi V_{I,J}$ handelt es sich um die absolute Volumenänderung durch die Zugabe des Salzes. Das partielle molare Volumen, definiert durch

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_I} \right)_{p,T,n_{J \neq I}}, \quad (2.2)$$

ist die Änderung des Gesamtvolumens V mit der Änderung der Stoffmenge n_I eines Ions der Spezies I , wobei der Druck p , die Temperatur T und die Stoffmenge n_J der Ionenspezies J konstant sind. Von Marcus wird das partielle molare Volumen eines gelösten Stoffs $V_{I,J}$ durch das scheinbare molare Volumen ${}^\varphi V_{I,J}$ und die Änderung dessen bei Änderung der Stoffmenge des gelösten Stoffs ausgedrückt, da die Ionen der Elektrolytlösung das Volumen des Wassers beeinflussen.^[30]

$$V_{I,J} = {}^\varphi V_{I,J} + n_{I,J} \left(\frac{\partial {}^\varphi V_{I,J}}{\partial n_{I,J}} \right)_T. \quad (2.3)$$

Das partielle molare Standardvolumen $V_{I,J}^\infty$ wurde für verschiedene wässrige Elektrolytlösungen unter der Annahme unendlicher Verdünnung bestimmt. Diese Volumina ergeben die konventionellen Volumina V_I^{conv} der einzelnen Ionenspezies I des Salzes unter Verwendung von $V_{\text{H}^+, \text{aq}}^{\text{conv.}} = 0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.^[31] Absolute ionische partielle molare Volumina können dann aus den konventionellen Volumina über

$$V_I^\infty = V_I^{\text{conv}} + n_e \cdot V_{\text{H}^+, \text{aq}}^\infty \quad (2.4)$$

berechnet werden. Dabei ist n_e die Ladung des betrachteten Ions und $V_{\text{H}^+, \text{aq}}^\infty = -5,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ nach Zana und Yeager.^[31–34]

Um diese Größe, das partielle molare Volumen V_I^∞ , zu eruieren, ist die Betrachtung eines Salzes, beispielsweise Natriumchlorid, welches in Wasser gegeben wird, anschaulich. Das Salz löst sich unter Bildung des Anions Cl^- und des Kations Na^+ auf. Bei der Betrachtung des Volumens der einzelnen Ionen sind verschiedene Beiträge relevant:

- Das Eigenvolumen der Ionen.
- Die Änderung der Wasserstruktur durch die Zugabe des Ions.
- Die Wechselwirkung zwischen Ion und Solvensmolekülen, hier H_2O .

Da das partielle molare Volumen V_I^∞ eines Ions I alle der eben aufgeführten Beiträge beinhaltet, stellte Marcus ein Modell auf, in dem das partielle molare Volumen aus der Summe dieser Beiträge aufgebaut ist^[35,36]:

$$V_I^\infty = V_{I, \text{intr}}^\infty + V_{I, \text{elstr}}^\infty. \quad (2.5)$$

Das intrinsische Volumen $V_{I, \text{intr}}^\infty$ beinhaltet dabei das Volumen, welches das Ion in

der Lösung einnimmt, das heißt sein Eigenvolumen $V_{I,bare}$ und den Volumenbeitrag durch die Störung der Wasserstruktur $V_{I,disrupt}$, das Elektrostriktionsvolumen $V_{I,elstr}^\infty$ berücksichtigt die Volumenänderung des Wassers aufgrund der Elektrostriktion.

Das intrinsische Volumen $V_{I,intr}^\infty$ und das Elektrostriktionsvolumen $V_{I,elstr}^\infty$ sind keine messbaren Größen. Letzteres wurde von Marcus über ein Modell von sequenziell zunehmenden, das Ion konzentrisch umschließenden Schalen berechnet und das intrinsische Volumen des Ions schließlich durch die Differenz von V_I^∞ und $V_{I,elstr}^\infty$ gebildet, siehe Tabelle 3.^[36]

$V_{I,elstr}^\infty$ beschreibt die Kompression der Wassermoleküle aufgrund der Wechselwirkung mit dem Feld des Ions – ein relativ anschaulicher Prozess. Um das intrinsische Volumen zu verstehen, ist in Abbildung 1 die Volumenänderung durch die Zugabe eines einfach positiv geladenen Ions zu Wassermolekülen schematisch und stark vereinfacht dargestellt. Der linke Behälter (A) stellt das System vor Zugabe des Ions dar, die Wassermoleküle liegen in ihrer ungestörten Anordnung vor. Wird das Ion, in erster Annahme ohne seine Ladung, in den Behälter zu dem Wasser gegeben, so wird das Volumen der Lösung erhöht, siehe B in Abbildung 1. Die Volumenzunahme entspricht dem intrinsischen Volumen der Kugel und setzt sich aus dem Eigenvolumen $V_{I,bare}$ der Kugel sowie der Volumenänderung durch die Störung der Ordnung des Wassers $V_{I,disrupt}$ zusammen.

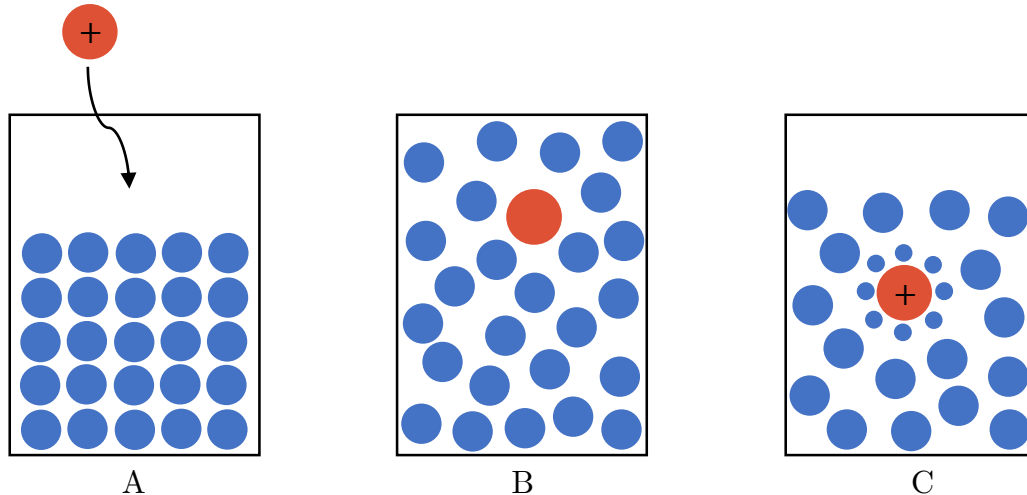


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines mit Wasser (Kugeln) gefüllten Behälters vor Zugabe eines Ions (A), der Störung der Wasserstruktur durch Zugabe einer Kugel (B) und Veränderung des Volumens für den Fall, dass die zugegebene Kugel eine Ladung trägt (C).

Das intrinsische Volumen kann daher über

$$V_{I,\text{intr}}^\infty = V_{I,\text{bare}} + V_{I,\text{disrupt}} \quad (2.6)$$

beschrieben werden. Dabei ist die Abschätzung des Eigenvolumens einer Kugel beziehungsweise eines Ions leichter als die Berechnung der Volumenänderung durch die Störung der Wasserstruktur. Mithilfe von Röntgenbeugung kann beispielsweise das Volumen von Atomen in Festkörpern bestimmt werden.^[37] Tabelle 1 beinhaltet einige Werte für atomare Volumina $V_{I,\text{atom}}$, die im Rahmen dieser Arbeit relevant sind.

Spezies I	$V_{I,\text{atom}}$ / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Spezies I	$V_{I,\text{atom}}$ / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Spezies I	$V_{I,\text{atom}}$ / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
H	11,42	Cu	7,11	O	17,36
Na	23,78	Ag	10,27	Cl	17,39
K	45,94	Au	10,21	Br	19,78
		Bi	21,31	I	25,72

Tabelle 1: Volumina monoatomarer Spezies $V_{I,\text{atom}}$ im Festkörper bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur.^[37]

Die atomaren Volumina in Tabelle 1 werden anhand von kristallographischen Daten berechnet, die bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur ermittelt wurden. Beispielsweise kristallisiert Kupfer in einem kubischen Kristallsystem mit Strukturtyp fcc. Die Einheitszelle beinhaltet vier Kupferatome und hat eine Kantenlänge von $a = 3,6147 \text{ \AA}$ ^[38], das molare Volumen eines Kupferatoms wird dann über

$$V_{\text{Cu,atom}} = \frac{(a \times 10^{-8})^3}{4} \times N_A \quad (2.7)$$

zu $V_{\text{Cu,atom}} = 7,11 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ berechnet.

Trägt die in den Behälter überführte Kugel eine Ladung, siehe Abbildung 1 C, wird zusätzlich zu den bisher beschriebenen Phänomenen eine Hydratschale um das Ion gebildet. Die Wassermoleküle werden aufgrund des vom Ion ausgehenden Felds komprimiert, was zu einer Volumenabnahme der Gesamtlösung im Vergleich zum mittleren Behälter in Abbildung 1 führt.

Zunächst werden Modelle zur Berechnung des reinen molaren Volumens eines Ions $V_{I,\text{bare}}$ dargelegt. Die einfachste Form zur Beschreibung des Volumens monoatomarer

Ionen ist die des reinen molaren Volumens mit dem Radius des betrachteten Ions r_I :

$$V_{I,\text{bare}} = \frac{4\pi N_A}{3} \cdot r_I^3. \quad (2.8)$$

Dafür wird der Radius des Ions in Lösung benötigt, mittels Röntgen- und Neutronenbeugung sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie, engl. *extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS) Messungen, die den Ionenradius aus Paarkorrelationsfunktionen ableiten, konnte gezeigt werden, dass die ionischen Radien in Lösung denen in Kristallen entsprechen.^[39–41] In Kristallen hängt der Radius von der Koordinationszahl, in Lösung von der Anzahl der Solvensmoleküle in den Solvatschalen ab. Die experimentell bestimmten Abstände d_{I-O} zwischen Ion und Sauerstoffatom eines H_2O Moleküls in der ersten Hydratschale lassen sich durch

$$d_{I-O} = r_I^P + r_W \quad (2.9)$$

bestmöglich beschreiben. Dabei ist $r_W = 0,138 \text{ nm}$ ein konstanter Radius für H_2O Moleküle und r_I^P der von Shannon und Prewitt modifizierte Pauling-Radius des entsprechenden monoatomaren Ions I. Die von Pauling berechneten Radien beziehen die Koordination des Kations eines Salzes mit ein, vernachlässigen aber die Koordination des Anions.^[42,43] Ahrens überarbeitete die von Pauling berechneten Radien und nutzte den Zusammenhang von Radien und Ionisierungsenergie zur Abschätzung einiger Radien, die bis dato nicht existierten.^[44] Dabei wurden jedoch nur oktaedrische Koordination berücksichtigt und eine Änderung der Radien mit dem elektronischen Spin-Zustand vernachlässigt.^[43] Shannon und Prewitt bestimmten ionische Radien schließlich dadurch, dass die von Ahrens erhaltenen Radien von interatomaren Abständen einfacher Oxidstrukturen verschiedener Koordination subtrahiert wurden um die Radien von O^{2-} und F^- für verschiedene Koordinationszahlen zu erhalten. Anschließend bestimmten sie die Radien von Kationen für verschiedene Koordinationszahlen, die dann wiederum genutzt wurden, um die Radien von Anionen für verschiedene Koordinationszahlen zu bestimmen.^[43]

Die Annahme des konstanten Radius für H_2O Moleküle und r_I^P liefert vernünftige Werte für $V_{I,\text{bare}}$ von tetraedrischen oder oktaedrischen polyatomaren Ionen.^[45]

Haben die polyatomaren Ionen allerdings eine andere Form, bietet das reine molare Volumen aufgrund der sphärischen Näherung keine adäquate Erklärung. Kapustinskii führte für kompakte polyatomare Ionen eine Methode zur Berechnung sogenannter thermochemischer Radien ein, die die Gitterenergie eines Kristalls und den Born-

Haber-Kreuzprozess nutzt.^[46,47] Mit diesem Modell kann das Volumen der Ionen sinnvoll abgeschätzt werden. In Tabelle 2 sind die ionischen und thermochemischen Radien einiger mono- und polyatomaren Moleküle sowie das daraus resultierende Volumen $V_{I,\text{bare}}$ aufgelistet.

Ionische Spezies	r_I / nm	$r_{I,\text{thermo}}$ / nm	$V_{I,\text{bare}}$ / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$V_{I,\text{bare,thermo}}$ / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Literatur
H^+	0,068		0,79		[30]
H_3O^+	0,130		5,54		[39]
OH^-	0,133	0,152	5,93	8,86	[39]
Cu^{2+}	0,059		0,52		[30]
Cu^+	0,096		2,23		[30]
Ag^+	0,115		3,84		[30]
Cl^-	0,181	0,168	14,96	11,96	[30]
Br^-	0,196	0,190	18,99	17,30	[30]
I^-	0,220	0,211	26,86	23,70	[30]
I_3^-	0,470	0,272	261,9		[30]
ClO_4^-	0,240	0,225	34,87	28,73	[30]
SO_4^{2-}	0,230	0,218	30,69	26,13	[30]
HSO_4^-	0,190	0,221	17,30	27,23	[30]

Tabelle 2: Radius r_I und thermochemischer Radius $r_{I,\text{thermo}}$ sowie reines molares Volumen $V_{I,\text{bare}}$ und reines, molares thermochemisches Volumen $V_{I,\text{bare,thermo}}$ ionischer Spezies.

Der Effekt der Elektrostriktion kann in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet werden, hier wird im Folgenden ausschließlich Wasser als Lösungsmittel betrachtet, da alle in dieser Arbeit betrachteten Systeme wässrig sind. Durch das Feld eines mono- oder multivalenten Ions werden Wassermoleküle, die sich unmittelbarer Nähe zum Ion befinden, komprimiert, was wiederum in einer Verringerung des Gesamtelektrolytvolumens resultiert, siehe Abbildung 1 C). Entsprechend hat $V_{I,\text{elstr}}^\infty$ ein negatives Vorzeichen. Ist die Elektrostriktion auf das hydratisierende Wasser sehr stark, wie z. B. im Fall eines multivalenten Ions wie Cu^{2+} , so kann das ionische partielle molare Standardvolumen des Ions negativ werden.

Ionische Spezies	$V_I^\infty /$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_{I,\text{elstr}}^\infty /$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$V_{I,\text{intr}}^\infty /$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	Literatur
H^+	-5,4	-7,5		[30,48]
H_3O^+	-5,4	-7,5		[30,48]
H_2O	18,07		16,7	[30]
Cu^{2+}	-38,8			[30]
Cu^+	-13,5			[30]
Ag^+	-7,1			[30,45]
OH^-	1,2	-6,6		[49]
Cl^-	23,3	-4,0	27,21	[30,36]
Br^-	30,2	-3,5	33,59	[30,36]
I^-	41,7	-2,8	44,46	[30,36]
I_3^-	62,7			[30]
ClO_4^-	49,6	-2,4	51,91	[30,36]
SO_4^{2-}	25,0	-13,8	38,64	[30,36]
HSO_4^-	41,2			[30]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ (Monomer)	238,5			[50]
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ (Mizelle)	250,1			[50]

Tabelle 3: Ionische partielle molare Standardvolumina V_I^∞ , berechnete Elektrostriktionsvolumina $V_{I,\text{elstr}}^\infty$ und intrinsische Volumina $V_{I,\text{intr}}^\infty$ verschiedener Reaktionsspezies bei $T = 25^\circ\text{C}$.

2.2 Aktivierungs- und Reaktionsvolumen

In der Elektrochemie existieren einige experimentelle Ansätze um Volumenänderungen bei Reaktionen im Elektrolyten oder bei Oberflächenreaktionen zu bestimmen. Die elektromotorische Kraft einer elektrochemischen Zelle ist abhängig von dem Druck in der Zelle, daher untersuchten Hainsworth, Rowley und MacInnes den Effekt des Wasserstoffdrucks auf die elektromotorische Kraft einer Wasserstoff-Kalomel Zelle, die sich in einem Hochdruck-Behälter befand, bei Drücken von 1 bar bis 400 bar und stellten einen Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft und der Volumenänderung durch die ablaufende Reaktion her.^[51] Bei der Hochdruck-Zyklovoltammetrie wird eine elektrochemische Zelle, durch Eintauchen in hydraulisches Öl in einen Hochdruck-Behälter, Drücken von 1 bar bis etwa 3000 bar ausgesetzt und die Verschiebung des Zyklovoltammogramms in Abhängigkeit des Drucks bestimmt.^[52] Hills und Payne bestimmten die Änderung der Kapazität einer Quecksilber-Elektrode mit dem Druck (bis zu ≈ 2500 bar) und berechneten daraus das Oberflächenexzessvolumen verschiedener Elektrolytlösungen.^[53]

Conway und Currie untersuchten den Effekt von hohen Drücken auf die Kinetik von Elektrodenreaktionen in Bezug auf die Solvensreorganisation und das Aktivierungsvolumen einer elektrochemischen Redoxreaktion mithilfe der Hochdruck-Zyklovoltammetrie. Sie zeigten, dass solche Messungen die Verschiebung des Potentials der Arbeitselektrode zur Folge haben, allerdings auch das Potential der Referenzelektrode durch den Druck verschoben wird und dadurch nur scheinbare Aktivierungsvolumina experimentell zugänglich sind. Ebenso ist die Bedeckung der Arbeitselektrode durch das Adsorbat abhängig von dem anliegenden Druck.^[26] Trotz der druckabhängigen Verschiebung der Referenzelektrode wurde die Hochdruck-Zyklovoltammetrie dazu verwendet, das Aktivierungsvolumen und das Reaktionsvolumen von Redox-Paaren zu bestimmen.^[22,54]

Die Hochdruck-Methode weist verschiedene experimentelle Schwierigkeiten auf: Die Zelle befindet sich in einem Hochdruck-Behälter und wird in hydraulisches Öl getaucht, was unter Umständen zu Verunreinigungen im elektrochemischen System führen kann. Durch den Druck einiger Tausend bar muss die Zelle thermisch äquilibriert werden, was je nach Druck einige Zeit dauert.

Baltruschat entwickelte eine dynamische Methode, bei der ein sehr viel geringerer Druck, moduliert mit einer Amplitude von ± 1 bar, auf die elektrochemische Zelle wirkt. Diese Druckmodulation beeinflusst die Reaktionsrate, das Potential oder die Ladung der Elektrode, was mittels Lock-in-Technik detektiert werden kann.^[28]

Mithilfe dieser Methode untersuchten Baltruschat und Wang das Aktivierungsvolumen der CO Oxidation auf Platin, wobei anzumerken ist, dass auch bei dieser Methode das Potential der Referenzelektrode moduliert wird, was die Autoren aber berücksichtigten.

Im folgenden Abschnitt des Kapitels werden das Aktivierungs- und das Reaktionsvolumen erläutert und voneinander abgegrenzt. Allgemein wird eine Reaktion der Reaktanden A und B mit dem Modell des Übergangszustands $[AB]^\ddagger$ beschrieben, welcher zwischen Edukten und dem Produkt AB gebildet wird:



Das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger entspricht dabei der Änderung des molaren Volumens bei der Bildung des Übergangszustandes $[AB]^\ddagger$ aus den Reaktanden A und B.

$$\Delta V^\ddagger = V^\ddagger - (V_A + V_B) \quad (2.11)$$

V^\ddagger entspricht dabei dem Volumen des Übergangszustands und V_A beziehungsweise V_B bezeichnen die Volumina der Edukte. Die Theorie des Übergangszustandes^[55] liefert einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion und der Änderung der Gibbsenergie bei Aktivierung der Reaktion. Mithilfe der Gibbs'schen Fundamentalgleichung

$$d(\Delta G) = -\Delta S dT + \Delta V dp \quad (2.12)$$

kann ein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante k und Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger hergestellt werden^[56]:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad \text{zu} \quad \left(\frac{\partial \ln(k)}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}. \quad (2.13)$$

Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten führt also zu dem Aktivierungsvolumen. Dies enthält Informationen über den Reaktionsmechanismus, weshalb die Bestimmung von Aktivierungsvolumina bei organischen Synthesen wertvolle Einblicke bietet.^[57,58] Eine Bindungsspaltung hat beispielsweise ein positives Aktivierungsvolumen, da der Übergangszustand weniger kompakt ist und sein Volumen im Vergleich zu dem der Reaktanden daher zunimmt. Bei einer Ionisierung, wie beispielsweise im ersten Schritt einer S_N1 Reaktion, ist das Aktivierungsvolumen aufgrund der Wechselwirkung mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen negativ.^[58]

Die von H. Baltruschat etablierte Methode der Druckmodulation ermöglicht weiterhin die Bestimmung von Adsorptionsvolumina von Gleichgewichtsreaktionen wie $H_{ad} \rightleftharpoons H^+ + e^-$. Das „Adsorptionsvolumen“ beschreibt die Änderung des Volumens bei einer elektrochemischen Reaktion, der Adsorption eines im Elektrolytvolumen hydratisierten Ions auf einer Elektrodenoberfläche. Die Benennung der Volumenänderung nach dem spezifischen Prozess ist allerdings nicht nötig, es handelt sich dabei um das Reaktionsvolumen. Die Bestimmung des Reaktions- oder „Adsorptionsvolumen“ durch die Druckmodulations-Methode ist kompliziert und beruht auf der Annahme einer Langmuir Adsorptionsisotherme und der Potentialunabhängigkeit des Reaktionsvolumens.

Durch die in dieser Arbeit verwendete Drucksprung-Methode ist es möglich, das Reaktionsvolumen $\Delta_R V$ von elektrochemischen Oberflächenprozessen wie beispielsweise einer Adsorption zu untersuchen. Ausgehend von der Gibbs'schen Fundamentalgleichung 2.12 bei konstanter Temperatur T und der Zellspannung φ_0 , mit

$$\varphi_0 = -\frac{\Delta_R G}{n_e \cdot F}, \quad (2.14)$$

eines sich im Gleichgewicht befindenden Systems, kann das Reaktionsvolumen aus der partiellen Ableitung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ nach dem Druck p , beziehungsweise aus der Druckabhängigkeit des Gleichgewichtspotentials der Zelle berechnet werden:

$$\Delta_R V = \left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial p} \right)_T = -n_e F \cdot \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} \right)_T. \quad (2.15)$$

Dabei ist n_e die Zahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen. Das Reaktionsvolumen beziehungsweise die druckabhängige Änderung des Gleichgewichtspotentials repräsentiert die Volumenänderung der Gesamtzelle, es sind sowohl die Prozesse der linken als auch der rechten Halbzelle relevant. $\Delta_R V$ ist das Reaktionsvolumen der Gesamtzelle, $\Delta_R V_r$ ist das Reaktionsvolumen der rechten und $\Delta_R V_l$ das der linken Halbzelle. Bezogen auf die Elektroden ist $\Delta_R V_r = \Delta_R V_{WE}$ das Reaktionsvolumen des Prozesses auf der Arbeitselektrode, engl. *working electrode* (WE) und $\Delta_R V_l = \Delta_R V_{RE}$ das Reaktionsvolumen des Prozesses auf der Referenzelektrode, engl. *reference electrode* (RE):

$$\Delta_R V = \Delta_R V_r - \Delta_R V_l = \Delta_R V_{WE} - \Delta_R V_{RE}. \quad (2.16)$$

Um ein detaillierteres Verständnis von elektrochemischen Oberflächenreaktionen zu erhalten, ist die Betrachtung einer einzelnen Halbzelle beziehungsweise einer einzelnen Elektrodenreaktion sinnvoll. Für die Arbeitselektrode gilt dann:

$$\Delta_R V_{WE} = \Delta_R V + \Delta_R V_{RE} = -n_e F \cdot \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} \right)_T + \Delta_R V_{RE}. \quad (2.17)$$

Das Reaktionsvolumen des auf der Referenzelektrode ablaufenden Prozesses kann im besten Fall berechnet werden, wenn der an der RE stattfindende Gleichgewichtsprozess bekannt ist.

Anhand der Betrachtung einer einfachen Oberflächenreaktion, wie beispielsweise der Abscheidung eines monovalenten Ions aus wässriger Lösung auf der Goldoberfläche der Arbeitselektrode (siehe Abbildung 2), kann das Reaktionsvolumen verdeutlicht werden.

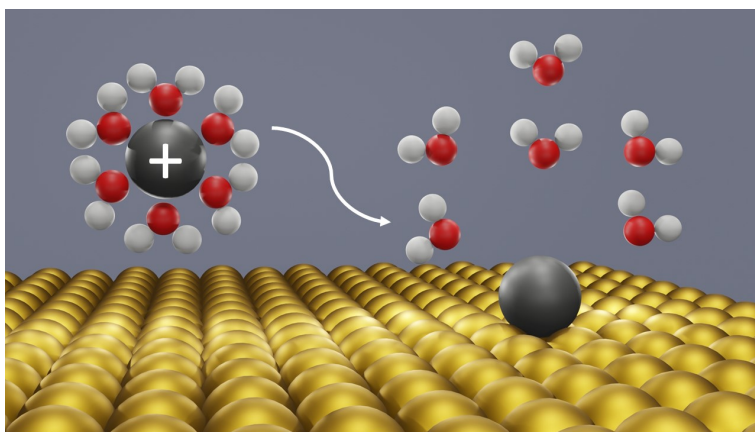


Abbildung 2: Stark vereinfachte, schematische Adsorption eines monovalenten Ions auf einer Goldoberfläche.

Die ablaufende Reaktion kann durch $A^+ (aq) + e^- \longrightarrow A (ad)$ beschrieben werden und das resultierende Reaktionsvolumen setzt sich aus den Volumina der Reaktanden zusammen:

$$\Delta_R V_{WE} = \sum_i \nu_i \cdot V_{i, \text{Produkte}} - \sum_j \nu_j \cdot V_{j, \text{Edukte}} = V_{A, \text{atom}} - (V_{A^+}^\infty + V_{e^-}). \quad (2.18)$$

Das zu verwendende Volumen der Edukte oder Produkte richtet sich danach, wie die Spezies im betrachteten System vorliegen. In dem Beispiel in Abbildung 2 liegt das monovalente Ion in wässriger Lösung vor. Durch das von ihm ausgehende Feld ist es

von einer Hydratschale umgeben, in welcher die Wassermoleküle komprimiert werden. Das Volumen der hydratisierten Spezies A^+ wird daher durch das ionische partielle molare Standardvolumen $V_{A^+}^\infty$ repräsentiert. Auf der Produktseite liegt die adsorbierte Spezies atomar vor, weshalb die Verwendung des atomaren Volumens $V_{A,atom}$ angemessen ist. Das partielle molare Volumen eines Elektrons im Metall wurde von Heusler und Gaiser in erster Näherung mit der Theorie des freien Elektronengases aus der Kompressibilität und der Fermi-Energie für Kupfer, Silber und Gold auf $V_{e^-} = 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ abgeschätzt.^[59]

Beispielhaft kann die Abscheidung von Ag^+ auf der Goldoberfläche der Arbeitselektrode durch $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag(ad)$ beschrieben werden. Die Wassermoleküle, die das Ag^+ Ion im Elektrolytvolumen umgeben, sind aufgrund des elektrischen Felds komprimiert. Wird das Ion aus der Lösung entfernt, resultiert eine Volumenzunahme durch die Expansion der Wassermoleküle, siehe in Abbildung 3 den Beitrag $-V_{Edukte}^\infty$. Gleichzeitig wird der Beitrag durch das intrinsische Volumen des Ag^+ entfernt, was ebenfalls in $-V_{Edukte}^\infty$ berücksichtigt wird. Durch den positiven Beitrag des bei der Reaktion entstehenden Produkts $+V_{Produkt, atom}$ wird das zuvor mit dem intrinsischen Volumen einhergehende entfernte Eigenvolumen direkt ersetzt.

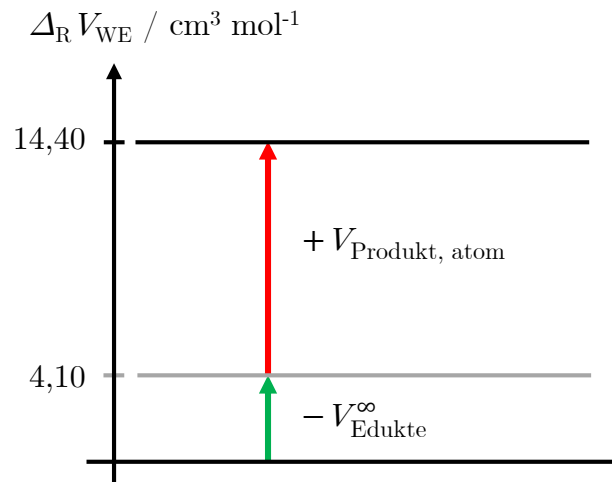


Abbildung 3: Schematische Darstellung zur Beschreibung des Reaktionsvolumens bei der Adsorption von Ag^+ auf Au(111), mit $+V_{Produkt, atom}$ für das Produkt Ag (ad) und $-V_{Edukte}^\infty$ für die Edukte Ag^+ und e^- .

Experimentelle Aspekte der Drucksprung-Methode

Die Auslenkung des Gleichgewichtspotentials der elektrochemischen Zelle wird bei der in dieser Arbeit verwendeten Methode über Drucksprünge durchgeführt. Um eine schnelle Änderung des Gleichgewichtspotentials zu erzielen, muss auch die Änderung des Drucks schnell sein, weshalb die Drucksprünge über Gas-Stöße (Argon) realisiert werden, die über ein Magnetventil gesteuert werden und über eine dünne Teflon-Membran auf eine luftfrei mit Elektrolytlösung befüllte elektrochemische Zelle wirken, die eine WE, RE und Gegenelektrode, engl. *counter electrode* (CE) beinhaltet. Die Zelle muss luftfrei befüllt sein, da Luftblasen im Gegensatz zu Wasser stark komprimiert werden können, wenn Druck an die Zelle angelegt wird. Daher muss die elektrochemische Zelle nach dem Befüllen mit Elektrolytlösung evakuierbar und hermetisch verschließbar sein. Ausgehend von dem Magnetventil wird das Gas über einen Teflon-Schlauch und eine Swagelok-Verbindung zur Zelle geführt, siehe Abbildung 4. Der Druck wird direkt vor der Zelle mithilfe eines Drucksensors gemessen.

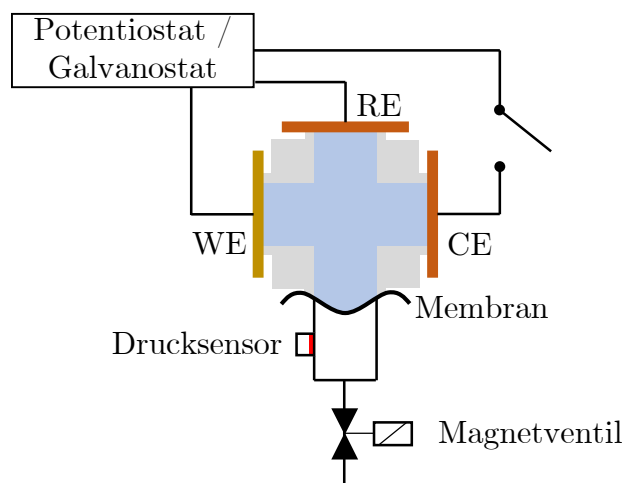


Abbildung 4: Schematisches Schaltbild der elektrochemischen Zelle mit Magnetventil und Drucksensor in der Argon-Leitung, über die der Druck auf die Teflon-Membran und so auf die Zelle wirkt.

3.1 Die Druckzelle

In Abbildung 5 ist der Aufbau der elektrochemischen Druckzelle dargestellt, der Grundkorpus ist ein Teflon-Gehäuse (1) mit vier runden Öffnungen der jeweiligen Fläche $A = 0,2 \text{ cm}^2$. Drei dieser Öffnungen (2) sind für die Elektroden vorgesehen, die mithilfe der Gewindestangen (3) durch PEEK-Blöcke (Polyetheretherketon (PEEK)) (4) angepresst werden. Wird die Zelle mit Elektrolyt befüllt, stehen die Elektroden, die über Kontaktspannen aus Phosphorbronzeblech, welche an (5) befestigt werden, kontaktiert sind, über diese Öffnungen in Kontakt mit der Elektrolytlösung.

Die vierte Öffnung (6) wird mit einer dünnen Teflon-Membran ($d = 50 \mu\text{m}$) und einem PEEK-Block mit Gewindeöffnung geschlossen, welcher durch eine Swagelok-Verbindung mit der Argon-Leitung, einem Drucksensor und einer Membranpumpe verbunden ist. Der Grundkorpus besitzt eine weitere, kleine Öffnung ($\varnothing = 0,55 \text{ mm}$) im Boden, durch welche ein Draht der Dicke $0,5 \text{ mm}$ geführt werden kann. Dieser kann dann als zweite Referenzelektrode genutzt werden, siehe Kapitel 3.3. Oberhalb des Grundkorpus wird das Teflon-Gehäuse über einen O-Ring (7) ($\varnothing = 15 \text{ mm}$, $d = 1 \text{ mm}$) mit einem Glasring (8) verbunden, welcher als Sichtfenster dient. Dieser ist ebenfalls über einen O-Ring mit einem Teflon-Deckel (9) verbunden. Dieser besitzt eine vertikale (10) und eine horizontale (11) Öffnung, über letztere sind eine Argon-Leitung und eine Membranpumpe angeschlossen. Die vertikale Öffnung dient als Durchführung für den Teflon-Stempel (12), der die Zelle hermetisch verschließt. Nach oben werden die Öffnung und der Stempel mit einem O-Ring ($\varnothing = 8 \text{ mm}$, $d = 2 \text{ mm}$) abgedichtet.

Bevor der Stempel in die Apparatur integriert wird, wird die Teflon-Membran mithilfe der Membranpumpe nach außen gedehnt. Gleichzeitig strömt Argon von oben, über den Anschluss im Teflon-Deckel, in das Zellinnere. Dann kann die Elektrolytlösung mit einer Pipette im Argon-Gegenstrom in den Grundkorpus überführt werden. Um etwaige Luft- oder Argon-Blasen im Zellinneren zu vermeiden, wird der Teflon-Deckel nun mit dem Stempel verschlossen, dieser aber noch nicht auf den Grundkorpus gedrückt. Über den horizontalen Anschluss im Teflon-Deckel kann nun eine weitere Membranpumpe zur Erzeugung von Unterdruck genutzt werden, wodurch die Elektrolytlösung entgast wird. Ist durch den Glasring kein Aufsteigen von Blasen mehr zu erkennen, wird durch die horizontale Öffnung im Teflon-Deckel wieder ein Argon-Strom geleitet und der Stempel kann nun auf den Grundkorpus gedrückt werden, um die Zelle hermetisch zu verschließen.

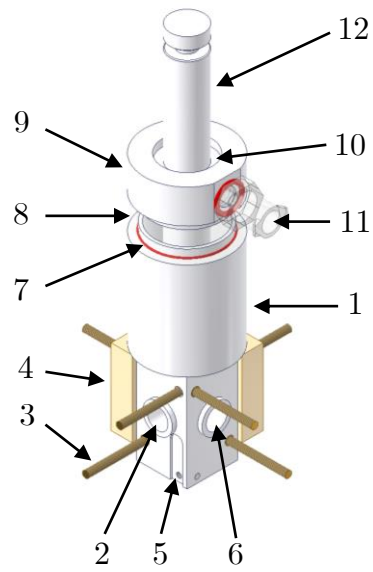


Abbildung 5: Aufbau der Druckzelle mit **1** Teflon-Grundkorpus, **2** Gewindestangen, **3** PEEK-Blöcken, **7** O-Ring, **8** Glasring, **9** Teflon-Deckel und **12** Teflon-Stempel.

3.1.1 Bestimmung des Drucks außerhalb und innerhalb der Zelle

Da die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials von der auf die Elektroden wirkenden Druckänderung abhängt, ist die Druckmessung außerhalb der Zelle nur bedingt ausreichend. Zur Bestimmung des Argon-Drucks und dessen Änderung bei einem Drucksprung auf die elektrochemische Zelle werden verschiedene Methoden verwendet, welche in diesem Unterkapitel dargelegt werden.

Drucksensor

An dem PEEK-Block, durch den die Teflon-Membran an einer der Öffnungen des Teflon-Grundkorpus befestigt ist, ist sowohl eine Membranpumpe als auch, über eine Swagelok-Verbindung, die Argon-Leitung angeschlossen. Die Swagelok-Verbindung besitzt eine kleine Öffnung, an welcher ein SMD-Drucksensor befestigt ist. Der Drucksensor besitzt eine Silizium-Membran, die sich bei anliegendem Druck biegt, implantierte Widerstände ermöglichen die Druckmessung über den piezoresistiven Effekt. Der Sensor ist ein absoluter Drucksensor mit hoher Genauigkeit, der für Drücke von ± 12 bar geeignet ist. Ein ähnlich aufgebauter Drucksensor, der zusätzlich noch mit einer Silikon-Schicht überzogen ist, ermöglicht auch die Druckmessung innerhalb der mit Wasser gefüllten Zelle. Abbildung 6 zeigt den Aufbau zur Installation des Sensors in der Zelle. Die dauerhafte Installation eines Drucksensors in der Zelle ist nicht

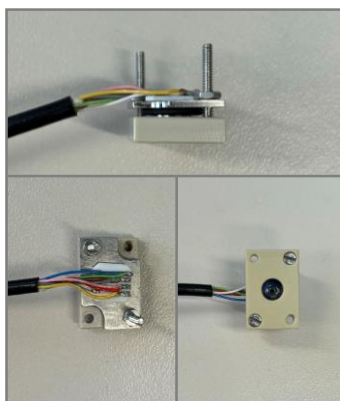


Abbildung 6: SMD-Drucksensor (Mouser) eingespannt zwischen einem PEEK-Block mit Öffnung und einer Aluminium-Platte zur Installation innerhalb der Zelle, die Abdichtung erfolgt durch einen um den Sensor geführten O-Ring.

möglich, da die untersuchten elektrochemischen Systeme häufig Elektrolytlösungen mit niedrigen pH-Werten nutzen und diese Lösungen die Silikon-Schicht angreifen.

Druck innerhalb der Zelle

Die Messung der Druckverschiebung kann durch die Installation eines Piezo-Kristalls innerhalb der Zelle ermöglicht werden, wofür prinzipiell verschiedene Materialien geeignet sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Eignung von Quarz-Kristallen (eigentlich für Quarzkristallmikrowaage, engl. *electrochemical quartz crystal microbalance* (EQCM) genutzt, SiO_2 , tectra), polykristallinen Piezokeramiken wie Bariumtitanat (BaTiO_3 , CONRAD) oder Bleizirkonat-Bleititanat Mischungen (PbTiO_3 - PbZrO_3 , PI) sowie metallisierter Polyvinylidenfluorid-Folie (PVDF) getestet.

Der Quarz-Kristall ist ein beidseitig vergoldeter runder Piezo-Kristall, der im Radialmodus schwingt, siehe Abbildung 8. Durch die Gold-Beschichtung kann er direkt als Elektrode verwendet werden, indem er auf der Vorderseite, siehe Abbildung 7 C oben, durch ein Phosphorbronze-Blech kontaktiert wird. Die piezoelektrische Messung erfolgt über eine weitere Kontaktierung an der Rückseite des Kristalls, siehe Abbildung 7 C unten. Das mithilfe des Quarz-Kristalls erhaltene Signal ist gut reproduzierbar und stellt den Druck in der Zelle dar, jedoch führt die geringe Dicke des Kristalls häufig dazu, dass dieser bricht, da er an die Zelle gepresst werden muss.

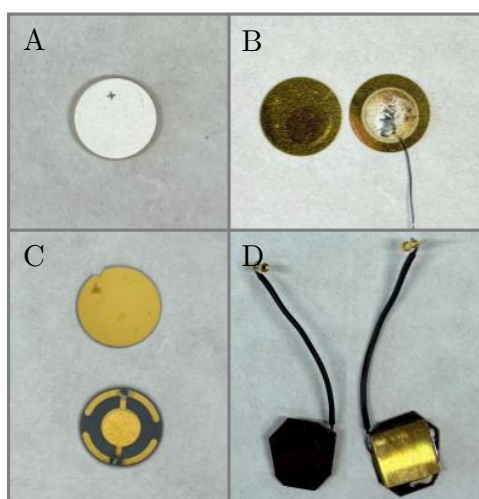


Abbildung 7: Zur Messung des Drucks innerhalb der Zelle verwendete Materialien **A** modifizierter Bleizirkonat-Bleititanat-Werkstoff, Ag siebgedruckt (PI, $d = 1$ mm), **B** piezokeramisches Element (BaTiO_3) (CONRAD; $d = 0,2$ mm), **C** Quarz-Kristall (tectra, $d = 0,25$ mm) und **D** mit PVDF-Folie beklebte Messingplatte.

Der Bariumtitanat-Piezo (Abbildung 7 **B**) ist im apparativen Umgang einfacher, eignet sich jedoch nicht für die Druckmessung innerhalb der Zelle, siehe Abbildung 72 im Anhang, da der Kristall aufgrund seiner Orientierung sensitiv auf radiale Druckänderung ist und die Druckänderung in der Zelle nicht gut wiedergibt, siehe Abbildung 8.

Die auf eine Messingplatte geklebte, metallisierte PVDF-Folie stellt die Änderung des Drucks in der Zelle gut dar, siehe Abbildung 71 im Anhang. Bei einer elektrochemischen Messung kann die Folie allerdings nicht in Kontakt mit der Elektrolytlösung stehen und muss mit einem dünnen vergoldeten Deckglas gegen das Zellinnere abgeschirmt werden, wobei die dünnen Deckgläser beim Anpressen an die Zelle häufig brechen.

Der schließlich verwendete Piezo-Kristall (Abbildung 7 **A**) ist durch die Beschichtung mit Silber beidseitig leitfähig. Um den Piezo direkt als Elektrode zu nutzen, kann der versilberte Piezo mit einer Goldschicht bedampft werden oder die Silberschicht mit Caro'scher Säure gelöst und die zurückbleibende Keramik beidseitig mit Gold bedampft werden. Im Gegensatz zum Quarz-Kristall und BaTiO_3 -Piezo ist dieser Piezo-Kristall sensitiv auf Druckänderungen entlang der Dicke des Kristalls (Abbildung 8). Im Originalzustand, das heißt versilbert, wird der Piezo zwischen die Metall-Gegenelektrode und eine Messingplatte gespannt.

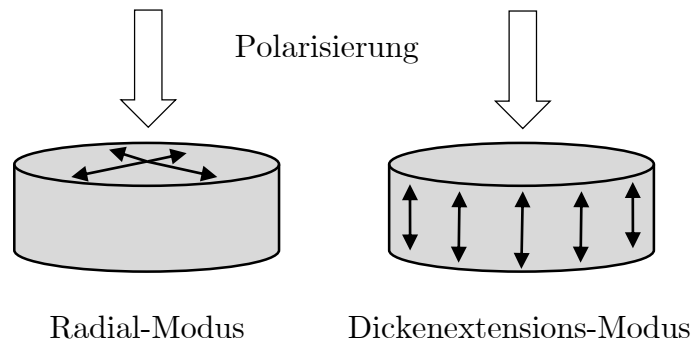


Abbildung 8: Mögliche Modi von Piezo-Kristallen bei vertikaler Polarisierung, adaptiert aus^[60].

Die Druckmessung verläuft über die Messung der Ladungsänderung der Piezo-Oberfläche zwischen Gegenelektrode und Messingplatte zeitgleich zur eigentlichen Messung. Mittels eines Ladungsverstärkers wird das Signal dann in eine Spannung umgewandelt. Um dieser Spannung einen Druck zuordnen zu können, muss das Signal geeicht werden. Hierfür kann ein mit Silikon beschichteter Drucksensor, wie

im vorigen Absatz beschrieben, in die Zelle eingebaut werden, die mit Wasser gefüllt wird, siehe Abbildung 9.

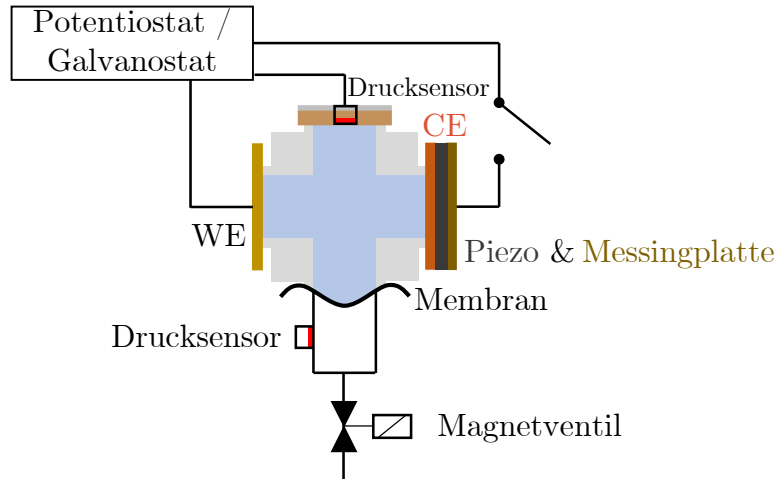


Abbildung 9: Schematisches Schaltbild der elektrochemischen Zelle mit in die Zelle eingebautem Drucksensor sowie Piezo auf der Rückseite der Gegenelektrode.

Der Verlauf der Ladungsänderung beziehungsweise der Spannung mit dem Druck ist, wie in Abbildung 10 zu erkennen, linear, wodurch der gemessenen Spannung während des Experiments ein tatsächlicher Druck innerhalb der Zelle zugeordnet werden kann. Die Steigung kann über $y = 0,47 \cdot x/N + 0,09$, mit dem Normierungsfaktor $N = 1,633$ des Drucksensors berechnet werden. Eine Druckamplitude von -5 bar entspricht also einer Spannungsamplitude von $-1,3$ V.

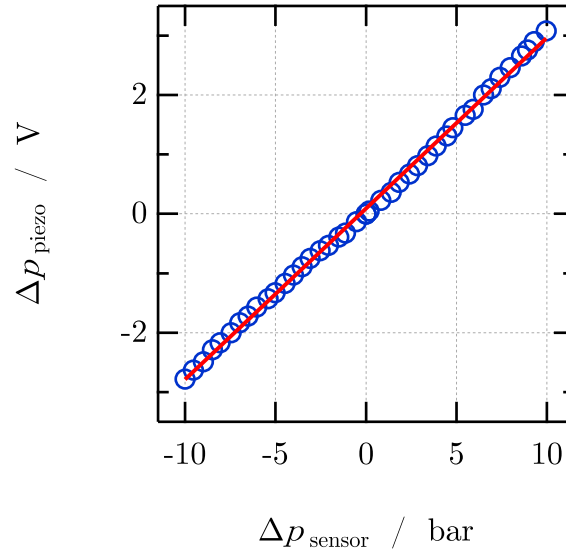


Abbildung 10: Verlauf des aus der Oberflächenladung des $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ Piezokristalls resultierenden Spannungssignals mit dem Druck, gemessen durch einen SMD-Drucksensor in Wasser.

Die Verwendung des Piezo birgt noch einen weiteren Vorteil, denn bei Anwesenheit von Luft- oder Argon-Blasen verändert sich die Oberflächenladung und somit das Spannungssignal des Piezo-Kristalls aufgrund der veränderten Komprimierbarkeit der Elektrolytlösung. Abbildung 11 zeigt das Spannungssignal eines Drucksprungs auf eine Zelle ohne (schwarz) und auf eine Zelle mit Gas-Einschlüssen. Bei einem Aufbau ohne Gas-Einschluss (schwarz) folgt die Oberflächenladung des Piezokristalls, und damit auch die hier dargestellte Spannung direkt auf die Druckänderung und bleibt während des Drucksprungs konstant. Die Größe der Spannungsänderung ist proportional zur Größe der Druckänderung. Bei mangelhafter Entlüftung des Elektrolyten oder Undichtigkeit der Zelle, die entweder dem Aufbau geschuldet ist oder im Laufe des Experiments auftritt, resultiert ein Spannungssignal, wie in Abbildung 11 in Rot dargestellt. Die Oberflächenladung des Piezokristalls beziehungsweise die Spannung ändert sich zwar ebenfalls instantan mit dem Druckstoß, doch die Amplitude ist verringert und die Oberflächenladung des Piezokristalls beziehungsweise die Spannung bleibt während des Pulses nicht konstant. Daher dient dieses Spannungssignal auch der Überprüfung des Aufbaus auf Luftblasen oder Undichtigkeit.

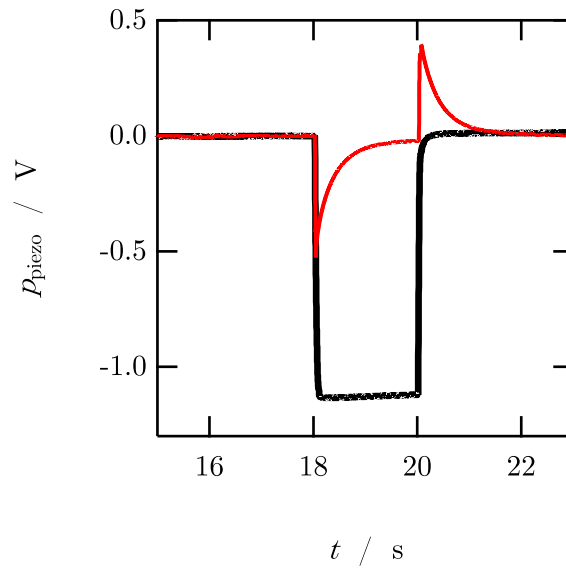


Abbildung 11: Spannungssignal des Piezo (Schwarz: ohne Gas-Einschlüsse, Rot: mit Gas-Einschlüssen) bei einem Drucksprung mit einer Amplitude von 5 bar auf die Zelle.

3.1.2 Bestimmung der Temperaturänderung bei einem Drucksprung

Da die Anwendung eines Drucksprungs auf die elektrochemische Zelle aufgrund von adiabatischer Kompression zu einer Temperaturänderung in der Zelle führen kann, siehe Kapitel 4.5, wurde die Temperaturänderung bei Drucksprüngen verschiedener Amplituden bestimmt. Für eine solche Messung wird ein Folien-Thermoelement des Typs Eisen-Konstantan ($S \approx 50 \mu\text{V K}^{-1}$) in die mit Wasser gefüllte Zelle eingebaut, der Aufbau für die Installation ist in Abbildung 12 dargestellt. Abbildung 13 zeigt das Verhalten der Thermospannung U des Thermoelements bei einem Drucksprung. Bei einer positiven Druckänderung $\Delta p = 3 \text{ bar}$ steigt U um ungefähr $0,3 \mu\text{V}$ an, bei der negativen Druckänderung $\Delta p = -3 \text{ bar}$ sinkt U um etwa $0,3 \mu\text{V}$. Die Temperaturänderung aufgrund der Druckänderung kann mit dem Seebeck-Koeffizienten S des Thermoelements über

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{\Delta U \cdot S^{-1}}{\Delta p} \quad (3.1)$$

zu $\Delta T/\Delta p \approx 2 \text{ mK bar}^{-1}$ berechnet werden. Vorerst ist festzuhalten, dass es sich um eine geringe Temperaturänderung handelt. Die Auswirkungen auf die Messgröße der Drucksprung-Methode werden ausführlich in Kapitel 4.5 diskutiert.

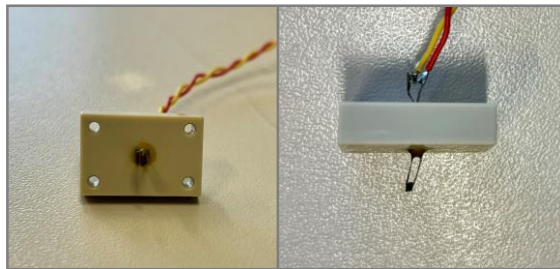


Abbildung 12: Eisen-Konstantan Folien-Thermoelement, verklebt in einem PEEK-Block zur Installation des Thermoelements in der Zelle.

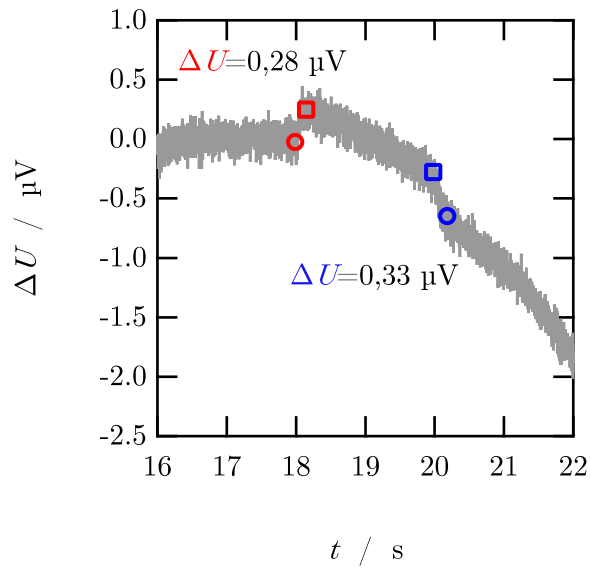


Abbildung 13: Temperaturänderung eines Thermoelements in H_2O bei einem Drucksprung mit einer Amplitude von 3 bar.

3.2 Experimentelle Durchführung und Auswertung

3.2.1 Potentiostatische Methode

Innerhalb dieser Arbeit werden elektrochemische Systeme diskutiert, die mithilfe eines 3- oder 4-Elektroden-Aufbaus gemessen werden können. Der 3-Elektroden-Aufbau nutzt Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode zur Aufnahme von Zykelvoltammogrammen beziehungsweise zur Einstellung eines bestimmten Potentials an der Arbeitselektrode. Bei der Durchführung einer Drucksprung-Messung muss die Zelle, damit eine Potentialantwort detektiert werden kann, im Zellpotential ohne äußeren Stromfluss, engl. *open circuit potential* (ocp) Modus sein, das heißt die Arbeitselektrode wird elektrisch von der Gegenelektrode getrennt und das Potential an der Arbeitselektrode nicht mehr geregelt. Abbildung 14 zeigt den exemplarischen Verlauf des Potentials E , des Drucks p und der verstärkten Potentialdifferenz $\Delta\varphi_0$ zwischen Referenz- und Arbeitselektrode, mit Potentialantworten auf die Drucksprünge, einer Au(111) Arbeitselektrode in 100 mM CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ bei Anwendung des hier als „potentiostatische Methode“ bezeichneten Messvorgangs.

Bei der potentiostatischen Messmethode wird das Startpotential E für $t = 0$ bis 5 s mithilfe des Potentiostaten konstant gehalten, anschließend wird die Zelle in den ocp Modus geschaltet. Während dieser 5 s wird auch der Strom, der im ocp Modus zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt detektiert. Der sogenannte Hintergrund- oder Kompensationsstrom I_{bias} wird während der Messung, in der das System im ocp Modus ist ($t = 5$ bis 29 s) in das System eingespeist, um eine zu drastische Verschiebung der verstärkten Potentialdifferenz von Arbeits- und Referenzelektrode ($\Delta\varphi_0 = \pm 10$ mV) zu verhindern. Bei einer langsamen Potentialverschiebung von Arbeits- und Referenzelektrode im ocp Modus wird diese also durch den Hintergrundstrom I_{bias} kompensiert.

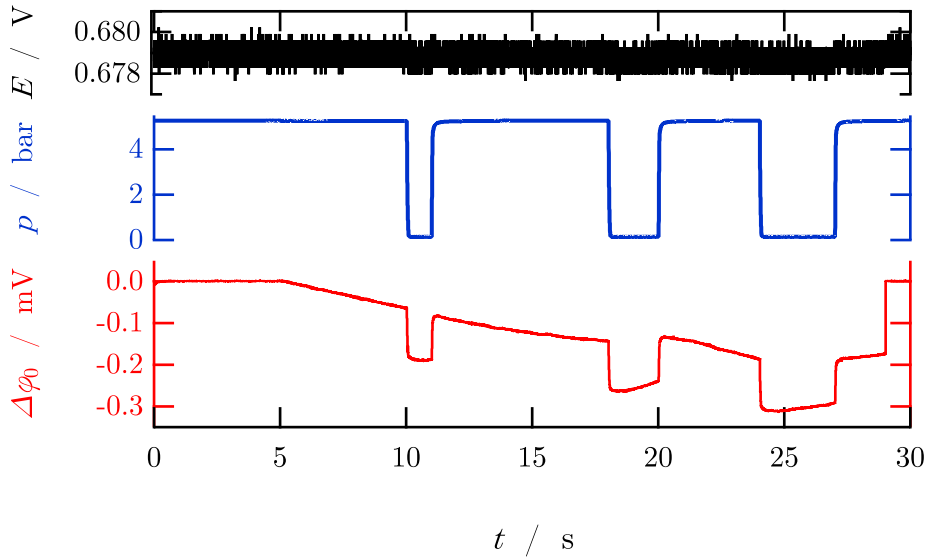


Abbildung 14: Exemplarischer Verlauf des Potentials E , des Drucks p und des Gleichgewichtspotentials $\Delta\varphi_0$ einer Au(111) Elektrode in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 bei Anwendung der potentiostatischen Methode.

Das elektrochemische System befindet sich bei dem in der Abbildung verwendeten Startpotential in einem Gleichgewicht, was dadurch zu erkennen ist, dass E über die gesamte Dauer der Messung so konstant bleibt, dass die verstärkte Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode im ocp Modus, siehe $\Delta\varphi_0$ (rot) in Abbildung 14, zwischen $t = 5$ s und 29 s kleiner als 0,3 mV ist. Wirkt ein Drucksprung, beispielsweise bei $t = 10 - 11$ s, auf die Zelle, ist eine instantane Potentialantwort in $\Delta\varphi_0$ zu erkennen. Nach $t = 29$ s wird die Zelle wieder in den potentiostatischen Modus geschaltet und E wird wieder auf den Ausgangswert, das vorher eingestellte Potential, geregelt.

Im 4-Elektroden-Aufbau werden drei Au(111) Elektroden als Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode sowie eine zusätzliche Referenzelektrode verwendet. Durch die Installation der zusätzlichen Referenzelektrode (Pd/H₂) kann die Au(111) Referenzelektrode als zweite Arbeitselektrode agieren. Dadurch kann die Referenzelektrode für eine Messung präpariert, also der auf ihrer Oberfläche ablaufende Prozess eingestellt werden, was die Untersuchung von Systemen ermöglicht, bei denen die Verwendung einer Referenzelektrode aus Kupfer oder Silber nicht möglich ist. Während der Drucksprung-Messung befindet sich die Zelle im ocp Modus und das Potential der Au(111) Arbeits- und Au(111) Referenzelektrode wird über die Pd/H₂ Referenzelektrode detektiert.

3.2.2 Galvanostatische Methode

Bei Anwendung der galvanostatischen Methode wird ein Oberflächenzustand durch die Einspeisung von Ladung in das System präpariert. Entsprechend muss die Zelle für die gesamte Messdauer von 30 s im ocp Modus sein, da der präparierte Zustand beim Anlegen eines Potentials verändert würde.

Abbildung 15 zeigt den Verlauf des Potentials E , des Drucks p und des Gleichgewichtspotentials $\Delta\varphi_0$, mit Potentialantworten auf die Drucksprünge, einer Au(111) Arbeitselektrode in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 bei Anwendung der galvanostatischen Methode. Druck p und Potential E verlaufen ähnlich wie bei der potentiostatischen Methode, $\Delta\varphi_0$ zeigt wie auch bei der potentiostatischen Methode direkte Potentialantworten auf die Drucksprünge.

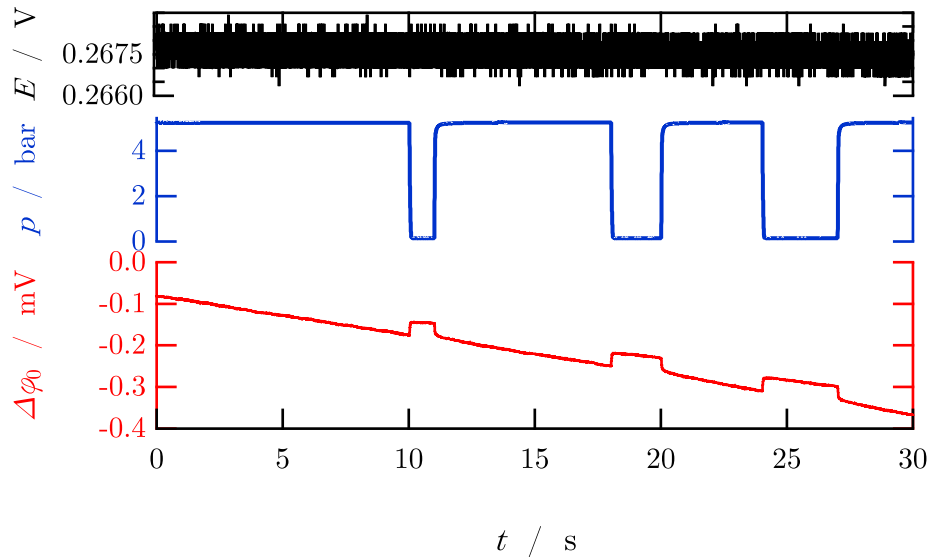


Abbildung 15: Exemplarischer Verlauf des Potentials E , des Drucks p und des Gleichgewichtspotentials $\Delta\varphi_0$ einer Au(111) Elektrode in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 bei Anwendung der galvanostatischen Methode.

Die galvanostatische Methode eignet sich, um bestimmte Oberflächenzustände, wie zum Beispiel die Bildung einer geordneten Überstruktur ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$, siehe Kapitel 5.1) auf der Arbeitselektrode kontrolliert und fein abgestuft zu präparieren. Dabei wird durch einen externen Stromgeber eine bestimmte Ladung in das System eingespeist, sodass sich das Potential langsam dem des gewünschten Oberflächenzustands nähert. Während dieser Annäherung kann dann die Drucksprung-Messung durchgeführt werden. Nähert sich das System einem Phasenübergang, der mit einem

erhöhten Ladungsfluss verbunden ist, ändert sich das an der Arbeitselektrode anliegende Potential langsamer, da erst genug Ladung in das System fließen muss, um den Übergang zu durchqueren. Durch die verzögerte Änderung des Potentials kann die Potentialantwort an dem spezifischen Potential des Übergangs gemessen werden.

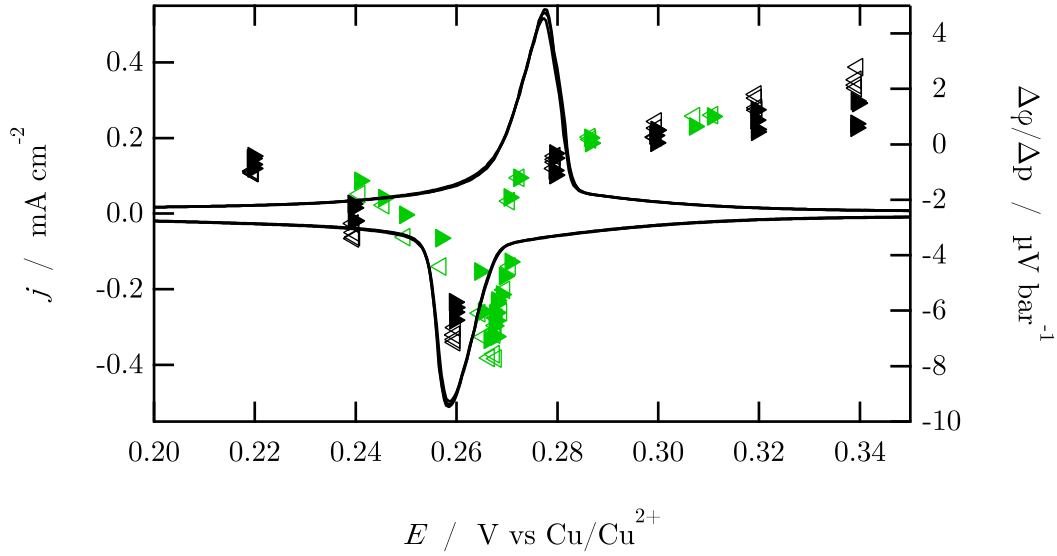


Abbildung 16: Vergleichende Darstellung der Datenpunkte bei Bildung einer geordneten Überstruktur ($(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$) auf Au(111) in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 bei Anwendung der potentiostatischen Methode (schwarz) beziehungsweise der galvanostatischen Methode (grün).

3.2.3 Auswertung der Potentialantworten

Da das Reaktionsvolumen $\Delta_R V$ über

$$\Delta_R V = -n_e F \cdot \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} \right)_T, \quad (3.2)$$

also die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials bei Druckänderung, berechnet werden kann, muss die Höhe der Potentialantwort $\Delta \varphi_0$ bestimmt werden und der Quotient aus der Höhe der Potentialantwort und der Drucksprung-Amplitude gebildet werden, um den sogenannten Druckkoeffizienten $\Delta \varphi_0 / \Delta p$ zu erhalten.

Abbildung 17 zeigt die exemplarische Potentialantwort einer Au(111) Elektrode in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 bei einem Ruhepotential von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,76 \text{ V}$ auf einen Drucksprung von -5 bar in Schwarz und in Rot dieselbe Potentialantwort, die allerdings so angepasst wurde, dass die Kurve von $t = 15 - 18 \text{ s}$ auf $0 \mu\text{V}$ liegt.

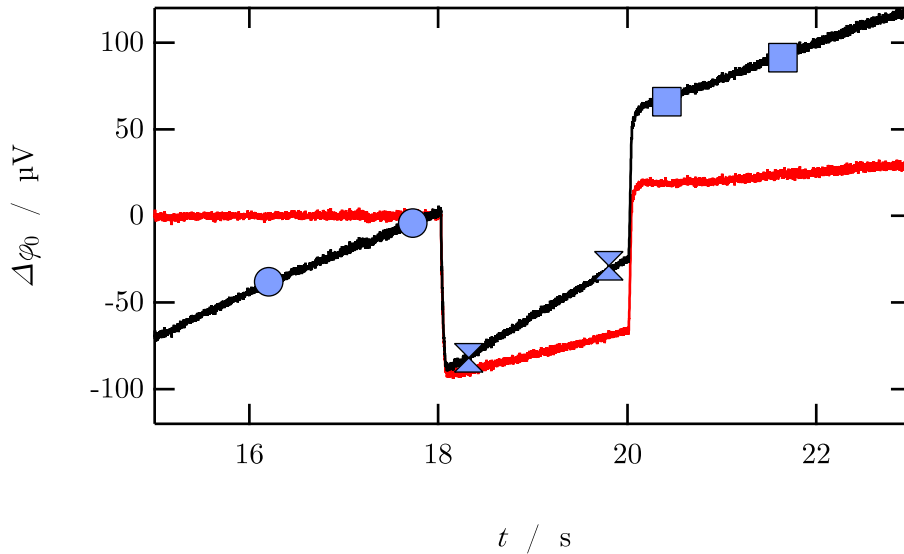


Abbildung 17: Exemplarische Potentialantwort einer Au(111) Elektrode in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 bei einem Ruhepotential von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,76 \text{ V}$, Rohdaten (schwarz), mit Symbolen, die die Bereiche der jeweiligen Regressionen darstellen und die angepasste Potentialantwort (rot).

An den Verlauf von $\Delta \varphi_0$ vor dem Drucksprung wird eine lineare Regression angepasst. Die Größe dieses Bereichs ist durch die Verwendung zweier Cursor frei wählbar. An den Verlauf von $\Delta \varphi_0$ während eines Drucksprungs wird ein Polynom 2. Grades angepasst, um etwaige Krümmungen der Potentialantwort mit einzubeziehen. An den

Verlauf von $\Delta\varphi_0$ nach dem Drucksprung wird ebenfalls ein Polynom 2. Grades angelegt. Sowohl für diesen Bereich als auch für den Bereich während des Drucksprungs kann die Größe ebenfalls durch das händische Versetzen zweier Cursor variiert werden. Auf diese Weise kann die Anpassung an den $\Delta\varphi_0$ Verlauf bestmöglich erfolgen. Die Differenz der Regressionskurven liefert am Start- und Endpunkt des Drucksprungs die Höhe der linken und rechten Seite der Potentialantwort und der Quotient dieser Höhe und der Drucksprungamplitude liefert den Druckkoeffizienten bei positiver und negativer Variation des Drucks.

3.3 Präparation der Elektroden

Goldelektroden

Jedes in dieser Arbeit gezeigte System verwendet einen (111)-texturierten Goldfilm als Arbeitselektrode. Für die Präparation der Arbeitselektroden werden $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ Glas- bzw. Saphir-Substrate mit Peroxomonoschwefelsäure gereinigt und in ultrapurem Wasser ausgekocht. Nach erneuter Reinigung in ultrapurem Wasser werden die Substrate in einer Butangas-Flamme getrocknet und in eine UHV-Aufdampfkammer überführt. Bei einem Druck $< 5 \cdot 10^{-6}$ mbar werden die Substrate dann mit einer ca. 1 nm dicken Chrom-Schicht bedampft, welche als Haftschrift zwischen Glas/Saphir und Gold dient. Im Anschluss daran wird ein ca. 250 nm dicker Goldfilm auf die Substrate aufgedampft. Im Fall der Glassubstrate ist es nicht möglich, die Kammer vor bzw. während des Aufdampfens auszuheizen. Des Weiteren wurde auf den Glas-Substraten mit Raten von 1 nm s^{-1} bis 2 nm s^{-1} Gold aufgedampft. Bei Verwendung der Saphir-Substrate wurde ersichtlich, dass sich kleine Raten ($< 0,1\text{ nm s}^{-1}$) und hohe Temperaturen ($T > 200^\circ\text{C}$) während des Aufdampfens vorteilhaft auf den resultierenden Goldfilm auswirken. In Systemen, die die Verwendung von (111)-texturierten Goldfilmen als Referenz- bzw. Gegenelektrode benötigten, wurden die Elektroden analog der oben beschriebenen Vorgehensweise präpariert.

Referenz- und Gegenelektroden

Die Systeme der Unterpotentialabscheidung von Kupfer sowie Silber auf Au(111) (siehe Kapitel 5.1 und 5.2) ermöglichen die Verwendung von dünnen Metallfolien als Referenz- und Gegenelektrode. Für die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) werden ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) Kupfer-Folien mit einer Dicke von $50\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Die Oberfläche dieser Folie ist aufgrund der Walzung suboptimal für die Verwendung als Elektrode, daher werden die Folien in Peroxoschwefelsäure geätzt und mit suprapurem Wasser gereinigt. Vor Beginn einer Messung werden einige tausend Monolagen Kupfer auf der Referenzelektrode abgeschieden, wodurch eine Oberfläche erhalten werden kann, die eine geeignetere Gleichgewichtsstruktur aufweist.

Die Präparation der ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 75\text{ }\mu\text{m}$) Silber-Referenz- und Gegenelektroden für die Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au(111) verläuft analog zur Präparation der Kupfer-Elektroden. Nach der Reinigung werden einige tausend Monolagen Silber auf der Referenzelektrode abgeschieden.

Palladium-Hydrid Referenzelektrode

Bei Messungen im 4-Elektroden Modus (siehe Kapitel 5.3, 6 und 7) werden (111)-texturierte Goldfilme als Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode verwendet. Mit diesem Aufbau kann das Elektrodenpotential nicht eindeutig bestimmt werden, da die Au(111) Elektroden keine gemeinsame Komponente mit den in dieser Arbeit verwendeten Elektrolytlösungen aufweisen, weshalb keine Gleichgewichtseinstellung zwischen Elektrolyt und Elektrode erfolgt. Um dennoch das Elektrodenpotential zu bestimmen, wird eine vierte Elektrode, die Palladium-Hydrid Referenzelektrode, in die jeweiligen Systeme integriert. Die Präparation des 0,5 mm dicken Palladium-Drahtes erfolgt nach der Methode von Conway und Currie, bei der der Draht in H_2SO_4 oder HClO_4 gegen einen Platin-Draht abwechselnd kathodisch und anodisch polarisiert wird. Abschließend erfolgt die Polarisierung in kathodische Richtung unter, durch H_2 Blasen sichtbarer, Wasserstoffentwicklung am Palladium-Draht.^[26] Durch diese Präparation bildet sich an der Oberfläche des Palladium-Drahtes eine Mischung aus α - und β -Palladiumhydrid, welches während einer Messung in wässrigen Elektrolyten im Gleichgewicht mit dort vorhandenen Protonen steht.

3.4 Aufbau zur Verringerung des Sauerstoffgehalts

In einigen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme findet in dem relevanten Potentialbereich die Reduktion von Restsauerstoff in der Elektrolytlösung statt. Diese Reduktionsreaktion beeinflusst die Messung des Reaktionsvolumens dadurch, dass das System nicht in einem Gleichgewicht ist, was wiederum die Aussagekraft des erhaltenen Reaktionsvolumens schmälert, da eine Abschätzung des Einflusses der Sauerstoffreduktion nicht möglich ist, siehe Kapitel 4.6.

In Abbildung 18 ist der Aufbau eines Vakuum-/Argon-Behälters **7** dargestellt, der das Eindringen von Sauerstoff in den unteren Teil der Zelle **5** verhindert. Eine weitere Maßnahme zur Verringerung des Sauerstoffgehalts der Elektrolytlösung stellt das Durchspülen des Elektrolyten vor Beginn der Messung dar. Bei dieser Prozedur wird eine Glaspipette in den Elektrolyt, welcher sich bereits in der Zelle befindet, eingeführt. Die Pipette ist mit einer Argon-Leitung verbunden, wodurch Argon in den Elektrolyt eingeleitet wird. Nach vollständigem Aufbau der elektrochemischen Zelle, das heißt der in Abbildung 5 gezeigte Aufbau inklusive Elektroden und Teflon-Membran, aber ohne Befestigung des Teflon-Stempels, wird die Zelle durch den Flansch **6** in den Behälter eingebaut. Durch den Vakuum-Anschluss **2** wird der Behälter mithilfe einer Membran-Pumpe evakuiert und über den Argon-Anschluss **3** anschließend mit Argon geflutet. Der Kontakt der Elektroden zum Potentiostat erfolgt über LEMO Durchführungen **4**, die Drucksprünge wirken über den Argon-Zugang **1** auf die Teflon-Membran und so auf die elektrochemische Zelle.

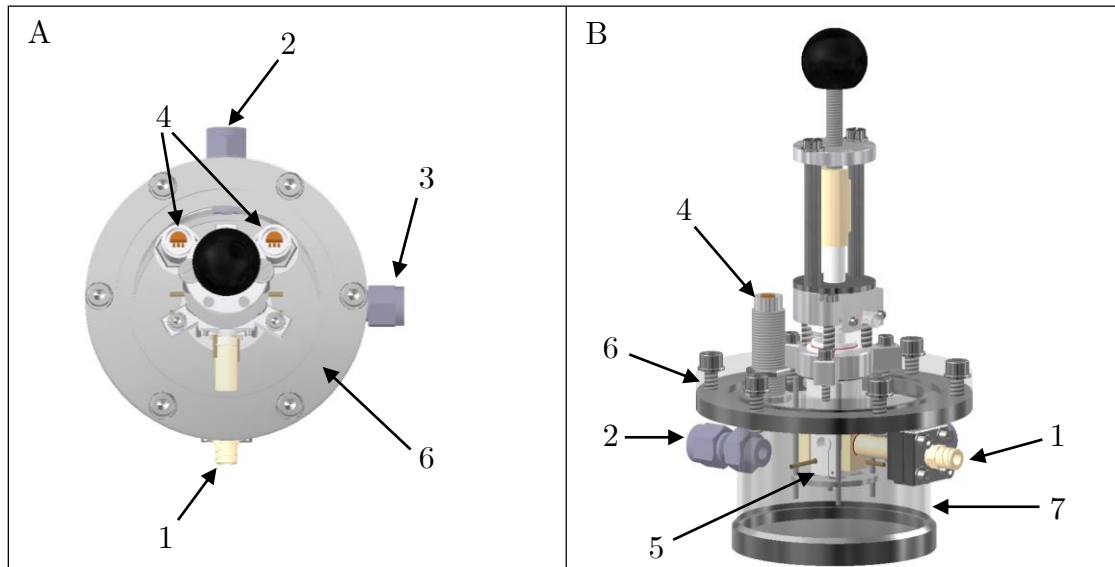


Abbildung 18: Draufsicht **A** und Frontsicht **B** des Vakuum/Argon-Behälters **7** mit Argon-Zugang **1** zu der Teflon-Membran, Vakuum-Anschluss **2**, Argon-Anschluss **3**, LEMO Durchführungen **4**, Teflon-Grundkörper der Zelle **5** und Flansch **6**.

Validierung der Drucksprung-Methode durch ihre Anwendung auf die elektrochemische Unterpotentialabscheidung von Kupfer

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Drucksprung-Methode zur Bestimmung von Reaktionsvolumina elektrochemischer Oberflächenprozesse wirken Drucksprünge von kleiner Amplitude (± 5 bar) auf ein elektrochemisches System. Dies hat die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials zur Folge und steht in direktem Zusammenhang mit dem Reaktionsvolumen des Systems.

Im Folgenden wird die Methode anhand eines Standardsystems, der Unterpotentialabscheidung von Kupfer aus sulfathaltigen Elektrolyten auf Au(111), erläutert und validiert. Dieses System ist vorteilhaft, da die experimentelle Umsetzung durch die Verwendung von Kupferfolie als Referenz- und Gegenelektrode erleichtert wird und das System verschiedenste Prozesse beinhaltet, die bereits vielfach charakterisiert wurden, unter anderem durch mikrokalorimetrische Untersuchungen, die Informationen über die Reaktionsentropie der beteiligten Prozesse beinhalten.^[17]

In diesem Kapitel wird die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials einer Au(111) Elektrode bei Änderung des Drucks betrachtet und der daraus resultierende Druckkoeffizient bestimmt, siehe Kapitel 3.2.3. Weiterhin wird das sogenannte symmetrische System, in welchem die Zelle aus zwei gleichen Elektroden besteht, auf denen der gleiche Prozess abläuft, untersucht und dessen Potentialantwort auf einen Drucksprung dargestellt. Der Einfluss der Drucksprungamplitude sowie der adiabatischen Kompression auf die Messgröße wird diskutiert und abschließend wird verdeutlicht, weshalb die Druckabhängigkeit des Zellpotentials nur für Systeme im Gleichgewicht bestimmt werden kann.

4.1 Grundlegende Aspekte zur Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111)

Die Unterpotentialabscheidung, engl. *underpotential deposition* (UPD) eines Metalls ist dadurch gekennzeichnet, dass die Abscheidung bereits bei Potentialen stattfindet, die höher als das Nernst-Potential der Volumenabscheidung liegen.^[61] In Abbildung 19 ist das Zyklovoltammogramm der Unterpotentialabscheidung von Kupfer aus einem sulfathaltigen Elektrolyten auf einer (111)-texturierten Goldoberfläche dargestellt.

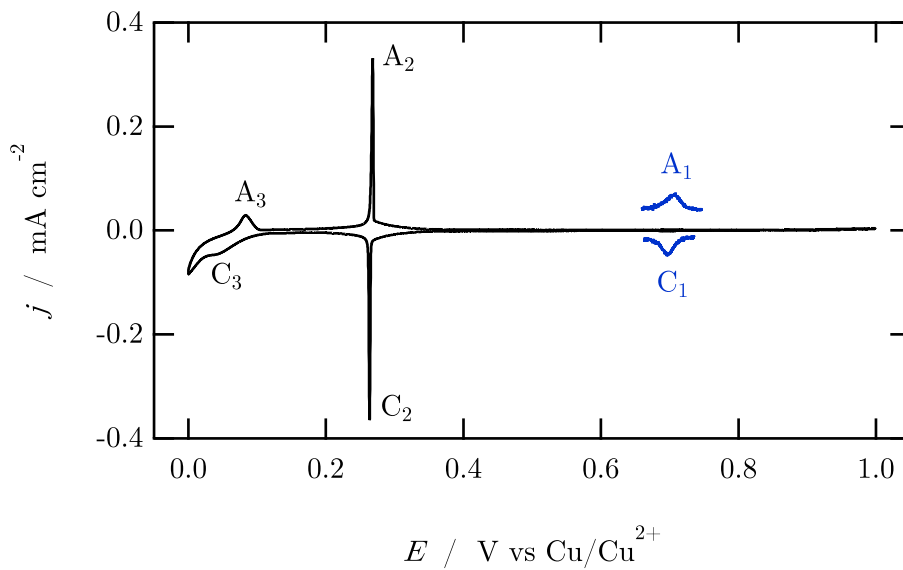


Abbildung 19: Zyklovoltammogramm (Potentialvorschubgeschwindigkeit: $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) einer (111)-texturierten Goldelektrode in 100 mM CuSO_4 / 1 M H_2SO_4 Lösung.

Das System kann in drei Bereiche aufgeteilt werden:

- Der Bereich der Sulfat-Adsorption und Desorption von $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 1,00 \text{ V}$ bis etwa $0,35 \text{ V}$.
- Der Bereich der Cu UPD I von $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} \approx 0,35 \text{ V}$ bis etwa $0,15 \text{ V}$.
- Der Bereich der Cu UPD II von $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} \approx 0,15 \text{ V}$ bis $0,00 \text{ V}$.

Im Bereich der Sulfat-Adsorption und Desorption sind die Stromspitzen A_1 und C_1 erkennbar, sie kennzeichnen die Bildung und Auflösung einer geordneten Struktur von Sulfatmolekülen auf der Goldoberfläche. Diese Struktur existiert ebenfalls in

schwefelsauren Elektrolytlösungen in Abwesenheit von Cu^{2+} und kann, da bei so hohen Potentialen keine Kupferadsorption stattfindet, auch für Elektrolyte ohne Kupfer untersucht werden. Magnussen *et al.* fanden mittels STM eine geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ Struktur in Schwefelsäure auf einer Au(111) Oberfläche und schrieben diese der Adsorption von 0,4 ML HSO_4^- zu.^[10] Zwei Jahre später hingegen zeigten Z. Shi *et al.* durch Chronocoulometrie und radiochemische Experimente, dass Sulfat (SO_4^{2-}) die vorrangig adsorbierende Spezies ist und die Bedeckung lediglich $\theta = 0,2$ ML beträgt.^[62] Durch *in situ* Infrarotspektroskopie zeigten K. Ataka und M. Osawa, dass die adsorbierten Sulfatmoleküle in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ Struktur von Wassermolekülen verbrückt werden.^[63] Bei Verringerung des Potentials im $\text{CuSO}_4 / \text{H}_2\text{SO}_4$ System desorbiert das Sulfat unter Auflösung der geordneten Struktur (Peak C_1).

Bei Potentialen negativ von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,35$ V beginnt der erste Teil der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) (UPD I) durch die Ausbildung einer geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur. Die Geometrie dieser Struktur wurde erstmals durch *ex-situ* Beugung niederenergetischer Elektronen, engl. *low-energy electron diffraction* (LEED) und Reflexion hochenergetischer Elektronenbeugung, engl. *reflection high-energy electron diffraction* (RHEED)^[64] nachgewiesen und später durch *in-situ* Röntgenbeugung, engl. *X-ray diffraction* (XRD)^[65], STM^[5,66–68] sowie AFM^[6] bestätigt. Die Struktur ist aus adsorbierten Kupfer-Atomen aufgebaut, die sich honigwabenförmig auf der Goldoberfläche anordnen. Mittig in die Waben adsorbieren zusätzlich Sulfat-Spezies, wodurch die Bedeckung durch Kupfer $\theta_{\text{Cu}} = 2/3$ ML und durch Sulfat-Spezies $\theta_{\text{SO}_4} = 1/3$ ML beträgt. Die Koadsorption von Kupfer und Sulfat, beziehungsweise die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur, wurde auch durch mikrokalorimetrische Messungen von Frittmann und Schuster untersucht, die eine positive Reaktionsentropie für diesen Prozess beobachteten. Die Bedeckung durch 1/3 ML Sulfatspezies genauer $\text{HSO}_4(\text{ad})$ und $\text{SO}_4(\text{ad})$ konnte bestätigt werden, wobei ersteres im Überschuss vorliegt.^[17]

Im zweiten Abschnitt der UPD (UPD II) wird eine pseudomorphe (1×1) Lage aus Kupferatomen auf der Goldoberfläche ausgebildet. Die Sulfatspezies adsorbiert möglicherweise auf der Kupferschicht, wobei die Bedeckung geringer ist als bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur.^[61,62,69,70] Der Übergang zwischen den beiden Abschnitten der UPD verläuft über einen Phasenübergang erster Ordnung durch Nukleation der (1×1) Kupferstruktur und anschließendem Inselwachstum.^[71–73]

Im Bereich der Volumenabscheidung von Kupfer auf Au(111) ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} < 0$ V) ist

die Faraday'sche Kupferabscheidung, also folgende Reaktion



der dominante Prozess.

Um die Unterpotentialabscheidung von Kupfer aus sulfathaltigen Elektrolyten auf Au(111) mit der Drucksprung-Methode zu untersuchen, werden ein (111)-texturierter Goldfilm auf Saphir als Arbeitselektrode und zwei Kupfer-Folien, präpariert wie in 3.3 beschrieben, als Referenz- und Gegenelektrode verwendet. Als Elektrolyt wird eine Lösung mit 100 mM CuSO₄ in 1 M H₂SO₄ verwendet. Die Anwendung von Drucksprüngen auf das elektrochemische System bei zwei verschiedenen Oberflächenprozessen (Ladung der Doppelschicht und Koadsorption von Kupfer und Sulfat) und die daraus resultierende Verschiebung der jeweiligen Gleichgewichtspotentiale wird im Folgenden dargestellt.

4.2 Die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials bei Druckänderung

Um zu untersuchen, ob die Verschiebung des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials bei moderater Druckänderung abhängig von dem ablaufenden Prozess ist, werden Drucksprünge bei unterschiedlichen Startpotentialen auf die Zelle angewendet. Im ersten Fall wird die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials bei Druckänderung, die sogenannte Potentialantwort, für das Startpotential $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,80 \text{ V}$ betrachtet. An diesem Potential ist die Goldoberfläche maximal mit Sulfat bedeckt, der stattfindende Prozess ist die Ladung der Doppelschicht. Im Vergleich hierzu wird die Potentialantwort für das Startpotential $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,26 \text{ V}$ dargestellt. Hier findet die Unterpotentialabscheidung von Kupfer und die Koadsorption der Sulfat-Spezies auf der Goldoberfläche statt. In Abbildung 20 sind beide Potentialverschiebungen für den zweiten Drucksprung einer Drucksprung-Reihe dargestellt.

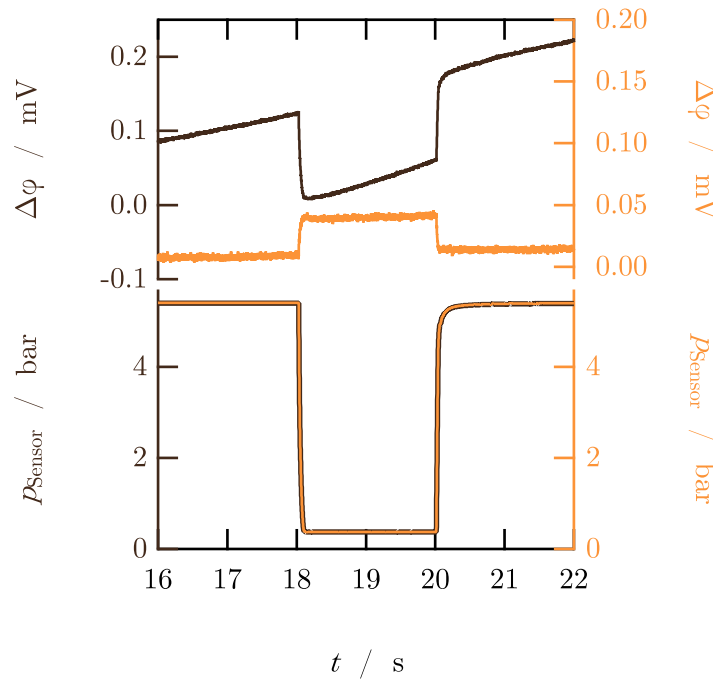


Abbildung 20: Verschiebung des Gleichgewichtspotentials einer (111)-texturierten Au WE in 100 mM CuSO_4 / 1 M H_2SO_4 bei einem Startpotential von $E = 0,80 \text{ V}$ bzw. $E = 0,26 \text{ V}$ während eines Drucksprungs mit einer Amplitude von 5 bar.

Die Potentialantwort $\Delta\phi_0$ ist in der oberen Hälfte der Abbildung aufgetragen, der

Drucksprung auf den die Potentialantwort folgt in der unteren Hälfte. Bei den $\Delta\varphi_0$ Daten handelt es sich um Originaldaten, dementsprechend beginnt die relative Verschiebung nicht bei null.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass bei beiden Startpotentialen ($E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,80 \text{ V}$ und $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,26 \text{ V}$) ein negativer Drucksprung mit einer Amplitude von -5 bar auf die Zelle wirkt und in beiden Fällen darauf eine schnelle Änderung des Potentials folgt.

Für $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,80 \text{ V}$ bewirkt die Druckänderung eine Potentialantwort von $\Delta\varphi = -110 \mu\text{V}$, also eine Verschiebung zu kleineren Potentialen. Im zweiten Fall, für $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,26 \text{ V}$, wird das Potential um $\Delta\varphi = 30 \mu\text{V}$ zu größeren Potentialen verschoben. Aus diesen unterschiedlichen Potentialantworten kann geschlossen werden, dass die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials abhängig von dem ablaufenden Oberflächenprozess ist. Abbildung 21 zeigt eine Auswahl an Potentialantworten über einen großen Potentialbereich der Au(111) Arbeitselektrode in $100 \text{ mM CuSO}_4 / 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Bei einem Startpotential von $0,00 \text{ V}$ tritt eine positive Potentialantwort auf, bei positiveren Startpotentialen wird diese kleiner, bei $0,26 \text{ V}$ tritt dann wieder eine positive Potentialantwort auf. Zwischen den Startpotentialen $0,42 \text{ V}$ und $0,49 \text{ V}$ wechselt die Potentialantwort ihr Vorzeichen, wird also negativ und nimmt im Verlauf bis $1,00 \text{ V}$ ab.

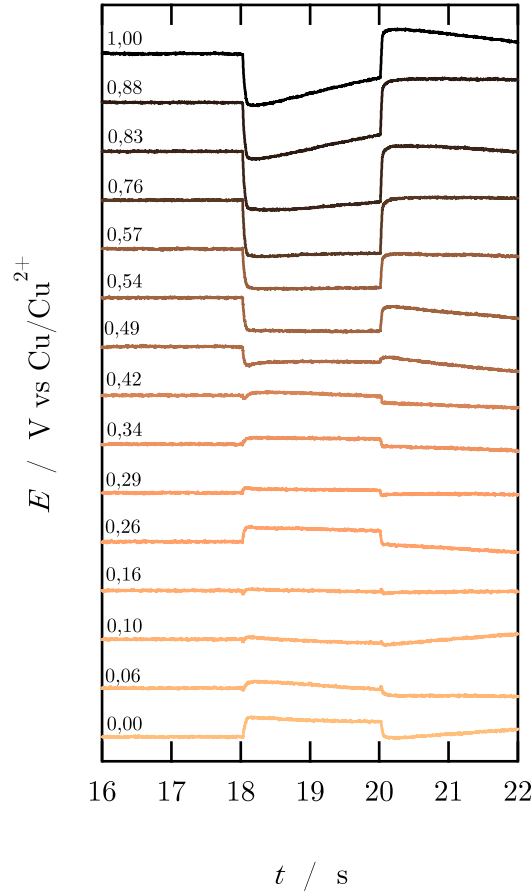


Abbildung 21: Potentialantworten der Au WE in 100 mM CuSO_4 / 1 M H_2SO_4 auf Drucksprünge ($\Delta p = 5$ bar) über den gesamten Potentialbereich des Cu UPD Systems

In Abbildung 22 ist der Druckkoeffizient $(\Delta\varphi_0/\Delta p)_T$ auf der unteren rechten Ordinate gegen das jeweilige Startpotential aufgetragen. Wie in Kapitel 3.2 erläutert, ist der Druckkoeffizient der Quotient der Höhe der Potentialantwort und der Höhe des Drucksprungs. Da der Druck bei einem Drucksprung um 5 bar verringert wird, ist das Vorzeichen von Δp negativ, was erklärt, weshalb der Druckkoeffizient bei 0,00 V trotz positiver Potentialantwort negativ ist.

Die Abbildung zeigt zudem das Zyklovoltammogramm der Au(111) Arbeitselektrode in 100 mM CuSO_4 / 1 M H_2SO_4 und den Hintergrundstrom I_{bias} auf der oberen rechten Ordinate, der für jede Drucksprungserie aufgezeichnet wird. Der Verlauf des Druckkoeffizienten mit dem Potential ist sehr gut reproduzierbar und unabhängig davon, ob das Potential in anodische oder kathodische Richtung variiert wird. Die Dreiecke stellen den Druckkoeffizienten bei Verringerung (\triangleleft) und Erhöhung (\blacktriangleright)

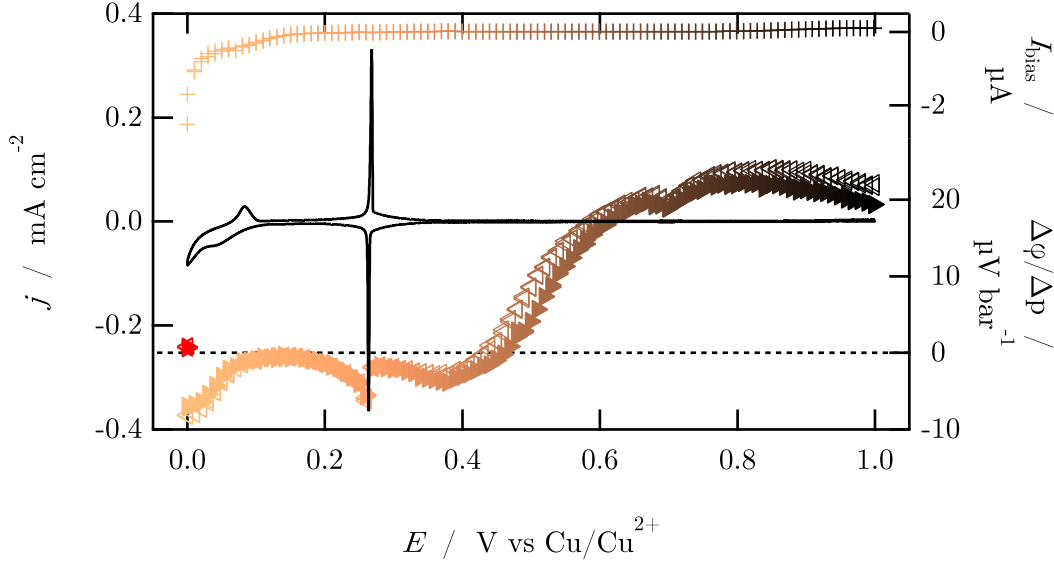


Abbildung 22: Zykelvoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Druckkoeffizient $\Delta\varphi/\Delta p$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer (111)-texturierten Goldelektrode in $100 \text{ mM CuSO}_4 / 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

des Drucks dar, daher wird aus Abbildung 22 ersichtlich, dass der Druckkoeffizient unabhängig von dem Vorzeichen des Drucksprungs ist.

Bei hohen Potentialen, von $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 1,00 \text{ V}$ bis etwa $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,70 \text{ V}$, liegt der Druckkoeffizient $(\Delta\varphi_0/\Delta p)_T$ relativ konstant bei $20 \mu\text{V bar}^{-1}$. In kathodischer Richtung nimmt er bis zum Beginn der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf der Au(111) Arbeitselektrode ($E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} \approx 0,38 \text{ V}$) kontinuierlich ab. Bei Beginn der UPD ist der Druckkoeffizient $\Delta\varphi/\Delta p = -3,8 \mu\text{V bar}^{-1}$ und sinkt bei Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur aus koadsorbiertem Kupfer und Sulfat weiter auf $-5,6 \mu\text{V bar}^{-1}$ ab. Anschließend steigt der Druckkoeffizient auf $0 \mu\text{V bar}^{-1}$ an und bildet ein Plateau zwischen $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,17 \text{ V}$ und $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,10 \text{ V}$ aus. Im weiteren Verlauf sinkt $\Delta\varphi/\Delta p$ auf bis zu $-6,9 \mu\text{V bar}^{-1}$ bei $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,0 \text{ V}$ ab. Zusätzlich ist bei 0 V der Druckkoeffizient der Arbeitselektrode für Volumenabscheidung von Kupfer auf der verkupferten Arbeitselektrode in Rot dargestellt. Dieses sogenannte symmetrische System ($\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}|\text{Cu}$) und sein Verhalten bei Drucksprüngen werden im Folgenden erläutert.

4.3 Das symmetrische System

Besteht ein elektrochemisches System aus zwei gleichen Halbzellen, an denen die gleiche Oberflächenreaktion stattfindet, dann ist das Reaktionsvolumen der Gesamtzelle

$$\Delta_R V = \Delta_R V_{WE} - \Delta_R V_{RE} = 0 \quad \text{mit} \quad \Delta_R V_{WE} = \Delta_R V_{RE}. \quad (4.2)$$

Entsprechend folgt daher

$$\left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_R V}{n_e F} = 0 \quad (4.3)$$

und es gibt keine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials, das heißt es sollte trotz eines Drucksprungs von ± 5 bar keine Änderung des Potentials folgen.

In einem $(\text{Au}|\text{Cu}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}|\text{Cu})$ System kann ein solches symmetrisches System, also ein System mit identischen Halbzellen, durch die Abscheidung einiger tausend Monolagen Kupfer auf der Gold-Arbeits Elektrode erreicht werden. Nach einer solchen Präparation der Arbeitselektrode wird ein Potential von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,0 \text{ V}$ eingestellt und eine Drucksprungserie auf das symmetrische System ausgeübt. In Abbildung 23 ist die Potentialantwort dieses Systems auf einen Drucksprung von 5 bar dargestellt (rot).

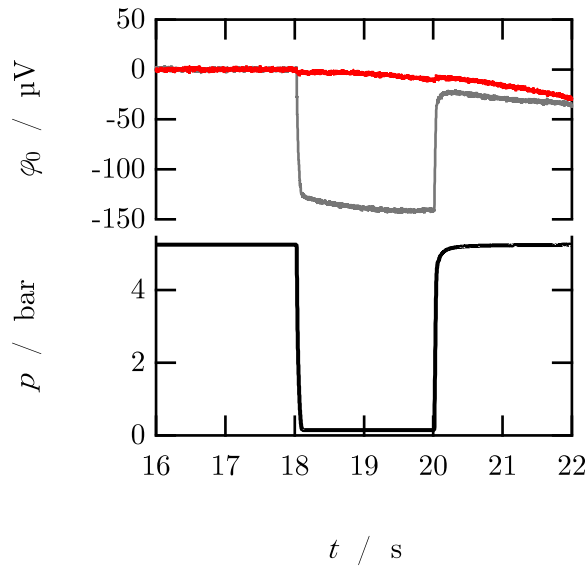


Abbildung 23: Potentialantwort einer Au(111) Elektrode bei $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,7 \text{ V}$ (grau) und einer verkupferten Au(111) Elektrode bei $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,0 \text{ V}$ (rot) in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 und der negative Drucksprung auf das symmetrische System mit einer Amplitude von 5 bar.

Der obere Teil der Abbildung stellt die Potentialantwort des symmetrischen Systems (rot) auf einen negativen Drucksprung von 5 bar, der im unteren Teil der Abbildung zu sehen ist, bei $E = 0,0\text{ V}$ dar. Im Vergleich dazu ist im Hintergrund die Potentialantwort einer nicht-verkupferten Au(111) Oberfläche (grau) bei einem Startpotential von $E = 0,7\text{ V}$ aufgetragen, der auf der Arbeitselektrode ablaufende Gleichgewichtsprozess die Adsorption und Desorption von Sulfat und auf die Druckänderung folgt eine ausgeprägte Potentialantwort von ca. $-130\text{ }\mu\text{V}$ gegen die Cu/Cu^{2+} Referenzelektrode. Das symmetrische System verhält sich bei Änderung des Drucks deutlich anders, die Verschiebung ist mit $-2\text{ }\mu\text{V}$ sehr gering und entspricht damit der Erwartung, dass die Abweichung des Potentials bei einem Drucksprung gering ist, wenn die auf der Arbeits- und Referenzelektrode ablaufenden Prozesse äquivalent sind.

Wird das symmetrische System unzureichend präpariert, beispielsweise durch zu geringe Abscheidung von Kupfer auf der Arbeitselektrode, folgt eine Potentialantwort $> 0\text{ }\mu\text{V}$ auf den Drucksprung, da die Elektroden und damit auch die auf ihnen ablaufenden Prozesse verschieden sind.

4.4 Zusammenhang zwischen der Höhe der Potentialantwort und der Drucksprungamplitude

Bei einer Drucksprungamplitude von -5 bar beträgt die Potentialantwort, je nach ablaufendem Oberflächenprozess auf der Arbeitselektrode, zwischen $0\ \mu\text{V}$ und $\pm 200\ \mu\text{V}$. Das Reaktionsvolumen selbst ist theoretisch unabhängig von der Druckänderung, entsprechend ist die Höhe der Potentialantwort proportional zu der Amplitude des Drucksprungs der auf die elektrochemische Zelle wirkt, siehe Gleichung 2.15.

Doine *et al.* führten Druckreihen für verschiedene Elektrolyte durch, um die Druckabhängigkeit der Potentialverschiebung einiger Redox-Paare mithilfe der Hochdruck-Zyklovoltammetrie zu untersuchen.^[22] Dabei detektierten sie die Potentialverschiebung der Extrema in der Stromdichte j (Oxidations- und Reduktionspeak) mit zunehmendem Druck. Abbildung 24 zeigt die Verschiebung in wässriger $4,78\ \text{mM}\ \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $0,989\ \text{mM}\ \text{KCl}$ relativ zur Lage der Stromspitze ohne Druckerhöhung.

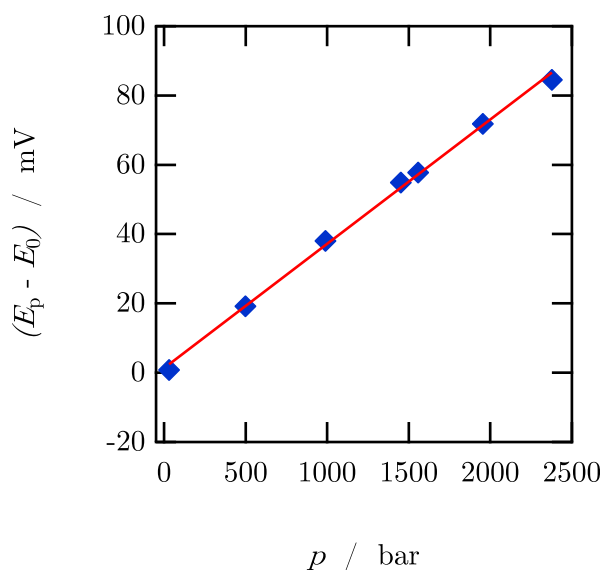


Abbildung 24: Druckabhängigkeit des Potentials E für wässrige $4,78\ \text{mM}\ \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ / $0,989\ \text{mM}\ \text{KCl}$ bei $25\ ^\circ\text{C}$, adaptiert aus^[22].

Die Verschiebung der Stromspitzen verläuft linear mit zunehmendem Druck, wobei eine Druckerhöhung um 500 bar eine Verschiebung von $20\ \text{mV}$ induziert. Abbildung 24 zeigt bereits, dass die Potentialverschiebung bei großer Druckänderung linear zu dem anliegenden Druck ist, weshalb das gleiche Verhalten auch für kleine Drücke zu erwarten ist. Zur Überprüfung der Druckabhängigkeit der Potentialantwort bei der

hier verwendeten Drucksprung-Methode wurde eine Druckreihe von $\Delta p = -10$ bar bis $\Delta p = +10$ bar in 100 mM CuSO_4 / 1 M H_2SO_4 bei einem Potential von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,80$ V durchgeführt, siehe Abbildung 25. An diesem Potential reagiert das System mit einer ausgeprägten Potentialantwort ($\Delta\varphi = \pm 120 \mu\text{V}$ bei $\Delta p = \pm 5$ bar) auf die Drucksprünge, der ablaufende Prozess ist die Ladung der Doppelschicht.

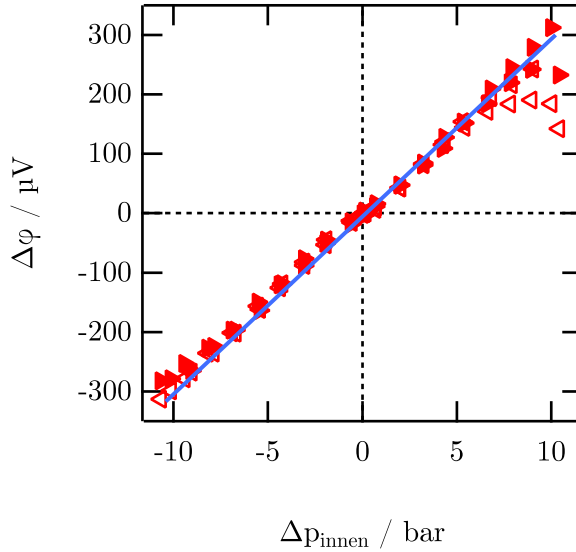


Abbildung 25: Druckreihe einer Au(111) Arbeitselektrode in 100 mM CuSO_4 / 1 M H_2SO_4 bei 0,80 V gegen Cu/Cu^{2+} .

Die linke Ordinate der Abbildung zeigt die Höhe der Potentialantwort auf einen Drucksprung (untere Ordinate) mit gegebener Amplitude. Die Dreiecke symbolisieren hierbei die linke (\triangleleft) und rechte (\triangleright) Höhe der Potentialantwort. Die entsprechende Drucksprungamplitude innerhalb der elektrochemischen Zelle wurde mithilfe eines Piezo-Kristalls, welcher auf der Rückseite der Gegenelektrode installiert wurde (siehe Kapitel 3.1.1), detektiert. Das Signal kann durch eine Normierungsmessung von Volt in bar umgerechnet werden. Bei dieser Normierung wird der Aufbau beibehalten, die Zelle mit Wasser gefüllt und die Referenzelektrode durch einen mit SMD-Drucksensor ersetzt. Eine erneute Druckreihe ordnet dann dem Piezo-Signal (V) ein Druck-Signal (bar) zu.

Abbildung 25 zeigt das erwartete lineare Verhalten über einen Großteil des hier untersuchten Druckbereichs hinweg. Weiterhin liegen die Symbole für die Höhe der Potentialantwort auf der linken und rechten Seite für viele Druckamplituden aufeinander, die Potentialantwort weist also eine Rechteckform auf. Bei negativen Drucksprungamplituden ist die Höhe der Potentialantwortseiten bis -7 bar durchweg

identisch, bei positiven Drucksprungamplituden beginnen die Höhen der beiden Seiten ab 6 bar zu variieren. Grund dafür könnten mechanische Verformungen der dünnen Teflon-Membran sein, über die der Druck übertragen wird, oder auch Blasenbildung in der Elektrolytlösung bei hoher Druckentlastung. Um diese mechanischen Verformungen zu vermeiden und dennoch eine hohe Potentialantwort zu erzielen, wurde bei allen nachfolgenden Messungen eine negative Drucksprungamplitude von -5 bar verwendet.

4.5 Adiabatische Kompression

Die Proportionalität zwischen dem Druckkoeffizienten $(\Delta\varphi/\Delta p)_T$ und dem Reaktionsvolumen $\Delta_R V$ gilt ausschließlich bei konstanter Temperatur. Wird die Temperatur verändert, so wird das Gleichgewichtspotential der Zelle verschoben und die Reaktionsentropie $\Delta_R S$ wird relevant. Die Druck- und Temperaturabhängigkeit wird durch

$$\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R S}{n_e F} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_R V}{n_e F}. \quad (4.4)$$

beschrieben.

Bei einer adiabatischen Kompression folgt eine Temperaturerhöhung auf einen Druckstoß. Im Folgenden wird die adiabatische Kompression für Flüssigkeiten betrachtet und der Einfluss auf den Druckkoeffizienten erörtert. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ kann über

$$\Delta_R G = -n_e F \varphi_0 \quad \text{und} \quad \Delta_R G = -T \Delta_R S + p \Delta_R V \quad (4.5)$$

ausgedrückt werden. Bei einer adiabatischen Kompression steigt T mit p , also gilt $\left.\frac{\partial T}{\partial p}\right|_{adia.} > 0$. Unter der Annahme, dass kein Wärmeeintrag erfolgt, also $\delta q = 0$, ist die Änderung der Enthalpie H

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta q - p dV + p dV + V dp = V dp \quad \text{und} \quad (4.6)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp. \quad (4.7)$$

mit der Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p . Über die Fundamentalgleichung für $dH = T dS + V dp$ und die entsprechende Maxwell-Relation $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ kann die Änderung der Enthalpie mit dem Druck bei konstanter Temperatur durch

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (4.8)$$

formuliert werden. Setzt man 4.6 und 4.8 in 4.7 ein, so folgt:

$$V dp = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp + V dp \quad \Rightarrow \quad 0 = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \quad (4.9)$$

Die Änderung der Temperatur mit Änderung des Drucks kann nun durch

$$\left. \frac{dT}{dp} \right|_{\text{adia}} = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{C_p} \quad (4.10)$$

ausgedrückt werden.

Mit dem isobaren Expansionskoeffizienten α_p ^[74], der Wärmekapazität $c_p(\text{H}_2\text{O})$ und der Dichte $\rho(\text{H}_2\text{O})$ von Wasser kann die Temperaturänderung bei Änderung des Drucks berechnet werden:

$$\left. \frac{dT}{dp} \right|_{\text{adia.}} = \frac{T \alpha_p}{\rho c_p} = \frac{293 \text{ K} \cdot 207 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}}{998,2 \text{ kg m}^{-3} \cdot 4,18 \cdot 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ K bar}^{-1}. \quad (4.11)$$

Die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials aufgrund der p, T Erhöhung, und daraus der Einfluss auf die Messgröße $(\Delta\varphi/\Delta p)_T$, kann über

$$\left. \frac{d\varphi_0}{dp} \right|_{\text{adia.}} = \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial T} \right)_p \cdot \left. \frac{dT}{dp} \right|_{\text{adia.}} = \frac{\Delta_R S}{T \cdot n_e \cdot F} \cdot 1,45 \text{ mK bar}^{-1} \quad (4.12)$$

mithilfe mikrokolorimetrischer Messdaten zur Reaktionsentropie der Gesamtzelle $\Delta_R S$ bei Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf einer Au(111) Arbeitselektrode gegen eine Cu/Cu²⁺ Referenzelektrode berechnet werden.^[75]

Die Reaktionsentropie setzt sich dabei aus der molaren Peltierwärme der Arbeits- (II) und der Referenzelektrode ($\Pi_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$) zusammen. Die molare Peltierwärme Π/n_e der Au(111) Arbeitselektrode in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ ist in Abbildung 26 dargestellt, die molare Peltierwärme der Faraday'schen Kupferabscheidung, die auf der Referenzelektrode stattfindet, ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Oberhalb der molaren Peltierwärme ist zusätzlich die differentielle Kapazität aufgetragen, die Daten wurden adaptiert aus^[17] übernommen.

Die molare Peltierwärme steigt sowohl im Bereich der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur als auch bei Ausbildung der (1×1) Struktur über den Wert der Faraday'schen Kupferabscheidung (schwarz, gestrichelte Linie) an.

Die Reaktionsentropie der Gesamtzelle $\Delta_R S$ wird über die Differenz

$$\Delta_R S = \Pi - \Pi_{\text{RE}} = \Pi - \Pi_{\text{Cu/Cu}^{2+}} \quad (4.13)$$

berechnet. Dementsprechend können die Werte nach Gleichung 4.12 zur Berechnung der Verschiebung durch die adiabatische Kompression herangezogen werden. Wird die molare Peltierwärme der Volumenabscheidung von Kupfer $\Pi_{\text{Cu/Cu}^{2+}}$ (Faraday'sche

Kupferabscheidung) von Π subtrahiert, wird die Reaktionsentropie der Zellreaktion erhalten.

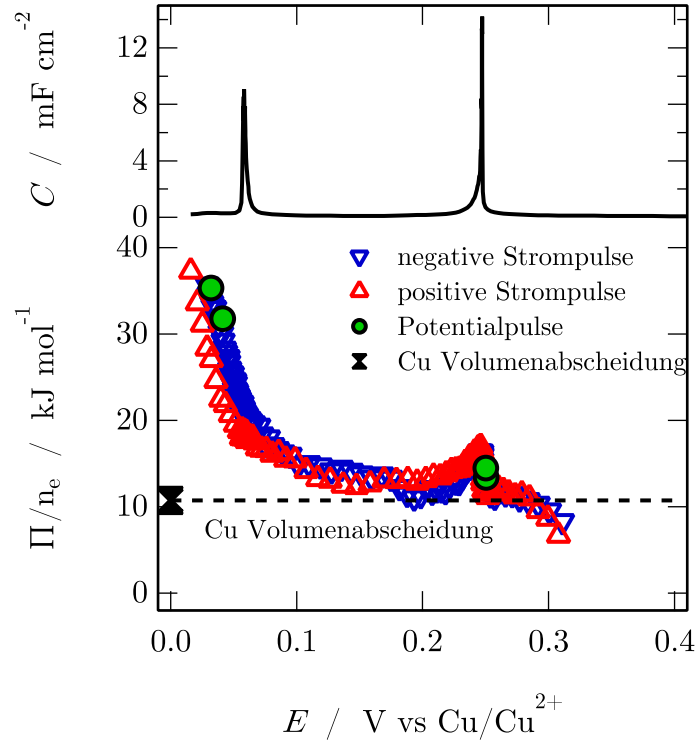


Abbildung 26: Molare Peltierwärme Π/n_e und differentielle Kapazität C der Kupfer Unterpotentialabscheidung auf einer Au(111) Elektrode in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 , adaptiert aus^[17].

In Abbildung 27 ist die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Arbeitselektrode durch die adiabatische Kompression aufgetragen, Π_{RE} wird durch die gestrichelte Linie dargestellt. Im Großteil des Bereichs der Kupfer Unterpotentialabscheidung auf Au(111) ist die Verschiebung durch die adiabatische Kompression sehr gering ($< 0,5 \mu\text{V bar}^{-1}$), so zum Beispiel auch im Bereich der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Struktur ($< 0,5 \mu\text{V bar}^{-1}$). Bei Bildung der (1×1) Struktur ist die Verschiebung $\leq 1,5 \mu\text{V bar}^{-1}$. Die Druckkoeffizienten, die experimentell im UPD-Bereich erhalten werden, liegen zwischen $0\text{--}7 \mu\text{V bar}^{-1}$, die Abweichung durch die adiabatische Kompression ist also klein und das aus dem Druckkoeffizienten berechnete Reaktionsvolumen wird nicht in einer Art und Weise beeinflusst, die die Interpretation des auf der Arbeitselektrode ablaufenden Prozesses verfälscht.

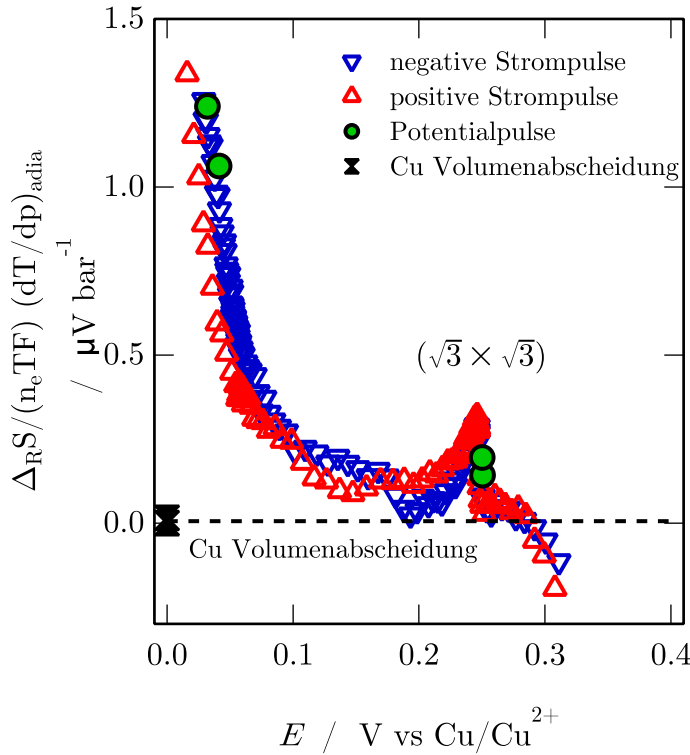


Abbildung 27: Verschiebung des Gleichgewichtspotentials während adiabatischer Kompression bei der Kupfer Unterpotentialabscheidung auf einer Au(111) Elektrode in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ gegen eine Cu/Cu²⁺ Referenzelektrode mit Daten aus^[17].

Um den Einfluss der adiabatischen Kompression im Bereich der Sulfat-Adsorption auf Au(111) zu bestimmen, kann dieselbe Abschätzung durch Peltierwärme-Daten der Sulfat-Adsorption auf Au(111) in H₂SO₄ durchgeführt werden.

Die Peltierwärme wurde von M. Schöning^[19] bestimmt und liefert nach Gleichung 4.12 Beiträge von $-0,5 \mu\text{V bar}^{-1} \leq (\partial\varphi_0/\partial p)|_{\text{adia.}} \leq 0,75 \mu\text{V bar}^{-1}$. Im Bereich der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19^\circ$ Struktur ist $(\partial\varphi_0/\partial p)|_{\text{adia.}} = 0$.

Zusätzlich zu der bisher erläuterten Abschätzung wurde die Temperaturänderung bei einem Drucksprung auch experimentell bestimmt. Dafür wurde in den mit Wasser gefüllten Zellkorpus ein Thermoelement integriert, siehe Kapitel 3.1.2. Abbildung 28 zeigt die Antwort der Thermospannung auf einen Drucksprung mit einer Amplitude von $\Delta p = 3 \text{ bar}$. Bei Erhöhung des Drucks um 3 bar bei $t = 18 \text{ s}$ erhöht sich die Thermospannung um $\Delta U = 0,28 \mu\text{V}$, bei Verringerung des Drucks bei $t = 20 \text{ s}$ sinkt die Thermospannung um $\Delta U = 0,33 \mu\text{V}$ was einer Temperaturänderung von ungefähr $\pm 6 \text{ mK}$ entspricht, siehe Kapitel 3.1.2. Die gemessene Temperaturänderung ($\Delta T/\Delta p \approx 2 \text{ mK bar}^{-1}$) zeigt also eine gute Übereinstimmung mit

dem berechneten Temperatursprung ($dT/dp|_{\text{adia.}} = 1,45 \text{ mK bar}^{-1}$). Der Beitrag der adiabatischen Kompression zur Potentialverschiebung liegt unter Berücksichtigung der Verstärkung der Thermospannung (Kapitel 3.1.2) zwischen $0,09 \mu\text{V bar}^{-1} \leq (\partial\varphi_0/\partial p)|_{\text{adia.}} \leq 0,11 \mu\text{V bar}^{-1}$ und fällt im Vergleich zur Größe des Druckkoeffizienten über den gesamten Potentialbereich des Kupfer-Systems vernachlässigbar gering aus.

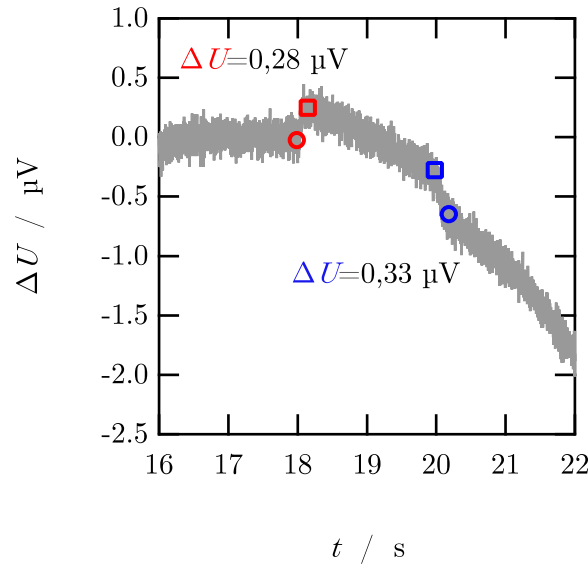


Abbildung 28: Temperaturänderung eines Thermoelements in H_2O bei einem Drucksprung mit einer Amplitude von 3 bar.

4.6 Die Form der Potentialantwort

Eine Elektrode sei in einem Gleichgewicht, beispielsweise im Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eines Ions auf der Elektrodenoberfläche, unter der Voraussetzung, dass dieser Prozess vollständig reversibel und schnell abläuft. Erfährt die Elektrode nun eine Druckänderung in Form eines Drucksprungs, so wird ihr Gleichgewichtspotential um einige μV verschoben und der Potentialabfall in der Doppelschicht wird verändert, die Doppelschicht muss umgeladen werden. Wird unmittelbar nach der Druckänderung ein neues Gleichgewicht eingestellt, das heißt, die Elektrode ist vor und nach dem Drucksprung in einem Gleichgewicht, so ist die Potentialantwort rechteckförmig.

Für den Fall, dass das elektrochemische System nicht in einem Gleichgewicht ist, ist ein erstes Indiz der Hintergrundstrom I_{bias} . Dieser zeigt an, ob zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ein Stromfluss vorhanden ist, der im Laufe der Drucksprung-Messung kompensiert werden muss, um die Potentialverschiebung von Arbeits- und Referenzelektrode zu verhindern.

Ein Beispiel hierfür ist die diffusionslimitierte Reduktion von Restsauerstoff in der Elektrolytlösung. Abbildung 29 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Au(111) Arbeitselektrode in 1 M H_2SO_4 und den während der potentiostatischen Drucksprung-Messung detektierten Hintergrundstrom I_{bias} . Die Elektrolytlösung wurde in diesem Fall nur geringfügig mit Argon gespült und der Abfall des Stroms j ab ungefähr $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,25 \text{ V}$ in kathodische Richtung auf etwa $j = -20 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0 \text{ V}$ deutet auf die Anwesenheit von Sauerstoff in der Elektrolytlösung. Bei Anwesenheit von Sauerstoff findet in dem eben beschriebenen Potentialbereich die Sauerstoffreduktionsreaktion, engl. *oxygen reduction reaction* (ORR) statt, die, wie in Abbildung 29 ersichtlich, mit einem Abfall von I_{bias} einhergeht. Die Sauerstoffreduktion ist diffusionslimitiert, daher ist I_{bias} bei Startpotentialen in diesem Bereich nicht konstant. Da die Kompensation des Hintergrundstroms nur dann adäquat funktioniert, wenn die Potentialverschiebung von Arbeits- und Referenzelektrode über die Dauer einer Messung ($t = 30 \text{ s}$) langsam ist, unterliegt die verstärkte Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ($\Delta\varphi_0$) im Falle einer diffusionslimitierten Reaktion wie der ORR aufgrund der schnellen Verschiebung der WE und RE und damit einhergehender Änderung des Hintergrundstroms einer starken Verschiebung. Weiterhin werden bei mehreren, unabhängig voneinander ablaufenden Redoxreaktionen Mischpotentiale gebildet, die Summe der Stromdichten wird an einem Potential null, an dem für die einzelnen Reaktionen hingegen ein Stromdichte existiert.

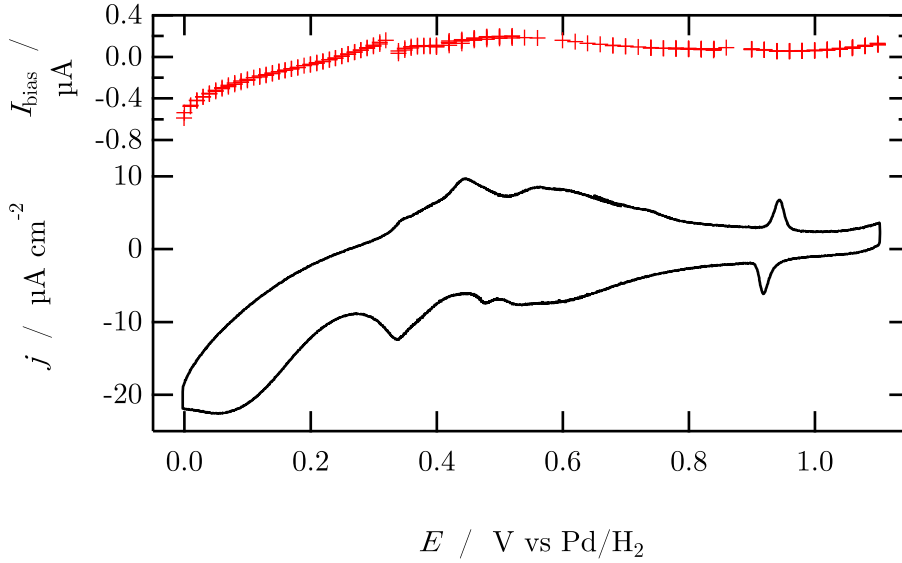


Abbildung 29: Zyklovoltammogramm und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 1 M H₂SO₄ gegen eine Pd/H₂ Referenzelektrode.

Der erste und geschwindigkeitsbestimmende Schritt, der ORR an einer Goldoberfläche ist



der zu dem schwach an die Oberfläche gebundenen oder sich in Lösung befindenden Zwischenprodukt O_2^- führt.^[76–79] Wird das Potential nun durch einen Drucksprung verschoben, zeigt die Potentialantwort eine Verschiebung durch die Einstellung eines neuen Oberflächenzustands als auch eine Veränderung während des Sprungs, da der präparierte Zustand aufgrund der ablaufenden Reduktion nicht stabil ist. Abbildung 30 zeigt zwei Potentialantworten einer Au(111) Arbeitselektrode in 1 M H₂SO₄ auf einen Drucksprung mit einer Amplitude von -5 bar von $t = 10 - 11$ s bei $E_{\text{Pd/H}_2} = 0,55$ V (grün) und $E_{\text{Pd/H}_2} = 0,00$ V (rot). Die in Grün dargestellte rechteckförmige Potentialantwort spiegelt den Fall eines Systems im Gleichgewicht wider, dessen Gleichgewichtseinstellung bei Druckänderung schnell ist. Der auf der Arbeitselektrode ablaufende Gleichgewichtsprozess ist die Adsorption und Desorption von Sulfat.

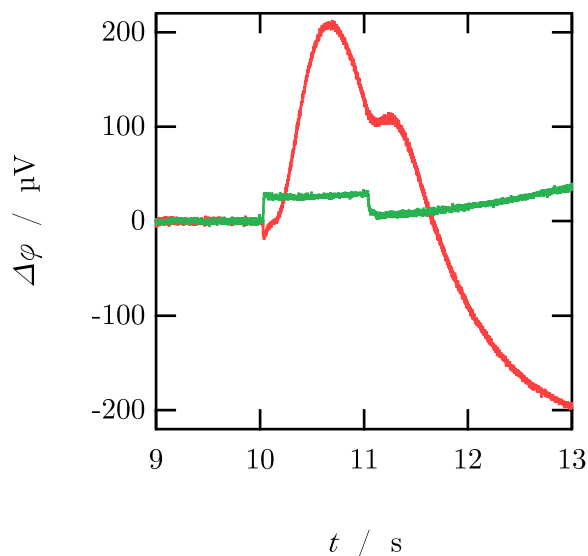


Abbildung 30: Potentialantworten einer (111)-texturierten Au-Elektrode auf einen negativen Drucksprung mit einer Amplitude von 5 bar bei 0,55 V (grün) und 0,00 V (rot) in 1 M H_2SO_4 gegen eine Pd/ H_2 Referenzelektrode.

In Rot ist die Potentialantwort der Arbeitselektrode bei 0,00 V dargestellt. Das Zyklovoltammogramm zeigt bei diesem Potential einen negativen, mit der Sauerstoffreduktion assoziierten Strom und einen negativen Hintergrundstrom I_{bias} . Aus Abbildung 30 wird ersichtlich, dass die Form der Potentialantwort stark von der Form der Potentialantwort eines Systems im Gleichgewicht abweicht. Die Interpretation der roten Kurve ist schwierig, da die Auslenkung mehrere Beiträge beinhaltet. In den Messungen, die in den nachfolgenden Kapiteln gezeigt werden, beschränkt sich die Interpretation daher auf rechteckförmige Potentialantworten, da bei anderen Formen Beiträge von Aktivierungsvolumina enthalten sein können, die die Größe des Reaktionsvolumens verfälschen.

Fazit

Die in diesem Kapitel dargelegte Validierung der Drucksprung-Methode zur Bestimmung von Reaktionsvolumina elektrochemischer Systeme zeigt, dass die Druckabhängigkeit des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials einer (111)-texturierten Goldelektrode über einen weiten Potentialbereich hinweg mit einer guten Reproduzierbarkeit gemessen werden kann. Die Auslenkung des Potentials verläuft instantan mit der Änderung des Drucks, wenn die Elektrode in einem stabilen Gleichgewichtszustand ist. Sind Arbeits- und der Referenzelektrode gleich, dann findet auf beiden Elektroden der gleiche Gleichgewichtsprozess statt und dieses sogenannte symmetrische System zeigt für die Gesamtzelle eine Potentialantwort von $\Delta\varphi_0 = 0 \mu\text{V}$ auf den Drucksprung, unabhängig von dessen Amplitude. In einem nicht-symmetrischen System hängt die Höhe der Potentialantwort linear von der Größe der Drucksprung-Amplitude ab. Weiterhin wurde dargelegt, dass der Einfluss der adiabatischen Kompression durch den Drucksprung so gering ist, dass dieser Einfluss in Bezug auf die Interpretation des Reaktionsvolumens vernachlässigt werden kann.

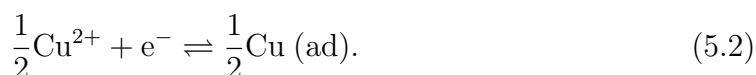
Das Reaktionsvolumen der elektrochemischen Unterpotentialabscheidung von Metallen auf Au(111)

5.1 Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer

Im vorangegangenen Kapitel wurde die Drucksprung-Methode anhand der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf schwefelsaurer Lösung auf Au(111) erläutert und im Zuge dessen der Druckkoeffizient $(\Delta\varphi_0/\Delta p)_T$ für dieses System diskutiert. Dieser ermöglicht die Berechnung des Reaktionsvolumens, welches in diesem Kapitel im Zusammenhang mit den auf der Goldoberfläche ablaufenden Prozessen betrachtet wird. Der Druckkoeffizient betrachtet die Verschiebung des Gleichgewichtspotentials der Gesamtzelle durch einen Drucksprung. Über

$$\Delta_R V_{WE} = -n_e F \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T + \Delta_R V_{RE} \quad (5.1)$$

kann dann das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{WE}$ bestimmt werden. Da ausschließlich das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{WE}$ betrachtet werden soll, muss das Reaktionsvolumen der Referenzelektrode $\Delta_R V_{RE}$ berechnet werden. Der auf der Referenzelektrode ablaufende Gleichgewichtsprozess ist die Faraday'sche Kupferabscheidung beziehungsweise -auflösung:



Konventionsgemäß wird die Reduktion, das heißt das Reaktionsvolumen in kathodische Richtung und somit die Abscheidung von Kupfer betrachtet. Mit den Literaturwerten zu atomaren Volumina (Tab. 1) und ionischen partiellen molaren Standardvolumina (Tab. 3) und unter der Annahme unendlicher Verdünnung kann für die Faraday'sche Kupferabscheidung auf der Referenzelektrode, das Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{RE}$ bezogen auf den Umsatz von 1 mol Elektronen ($n_e = 1$) berechnet

werden:

$$\begin{aligned}
 \Delta_R V_{RE} &= \frac{1}{2} V_{\text{Cu,atom}} - \left(\frac{1}{2} V_{\text{Cu}^{2+}}^{\infty} + V_{\text{e}^-}^{\infty} \right) \\
 &= \left(\frac{7,11}{2} - \left(\frac{-38,8}{2} + 3 \right) \right) \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \\
 &= 19,95 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}.
 \end{aligned} \tag{5.3}$$

Das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{WE}$ wird analog auf den Transfer von 1 mol Elektronen normiert, siehe Gleichung 5.1:

$$\Delta_R V_{WE} = -n_e F \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T + 19,95 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}. \tag{5.4}$$

Abbildung 31 zeigt das so ermittelte Reaktionsvolumen für die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) sowie für die Sulfatdesorption bei Potentialen positiv der UPD in 100 mM CuSO_4 / 1 M H_2SO_4 , sowie das Zyklovoltammogramm der Arbeitselektrode und den Hintergrundstrom I_{bias} .

Die Au(111) Elektrode weist in über den gesamten Potentialbereich hinweg rechteckförmige Potentialantworten von ungefähr $-90 \mu\text{V}$ ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,94 \text{V}$) bis $34 \mu\text{V}$ ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,24 \text{V}$) auf, siehe Abbildung 73 (a) in Kapitel 9. Aufgrund der rechteckförmigen Potentialantworten liegen daher in Abbildung 31 die Symbole für die linke und rechte Flanke der Druckkoeffizienten (\blacktriangleleft , \blacktriangleright) übereinander. Der in Abbildung 31 abgebildete Verlauf des Reaktionsvolumens geht aus dem im vorangegangenen Kapitel in Abbildung 22 abgebildeten Verlauf des Druckkoeffizienten mittels eines multiplikativen und additiven Versatzes hervor. Bei 0 V ist in Abbildung 31 zusätzlich das Reaktionsvolumen der Volumenabscheidung von Kupfer durch rote Dreiecke dargestellt, welches sehr gut mit dem berechneten Volumen von $19,95 \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ übereinstimmt und eine gute Präparation der Referenzelektrode beweist. Um die Zuordnung des Reaktionsvolumens zu den ablaufenden Oberflächenprozessen zu vereinfachen, wird das System in zwei Bereiche unterteilt, den Bereich der Unterpotentialabscheidung und den der Sulfat-Desorption.

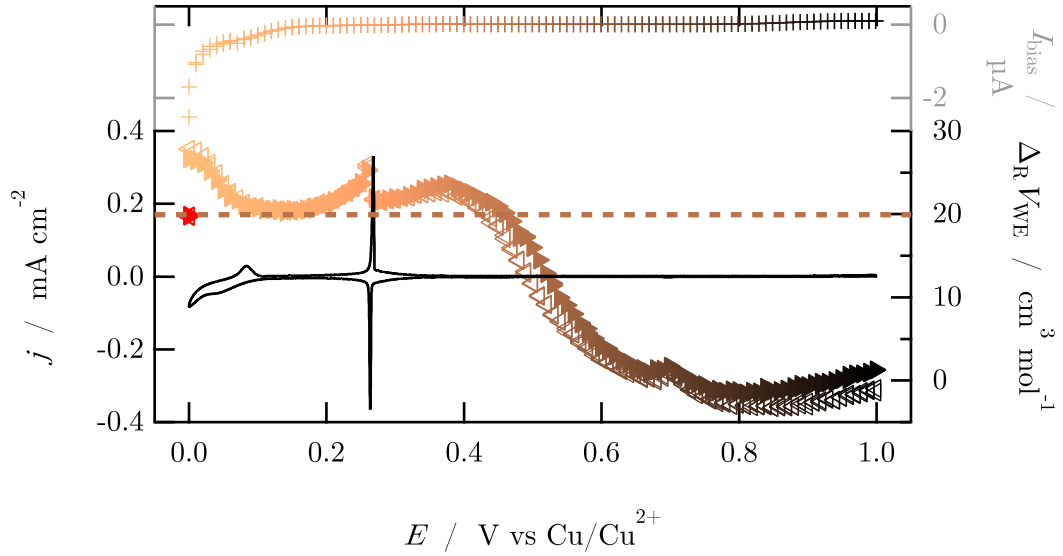


Abbildung 31: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta R V_{\text{WE}}$ und des symmetrischen Systems $\Delta R V_{\text{symm.}}$ (rot) sowie Hintergrundstrom I_{bias} einer (111)-texturierten Goldelektrode in $100 \text{ mM CuSO}_4 / 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

5.1.1 Das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Kupfer

In Abbildung 31 ist im Bereich der Unterpotentialabscheidung von Kupfer aus schwefelsaurer Lösung auf einer Au(111) Arbeitselektrode die Bildung und Auflösung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur, durch das prominente Peak-Paar C_2 / A_2 bei $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,26 \text{ V}$ im Zyklovoltammogramm zu erkennen. Das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode wird in kathodische Richtung betrachtet, heißt in Richtung der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur. Bei dieser geordneten Struktur ist die Elektrodenoberfläche zu $2/3 \text{ ML}$ mit wabenförmig angeordneten Kupferatomen bedeckt, zusätzlich adsorbieren Sulfat-Moleküle oberhalb der Kupferebene in die freien Stellen dieser Waben.^[65,80,81] Drei der Sauerstoffatome des Sulfats zeigen zur Goldoberfläche und koordinieren an zwei der Kupferatome einer Wabe, das verbleibende Sauerstoffatom zeigt in Richtung des Elektrolytvolumens.^[65] Durch die Koadsorption von Kupfer und Sulfat wird die Struktur stabilisiert, die Wabenstruktur von $2/3 \text{ ML}$ adsorbiertem Kupfer alleine wäre instabil.^[82] Bei der Koadsorption von Kupfer und Sulfat ist sowohl die Adsorption von Sulfat als auch Hydrogensulfat denkbar, aus den mikrokalorimetrischen Daten von Frittmann und Schuster geht hervor, dass sowohl Sulfat als auch Hydrogensulfat adsorbiert werden.^[17]

Aufgrund der Bedeckung durch Kupfer und Sulfat-Spezies kann eine Reaktion formuliert werden, die in die Faraday'sche Kupferabscheidung und einen ladungsneutralen Nebenprozess, die Koadsorption von Kupfer und Sulfat, aufgeteilt wird.^[17] Dabei wird der Nebenprozess vorerst unter der Annahme formuliert, dass Sulfat die alleinige adsorbierende Sulfat-Spezies ist. Betrachtet man beide Prozesse zusammen, entspricht das Verhältnis des adsorbierten Kupfers zu adsorbiertem Sulfat dem 2:1-Verhältnis der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur.

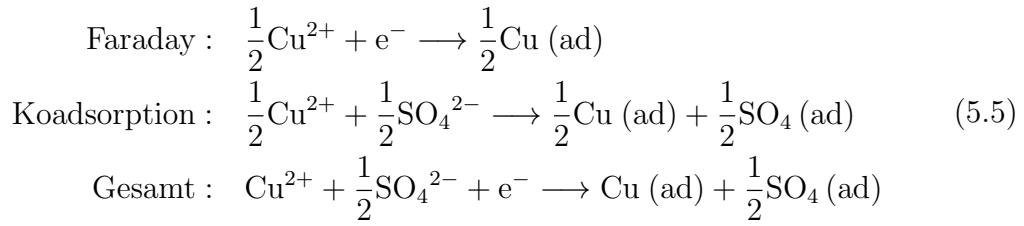


Abbildung 32 zeigt die Veränderung des Volumens durch die Gesamtreaktion in diesem Modell. Für das Volumen der ionischen Spezies wird das ionische partielle molare Standardvolumen angenommen, da dieses die Beiträge von intrinsischem Volumen und Elektrostriktionsvolumen berücksichtigt, siehe Kapitel 2.

Vor allem das Elektrostriktionsvolumen ist bei den obenstehenden Reaktionen relevant, da das elektrische Feld des Cu^{2+} Ions zu einer starken Komprimierung der umgebenden Wassermoleküle führt. Die Edukte werden bei der Adsorption quasi aus der Lösung entfernt, was unter Verwendung der in Tabelle 3 gelisteten ionischen partiellen molaren Standardvolumina zu einem positiven Beitrag führt, da die Summe der Eduktvolumina ($V_{\text{Edukte}}^\infty = -23,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) subtrahiert wird. Gleichzeitig werden die Produkte gebildet, deren Gesamtvolumen, unter Verwendung des atomaren Volumens $V_{\text{Cu,atom}}$ für das adsorbierte Kupfer sowie des reinen molaren Volumens $V_{\text{SO}_4, \text{bare}}$ für das adsorbierte Sulfat, $22,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beträgt. Die Gesamtreaktion führt in diesem Modell zu einer Volumenzunahme von $45,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

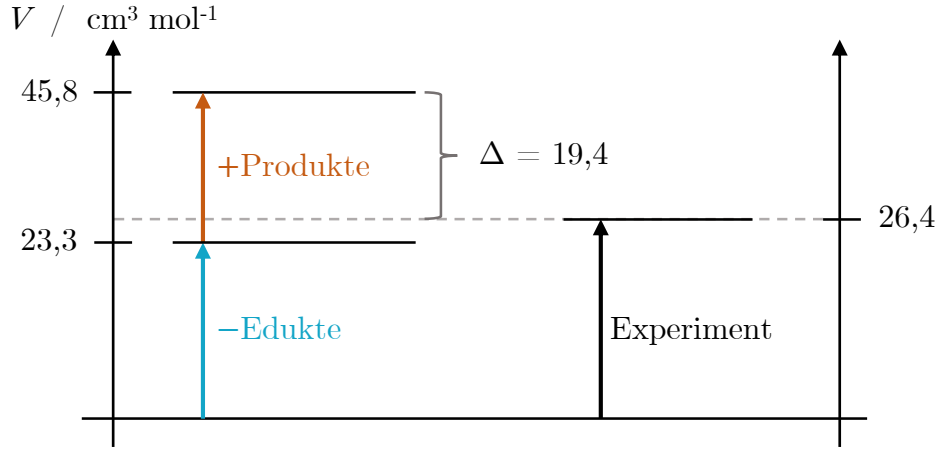


Abbildung 32: Veranschaulichung der Volumenzunahme durch die Koadsorption von Kupfer und Sulfat bei Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur.

Bei Betrachtung von Abbildung 33, welche das Zyklovoltammogramm, das Reaktionsvolumen und den Hintergrundstrom I_{bias} der Kupfer UPD in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 zeigt, wird deutlich, dass das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{\text{WE}}$ bei Potentialen nahe C_2 den Wert des Reaktionsvolumens der Faraday'schen Kupferabscheidung (gestrichelte Linie) überschreitet. $\Delta_R V_{\text{WE}}$ weist ein Maximum

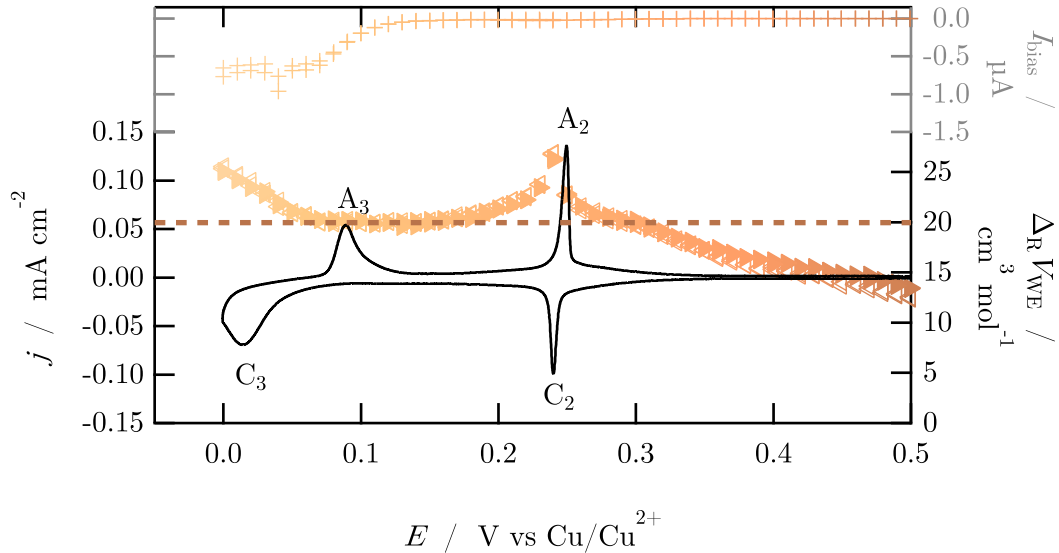


Abbildung 33: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{\text{WE}}$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 im Bereich der UPD.

von $26,4 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei einem Potential von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,24 \text{ V}$ auf, die Koadsorption

von Kupfer und Sulfat-Spezies ist im Reaktionsvolumen sichtbar, das experimentell erhaltene Reaktionsvolumen liegt jedoch deutlich unter dem Volumen, welches für die auf der Arbeitselektrode stattfindende Reaktion zu erwarten wäre.

Das Potential, welches an der Arbeitselektrode anliegt, wurde in der in Abbildung 33 gezeigten Messung potentiostatisch schrittweise variiert. Die Methodik weist allerdings einen Nachteil auf, denn der Zustand der Elektrode kann nur relativ grob eingestellt werden. Zur Untersuchung der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur (Peak C₂) ist ein galvanostatisches Experiment (siehe Kapitel 3.2.2) besser geeignet, bei dem für eine bestimmte Zeit eine bestimmte Ladung in das System eingespeist wird. Dadurch kann der Übergang zu der geordneten Struktur deutlich genauer verfolgt werden.

Das in Abbildung 34 dargestellte Reaktionsvolumen in 100 mM CuSO₄ / 0,5 M H₂SO₄ wurde durch eine galvanostatische Messung bestimmt. Dabei zeigt die rechte Ordinate

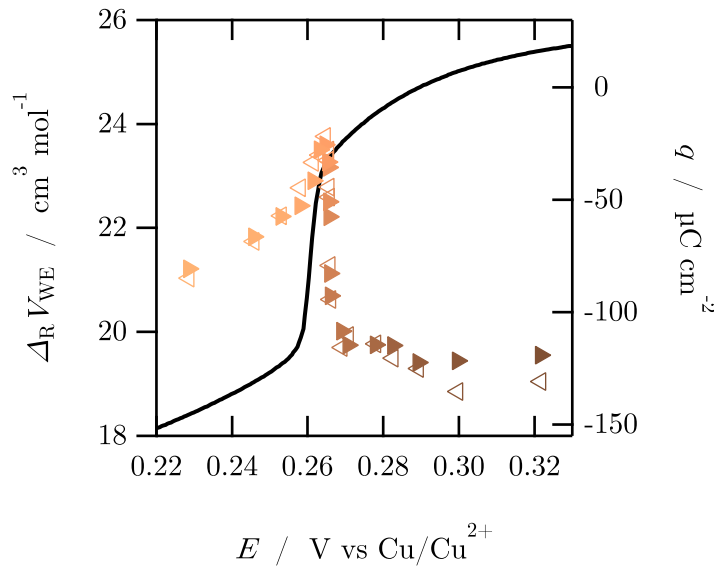


Abbildung 34: Galvanostatisch bestimmtes Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{WE}$ und Ladung q , die über die Integration des Stroms j des Zyklovoltammogramms erhalten wurde, der Au(111) Arbeitselektrode in 100 mM CuSO₄ / 0,5 M H₂SO₄.

den Verlauf der Ladung, die über die Integration des Zyklovoltammogramms erhalten wurde, mit dem Potential in kathodischem Verlauf und es wird ersichtlich, dass der steile Anstieg im Reaktionsvolumen, der mit der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur einhergeht, parallel zu dem steilen Abfall der Ladung verläuft. Des Weiteren steigt das Reaktionsvolumen nicht auf höhere Werte als in der potentiostatischen Messung an.

Der Phasenübergang von der Goldoberfläche ohne $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur zu einer Goldoberfläche, die vollständig von der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur bedeckt ist, ist von 1. Ordnung.^[71] Bei diesem Phasenübergang werden auf der Goldoberfläche Inseln aus Kupfer und Sulfat in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur gebildet und es wird viel Ladung in einem sehr kleinen Potentialbereich benötigt, um die Goldoberfläche vollständig mit dieser Struktur zu bedecken.^[72]

Das experimentelle Reaktionsvolumen der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur gibt die durch das Modell erwartete immense Volumenzunahme durch die Adsorption von 1 mol Kupfer, bei der das stark komprimierte Wasser in der Hydratschale des Cu^{2+} Ions freigesetzt wird, nicht wieder. Um die ausgeprägte Differenz zwischen theoretischem und experimentellem Volumen zu erklären, sind verschiedene Aspekte zu beachten:

- Die dominante Spezies der Elektrolytlösung ist HSO_4^- , siehe Tabelle 7 im Anhang.
- Der Einfluss von oberflächennahem oder möglicherweise in die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur inkorporiertem Wasser.

Das eingeführte Modell betrachtet Sulfat als die alleinig adsorbierende Sulfat-Spezies, Frittmann und Schuster zeigten jedoch, dass sowohl Sulfat als auch Hydrogensulfat, unabhängig von deren Konzentration im Elektrolytvolumen, mit Kupfer koadsorbierten.^[17] Aufgrund dessen wird die Koadsorptions-Reaktion besser durch

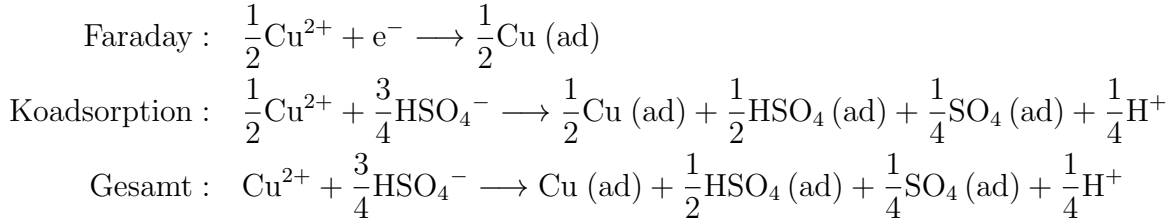


beschrieben.^[75] x ist dabei der stöchiometrische Koeffizient des adsorbierten Hydrogensulfats und beträgt nach Frittmann und Schuster $x \approx 0,5$,^[17] wodurch Gleichung 5.6 zu



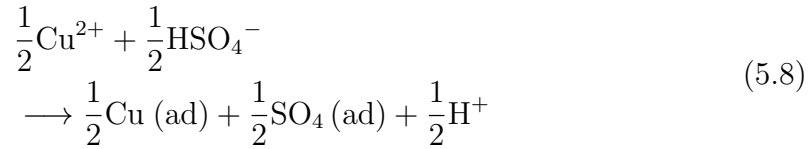
übergeht. Unter Berücksichtigung der Faraday'schen Kupferabscheidung, welche mit

der Koadsorption abläuft, folgt:



Das Reaktionsvolumen der Gesamtreaktion liegt mit $27\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ nahe dem experimentell bestimmten Reaktionsvolumen, allerdings wäre die durch diese Koadsorption resultierende Bedeckung durch die Sulfat-Spezies zu groß, das Verhältnis $\text{Cu}:\text{SO}_4\&\text{HSO}_4$ wäre nicht 2:1, sondern 2:1,5. Dementsprechend müsste die Koadsorption mit einem Faktor α versehen werden, wie bereits von Frittmann und Schuster diskutiert.^[17]

Vergleichend soll ein weiterer Prozess betrachtet werden, bei dem davon abgesehen wird, dass sowohl Sulfat als auch Hydrogensulfat mit Kupfer koadsorbieren. In dem säurehaltigen Elektrolyten kann die Adsorption von Sulfat dann durch die Deprotonierung von Hydrogensulfat formuliert werden. Mit $x = 0$ kann Gleichung 5.6 zu



formuliert werden. Durch Addition des Reaktionsvolumens der Koadsorption mit $\Delta_{\text{R}}V_{\text{WE}}(\text{Koad.}) = 15\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ zu dem Reaktionsvolumen der Faraday'schen Kupferabscheidung ($\Delta_{\text{R}}V_{\text{WE}}(\text{Faraday}) = 19,95\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$), ist die Gesamtvolumenänderung $\Delta_{\text{R}}V_{\text{WE}} \approx 35,0\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ und damit näher an dem experimentell erhaltenen Reaktionsvolumen als das Modell zu Beginn des Kapitels (siehe Abbildung 32, Gleichung 5.5). Grund hierfür ist das größere ionische partielle molare Standardvolumen von HSO_4^- im Vergleich zu SO_4^{2-} , aber auch das bei der Reaktion entstehende Proton, welches den Beitrag der Produkte verringert. Dennoch weist auch diese Reaktion eine deutliche Abweichung von $\Delta_{\text{R}}V = 8,60\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$ gegenüber dem experimentellen Wert auf.

Wie bereits erwähnt, stellten Frittmann und Schuster fest, dass die adsorbierende Spezies bei der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur unabhängig von der Konzentration der Ionenspezies im Elektrolytvolumen ist. Dementsprechend koadsorbiert auch im neutralen Elektrolyt Hydrogensulfat mit Kupfer auf der Au(111) Oberfläche,

was den Adsorptionsprozess insofern beeinflusst, als dass die Sulfat-Ionen teilweise protoniert werden müssen, da die Konzentration an Hydrogensulfat in neutralen Elektrolyten deutlich geringer ist als die Sulfatkonzentration (siehe Tabelle 7). Das Reaktionsvolumen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Strukturbildung auf Au(111) wurde in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 bestimmt und wird im Hinblick auf die Ko-adsorption nachfolgend diskutiert.

Abbildung 35 zeigt das Zyklovoltammogramm einer (111)-texturierten Goldelektrode in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 im Potentialbereich der Kupfer UPD. Die Potentialantworten der (111)-texturierten Arbeitselektrode sind ebenfalls rechteckförmig mit $\Delta\varphi_0$ von etwa $-138 \mu\text{V}$ ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,86 \text{ V}$) bis $27 \mu\text{V}$ ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,00 \text{ V}$), siehe Abbildung 73 (b) im Anhang.

Das Peak-Paar A_2/C_2 bei $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,27 \text{ V}/0,26 \text{ V}$ zeigt die Auflösung und Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur. Im Vergleich zum säurehaltigen Elektrolyten (10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4) ist der Peak A_3 zu positiveren Potentialen verschoben, C_3 hingegen nicht sichtbar.

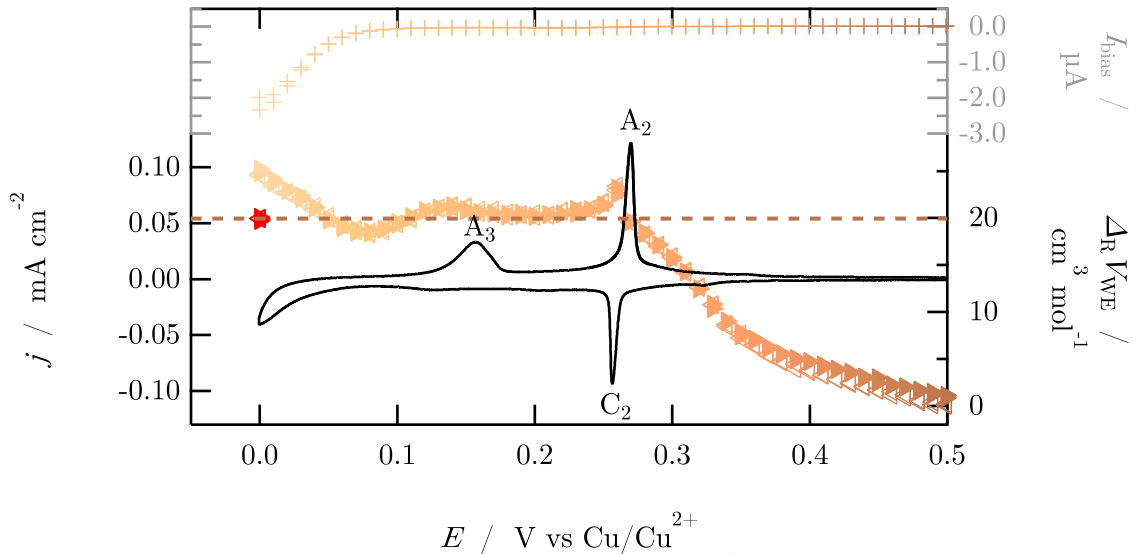
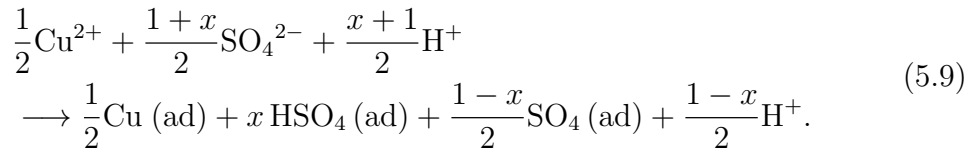


Abbildung 35: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{\text{WE}}$ und des symmetrischen Systems (rot), sowie Hintergrundstrom I_{bias} einer (111)-texturierten Goldelektrode in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 im Bereich der UPD.

Die obere rechte Ordinate zeigt den Hintergrundstrom I_{bias} , die untere rechte Ordinate das Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{WE}}$. Das Reaktionsvolumen der Faraday'schen Kupferabscheidung, in Abbildung 35 durch die gestrichelte Linie dargestellt, wird

erst unmittelbar vor der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur erreicht.

Ähnlich dem säurehaltigen System ist $\Delta_R V_{WE}$ bei der Bildung der Struktur, also der Koadsorption von Kupfer und Sulfat, höher als das der Faraday'schen Kupferabscheidung. Das neutrale System zeigt dabei ein Reaktionsvolumen von $23,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur. Analog zum sauren Elektrolyten kann das Reaktionsvolumen über die Summe aus Faraday'scher Kupferabscheidung und ladungsneutraler Koadsorption berechnet werden. Die Konzentration der Ionenspezies im Elektrolytvolumen wird dadurch berücksichtigt, dass bei der Koadsorption nicht Hydrogensulfat, sondern Sulfat und Protonen reagieren:



Mit $x \approx 0,5$ beträgt die Volumenänderung durch die Koadsorption $23,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, insgesamt, mit der Faraday'schen Kupferabscheidung also $43,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Auch in diesem Fall wäre die Bedeckung durch die Sulfat-Spezies zu groß, die Koadsorptionsreaktion kann jedoch auch hier mit einem Faktor α auf einen Formelumsatz < 1 angepasst werden.

Shi und Lipkowski bestimmten die Bedeckung Γ der Goldoberfläche durch Sulfat und Kupfer im Bereich der Unterpotentialabscheidung, die in Abbildung 36 im oberen Teil der Grafik dargestellt ist.^[83] Das Reaktionsvolumen und die Zyklovoltammogramme der Au(111) Elektroden in saurem und neutralem sulfathaltigen Elektrolyten sind im unteren Teil dargestellt, dabei wurde das Potential der Zyklovoltammogramme und $\Delta_R V_{WE}$ auf die von Shi und Lipkowski verwendete Kalomelelektrode, engl. *Saturated Calomel Electrode* (SCE) Referenzelektrode angepasst.

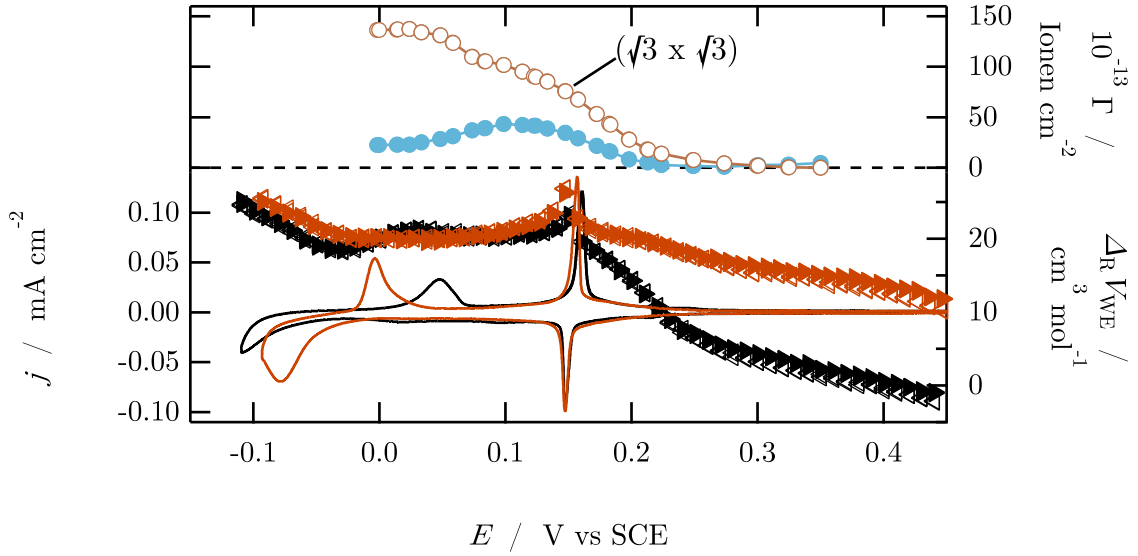


Abbildung 36: Zyklovoltammogramm und Reaktionsvolumen (111)-texturierter Gold-elektroden in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 (schwarz) und 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 (orange), der Potentialbereich ist angepasst auf die von Shi und Lipkowski bestimmte Bedeckung einer Gold-Elektrode durch Sulfat (blaue Kreise) und Kupfer (weiße/kupferfarbene Kreise) in 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ / 0,1 M HClO_4 + 1 mM K_2SO_4 .^[83]

Aus dieser Darstellung wird offensichtlich, dass die Zunahme im Reaktionsvolumen des neutralen Systems ab $E_{\text{SCE}} = 0,24 \text{ V}$ in kathodische Richtung mit der steigenden Bedeckung durch Kupfer und Sulfat korreliert. Ein solcher, durch die Bedeckungsänderung induzierter Anstieg ist im Reaktionsvolumen des sauren Systems nicht zu erkennen.

Die Adsorption von Kupfer muss zu Beginn der UPD kooperativ mit der Adsorption von Sulfat verlaufen, da die Bedeckung durch Sulfat vor Beginn der Unterpotentialabscheidung von Kupfer nahe 0 Ionen cm^{-2} ist. Im kathodischen Verlauf wird die Adsorption dann kompetitiv, da die Sulfat-Bedeckung trotz steigender Kupfer-Bedeckung sinkt. Nach Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur hält das Reaktionsvolumen ein Plateau über einen weiten Potentialbereich bei dem Wert der Faraday'schen Kupferabscheidung, scheinbar unbeeinflusst durch die Variation der Sulfat-Bedeckung. Dementsprechend kann die Zunahme in $\Delta_R V_{\text{WE}}$ bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Strukturbildung nicht ausschließlich durch die Koadsorption erklärt werden.

Abgesehen von der dominanten Sulfat-Spezies ist auch das Verhalten des ober-

flächennahen Wassers für das Reaktionsvolumen relevant. Die Wasser-Moleküle orientieren sich aufgrund des elektrischen Felds in der Doppelschicht mit den Wasserstoff-Atomen oder dem Sauerstoff-Atom zur Oberfläche, können aber auch parallel zu dieser stehen.^[13] Wird ein anderer Reaktand adsorbiert, so muss das Wasser von der Oberfläche verdrängt werden. Da die Kupfer-Atome in einer wabenförmigen Struktur auf der Goldelektrode adsorbieren (Abbildung 37 **A**), bieten die Wabenzentren Lücken. Wie bereits beschrieben, koadsorbiert die Sulfat-Spezies in eben jenen Zentren, allerdings oberhalb der Kupferebene.^[65,81] Daher besteht theoretisch die Möglichkeit, Wasser-Moleküle in diese Struktur zu inkorporieren. Dies ist für zwei verschiedene Orientierungen eines Wasser-Moleküls in Abbildung 37 **B** dargestellt. Toney *et al.* bestimmten die Abstände der verschiedenen Ebenen in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur, der Abstand zwischen Gold- und Schwefel-Ebene liegt bei 0,376 nm.^[65] Unter Verwendung des in Kapitel 2 eingeführten Radius für ein Wasser-Molekül ($r_{\text{H}_2\text{O}} = 0,138 \text{ nm}$), würde nach diesem Modell Wasser zwischen die Gold- und die Sulfat-Ebene passen. Wäre das Wasser komprimiert und gegebenenfalls stärker komprimiert als im Feld des Cu^{2+} oder SO_4^{2-} Ions, wäre die Anwesenheit weiterer Wasser-Moleküle denkbar. Eine verstärkte Komprimierung würde mit einem negativen Volumenbeitrag in die Berechnung des Reaktionsvolumens der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Strukturbildung eingehen und hätte die Verringerung des Reaktionsvolumens zur Folge.

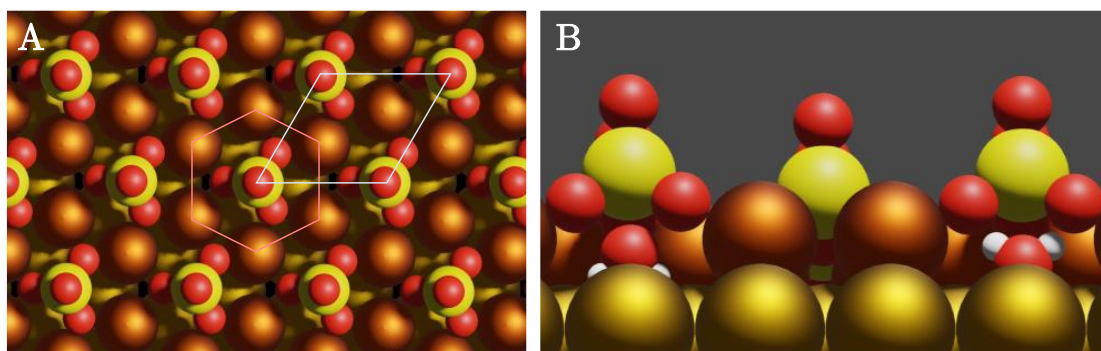


Abbildung 37: **A** schematische Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur und Einheitszelle (hellblau) von oben, **B** mögliche Orientierung von in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur inkorporiertem Wasser.

5.1.2 Die Ausbildung der Kupfer Monolage

Wird das Potential ausgehend von der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur weiter in kathodische Richtung verändert, wird eine (1×1) Kupfer Monolage auf der Goldelektrode ausgebildet.^[84] Für den säurehaltigen Elektrolyten (Abbildung 33) zeigt der Peak C₃ ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,02 \text{ V}$) die Bildung dieser Struktur an, in anodischer Richtung zeigt Peak A₃ ($E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,09 \text{ V}$) deren Auflösung, siehe Abbildung 38. In dem neutralen Elektrolyten ist der Peak C₃ nicht sichtbar, A₃ liegt bei $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,16 \text{ V}$. Das Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{WE}}$ nimmt in beiden Elektrolyten nach der Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur ab und liegt bis $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,05 \text{ V}$ bei ca. $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, also sehr nahe an dem Reaktionsvolumen der Faraday'schen Kupferabscheidung. Dass der vorherrschende Prozess in diesem Bereich die Abscheidung von Kupfer ist, liegt recht nahe, da die (1×1) Struktur durch weitere Kupferadsorption sowie Nukleation und Wachstum der Schicht gebildet wird.^[72] Die Messungen von Shi und Lipkowski zeigen eine Abnahme der Sulfatbedeckung bei Potentialen negativ der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur in $0,1 \text{ M HClO}_4 + 1 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 1 \text{ mM K}_2\text{SO}_4$, sodass die Sulfat-Bedeckung bei vollständig ausgebildeter Kupfer Monolage auf Au(111), $E_{\text{SCE}} \approx 0,03 \text{ V}$, nahe der Sulfat-Bedeckung auf einer reinen Au(111) Oberfläche ist.^[62,80,83]

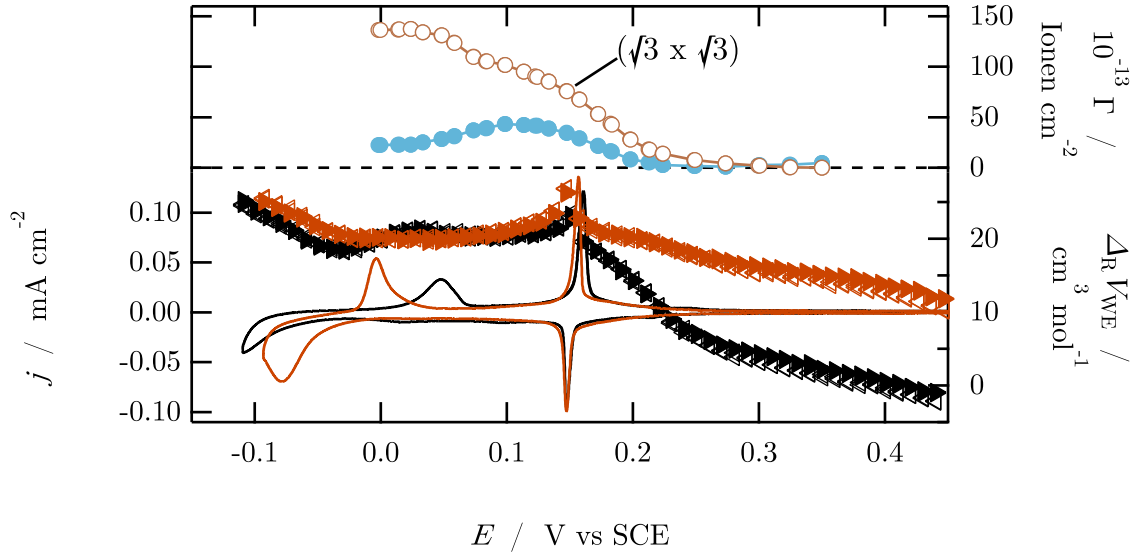


Abbildung 38: Zyklovoltammogramm und Reaktionsvolumen (111)-texturierter Gold-elektroden in 10 mM CuSO_4 / 0,1 M K_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 (schwarz) und 10 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 (orange), der Potentialbereich ist angepasst auf die von Shi und Lipkowski bestimmte Bedeckung einer Gold-Elektrode durch Sulfat (blaue Kreise) und Kupfer (weiße/kupferfarbene Kreise) in 1 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ / 0,1 M HClO_4 + 1 mM K_2SO_4 .^[83]

In den hier gezeigten Messungen steigt das Reaktionsvolumen ab etwa $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,10$ V auf bis zu $25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,00$ V an. Ebenso zeigen die mikrokalorimetrischen Daten von Frittmann und Schuster eine Zunahme der molaren Peltierwärmen in sauren und in neutralen Elektrolyten bei Potentialen negativ von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,10$ V.^[17,75] Um den Anstieg in dem Reaktionsvolumen wie auch in der Peltierwärme für saure und neutrale Elektrolyte zu erklären, kommen mehrere Prozesse infrage. Frittmann und Schuster beschreiben verschiedene ladungsneutrale Prozesse für beide Elektrolytlösungen, wie die Änderung der Struktur des oberflächennahen Wassers, die Substitution von adsorbiertem Hydrogensulfat durch Sulfat und die Substitution von adsorbiertem Hydrogensulfat/Sulfat durch Oxid oder Hydroxid. Dabei kann die Zunahme der Peltierwärme nicht, zumindest nicht vollständig, durch die Strukturänderung des oberflächennahen Wassers erklärt werden.^[17]

Das Reaktionsvolumen der ladungsneutralen Substitutionsprozesse kann unter Verwendung von ionischen partiellen molaren Standardvolumina V_I^∞ für Ionen, atomaren Volumina $V_{\text{I,atom}}$ für monoatomare Adsorptionsspezies und reine molare Volumina $V_{\text{I,bare}}$ für polyatomare Adsorptionsspezies berechnet werden, siehe Tabelle 4. Da

der dominante Prozess in dem betrachteten Bereich nach wie vor die Faraday'sche Kupferabscheidung ist, müssen die berechneten Reaktionsvolumina aus Tabelle 4 zu $19,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ addiert werden. Da nicht bekannt ist, ob eine Formeleinheit umgesetzt wird, sollte das Reaktionsvolumen des ladungsneutralen Nebenprozesses mit einem Faktor α versehen werden, der $\Delta_R V_{WE}$ deutlich verringern kann, wenn $\alpha < 1$ ist. Aus den Werten in Tabelle 4 wird ersichtlich, dass einige der Substitutions-

	Prozess im sauren Milieu	$\Delta_R V_{WE} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
A1	$\text{HSO}_4(\text{ad}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}(\text{ad}) + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	18,2
A2	$\text{HSO}_4(\text{ad}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}(\text{ad}) + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	6,36
A3	$\text{SO}_4(\text{ad}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}(\text{ad}) + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	4,40
A4	$\text{SO}_4(\text{ad}) + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{OH}(\text{ad}) + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	-19,2
S1	$\text{HSO}_4(\text{ad}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{SO}_4(\text{ad}) + \frac{1}{2}\text{HSO}_4^- + \frac{1}{2}\text{H}^+$	15,9
Prozess im neutralen Milieu		
B1	$\text{HSO}_4(\text{ad}) + \text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}(\text{ad}) + 2\text{HSO}_4^-$	39,8
B2	$\text{HSO}_4(\text{ad}) + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}(\text{ad}) + 2\text{HSO}_4^-$	28,0
B3	$2\text{SO}_4(\text{ad}) + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}(\text{ad}) + 2\text{HSO}_4^-$	20,3
B4	$\text{SO}_4(\text{ad}) + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{OH}(\text{ad}) + 2\text{HSO}_4^-$	2,43
S2	$\text{HSO}_4(\text{ad}) + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{SO}_4(\text{ad}) + \text{HSO}_4^-$	26,8

Tabelle 4: Ladungsneutrale Substitutionsprozesse durch Oxid- oder Hydroxid-Spezies im sauren (A1-A4) und neutralen Milieu (B1-B4) und ladungsneutrale Substitution von adsorbiertem Hydrogensulfat durch Sulfat (S1, S2) im Bereich der Cu UPD in sulfathaltigen Elektrolyten, adaptiert aus^[75].

reaktionen das Reaktionsvolumen bei Potentialen kleiner $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,1 \text{ V}$ erklären können, wenn keine ganze Formeleinheit mit umgesetzt wird. Lediglich A4 kann ausgeschlossen werden, da die Substitution von adsorbiertem Sulfat durch Hydroxid zu einer Verringerung des Volumens führen würde. Zusätzlich zu den gezeigten Prozessen kann die Volumenzunahme in beiden Elektrolyten durch die Koadsorption von Sulfat oder Hydrogensulfat mit Kupfer, ähnlich der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur, zustande kommen.

Frittmann und Schuster beobachteten die Zunahme der molaren Peltierwärme bei kleinen Potentialen auch in $10 \text{ mM Cu}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ M HClO}_4$, weshalb der Prozess unabhängig von den verwendeten Elektrolyten sein sollte.^[17]

Die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf einer (111)-texturierten Goldelektrode aus HClO_4 unterscheidet sich von der aus sulfathaltigen Elektrolyten, die UPD ist

deutlich langsamer, weshalb die charakteristische Stromspitze C_2 im Zyklovoltammogramm nicht sichtbar ist. Bei Potentialen positiv der Unterpotentialabscheidung findet, ähnlich den sulfathaltigen Systemen, die Desorption des Anions statt.

Bei der Zersetzung von Perchlorsäure werden Chlorid-Ionen gebildet, die dann als Verunreinigung spezifisch auf der Goldoberfläche adsorbieren können. Im Bereich der Unterpotentialabscheidung bildet sich bei Anwesenheit von Cl^- eine geordnete (5×5) Struktur aus Kupfer- und Chlorid-Atomen aus.^[68,85] Anders als bei sulfathaltigen Elektrolyten bildet Kupfer mit Chlorid eine Doppellage aus, wobei die Kupfer-Atome auf der Goldoberfläche und die Chlorid-Atome oberhalb der Kupfer-Schicht adsorbieren.^[80] Das Reaktionsvolumen in Abbildung 39 zeigt für eine (111)-texturierte Goldoberfläche in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ / 0,1 M HClO_4 mit geringer Cl^- Verunreinigung ähnlich zu den sulfathaltigen Systemen eine Zunahme bei Potentialen nahe der Volumenabscheidung von Kupfer und spricht daher für die Vermutung von Frittmann und Schuster, dass es sich bei dem ablaufenden Prozess um einen Elektrolyt-unabhängigen Prozess handelt. Der Verlauf der Potentialantworten der (111)-texturierten Goldelektrode in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ / 0,1 M HClO_4 über den untersuchten Potentialbereich hinweg ist im Anhang in Abbildung 74 (a) dargestellt.

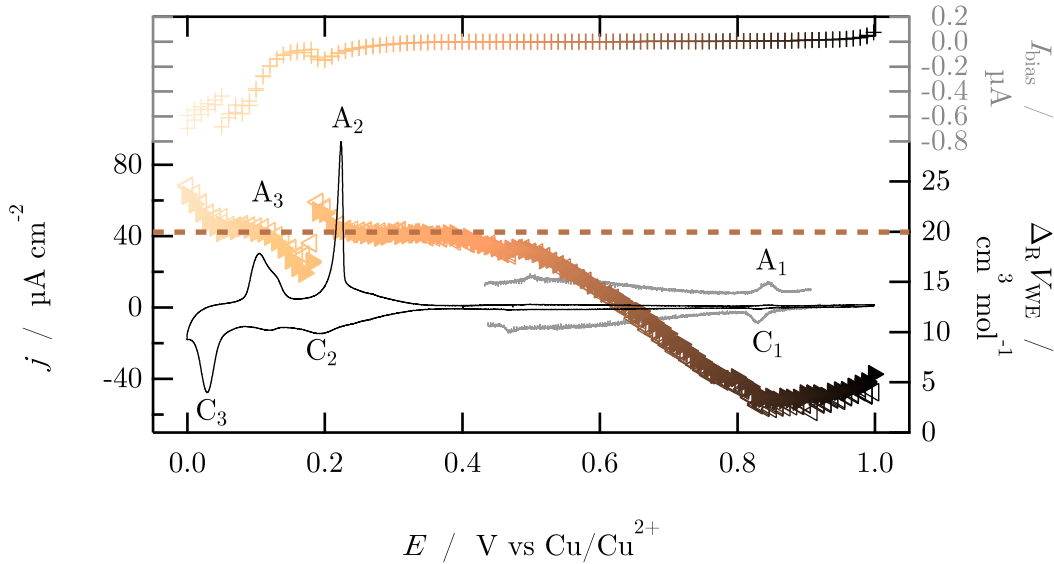


Abbildung 39: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{WE}$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer (111)-texturierten Goldelektrode in 10 mM $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ / 0,1 M HClO_4 .

Die Anwesenheit von Chlorid ist bei hohen Potentialen durch das Peak-Paar C_1 / A_1 zu erkennen, welches die Auflösung und Ausbildung einer geordneten Chlorid

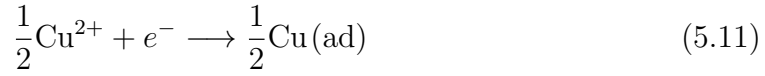
Struktur auf der Goldoberfläche anzeigt. Ab $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} \approx 0,85 \text{ V}$ nimmt das Reaktionsvolumen im kathodischen Verlauf zu und hält von 0,4 V bis 0,2 V ein Plateau nahe dem Reaktionsvolumen der Faraday'schen Kupferabscheidung. Shi *et al.* bestimmten die Oberflächenkonzentration Γ von Chlorid während der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) und zeigten, dass die Bedeckung durch Chlorid vor Beginn der Unterpotentialabscheidung von Kupfer sinkt, mit Beginn dieser aber zunimmt und die Adsorption von Cu^{2+} und Cl^- kooperativ erfolgt.^[86] Da das Reaktionsvolumen vor C_2 ein Plateau bei etwa $20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bildet, hat die Desorption von Chlorid offenbar keinen Einfluss auf das Reaktionsvolumen, die Adsorption von Kupfer ist der dominante Prozess. Die Abnahme im Reaktionsvolumen bei C_2 kann durch die kooperative Adsorption von Chlorid und Kupfer erklärt werden, da das Reaktionsvolumen der Chlorid-Adsorption



unter Verwendung des ionischen partiellen molaren Standardvolumens für die ionischen Spezies und dem atomaren Volumen für das adsorbierte Chlorid, $-2,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beträgt. Die Bedeckung durch Chlorid ist für kleinere Potentiale in etwa konstant.^[86] In allen untersuchten Elektrolyten ist parallel zu der Zunahme im Reaktionsvolumen bei Potentialen nahe der Volumenabscheidung von Kupfer ein stark negativer Hintergrundstrom zu verzeichnen. Gründer *et al.* untersuchten eine Cu(111) Oberfläche in sauren, chloridhaltigen Elektrolyten und fanden, dass die Oberfläche bei leicht positiven Potentialen von einer sauerstoffhaltigen Spezies, mit größter Wahrscheinlichkeit eine Kupferoxid Monolage, bedeckt ist.^[87] Wenn in allen Elektrolyten bei kleinen Potentialen eine diffusionslimitierte Reduktion von Restsauerstoff stattfindet, kann das Reaktionsvolumen in dem Bereich nahe der Volumenabscheidung von Kupfer nicht gedeutet werden, da die Einstellung eines Gleichgewichts nicht möglich ist. Zwar wird der Elektrolyt vor Beginn der Messung mit Argon gespült, jedoch kann die Anwesenheit von geringen Mengen Sauerstoff nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Ebenso wird die schrittweise Reduktion von Cu^{2+} über das einwertige Kupferion immer wieder diskutiert. Wird das Kupfersalz CuSO_4 in Wasser gelöst, liegt das Kupfer-Ion in Lösung als zweiwertiges Kation vor. Wird nun Kupfer aus dieser Lösung auf einer Elektrode abgeschieden, stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht zwischen ein- und zweiwertigen Kupfer-Ionen in der Lösung ein.

Die Reduktion von Cu^{2+} wurde bisher durch



betrachtet, bei den verwendeten Konzentrationen liegt das Gleichgewicht von Cu^{2+} und Cu^+ bei dem zweiwertigen Kupfer-Ion, und auch Pourbaix-Diagramme lassen darauf schließen, dass der Bereich, in dem Cu^+ stabil wäre, extrem klein ist.^[88] Dennoch läuft die Reaktion sowohl in sulfathaltigen als auch in perchlorathaltigen Elektrolyten über



ab, wobei die Reduktion des zweiwertigen Kupferions zu Cu^+ der langsame Reaktionsschritt ist.^[89,90] Das Reaktionsvolumen des langsamen Reaktionsschritts beträgt $22,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro 1 mol e^- und 1 mol Cu im Vergleich zu $19,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pro 1 mol e^- und $1/2$ mol Cu, wobei unklar ist, wie ausgeprägt diese Reaktion abläuft. Festzuhalten ist, dass die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ mit einer Volumenzunahme einhergeht, da die Elektrostriktion, die auf die Wassermoleküle der Hydratschale wirkt, durch die Ladungsverringerung des Kupferions abnimmt.

Im UPD Bereich wird bereits Kupfer abgeschieden, wodurch eine Reaktion der Cu^{2+} Ionen mit den bereits adsorbierten Kupferatomen möglich wäre. Frittmann betrachtete einen solchen Prozess in Bezug auf die Volumenabscheidung von Cu^{2+} auf Kupfer^[75]



der sich aus der Reduktion eines zweiwertigen Kupferions zu einem einwertigen Kupferion sowie der Oxidation eines adsorbierten, metallischen Kupferatoms zu Cu^+ zusammensetzt. Das Reaktionsvolumen des Gesamtprozesses (Gleichung 5.13), hier als „ Cu^+ “-Prozess bezeichnet, ist mit $\Delta_R V_{\text{Cu}^+} = 4,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ leicht positiv. Da dieser Prozess allerdings nicht mit dem gleichen Umsatz wie die Faraday'sche Kupferabscheidung stattfindet, setzt sich das resultierende Reaktionsvolumen aus beiden Prozessen zusammen, wobei der Prozess aus Gleichung 5.13 mit einem Faktor $\alpha \ll 1$ eingeht:

$$\Delta_R V = \Delta_R V_{\text{Faraday}} + \alpha \times \Delta_R V_{\text{Cu}^+}. \quad (5.14)$$

Die Summe der Reaktionsvolumina liegt dann zwischen $\Delta_R V_{\text{Cu}^+} = 19,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

und $24,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für $0 \leq \alpha \leq 1$ und somit nahe dem experimentell bestimmten Reaktionsvolumen. Dieser Prozess läuft allerdings nur so lange ab, bis die Gleichgewichtskonzentration von Cu^+ eingestellt ist.

5.1.3 Die Desorption von Sulfat

Die Au(111) Oberfläche ist in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ bei Potentialen positiv der Kupfer Unterpotentialabscheidung von Sulfat bedeckt. Im kathodischen Verlauf desorbiert Sulfat von der Goldoberfläche bis zu dem UPD Bereich, dieser Prozess wird in diesem Kapitel diskutiert.

Abbildung 40 zeigt das Zyklovoltammogramm, das Reaktionsvolumen und den Hintergrundstrom I_{bias} zwischen $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 1,0 \text{ V}$ und $0,3 \text{ V}$. Das Reaktionsvolumen wird weiterhin in kathodische Richtung betrachtet, zeigt also die Desorption von Sulfat zumindest bis zu einem Potential von $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,40 \text{ V}$, da die Zunahme des Stroms j im Zyklovoltammogramm ab diesem Potential den Beginn der Kupferabscheidung andeutet. Bei etwa $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,75 \text{ V}$ stellt das Peak-Paar A₁ / C₁, die Ausbildung beziehungsweise Auflösung einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{7}$) Überstruktur dar. Diese geordnete Überstruktur wird, wie auch in sauren, sulfathaltigen Elektrolyten

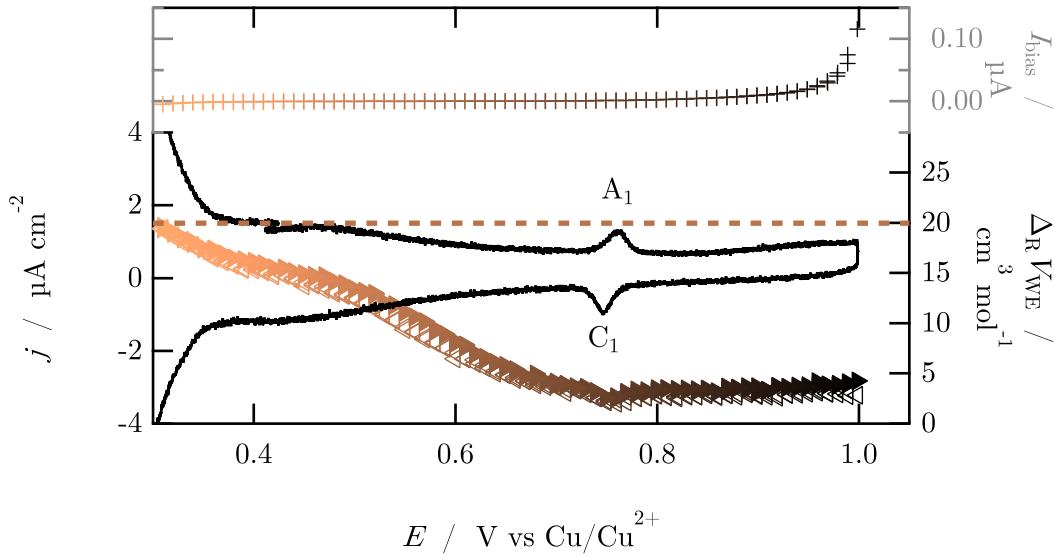


Abbildung 40: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{\text{WE}}$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ im Bereich der Sulfatdesorption.

ohne Kupfer, von adsorbierten Sulfat-Spezies gebildet, die weiterhin durch Wassermoleküle oder Hydronium-Ionen stabilisiert werden, siehe Abbildung 41.^[91,92] Das Reaktionsvolumen ist zwischen $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 1,0 \text{ V}$ und $0,75 \text{ V}$ (C₁) konstant bei $3,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. In kathodische Richtung steigt das Reaktionsvolumen anschließend auf bis zu $16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,37 \text{ V}$ an. Mit Einsetzen des verstärkten

Stromflusses im Zyklovoltammogramm erreicht $\Delta_R V_{WE}$ den Wert der Faraday'schen Kupferabscheidung von $19,95 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, dieser Bereich wird für die Sulfatdesorption nicht betrachtet, da wie bereits erwähnt die Abscheidung von Cu^{2+} beginnt.

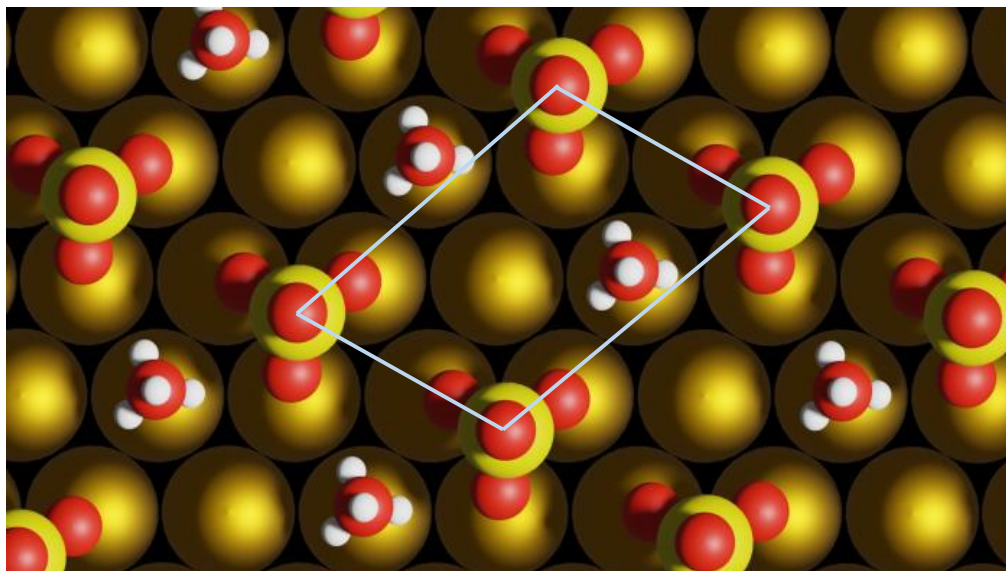
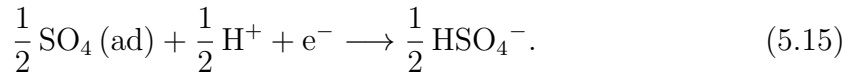


Abbildung 41: Schematische Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ Überstruktur und deren Einheitszelle, adaptiert aus^[92,93].

Bei Potentialen positiv der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ Überstruktur beträgt die Bedeckung durch Sulfat 0,2 ML und ist damit maximal für den hier betrachteten Bereich.^[29,62] Zwischen $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 1,0 \text{ V}$ und der Auflösung der geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ Struktur desorbiert kein spezifisch adsorbiertes Sulfat von der Goldoberfläche. Um die Ladung der Elektrode auszugleichen, könnte eine Art zweite Adsorptionsschicht existieren, in welcher das Sulfat in der äußeren Helmholtz-Schicht vorliegt. Da das Reaktionsvolumen zwischen $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 1,0 \text{ V}$ und $0,75 \text{ V}$ konstant bei kleinen Werten ist, desorbieren die Sulfat-Spezies aus der äußeren Helmholtz-Schicht bei kathodischer Änderung des Potentials mit sehr geringer Volumenänderung, es liegt daher nahe, dass die Sulfat-Spezies, die in zweiter Lage adsorbieren, vollständig hydratisiert sind, das heißt in dieser Schicht im Vergleich zu den Sulfat-Spezies im Elektrolytvolumen unverändert vorliegen.

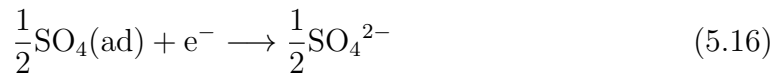
Wird das Potential ausgehend von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,75 \text{ V}$ weiter in kathodische Richtung verändert, desorbiert die Sulfat-Spezies der ersten Lage. Lange war unklar, welche Sulfat-Spezies tatsächlich auf der Goldoberfläche adsorbiert. Fang *et al.* zeigten mithil-

fe verschiedener Methoden, dass auf einer Au(111) Oberfläche in 0,1 M H₂SO₄ Sulfat die adsorbierende Spezies ist.^[91] M. Schöning *et al.* bestätigten durch mikrokalorimetrische Messungen in Abwesenheit von Kupfer, dass es sich bei der adsorbierenden Spezies sowohl in neutralen als auch sauren Elektrolyten (K₂SO₄ und H₂SO₄) um Sulfat handelt. Ferner konnte durch jene Messungen ein Deprotonierungsschritt bei der Adsorption aus 0,1 M H₂SO₄ festgestellt werden. Entsprechend liegt nahe, dass bei der Desorption von Sulfat in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ eine Protonierung des Sulfats stattfindet:



Unter Verwendung der ionischen partiellen molaren Standardvolumina und des reinen molaren Volumens für das adsorbierte Sulfat resultiert die Desorption mit Protonierung in einer Volumenzunahme von 4,95 cm³ mol⁻¹. Hinzu kommt die Strukturänderung des oberflächennahen Wassers beziehungsweise die Bedeckung durch Wasser aufgrund der Potentialverschiebung.

In dem System 10 mM CuSO₄ / 0,1 M K₂SO₄ + 1 mM H₂SO₄ auf Au(111) desorbiert bei Potentialen positiv der Cu UPD ebenfalls Sulfat. Anders als bei dem bisher besprochenen System (10 mM CuSO₄ / 0,1 M H₂SO₄ auf Au(111)), ist die Konzentration an Protonen und Hydrogensulfat klein, weshalb die Protonierung bei Desorption des Sulfats eine vernachlässigbare Rolle spielt. Dieses System soll im Folgenden diskutiert werden, um die Einordnung des Einflusses der Protonierung auf das Reaktionsvolumen zu ermöglichen. Die Desorption von Sulfat lässt sich im neutralen Milieu über



beschreiben. Das Reaktionsvolumen der Desorption beträgt unter Verwendung des ionischen partiellen molaren Standardvolumens für die ionischen Spezies und dem reinen molaren Volumen für das adsorbierte Sulfat $\Delta_{\text{R}} V_{\text{WE}} = -5,85 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Abbildung 42 zeigt das Zyklovoltammogramm im Bereich der Sulfat-Desorption in 10 mM CuSO₄ / 0,1 M K₂SO₄ + 1 mM H₂SO₄, das Reaktionsvolumen sowie den Hintergrundstrom I_{bias} . Letzterer nimmt positiv von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,86 \text{ V}$ aufgrund der beginnenden Oxidation des Goldfilms zu. Das Reaktionsvolumen nimmt ausgehend von $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,9 \text{ V}$ in kathodische Richtung bis $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = 0,35 \text{ V}$ linear zu. Die weitere Zunahme auf 19,95 cm³ mol⁻¹ verläuft steil und ist von einem erhöhten Stromfluss im Zyklovoltammogramm durch die beginnende Abscheidung von Kupfer begleitet. Bei vergleichender Betrachtung der Reaktionsvolumina des sauren

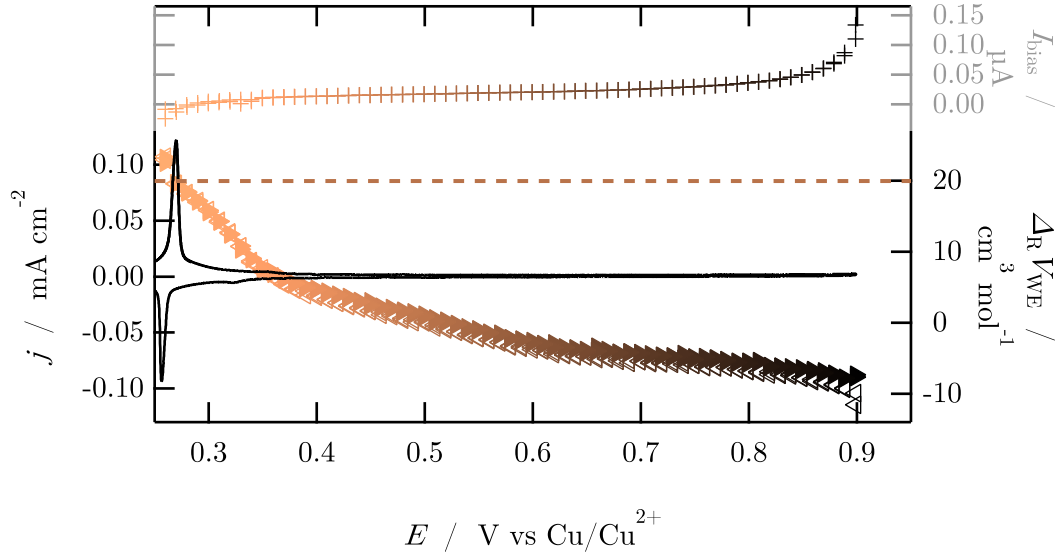


Abbildung 42: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{WE}$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer (111)-texturierten Goldelektrode in $10 \text{ mM CuSO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$.

und neutralen Elektrolyten wird bereits bei maximaler Sulfat-Bedeckung der Goldoberfläche ersichtlich, dass sich die beiden Systeme unterscheiden. Die geordnete $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Überstruktur ist im neutralen Elektrolyten zu so hohen Potentialen verschoben, dass bereits die Oxidation der Goldoberfläche stattfindet.^[94] Da der Druckkoeffizient nicht während der Gold-Oxidation gemessen werden kann, ist die Bestimmung des Reaktionsvolumens nicht möglich. Es ist allerdings durchaus denkbar, dass eine vollständig mit Sulfat bedeckte Goldelektrode in neutralem Milieu ein konstantes Reaktionsvolumen zur Folge hat. Die Desorption über einen weiten Potentialbereich erhöht das Reaktionsvolumen im sauren Milieu von $3,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf $17,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, im neutralen Milieu von $-8,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf $6,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die Gesamtänderung über den Potentialbereich ist daher sehr ähnlich, die unterschiedlichen Reaktionsvolumina bei hohen Potentialen können durch die jeweiligen Desorptionsreaktionen erklärt werden. Im sauren Elektrolyt deuten die Ergebnisse unter Berücksichtigung der adsorbierenden Spezies auf eine Desorption von Sulfat und Protonierung dessen. Dadurch resultiert eine geringe Volumenzunahme, die auch experimentell bestimmt werden konnte. Ebenso konnte im neutralen Milieu ein negatives Volumen von $E_{Cu/Cu^{2+}} = 0,9 \text{ V}$ bis $\approx 0,55 \text{ V}$ bestimmt werden, was auf die Desorption von Sulfat ohne Protonierung deutet. Die Zunahme des Reaktionsvolumens bis zur Cu UPD kann in beiden Elektrolyten zusätzlich durch die Veränderung der Wasserstruktur beeinflusst werden.

Fazit

Durch die Drucksprung-Methode konnte der Druckkoeffizient einer Au(111) Elektrode sowohl in saurer als auch neutraler sulfat- und kupferhaltiger Elektrolytlösung sowie in saurer perchlorat- und kupferhaltiger Lösung reproduzierbar bestimmt werden. Aus den Druckkoeffizienten wurde das Reaktionsvolumen der jeweiligen Elektrode für einen großen Potentialbereich bestimmt. Für die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur in sulfathaltigen Elektrolyten übersteigt das Reaktionsvolumen den Wert der Faraday'schen Kupferabscheidung, kann aber nicht einzig und allein durch die Koadsorption von Kupfer und Sulfat-Spezies erklärt werden, da hierfür eine größere Volumenzunahme zu erwarten wäre. Mit der galvanostatischen Methode wurde die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Strukturbildung detailliert betrachtet. Die galvanostatische Messung bestätigte das Reaktionsvolumen, welches durch die potentiostatische Messung erhalten wurde. Anhand dieser Ergebnisse ist denkbar, dass stark komprimierte Wasser-Moleküle in die Struktur inkorporiert sind.

Sowohl in sulfat- als auch in perchlorathaltigen Elektrolyten zeigt das Reaktionsvolumen kurz vor Beginn der Kupfer-Volumenabscheidung einen Anstieg zu Volumina größer dem Volumen der Faraday'schen Kupferabscheidung. Aufgrund der Elektrolytenabhängigkeit könnte diese Zunahme durch die Substitution adsorbierter Spezies durch Oxid- oder Hydroxid-Spezies oder durch die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ erklärt werden.

Weiterhin wurde die Desorption von Sulfat bei Potentialen positiv der Unterpotentialabscheidung von Kupfer untersucht. Der Verlauf des Reaktionsvolumens ist in sauren und neutralen Elektrolyten deutlich verschieden, was darauf zurückzuführen ist, dass in beiden Systemen Sulfat die adsorbierende Spezies ist, im sauren Milieu aber aufgrund der erhöhten Protonenkonzentration eine Protonierung des Sulfats auf dessen Desorption folgt.

5.2 Die Unterpotentialabscheidung von Silber

Die Unterpotentialabscheidung von Silber auf Gold stellt ebenfalls ein bekanntes und ausführlich untersuchtes System dar. Anders als bei der Cu UPD existiert bei der Ag UPD kein Bereich, in dem ausschließlich das Anion auf der Goldoberfläche adsorbiert, anstatt dessen findet über den gesamten Potentialbereich die Adsorption von Silber und Anionen statt. Abbildung 43 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Au(111) Arbeitselektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 gegen eine Ag/Ag^+ Referenzelektrode. Bei Potentialen positiv des Peak-Paars C_1 / A_1 ist die Goldoberfläche maximal

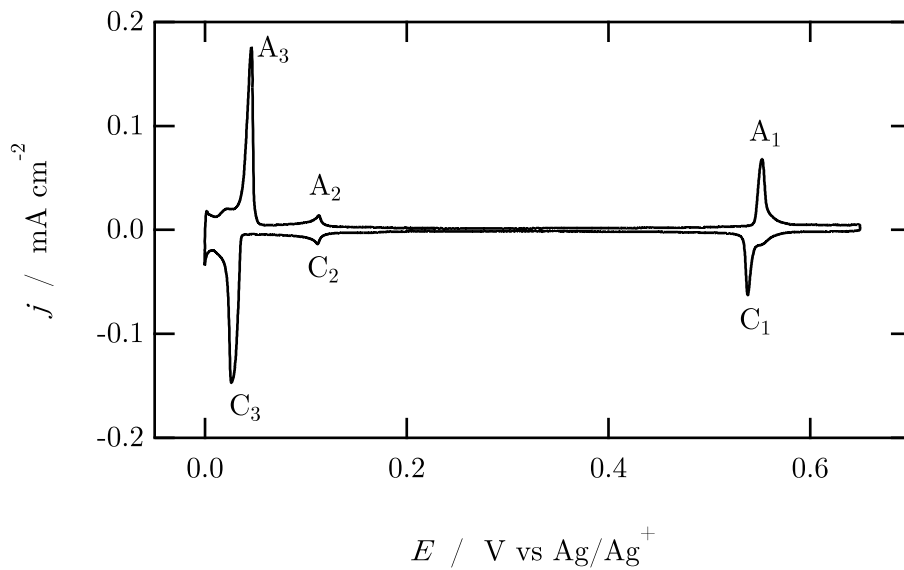


Abbildung 43: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$) einer Au(111) Arbeitselektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 .

mit der adsorbierenden Sulfat-Spezies ($\theta_{\text{max}}=0,2 \text{ ML}$) bedeckt.^[62] Das Peak-Paar C_1 / A_1 bei $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,55 \text{ V}/0,54 \text{ V}$ zeigt die Ausbildung beziehungsweise Auflösung einer geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur an.^[95–99] Bei Potentialen direkt nach Ausbildung dieser Struktur, also bei Potentialen negativ von C_1 , ist die Bedeckung der Goldoberfläche durch Silber-Atome $\theta(\text{Ag}) = 0,44 \text{ ML}$ und die Bedeckung durch die adsorbierende Sulfat-Spezies 0,33 ML.^[98,100] Bei Beginn der Silberabscheidung steigt die Bedeckung durch die Sulfat-Spezies, daher handelt es sich bei C_1 möglicherweise um die Koadsorption von Anion und Kation.^[97]

Esplandiu *et al.*, Mrozek *et al.* sowie Chen *et al.* fanden zwischen A_1 / C_1 und A_2 / C_2 mittels STM, Auger Elektronen Spektroskopie (AES), LEED, AFM und Elektronenenergieverlustspektroskopie, engl. *Core Electron Energy Loss Spectroscopy* (CEELS) eine $p(3 \times 3)$ Struktur^[9,97,100], Baltruschat und Park untersuchten das System mittels AFM

und konnten im Bereich zwischen C_1 und C_3 bei den Potentialen $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,33 \text{ V}$ in kathodischer Richtung und A_3 $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,09 \text{ V}$ in anodischer Richtung, eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur auflösen. Die AFM Aufnahme gestaltete sich dabei schwierig, die Autoren gaben an, der Grund dafür seien verschiedene koexistierende Strukturen und deren mangelnde Stabilität. Weiterhin zogen sie daraus den Schluss, dass die Menge an adsorbiertem Sulfat über den Gesamtbereich der Ag UPD in etwa konstant bleibt. Sie deuteten die verschiedenen Adsorptionsstrukturen so, dass die $p(3 \times 3)$ Struktur dem Silber-Adsorptionsgitter zugehörig ist und die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur von Sulfat-Molekülen oberhalb des Silber-Gitters gebildet wird. Diese Annahme wird auch durch Ergebnisse von EQCM Messungen gestützt.^[101] Die Instabilität der Strukturen rührt von der Verschiebung des pzc durch die zunehmende Ag Bedeckung her.

Die Bedeckung durch Silber auf der Goldelektrode nimmt in kathodische Richtung weiter zu, Messungen durch SXRD deuten auf die Bildung einer Monolage Ag bei Potentialen kleiner $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,11 \text{ V}$ hin, eine zweite Lage Silber wird bei $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,026 \text{ V}$ (C_3) abgeschieden.^[102,103]

Die Drucksprung-Methode wurde zur Untersuchung des Reaktionsvolumens der Unterpotentialabscheidung von Silber auf einer (111)-texturierten Goldelektrode aus verschiedenen sulfat- oder perchlorathaltigen Elektrolyten angewendet, wobei Silberfolien ($d = 75 \mu\text{m}$) als Referenz- und Gegenelektrode dienten, siehe Kapitel 3.3. Das Reaktionsvolumen wird, wie auch schon bei der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111), in kathodische Richtung, was der Abscheidung von Silber entspricht, betrachtet und auf den Umsatz von 1 mol Elektronen bezogen.

Der Prozess der Referenzelektrode ist die Faraday'sche Silberabscheidung



dessen Reaktionsvolumen mit den Volumina aus den Tabellen 1 und 3 berechnet werden kann und $\Delta_{\text{R}}V_{\text{RE}} = 14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beträgt. Bezogen auf den Transfer von 1 mol Elektronen, wird das Reaktionsvolumen über den Druckkoeffizienten für die auf der Arbeitselektrode stattfindenden Prozesse mit

$$\Delta_{\text{R}}V_{\text{WE}} = -1 \cdot F \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_{\text{T}} + 14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (5.18)$$

berechnet.

In Kapitel 2 wurde die Volumenzunahme durch die Abscheidung von Silber aus dem

Elektrolytvolumen auf einer Goldoberfläche bereits erklärt, dieses Kapitel beschäftigt sich nun mit dem Einfluss der adsorbierenden Anionen auf das Reaktionsvolumen des Systems. Dabei wird Perchlorat, ein Anion, welches nicht-spezifisch adsorbiert und keinen bis wenig Einfluss auf die Volumenzunahme durch die Silberabscheidung haben sollte, aber auch Sulfat und Hydrogensulfat, beides spezifisch adsorbierende Anionen, betrachtet.

5.2.1 Das Reaktionsvolumen der Ag UPD aus Perchlorsäure

Vorerst wird das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Silber auf einer (111)-texturierten Goldelektrode aus Perchlorsäure betrachtet. Bei der nicht-spezifischen Adsorption wird das Anion, hier ClO_4^- , ohne den Verlust seiner Hydratschale auf der Elektrode adsorbiert. Abbildung 44 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Au(111) Arbeitselektrode in 2,5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 , das Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{WE}}$ der auf der Elektrode stattfindenden Prozesse und das der Volumenabscheidung von Silber (rot, $\text{Ag}|\text{Ag}^+, \text{ClO}_4^-|\text{Ag}$) sowie den Hintergrundstrom I_{bias} . Die Potentialantworten der Au(111) Elektrode auf einen negativen Drucksprung mit einer Amplitude von 5 bar, auf denen das Reaktionsvolumen beruht, sind leicht negativ ($-20 \mu\text{V}$ bei $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,52 \text{ V}$) oder $0 \mu\text{V}$, siehe Abbildung 74 (b) im Anhang.

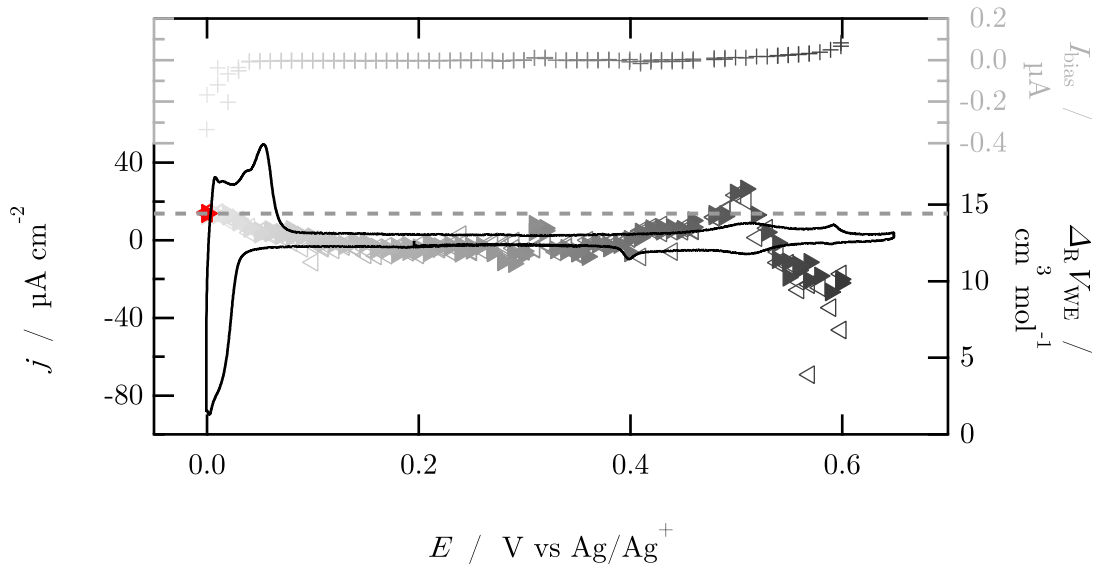


Abbildung 44: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{\text{WE}}$ sowie des symmetrischen Systems (rot) und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 2,5 mM AgClO_4 / 0,1 M HClO_4 .

Das Zyklovoltammogramm unterscheidet sich von dem in Abb. 43 gezeigten, in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 aufgenommenen Zyklovoltammogramm vor allem durch das Fehlen der ausgeprägten UPD Peaks C_1 / A_1 . Die Form dieses Peak-Paares ist, auch in sulfathaltigen Elektrolyten, stark abhängig von der Oberfläche der Gold-elektrode, Zyklovoltammogramme auf einkristallinen Goldelektroden zeigen scharfe, polykristalline Goldelektroden eher breite und weniger intensive Peaks.^[96,104] Auch die Dauer der Messung beeinflusst die Form des Peak-Paares.^[105] Das Reaktionsvolumen der Volumenabscheidung ist in Abbildung 44 durch rote Dreiecke dargestellt. Wie bereits im System der Cu UPD auf Au(111), wird die Arbeitselektrode durch die Abscheidung einiger tausend Monolagen des entsprechenden Metalls, hier Silber, auf der Goldoberfläche präpariert. Im $(\text{Au}|\text{Ag}^+, \text{ClO}_4^-|\text{Ag})$ System steigt das Reaktionsvolumen, ausgehend von $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,60 \text{ V}$ von etwa $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf $16 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,51 \text{ V}$ an. In kathodischer Richtung sinkt es auf $12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ab und erreicht kurz vor Beginn der Volumenabscheidung, mit Ausbildung der Stromspitze, das Reaktionsvolumen der Faraday'schen Silberabscheidung von $14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, die in Abbildung 44 durch die gestrichelte Linie angedeutet ist.

Ogaki und Itaya postulierten anhand ihrer STM Messungen eine starke Interaktion zwischen den Perchlorat-Ionen und den adsorbierten Silber-Atomen bei hohen Potentialen, hier etwa 0,50 V, aufgrund einer offenen Adsorptionsstruktur der Silber-Atome, die sich im kathodischen Verlauf verdichtet.^[96]

Im gesamten UPD Bereich weicht das experimentell bestimmte Reaktionsvolumen nur wenig von dem berechneten Reaktionsvolumen der Faraday'schen Silberabscheidung ab. Die Adsorption von Perchlorat kann über die ladungsneutrale Koadsorption von Ag^+ und ClO_4^- über



mit dem atomaren Volumen $V_{\text{Ag, atom}}$ für das adsorbierte Silber, dem reinen molaren Volumen $V_{\text{ClO}_4, \text{ bare}}$ für das adsorbierte Perchlorat und den ionischen partiellen molaren Standardvolumina $V_{\text{Ag}^+}^\infty$ und $V_{\text{ClO}_4^-}^\infty$ berücksichtigt werden. In diesem Modell wird die Hydratschale, die das $\text{ClO}_4(\text{ad})$ bei nicht-spezifischer Adsorption auch im adsorbierten Zustand aufweisen sollte, vernachlässigt. Die ladungsneutrale Koadsorption resultiert in einer kleinen positiven Volumenänderung von $2,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Findet diese Reaktion bei hohen Potentialen ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} \approx 0,5 \text{ V}$) zusätzlich zu der Faraday'schen Kupferabscheidung statt, kann das Volumen des Gesamtprozesses

über

$$\begin{aligned}\Delta_R V_{WE} &= \Delta_R V_{\text{Faraday}} + \alpha \cdot \Delta_R V_{\text{Koad.}} \\ \Delta_R V_{WE} &= 14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + \alpha \cdot 2,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}\tag{5.20}$$

berechnet werden, wobei α berücksichtigt, dass keine ganze Formeleinheit der ladungsneutralen Koadsorption umgesetzt werden muss. Da der Prozess nur mit einer kleinen Volumenzunahme einhergeht, ist das berechnete Reaktionsvolumen nahe dem experimentell bestimmten, in Abbildung 44 dargestellten, Reaktionsvolumen. Das für die Berechnung verwendete Modell stellt das Volumen des adsorbierten Perchlorats über das reine molare Volumen von Perchlorat dar, vernachlässigt also wie gesagt dessen Hydratschale. Bei der nicht-spezifischen Adsorption adsorbiert das Perchlorat mit unveränderter Hydratschale und das Modell zur Berechnung des Reaktionsvolumens muss angepasst werden. Es wird angenommen, dass das adsorbierte Perchlorat das gleiche Volumen wie im Elektrolytvolumen hat und ebenfalls über das ionische partielle molare Standardvolumen ausgedrückt werden kann.

Unter dieser Annahme beträgt das berechnete Reaktionsvolumen der ladungsneutralen Koadsorption $17,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und die Volumenänderung des Gesamtprozesses dann

$$14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + \alpha \cdot 17,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.\tag{5.21}$$

Das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Silber auf einer Au(111) Elektrode in Anwesenheit eines nicht-spezifisch adsorbierenden Anions wird von dem Prozess der Faraday'schen Silberabscheidung dominiert, allerdings ist die zusätzliche ladungsneutrale Koadsorption von Silber und Perchlorat bei hohen Potentialen zu Beginn der Ag UPD denkbar.

5.2.2 Das Reaktionsvolumen der Ag UPD aus sulfathaltigen Elektrolyten

Das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au(111) wird durch die Anwesenheit nicht-spezifisch adsorbierender Anionen wenig beeinflusst, daher wird in diesem Kapitel untersucht, inwieweit $\Delta_R V_{WE}$ durch die spezifisch adsorbierenden Anionen Sulfat und Hydrogensulfat von dem Volumen der Faraday'schen Silberabscheidung abweicht.

Zur Diskussion der auf der Goldelektrode ablaufenden Prozesse bietet sich eine Unterteilung des Potentialbereichs der UPD analog zu Park und Baltruschat an.^[99] Abbildung 45 zeigt das Zyklovoltammogramm und die geflossene Ladung, die durch die Integration des Stroms j erhalten wurde, einer (111)-texturierten Goldelektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 und die entsprechende Unterteilung in die Bereiche I, II, II', III und IV.

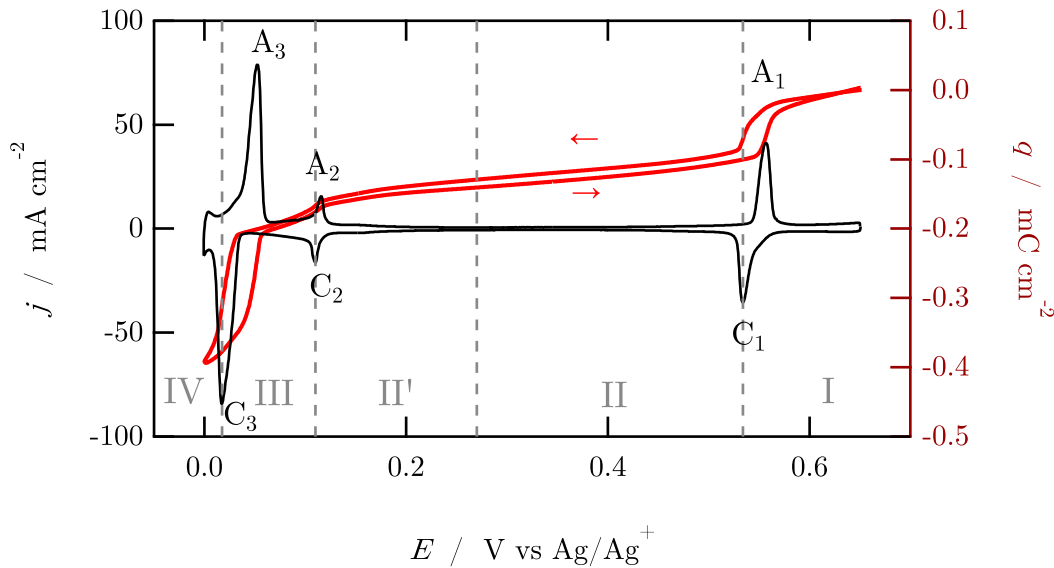


Abbildung 45: Zyklovoltammogramm und Ladungsfluss (rot) einer Au(111) Arbeitselektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 , $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Region I erstreckt sich von 0,65 V bis etwa 0,53 V. In diesem Bereich ist die Goldelektrode mit Sulfat-Spezies bedeckt, bis im kathodischen Verlauf die Unterpotentialabscheidung von Silber beginnt. Das Peak-Paar in diesem Bereich kommt, in anodischer Richtung durch A_1 , durch die Bildung einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Sulfat-Überstruktur zustande. In kathodischer Richtung wird mit C_1 eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur durch die Adsorption von Silber und Sulfat-Spezies auf der Au(111) Arbeitselektrode ge-

bildet. Die Strukturbildung wird in der in Abbildung 45 dargestellten Messung von einem Ladungsfluss von $65 \mu\text{C cm}^{-2}$ begleitet.

In Region II und II' konnten durch STM Messungen verschiedene Strukturen aufgelöst werden, dabei handelt es sich vermutlich um die Struktur der Silber-Atome oder Strukturen von Sulfat-Spezies, die oberhalb des Silber-Gitters adsorbieren.^[84,96]

In Region II ändert sich die Ladung, wie in Abbildung 45 zu erkennen ist, wenig, lediglich um $42 \mu\text{C cm}^{-2}$. Mit Beginn von Region II' beginnt ab $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,27 \text{ V}$ die Phasenumwandlung zu einer (1×1) Ag-Adsicht, ab $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,27 \text{ V}$ übersteigt die Bedeckung 0,45 ML, die Ag-Atome sind weniger mobil.^[97,99]

Innerhalb von Region III wird eine vollständige Monolage Silber auf der Goldoberfläche ausgebildet, die Sulfat-Spezies adsorbiert oberhalb dieser Schicht in einer $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur.^[99] Von Beginn der Unterpotentialabscheidung ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,65 \text{ V}$) von Silber auf der Goldelektrode bis $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,04 \text{ V}$, leicht positiv des letzten UPD Peaks C₃, beträgt die geflossene Ladung $206 \mu\text{C cm}^{-2}$, was nahe der benötigten Ladung für die Abscheidung einer Monolage Silber ist ($222 \mu\text{C cm}^{-2}$).

In Region IV wird eine zweite Schicht Silber abgeschieden und ab $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,0 \text{ V}$ beginnt schließlich die Volumenabscheidung von Silber auf der Au(111) Arbeitselektrode. Die in Abbildung 45 in Bereich IV geflossene Ladung beträgt $186 \mu\text{C cm}^{-2}$ und ist damit kleiner als die Faraday'sche Ladung zur Abscheidung einer Monolage Silber. Auch auf der zweiten Schicht adsorbiert, nach Park und Baltruschat, Sulfat in der bekannten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur.

Frittmann und Schuster zeigten, dass die molare Peltierwärme zwischen dem ersten (C₁) und dem dritten (C₃) Ag UPD Peak, d.h. in Region II, II' und III, von der molaren Peltierwärme der Faraday'schen Silberabscheidung abweicht. Sie führten dies auf die ladungsneutrale Substitution des adsorbierten Sulfats durch Hydroxid zurück.

Abbildung 46 zeigt das Zyklovoltammogramm, den Hintergrundstrom I_{bias} , das Reaktionsvolumen der Volumenabscheidung von Silber ($\blacktriangleleft \blacktriangleright$) und das der Ag UPD in 2,5 mM Ag₂SO₄ / 0,1 M H₂SO₄ auf Au(111). Die Potentialantworten weisen sowohl positive als auch negative Werte auf den Drucksprung von -5 bar auf. Sie variieren zwischen $20 \mu\text{V}$ ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}=0,55 \text{ V}$) und $-75 \mu\text{V}$ ($E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}=0,65 \text{ V}$), siehe Abbildung 75 (a) im Anhang. Die gestrichelte Linie deutet das Reaktionsvolumen der Faraday'schen Silberabscheidung an ($14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

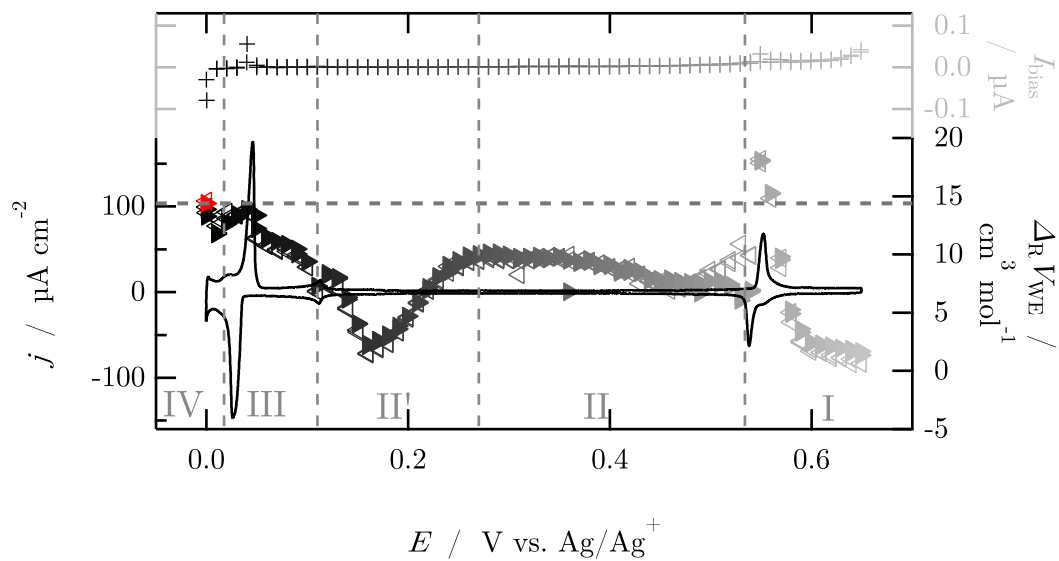
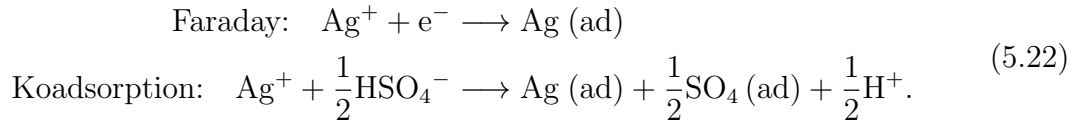


Abbildung 46: Zyklovoltammogramm ($v = 10 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{WE}$ sowie des symmetrischen Systems (rot) und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 2,5 mM Ag_2SO_4 / 0,1 M H_2SO_4 .

5.2.3 Der Einfluss der Koadsorption von Silber und Sulfat auf das Reaktionsvolumen

Bei Potentialen positiv von $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,60 \text{ V}$ ist das Reaktionsvolumen ungefähr $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Ähnlich dem System der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111), liegt bis $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,60 \text{ V}$ eine maximal mit Sulfat bedeckte Goldoberfläche vor. Innerhalb von Bereich I, genauer bei beginnender Adsorption von Silber zu der durch von Sulfat auf Gold gebildeten $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Überstruktur, steigt das Reaktionsvolumen über den Wert der Faraday'schen Ag Abscheidung an. Es wird eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur aus Silber-Atomen und Sulfat gebildet, was wiederum ähnlich der Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au(111) ist, da auch dort das Reaktionsvolumen den Wert der Faraday'schen Kupferabscheidung übersteigt.

Während des ersten Peaks (C_1) der Unterpotentialabscheidung von Silber fließt eine Ladung von ungefähr $65 \mu\text{C cm}^{-2}$ was der Abscheidung von 0,29 ML Ag entspricht. Die von Azhagurajan *et al.* bestimmte Ladung, mithilfe derer die Autoren auf eine Ag-Bedeckung von 1/3 ML schlossen, ist ähnlich der hier gemessenen Ladung.^[98] Wie auch bei der Cu UPD ist es möglich, dass die tatsächliche Silber-Bedeckung höher ist als 1/3 ML und die Ladung von zusätzlich adsorbierten Silber-Atomen durch die Koadsorption mit Sulfat-Spezies kompensiert wird. Der Prozess kann dann in die Faraday'sche Silberabscheidung und die ladungsneutrale Koadsorption aufgeteilt werden:



Wird für die ionischen Spezies das ionische partielle molare Standardvolumen (Tabelle 3), für das adsorbierte Silber das atomare Volumen (Tabelle 1) und für das adsorbierte Sulfat das reine molare Volumen (Tabelle 2) angenommen, kann das Reaktionsvolumen des Gesamtprozesses über

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{R}}V_{\text{WE}} &= \Delta_{\text{R}}V_{\text{Faraday}} + \alpha \times \Delta_{\text{R}}V_{\text{Koad.}} \\ &= 14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} + \alpha \times 9,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned} \quad (5.23)$$

berechnet werden. Der Faktor α berücksichtigt, dass keine ganze Formeleinheit der ladungsneutralen Koadsorption umgesetzt werden muss. Das experimentell erhaltene Reaktionsvolumen von $18,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ könnte also durch die Kombination aus Fa-

raday'scher Silberabscheidung und ladungsneutraler Koadsorption von Silber und Sulfat durch Deprotonierung von Hydrogensulfat erklärt werden. Durch diese Reaktion resultiert eine sehr hohe Bedeckung der Goldelektrode durch Silber im Vergleich zur Bedeckung durch Sulfat.

Park und Baltruschat zeigten mittels laterale Kraftmikroskopie, engl. *lateral force microscopy* (LFM), dass die Reibung ab einem Potential von $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,27 \text{ V}$ sinkt und interpretierten dies als die Vervollständigung einer $p(3 \times 3)$ Silber Struktur mit einer Bedeckung von 0,45 ML.^[99] Abbildung 47 zeigt die von Park und Baltruschat postulierte Struktur, die sich beim Übergang von Bereich I zu Bereich II bildet.

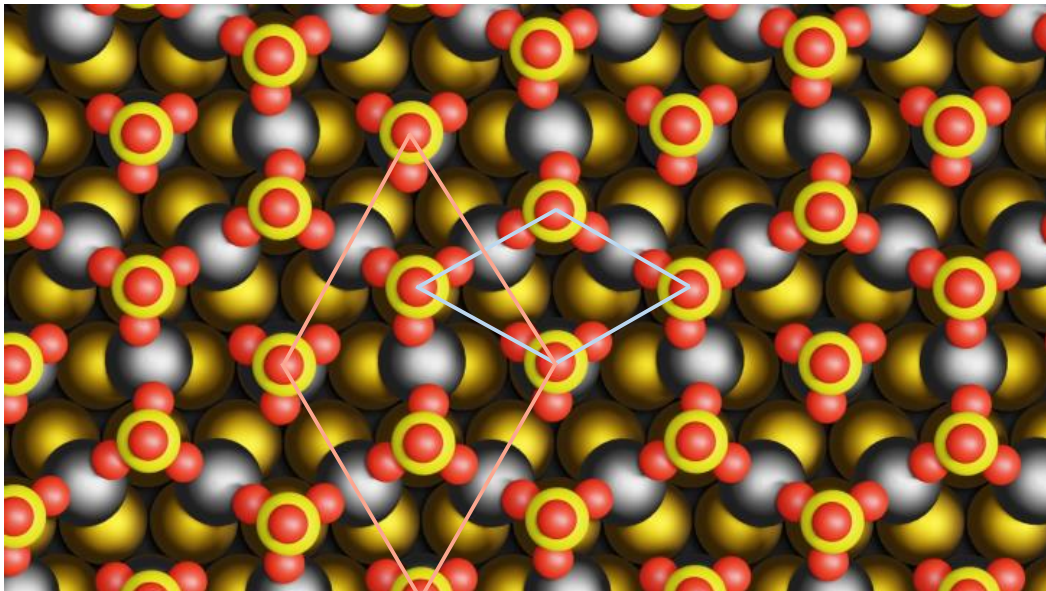


Abbildung 47: Schematische Darstellung der $p(3 \times 3)$ Ag Struktur (Einheitszelle rot) und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ SO_4 Struktur (Einheitszelle blau), nach^[99].

Betrachtet man die Einheitszellen der in Abbildung 47 gezeigten Strukturen, so beinhaltet die Einheitszelle der, durch Silberatome gebildeten, $p(3 \times 3)$ Struktur (rot) in Summe 3 SO_4 Moleküle und 4 Ag Atome. Die durch Sulfat-Moleküle gebildete $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur beinhaltet in Summe ein SO_4 Molekül und $4/3$ Ag Atome. Das Verhältnis der beiden Adsorptionsspezies ist also 3:4 (SO_4 :Ag) und mit der Bedeckung von $\theta(\text{SO}_4) = 0,33 \text{ ML}$ müsste die Bedeckung durch Ag Atome von Bereich I in Bereich II von $\theta(\text{Ag}) = 0,0 \text{ ML}$ auf $0,44 \text{ ML}$ ansteigen. Esplandiu *et al.* fanden durch STM Messungen ebendiese Bedeckung durch Silber-Atome.^[97] Die Ladung, die benötigt wird, um $0,44 \text{ ML}$ Silber abzuscheiden, wird teilweise durch die

koadsorbierte Sulfat-Spezies (0,13 ML) kompensiert, sodass eine Netto-Ladung für 0,44 ML Ag – 0,13 ML SO₄(koad) = 0,31 ML Ag fließt. Die Deposition einer Monolage eines monovalenten Ions benötigt $222 \mu\text{C cm}^{-2}$, die Deposition von 0,31 ML dann etwa $69 \mu\text{C cm}^{-2}$, im Einklang mit der in dieser Arbeit gemessenen Ladung von etwa $65 \mu\text{C cm}^{-2}$. Für die Volumenänderung bedeutet das, dass die Volumenzunahme zu ca. 70% der Faraday'schen Silberabscheidung und zu 30% der ladungsneutralen Koadsorption von Silber und Sulfat-Spezies geschuldet wäre. Letzteres geht wie auch bei der Unterpotentialabscheidung von Kupfer aus H₂SO₄ auf Au(111) mit einer positiven Volumenänderung einher und ist im Reaktionsvolumen deutlich sichtbar. Direkt nach der Ausbildung der geordneten ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30° Struktur sinkt $\Delta_R V_{WE}$ auf etwa $7\text{--}8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ab und bildet bis $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,27 \text{ V}$ ein Plateau bei diesem Volumen. Dadurch liegt nahe, dass über den gesamten Bereich II derselbe Prozess abläuft, unabhängig von dem sich stetig kathodisch verändernden Potential. Der beinahe lineare Ladungsfluss in Region II wurde von Azhagurajan *et al.* als Umladung der Doppelschicht gedeutet, doch EQCM Messungen zeigten eine Bedeckungszunahme durch Silber bei gleichbleibender Anionen-Bedeckung.^[98,101] In Bereich II und Bereich II' in Abbildung 45 fließt eine Ladung von $89 \mu\text{C cm}^{-2}$ was bei gleichbleibender Anionen-Bedeckung der Deposition von 0,40 ML Ag entspricht. Mit der vorangegangenen Deposition von 0,44 ML ist die Bedeckung nach dem zweiten Ag UPD Peak dann 0,84 ML Ag und damit etwas geringer als die vorhergesagte Bedeckung von einer Monolage Ag nach diesem Peak.^[97]

Frittmann und Schuster führten die Substitution der Sulfat-Spezies durch Hydroxid-Spezies als mögliche Erklärung ihrer Peltierwärme-Daten in Bereich II und II' an.^[18] Tabelle 5 zeigt mehrere mögliche Prozesse (S3-S6) und deren theoretisches Reaktionsvolumen. Da nach wie vor die Faraday'sche Silberabscheidung der dominante Prozess in diesen Bereichen ist und keine weitere Adsorption von Sulfat-Spezies stattfindet, muss der ablaufende, ladungsneutrale Substitutionsprozess ein negatives Reaktionsvolumen aufweisen, um das experimentell erhaltene Reaktionsvolumen von $7\text{--}8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ zu erklären. Der einzige Prozess, der ein negatives Vorzeichen aufweist, also zu einer Verringerung des Reaktionsvolumens führt, ist die Substitution von adsorbiertem Sulfat durch Hydroxid unter Zersetzung von Wasser und Bildung von Hydrogensulfat (S3). Das experimentell erhaltene Reaktionsvolumen kann nicht durch den Umsatz einer ganzen Formeleinheit des Substitutionsprozesses zustande

kommen, doch über

$$\begin{aligned}\Delta_R V_{WE} &= \Delta_R V_{\text{Faraday}} + \alpha \times \Delta_R V_{S3} \\ &= 14,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} - \alpha \times 19,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}\tag{5.24}$$

mit $\alpha = 0,35$, könnte das Plateau von $\Delta_R V_{WE}$ erklärt werden.

Negativ von $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,27 \text{ V}$ sinkt das Reaktionsvolumen stetig bis auf $1,52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei einem Potential von $0,16 \text{ V}$, wobei bisher kein Grund ersichtlich ist, weshalb der Substitutionsprozess S3 potentialabhängig verstärkt ablaufen sollte. Das Reaktionsvolumen bei $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,16 \text{ V}$ kann bisher nicht erklärt werden, der ablaufende Prozess muss zu einer starken Volumenabnahme führen, denn der positive Beitrag durch die Faraday'sche Abscheidung von Silber wird beinahe vollständig kompensiert.

In Bereich III, bei Ausbildung der zweiten Ag-Adsicht, erreicht $\Delta_R V_{WE}$ das Reaktionsvolumen der Faraday'schen Ag-Abscheidung, den hier dominanten Prozess. Die Ladung, die zwischen dem zweiten und dritten Ag UPD Peak fließt, beträgt $220 \mu\text{C cm}^{-2}$ und entspricht damit der Abscheidung von $0,99 \text{ ML}$ Silber.

Es konnte gezeigt werden, dass die spezifische Adsorption von Sulfat aus schwefelsaurer Lösung das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Silber in Form einer ladungsneutralen Koadsorption von Silber und Sulfat erhöht. Des Weiteren wird das Reaktionsvolumen durch die Substitution des adsorbierenden Sulfats im kathodischen Verlauf der UPD verringert. Die Ausbildung der zweiten Silber-Schicht kurz vor der Volumenabscheidung von Silber und entspricht dem Volumen der Faraday'schen Silberabscheidung.

Die Bestimmung des Reaktionsvolumens der Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au(111) aus $2,5 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ bietet aufgrund des veränderten pH-Wertes und eines anderen $\text{SO}_4^{2-}:\text{HSO}_4^-$ Verhältnisses, siehe Tabelle 8 im Anhang, eine Möglichkeit zur Differenzierung der Prozesse und die Beteiligung der jeweiligen Sulfat-Spezies an diesen. Abbildung 48 zeigt das Zyklovoltammogramm, das Reaktionsvolumen und den Hintergrundstrom einer (111)-texturierten Au Elektrode in $2,5 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$. Die Potentialantworten der Au(111) Elektrode variieren in diesem System von $0 \mu\text{V}$ bis $-80 \mu\text{V}$ bei $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = 0,60 \text{ V}$, die negativen Potentialantworten weisen eine rechteckige Form auf, siehe Abbildung 75 (b) im Anhang. Das Zyklovoltammogramm zeigt, wie auch in schwefelsaurer Lösung, mehrere Peaks, die mit der Ausbildung geordneter Silberstrukturen assoziiert sind, was auf ähnliche Prozesse in beiden Elektrolyten deutet. Das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode in neutraler Lösung zeigt bei der Aus-

bildung der zweiten Silber-Schicht das Reaktionsvolumen der Faraday'schen Silberabscheidung, analog zur schwefelsauren Elektrolytlösung.

Bei höheren Potentialen weicht das Reaktionsvolumen allerdings deutlich von dem in saurer Lösung ab. Bei der Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur ist $\Delta_R V_{WE}$ nur leicht positiv. Da hier bereits die Abscheidung von Silber beginnt, muss der zusätzlich zur Faraday'schen Silberabscheidung ablaufende Prozess ein stark negatives Reaktionsvolumen aufweisen, da er den positiven Beitrag des Reaktionsvolumens durch die Faraday'sche Silberabscheidung ($14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) fast vollständig kompensiert. Die Koadsorption von Sulfat kann das Reaktionsvolumen nicht erklären, da dieser Prozess mit einer Volumenzunahme einhergeht.

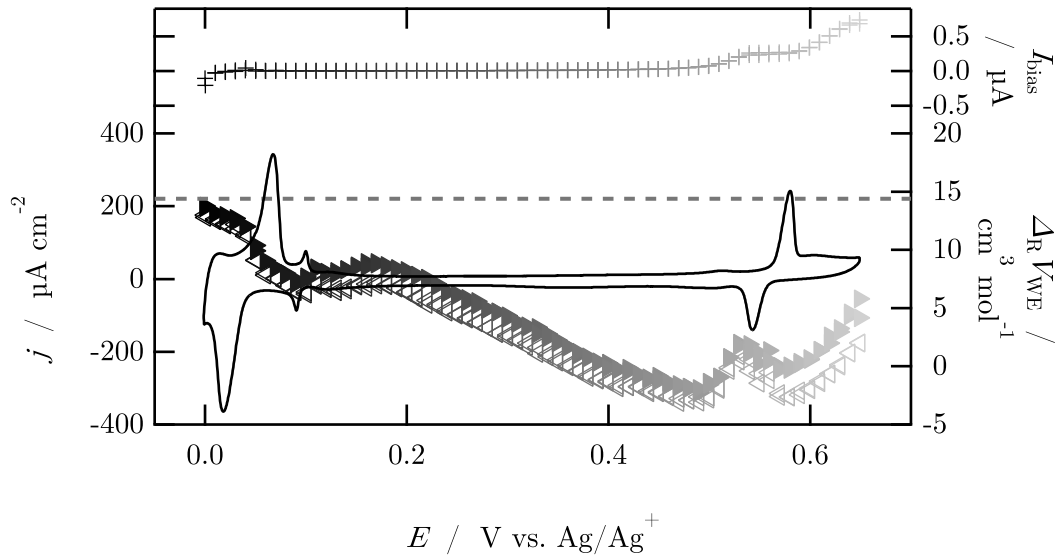


Abbildung 48: Zyklovoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $\Delta_R V_{WE}$ sowie des symmetrischen Systems (rot) und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in $2,5 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$.

Aufgrund des ähnlichen Verlaufs der von Frittmann und Schuster bestimmten molaren Peltierwärmen der Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au(111) aus schwefelsaurer und neutraler sulfathaltiger Lösung liegt nahe, dass auch im neutralen Elektrolyten ladungsneutrale Substitutionsprozesse einen Einfluss auf das Reaktionsvolumen haben.^[18] Mögliche Substitutionsprozesse sind in Tabelle 5 aufgelistet, das Reaktionsvolumen jedes Prozesses trägt ein positives Vorzeichen. Daher kann das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Silber aus $2,5 \text{ mM Ag}_2\text{SO}_4 / 0,1 \text{ M K}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ bisher nicht über die hier dargestellten Reaktionen

erklärt werden. Da es sich bei den hier gezeigten Daten um reproduzierbare Messungen handelt, ist ein apparativer Fehler auszuschließen. Das neutrale System der Ag UPD auf Au(111) bedarf einer eingängigeren Betrachtung.

Prozess im sauren, perchlorathaltigen Milieu		$\Delta_R V_{WE} /$ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
K1	$\text{Ag}^+ + \text{ClO}_4^- \longrightarrow \text{Ag (ad)} + \text{ClO}_4 \text{ (ad)}$	2,64
K2	$\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag (ad)} + \text{OH (ad)} + \text{H}^+$	36,0
K3	$2\text{Ag}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ag (ad)} + \text{O (ad)} + 2\text{H}^+$	23,2
S1	$\text{ClO}_4 \text{ (ad)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH (ad)} + \text{ClO}_4^- + \text{H}^+$	-2,81
S2	$2\text{ClO}_4 \text{ (ad)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O (ad)} + 2\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+$	18,0
Prozess im sauren, sulfathaltigen Milieu		
K4	$2\text{Ag}^+ + \text{HSO}_4^- \longrightarrow 2\text{Ag (ad)} + \text{SO}_4 \text{ (ad)} + \text{H}^+$	18,8
K5	$\text{Ag}^+ + \text{HSO}_4^- \longrightarrow \text{Ag (ad)} + \text{HSO}_4 \text{ (ad)}$	-6,53
S3	$\text{SO}_4 \text{ (ad)} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{OH (ad)} + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	-19,2
S4	$\text{HSO}_4 \text{ (ad)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH (ad)} + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	6,36
S5	$\text{SO}_4 \text{ (ad)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O (ad)} + \text{HSO}_4^- + \text{H}^+$	4,40
S6	$2\text{HSO}_4 \text{ (ad)} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O (ad)} + 2\text{HSO}_4^- + 2\text{H}^+$	36,3
Prozess im neutralen, sulfathaltigen Milieu		
K6	$\text{Ag}^+ + \frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{Ag (ad)} + \frac{1}{2}\text{SO}_4 \text{ (ad)}$	20,2
K7	$\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag (ad)} + \text{OH (ad)} + \text{HSO}_4^-$	21,4
K8	$2\text{Ag}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ag (ad)} + \text{O (ad)} + 2\text{HSO}_4^-$	66,4
S7	$\text{SO}_4 \text{ (ad)} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{OH (ad)} + 2\text{HSO}_4^-$	2,43
S8	$2\text{HSO}_4 \text{ (ad)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH (ad)} + 3\text{HSO}_4^-$	51,9
S9	$\text{SO}_4 \text{ (ad)} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O (ad)} + 2\text{HSO}_4^-$	26,0
S10	$2\text{HSO}_4 \text{ (ad)} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O (ad)} + 4\text{HSO}_4^-$	79,5

Tabelle 5: Ladungsneutrale Koadsorptions- und ladungsneutrale Substitutionsprozesse im sauren, perchlorathaltigen (K1-K3 & S1,S2), im sauren, sulfathaltigen Milieu (K2-K5 & S3-S6) und im neutralen, sulfathaltigen Milieu (K6-K8 & S7-S10) im Bereich der Ag UPD, adaptiert aus^[75].

Fazit

Das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au(111) aus perchlorsaurer, schwefelsaurer und neutraler sulfathaltiger Lösung wurde hinsichtlich des Einflusses spezifischer und nicht-spezifischer Adsorption untersucht. Alle Systeme zeigten für die Ausbildung der zweiten Silber-Schicht ein Reaktionsvolumen von $14,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was der Volumenzunahme durch die Faraday'sche Silberabscheidung entspricht.

Im perchlorathaltigen System findet auf der Goldoberfläche vorrangig die Abscheidung von Silber statt, die gegebenenfalls leicht von einer ladungsneutralen Koadsorption von Silber und Perchlorat begleitet wird.

Im schwefelsauren System ist die ladungsneutrale Koadsorption von Silber und spezifisch adsorbierendem Sulfat deutlich im Reaktionsvolumen sichtbar, ebenso die ladungsneutrale Substitution von adsorbiertem Sulfat durch adsorbiertes Hydroxid. Die von Frittmann und Schuster gemessenen molaren Peltierwärmen deuten auf ähnliche Prozesse im sauren und neutralen sulfathaltigen System, doch das Reaktionsvolumen weicht, abgesehen von der Ausbildung der zweiten Silberschicht, stark voneinander ab. Bisher konnte kein Prozess identifiziert werden, der das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Silber auf Au(111) aus neutralem sulfathaltigen Elektrolyten bei Potentialen positiv der Ausbildung der zweiten Schicht erklärt.

5.3 Die Unterpotentialabscheidung von Bismut

Die Unterpotentialabscheidung von Silber und Kupfer auf Au(111) unterscheiden sich, wie bereits ausgeführt, vornehmlich durch die Größe des Potentialbereichs, in dem die Metall-Ionen auf der Goldoberfläche adsorbieren, sowie durch die Details der Beteiligung von Anionen an der Unterpotentialabscheidung. Weiterhin handelt es sich bei Silber um ein monovalentes Anion, wohingegen Kupfer vor allem zweifach positiv geladen in Lösung vorliegt. Bismut (Bi^{3+}) ist bisher das einzige bekannte dreiwertige Kation, welches eine Unterpotentialabscheidung auf Gold durchläuft.

Die Messung des Reaktionsvolumens der Unterpotentialabscheidung von Bismut auf Au(111) gestaltet sich etwas aufwändiger als die bisher gezeigten Unterpotentialabscheidungen, denn bei Bismut handelt es sich um ein sprödes Metall, weshalb die Verwendung einer Bismut-Folie als Referenz- und Gegenelektrode nicht möglich ist. Prinzipiell ist es möglich, Metall-Ionen aus der Elektrolytlösung auf Gold-Referenz- und Gegenelektrode abzuscheiden, doch die schlechte Löslichkeit von Bi_2O_3 verhindert die Herstellung von Lösungen, deren Konzentration an Bismut hoch genug wäre, um einige tausend Monolagen Bismut abzuscheiden. Ebenfalls ist die Bildung von nadelförmigen Bismut-Kristallen bei der Volumenabscheidung nicht ideal, da möglichst ebene Elektroden vorteilhaft für das Experiment sind.^[106]

Daher wurden drei mit Gold bedampfte Glasplättchen als WE, RE und CE verwendet. Um das Potential der drei Gold-Elektroden zu kontrollieren, wurde eine weitere Referenzelektrode, ein mit H_2 beladener Palladium-Draht (siehe Kapitel 3.3), verwendet. Die Messung wurde dann im 4-Elektroden Modus durchgeführt, das heißt, die Au(111) Referenzelektrode fungiert als zweite Arbeitselektrode, siehe Kapitel 3.2.1. Vor der Drucksprung-Messung wird an die Au(111) Referenzelektrode ein Potential angelegt, welches nahe ihrem ocp liegt oder an welchem die Referenzelektrode in einem Gleichgewicht steht, siehe Kapitel 3.2.1. Das Potential der Arbeitselektrode variiert wie bereits bei der UPD von Kupfer und Silber über den Potentialbereich, während der Drucksprung-Messung wird die elektrochemische Zelle in den ocp Modus geschaltet. Durch dieses Messprinzip war es möglich, die Unterpotentialabscheidung von Bismut auf Au(111) aus 0,1 M HClO_4 und 0,1 M H_2SO_4 mit der Drucksprung-Methode zu untersuchen und das Reaktionsvolumen zu berechnen.

Abbildung 49 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Au(111) Arbeitselektrode in 1 mM Bi^{3+} / 0,1 M HClO_4 , die Position der Au(111) Referenzelektrode ist mit \blacklozenge symbolisiert. Das Zyklovoltammogramm zeigt keine Stromspitzen von $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 1,20$ V bis etwa 0,60 V, in diesem Bereich findet im kathodischen Verlauf die Desorption des

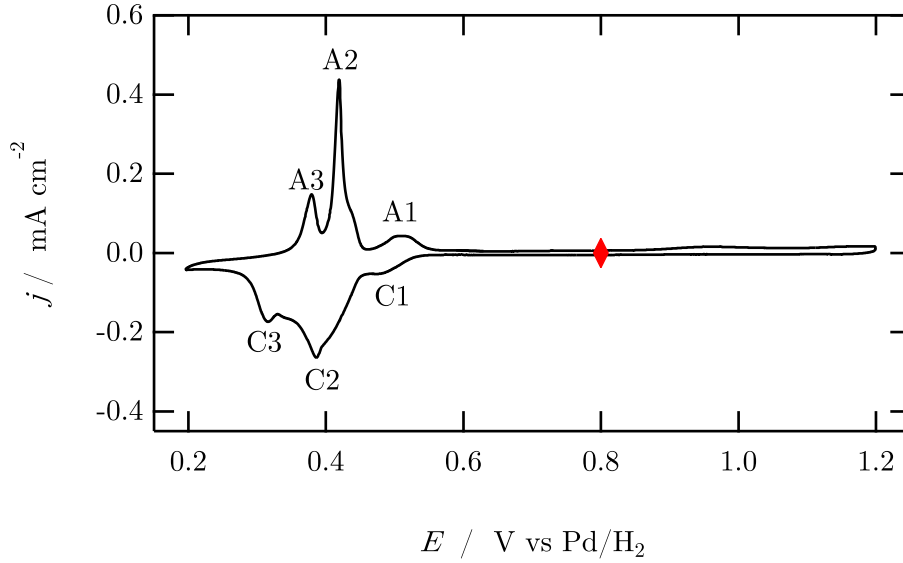


Abbildung 49: Zyklovoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) einer Au(111) Arbeitselektrode in $1 \text{ mM Bi}^{3+} / 0,1 \text{ M HClO}_4$, $E_{\text{Pd/H}_2}(\text{RE}) = 0,80 \text{ V}$.

Perchlorat-Anions statt. Stafford und Bertocci zeigten durch mechanische Spannungs- und nanogravimetrische Messungen während der Bi UPD aus HClO_4 auf Au(111), dass die Desorption von Perchlorat vor Beginn der UPD abgeschlossen ist. Der erste UPD Peak C1 erfolgt durch die Deposition von $0,14 \text{ ML}$ Bismut, Stafford und Bertocci schlossen daraus, dass die (2×2) Struktur nicht vollständig ausgebildet sein kann.^[107] Chen *et al.* untersuchten die UPD von Bismut auf Au(111) aus $1 \text{ mM Bi}^{3+} / 0,1 \text{ M HClO}_4$ mittels Oberflächenröntgenbeugung, engl. *surface x-ray diffraction* (SXRD), STM und AFM und konnten eine (2×2) Bismut Struktur bei $E_{\text{Bi/Bi}^{3+}} = 0,24 \text{ V}$ mit einer Bedeckung von $\theta = 25\%$ auflösen.^[108] Die Bildung der (2×2) Struktur bei kathodischem Potentialverlauf geht laut Tamura mit einer zweistufigen Reduktion einher.^[109]

Jeffrey *et al.* postulierten, dass die Aufhebung der Gold-Rekonstruktion, also die Phasenumwandlung einer $(22 \times \sqrt{3})$ strukturierten Goldoberfläche zu einer (1×1) strukturierten Oberfläche, begleitet von einer Kompression um 4% , durch die Adsorption von Bismut zustande kommt. Dabei soll die Aufhebung der Rekonstruktion mit dem C1 Peak einhergehen, bei dem die Bedeckung durch Bismut signifikant ansteigt. Zusätzlich gaben die Autoren an, dass aus ihren Daten nicht ersichtlich ist, ob die Aufhebung der Rekonstruktion ausschließlich durch vollständig oder partiell entladene Bismut-Atome zustande kommt.^[106]

Mit dem nächsten UPD Peak, C2, ist die Goldoberfläche nach Stafford und Bertocci

mit 0,54 ML Bismut bedeckt und direkt vor der Volumenabscheidung von Bi^{3+} liegt die Bedeckung durch Bismut bei 0,72 ML, was in etwa der Bedeckung durch eine komprimierte $(p \times \sqrt{3})$ -2Bi Struktur entspricht.^[107,110] Chen *et al.* fanden für Potentiale positiv der Volumenabscheidung ebenfalls eine $(p \times \sqrt{3})$ Bismut Struktur und gaben eine Bedeckung von $\theta > 0,6$ ML an.^[108] Bei der Volumenabscheidung konnte das Wachstum von nadelförmigen Bismut-Kristallen beobachtet werden.^[106]

In einer Studie zur Orientierung von Wasser-Molekülen an einer Pt(111) Oberfläche durch die Detektion Laser-induzierter Potentialtransienten zeigten Climent *et al.*, dass das Potential, an welchem keine Transiente detektiert werden kann (pzt, engl. *potential of zero transient*) dem Potential entspricht, an dem der mittlere Dipol-Beitrag in der Doppelschicht Null ist. Weiterhin ist das pzt gleich dem Potential der maximalen Entropie (pme, engl. *point of maximum entropy*). Bei zunehmender Bismut-Bedeckung bis $\theta_{\text{Bi}} = 0,15$ der Pt(111) Oberfläche steigt das pzt zu höheren Potentialen, für größere Bedeckungen sinkt das pzt zu negativen Potentialen. Letzteres wurde von den Autoren der Verschiebung des pzc zugeschrieben, da die positiv geladenen adsorbierten Bismut-Atome die Orientierung der oberflächennahen Wassermoleküle beeinflussen, sodass diese mit dem Sauerstoff-Atom zur Elektrode zeigen.^[111] Abbildung 50 **A** zeigt schematisch die Bedeckung einer Elektrode durch Wassermoleküle ohne und in **B** in Anwesenheit von positiv geladenen adsorbierten Bismut-Atomen. Für den Fall ohne Bismut liegen die Wassermoleküle am pzc mit den C_2 Achsen parallel zur Elektrodenoberfläche, bei negativer Polarisierung zeigen die Wasserstoff-Atome zur Elektrode, bei positiver Polarisierung zeigen die Sauerstoff-Atome zur Elektrode.^[13]

In Abbildung 50 **B** wird die Anwesenheit eines anionischen Gegenions zum Bismut vernachlässigt, bei einer positiven Polarisierung werden die Wassermoleküle wie in **A** mit den Sauerstoff-Atomen zur Elektrode orientiert. Das pzc wird im Vergleich zu **A** negativ verschoben, da die Anwesenheit von geladenen Bismut-Atomen ausreicht, um die Wassermoleküle mit dem Sauerstoff-Atom zur Elektrode zu orientieren, was wiederum zu einem negativen Dipol-Beitrag führt.^[111]

Bei geringen Bedeckungen der Elektrodenoberfläche durch Bismut könnten die Wassermoleküle aufgrund der negativen Polarisierung der Oberfläche mit den Wasserstoff-Atomen zur Oberfläche orientiert werden, Climent *et al.* erwähnten zusätzlich, dass das pme bei geringer Bismut-Bedeckung der Oberfläche zu höheren Potentialen verschoben wird und gaben an, die plausibelste Erklärung hierfür sei die Störung des Wasser-Netzwerks.^[111] Existiert keine Fern-Ordnung durch die Wasserstoffbrückenbindungen, steigt das pme nicht durch die Bismut-Abscheidung.^[112]

Steigt die Bedeckung durch Bismut mit zunehmend negativer Polarisierung, werden die Wassermoleküle mit den Sauerstoff-Atomen zur Elektrode orientiert.^[111] Die Bildung eines Oberflächendipols durch die Adsorption von Atomen, die elektropositiver sind als die Metallatome der Elektrode, kommt dadurch zustande, dass die Ad-Atome eine positive Ladungsdichte behalten, was wiederum starke Auswirkungen auf die umgebenden Wassermoleküle hat.^[112] Eine quantenchemische Studie von Rogozhnikov weist ebenso darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen adsorbiertem Bismut und den umgebenden Wasser-Molekülen den Ladungstransfer zwischen dem Adsorbat und der Goldoberfläche hemmt.^[113] Das adsorbierte Bismut-Atom und

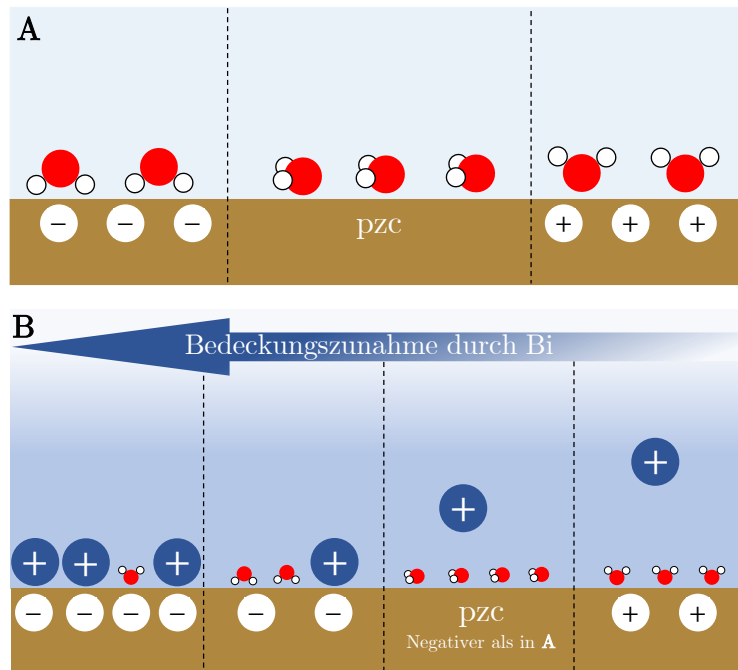


Abbildung 50: Schematische Darstellung **A** der Orientierung von Wasser-Molekülen am pzc und bei positiver, sowie negativer Polarisierung der Elektrode, **B** in Anwesenheit von Bismut.

seine Spiegel-Ladung in der Elektrode verhalten sich wie ein Dipol, wobei nicht klar definiert ist, wie die Ladungsdichte verteilt ist. Unter der Annahme, dass das Bismut vollständig reduziert auf der Goldoberfläche adsorbiert ist, kann die Reaktion für den Transfer von 1 mol Elektronen über



ausgedrückt werden. Für das adsorbierte Bismut-Atom könnte das atomare Volumen $V_{\text{Bi, atom}}$ angenommen werden, wenn es die oberflächennahen Wasser-Moleküle nicht beeinflusst. Die Berechnung des Reaktionsvolumens der Reaktion ist selbst in dieser einfachen Form, der Faraday'schen Bismut-Abscheidung, nicht möglich, da kein Wert für das ionische partielle molare Standardvolumen von Bi^{3+} existiert.

Bismut-Ionen tendieren zur Bildung von Hydrolyseprodukten, was die Bestimmung von $V_{\text{Bi}^{3+}}^\infty$ erschwert.^[30] In wässriger Lösung konnten Driscoll *et al.* anomale Eigenschaften im EXAFS Spektrum von Bi^{3+} nachweisen. Die Autoren ordneten diese der asymmetrischen Hydratschale des Bismuts zu, welche durch die stärkere Wechselwirkung zwischen Wassermolekülen und der stereochemisch aktiven „freien Elektronenpaar Struktur“ zustande kommt, für die die 6s und 6p-Orbitale nicht-zentrosymmetrisch gemischt werden.^[114,115] Obwohl Bismut zur Bildung von Hydroxidverbindungen neigt, zeigten die Spektren von Driscoll *et al.* für Konzentrationen zwischen 1 mM und 0,1 M keine Hydrolyseprodukte des Kations und auch keine Ionenpaar-Bildung zwischen Bi^{3+} und dem Anion (ClO_4^-).^[115]

Eine Abschätzung des ionischen partiellen molaren Standardvolumens von Bi^{3+} , Bi^{2+} und Bi^+ kann mithilfe der ionischen partiellen molaren Standardvolumina V_{I}^∞ anderer Ionen mit gleicher Valenz erfolgen. In Abbildung 51 ist der Verlauf des ionischen partiellen molaren Standardvolumens mit zunehmender Ordnungszahl für mono-, bi- und trivalente Ionen dargestellt.

Monovalente Ionen mit kleiner Ordnungszahl (H^+ , Li^+ , Na^+ , Cu^+ und Ag^+) haben einen kleinen Radius. Werden diese in Wasser gegeben, sinkt das Volumen der Gesamtlösung, da die Ionen eine Hydratschale ausbilden, welche die Ladung der Ionen abschirmt. Das Volumen des Wassers in der Hydratschale ist kleiner als im Elektrolytvolumen, durch die starke Kontraktion der H_2O Moleküle ist der Beitrag des Elektrostriktionsvolumens $V_{\text{I,elstr}}^\infty$ größer als der des intrinsische Volumens $V_{\text{I,intr}}^\infty$, wodurch das ionische partielle molare Standardvolumen des Ions, das nach dem Modell von Marcus aus der Summe der beiden Beiträge gebildet wird, negativ wird.^[30] Gleiches passiert auch bei größeren Ionen wie K^+ , Rb^+ und Cs^+ , jedoch überwiegt die Volumenabnahme durch $V_{\text{I,elstr}}^\infty$ in diesem Fall nicht die Volumenzunahme der Gesamtlösung durch Zugabe der Ionen ($V_{\text{I,intr}}^\infty$). Ihr ionisches partielles molares Standardvolumen ist also positiv.

Das ionische partielle molare Standardvolumen V_{I}^∞ von Au^+ und Tl^+ ist positiv, obwohl beide Ionen vergleichsweise klein sind. Thallium liegt zwei Ordnungszahlen unter Bismut, weshalb für Bi^+ ein schwach positives bis schwach negatives ionisches partielles molares Standardvolumen denkbar wäre. Der Mittelwert der ionischen partiellen

molaren Standardvolumina V_I^∞ monovalenter Kationen liegt bei $-0,05 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

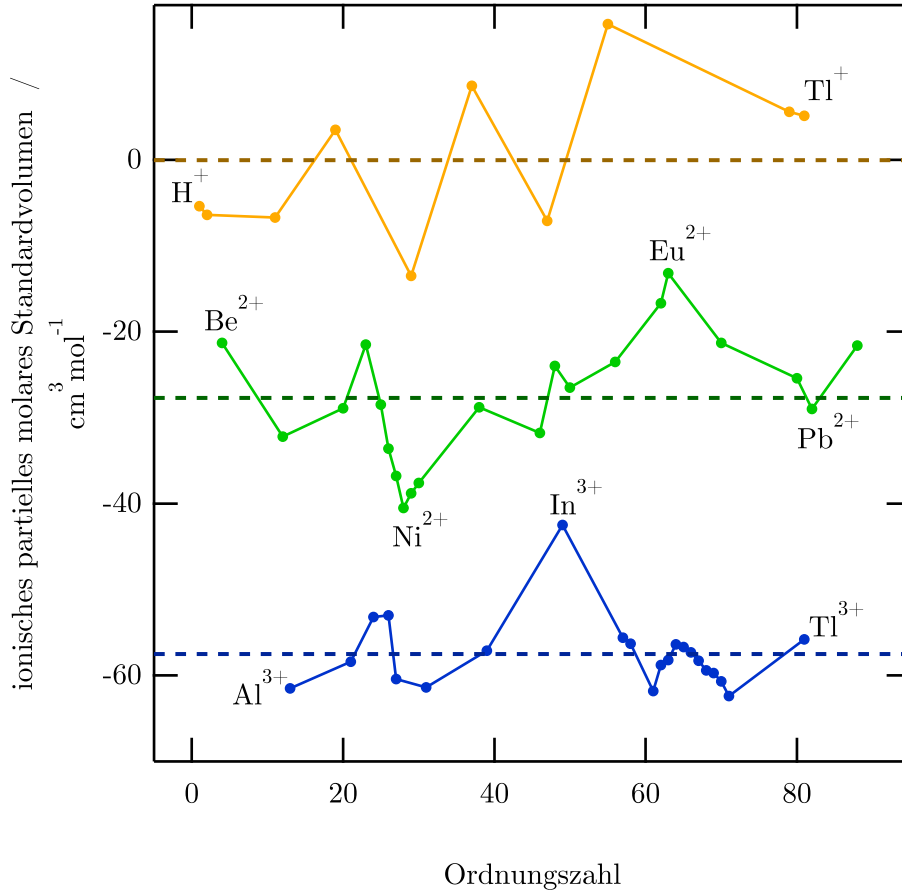


Abbildung 51: Verlauf des ionischen partiellen molaren Standardvolumens V_I^∞ mono- (orange), bi- (grün) und trivalenter (blau) Ionen mit zunehmender Ordnungszahl und deren Mittelwerte (gestrichelte Linie), mit ionischen partiellen molaren Standardvolumina entnommen aus^[30].

Die bivalenten Ionen weisen im Verlauf mit der Ordnungszahl ein stark schwankendes V_I^∞ von $-40,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Ni^{2+}) bis $-13,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ (Eu^{2+}) auf, der Mittelwert aller Ionen liegt bei $-27,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Dabei liegt Pb^{2+} mit $-29,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ leicht negativ des Mittelwerts und aufgrund der ähnlichen Größe und Elektronenkonfiguration von Bismut und Blei kann angenommen werden, dass das Volumen von Bi^{2+} ähnlich ist. Bei den trivalenten Ionen liegt das mittlere ionische partielle molare Standardvolumen bei $-57,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, was angesichts dessen, dass das Volumen von Tl^{3+} nur etwas höher ist als der Mittelwert, eine adäquate Abschätzung des Volumens von Bi^{3+} bietet. Damit kann das Reaktionsvolumen der Reaktion aus Gleichung 5.25 näherungsweise zu $\Delta_R V_{\text{WE}} \approx 23 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnet werden.

Abbildung 52 zeigt das Zyklovoltammogramm, das relative Reaktionsvolumen und den Hintergrundstrom der Bi UPD auf Au(111) aus Perchlorsäure, das Potential der Referenzelektrode ist mit \blacklozenge symbolisiert. Relatives Reaktionsvolumen, da das Reaktionsvolumen des auf der Au(111) Referenzelektrode stattfindenden Prozesses nicht bekannt ist aber ebenfalls in das dargestellte Reaktionsvolumen eingeht. Jedoch ist der auf der Au(111) Referenzelektrode ablaufende Prozess konstant und die Variation im relativen Reaktionsvolumen rührt von den auf der Arbeitselektrode ablaufenden Prozessen.

Im Anhang sind die Potentialantworten der (111)-texturierten Au-Arbeitselektrode über den Potentialbereich dargestellt (Abbildung 76 (a)). Für Potentiale positiv des UPD Bereichs zeigen die Potentialantworten eine Rechteckform. Innerhalb des UPD Bereichs sind die Potentialantworten klein und ebenfalls rechteckförmig, bei Potentialen nahe der Volumenabscheidung von Bismut kommt es während des Drucksprungs nicht zur Einstellung eines Gleichgewichts. Aufgrund der speziellen Form ist die Auswertung und Bestimmung der Höhe der rechten Flanke der Potentialantwort erschwert, was wiederum die Abweichung der linken (\triangleleft) und rechten (\triangleright) Flanke im Reaktionsvolumen erklärt. Die Höhe der Potentialantwort variiert zwischen $110 \mu\text{V}$ ($E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,20 \text{ V}$) und $-65 \mu\text{V}$ ($E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 1,20 \text{ V}$).

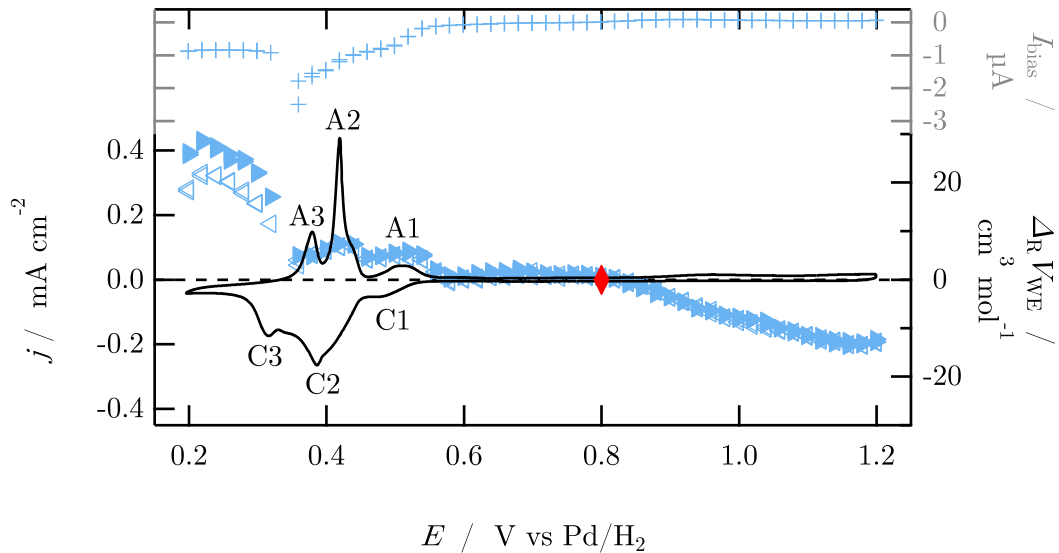


Abbildung 52: Zyklovoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen $\Delta_{\text{R}} V_{\text{WE}}$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in $1 \text{ mM Bi}^{3+} / 0,1 \text{ M HClO}_4$.

Ausgehend von $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 1,2 \text{ V}$ in kathodische Richtung steigt das relative Reaktionsvolumen von $-12,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $0,8 \text{ V}$ an. An die Au(111) Referenzelektrode wurde ein Potential von $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,80 \text{ V}$ angelegt, der auf der Au(111) Referenzelektrode ablaufende Prozess ist bei diesem Potential die Desorption von Perchlorat. Das (relative) Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode, berechnet durch

$$\Delta_{\text{R}} V_{\text{WE}} = -n_e F \cdot \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} \right)_{\text{T}} + \Delta_{\text{R}} V_{\text{RE}} \quad (5.26)$$

und bezogen auf den Transfer von 1 mol Elektronen, beinhaltet auch das Reaktionsvolumen des Prozesses auf der Referenzelektrode. Dieses ist nicht bekannt, weshalb das Reaktionsvolumen der Prozesse auf der Arbeitselektrode im Vergleich zu dem Reaktionsvolumen der Desorption von Perchlorat auf der Referenzelektrode betrachtet wird. Dadurch lassen sich bereits im Bereich der Anionen-Desorption einige Aussagen treffen. Zwischen $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,8 \text{ V}$ und $0,6 \text{ V}$ ist das relative Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, da der auf der Arbeitselektrode ablaufende Prozess, dem auf der Au(111) Referenzelektrode ablaufenden Prozess entspricht, das heißt, auf beiden Elektroden findet die Desorption von Perchlorat statt.

Zwischen $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 1,2 \text{ V}$ und $0,8 \text{ V}$ ist das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode kleiner als das der Referenzelektrode, der auf der Arbeitselektrode in kathodische Richtung ablaufende Prozess verringert das Volumen. Die Abscheidung von Bismut spielt bei so hohen Potentialen noch keine Rolle, daher kann diese, im kathodischen Verlauf abnehmende, Kontraktion nur mit den oberflächennahen Wasser-Molekülen oder dem nicht-spezifisch adsorbierten, im kathodischen Verlauf desorbierenden, Perchlorat zusammenhängen.

Nahe der Volumenabscheidung von Bismut ($E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,2 - 0,3 \text{ V}$) ist das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode mit $\approx 20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ deutlich positiv, der Prozess geht im Vergleich zur Perchlorat-Desorption mit einer starken Volumenzunahme einher. Dies legt nahe, dass es sich bei dem auf der Arbeitselektrode ablaufenden Prozess um die Adsorption von Bismut handelt. Die Volumenzunahme könnte dann durch die Expansion der Wasser-Moleküle aus der Hydratschale des Bi^{3+} erklärt werden. Der Bereich zwischen $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,3 \text{ V}$ und $0,55 \text{ V}$ zeigt ein im Vergleich zur Perchlorat-Desorption leicht erhöhtes Reaktionsvolumen. Mit der Ausbildung des breiten Peaks C1 beginnt die Abscheidung von Bi^{3+} auf der Goldoberfläche, und das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode steigt auf $5,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ an. Es sei nochmals erwähnt, dass das Reaktionsvolumen auf den Transfer von 1 mol Elektronen bezogen ist, bei vollständiger Reduktion von Bismut muss daher für die Berechnung des Reaktions-

volumens das ionische partielle molare Standardvolumen und das atomare Volumen mit einem Faktor von $1/3$ versehen werden. Die experimentell erhaltenen Daten des Reaktionsvolumens deuten darauf hin, dass der Dipol aus adsorbiertem Bismut, welches weiterhin eine positive Ladungsdichte aufweist, und negativ polarisierter Elektrode, scheinbar bis unmittelbar vor Beginn der Volumenabscheidung von Bismut einen so starken Einfluss auf die Wasser-Moleküle hat, dass diese nicht expandieren. Es ist ebenfalls möglich, das Reaktionsvolumen der Unterpotentialabscheidung von Bi^{3+} auf Au(111) aus schwefelsaurer Lösung experimentell zu bestimmen. Die Au(111) Arbeitselektrode zeigt dabei über den gesamten Potentialbereich hinweg positive Potentialantworten auf die Drucksprünge. Die Höhe variiert von $0 \mu\text{V}$ bis $58 \mu\text{V}$, die Form der Potentialantwort ist rechteckförmig, teilweise ist das Potential während des Drucksprungs nicht stabil, sondern fällt zu kleineren Potentialen ab, siehe Abbildung 76 (b) im Anhang.

Abbildung 53 zeigt das Zyklovoltammogramm, das Reaktionsvolumen und den Hintergrundstrom sowie die Position der Referenzelektrode (\blacklozenge) des eben genannten Systems ($1 \text{ mM Bi}^{3+} / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$).

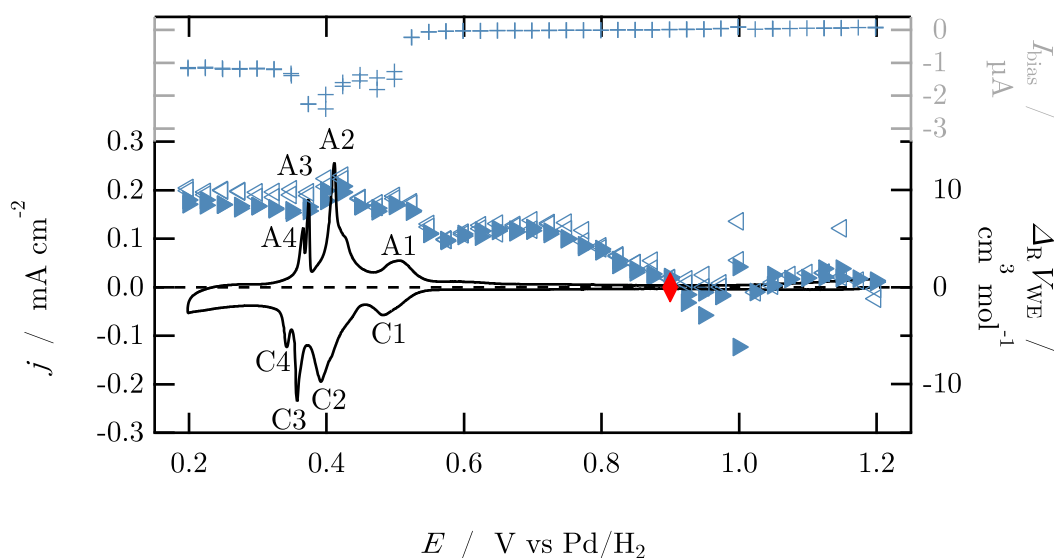


Abbildung 53: Zyklovoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{WE}$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in $1 \text{ mM Bi}^{3+} / 0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

In vielerlei Hinsicht gleicht dieses System dem der UPD von Bismut aus Perchlorsäure, da beide einen weiten Bereich der Anionen-Desorption und ähnliche Peaks im UPD-Bereich aufweisen.

Die schwefelsaure Lösung zeigt allerdings ein zusätzliches kleines Peak-Paar bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 1,05 \text{ V}$ nahe dem Beginn der Gold-Oxidation, welches möglicherweise der Ausbildung und Auflösung der geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur von Sulfat auf Gold entspricht. Das Reaktionsvolumen zwischen $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 1,2 \text{ V}$ und $0,90 \text{ V}$, letzteres entspricht dem Potential der Referenzelektrode, ist nahe $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Im kathodischen Potentialverlauf steigt $\Delta_{\text{R}}V_{\text{WE}}$ auf $6,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und mit Ausbildung des Peaks C1 auf $8,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ an. Mit der Ausbildung von C2 nimmt das Reaktionsvolumen auf $11 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ zu.

Im UPD-Bereich zeigt das System aus Abbildung 53 im Vergleich zur Abscheidung aus Perchlorsäure einen weiteren kleinen Peak C4 bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,34 \text{ V}$, negativ von Peak C3. Ab C3 ist $\Delta_{\text{R}}V_{\text{WE}}$ konstant bei $9,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, bis kurz vor Beginn der Volumenabscheidung, in diesem Abschnitt sind die Systeme der Bi UPD aus Schwefelsäure beziehungsweise Perchlorsäure auf Au(111) verschieden. Durch die Unterpotentialabscheidungen von Cu und Ag auf Au(111) konnte herausgearbeitet werden, dass die Koadsorption von spezifische adsorbierenden Anionen wie Sulfat und Hydrogensulfat sowie die Substitution von adsorbierten Anionen einen deutlichen Einfluss auf das Reaktionsvolumen haben können. Solche Prozesse sind auch bei der Unterpotentialabscheidung von Bismut auf Au(111) möglich, denn das Reaktionsvolumen ist in Elektrolyten mit spezifisch adsorbierendem Anion verschieden von dem Reaktionsvolumen in Elektrolyten mit nicht-spezifisch adsorbierendem Anion. Eine weitere Interpretation wäre allerdings erst dann möglich, wenn mittels STM oder ähnlichen Methoden die (Ko-)Adsorption spezifisch adsorbierender Anionen gesichert festgestellt würde.

Fazit der Unterpotentialabscheidung von Metallen auf Au(111)

Kapitel 5 stellt die Untersuchung der Unterpotentialabscheidung von Metallionen mittels der Drucksprung-Methode dar. Die Methode liefert für die Abscheidung verschieden valenter einatomiger Ionen, sowie für die Adsorption polyatomarer Anionen rechteckförmige Potentialantworten auf Drucksprünge der Amplitude -5 bar. Die auf der Au(111) Arbeitselektrode ablaufenden Prozesse sind sowohl bei der Unterpotentialabscheidung von Kupfer, Silber als auch Bismut schnell und die Gleichgewichtseinstellung erfolgt instantan zur Änderung des Drucks. Die Reaktionsvolumina dieser drei Systeme sind hinsichtlich der Änderung der Elektrostriktion durch die Metallionen bei deren Abscheidung interessant, da das Reaktionsvolumen Informationen zur Volumenänderung des Wassers beinhaltet. Weiterhin können potentialabhängig Koadsorptionsstrukturen aus dem adsorbierenden Metall und den Anionen des Leitsalzes gebildet werden. Die Bestimmung des Reaktionsvolumens trägt dazu bei, den Volumenbeitrag durch die koadsorbierte Spezies abzuschätzen und grenzt die Auswahl der möglichen Oberflächenprozesse ein.

Innerhalb der Unterpotentialabscheidung von Kupfer wie auch Silber aus sauren, sulfathaltigen Elektrolyten auf Au(111) bilden sich geordnete Strukturen, in denen Metallion und Anion koadsorbierten. In beiden Systemen ist das Reaktionsvolumen dieses Prozesses größer als die alleinige Abscheidung des Metallions, die Koadsorption ist also in $\Delta_R V_{WE}$ sichtbar, da das Reaktionsvolumen das Volumen der jeweiligen Faraday'schen Abscheidung übersteigt. Das Reaktionsvolumen der Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur ist für Kupfer unabhängig vom pH-Wert und daher unabhängig von dem in Lösung vorliegenden SO_4^{2-} / HSO_4^- Verhältnis.

Bei der Unterpotentialabscheidung von Silber und Ausbildung der geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur aus Silberatomen und Sulfat-Molekülen ist eine starke pH-Abhängigkeit zu beobachten, das Reaktionsvolumen in schwefelsaurer Lösung weicht um etwa $18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ von dem in neutraler sulfathaltiger Lösung ab. Diese Abweichung konnte bisher nicht erklärt werden.

Weiterhin tritt bei der Ag UPD im kathodischen Verlauf die Substitution von adsorbiertem Sulfat durch Hydroxid auf, die in schwefelsaurer Lösung im Reaktionsvolumen durch eine Volumenverringerung sichtbar ist. Die Ausbildung der zweiten Schicht Silber auf der Arbeitselektrode weist ein Reaktionsvolumen von $14,40 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf und entspricht damit dem Reaktionsvolumen der Faraday'schen Silberabscheidung.

Bei der Ausbildung einer Monolage Kupfer auf der Arbeitselektrode übersteigt das Reaktionsvolumen das der Faraday'schen Kupferabscheidung. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, welcher Prozess für die Volumenzunahme in dem Potentialbereich der Ausbildung der Kupfer-Monologe verantwortlich ist. Die Reduktion von Cu^{2+} zu Cu^+ hat zwar ein positives Reaktionsvolumen, ist allerdings aufgrund der Einstellung eines Konzentrationsgleichgewichts sehr schnell und fließt daher nicht in das betrachtete Reaktionsvolumen ein.

Diese Abnahme der Elektrostriktion beziehungsweise Expansion des Wassers durch schrittweise Reduktion motiviert die Betrachtung eines Systems, in dem ein noch höher valentes Ion abgeschieden wird. Die Unterpotentialabscheidung von Bi^{3+} auf Au(111) bietet die Möglichkeit, das eben beschriebene Verhalten zu untersuchen. Die explorative Untersuchung des Reaktionsvolumens der UPD von Bismut auf Au(111) aus Perchlorsäure und Schwefelsäure ergab im Bereich der Anionen-Desorption eine Volumenzunahme und im Bereich der Unterpotentialabscheidung kleine positive Reaktionsvolumina, die auf die schrittweise Reduktion von Bismut und damit einhergehende Volumenzunahme durch die Expansion der Wassermoleküle aus der Hydratschale des Ions deuten könnten.

Die Adsorption von Anionen auf Au(111)

Die Reaktionsvolumina der Unterpotentialabscheidung von Metallen auf Au(111) zeigen deutlich, dass die Adsorption von Anionen einen relevanten Einfluss auf das Reaktionsvolumen haben kann. In den bisher diskutierten Systemen wurde die Koadsorption von Kation und Anion und teilweise die Desorption von Anionen betrachtet. Die Bestimmung des Reaktionsvolumens der Anionen-Adsorption ohne den Einfluss eines Kations könnte Aufschluss über den Adsorptionsprozess geben und Informationen über das Volumen der adsorbierten Anion-Spezies liefern. Daher behandelt dieses Kapitel das Reaktionsvolumen der Adsorption verschiedener Anionen auf einer Au(111) Elektrode.

Als Referenz- und Gegenelektrode werden Goldfilme verwendet, ein mit H₂ beladener Palladium-Draht dient als Referenzelektrode im 4-Elektroden-Aufbau, der bei den in diesem Kapitel gezeigten Messungen verwendet wurde, siehe Kapitel 3.2. Auf der Referenzelektrode wird ein Gleichgewichtszustand präpariert, der die Interpretation des Reaktionsvolumens der Prozesse, die auf der Arbeitselektrode stattfinden, zulässt. Der präparierte Gleichgewichtszustand und die Prozesse der Arbeitselektrode werden im Detail in den jeweiligen Unterkapiteln dargelegt.

Bei der Adsorption von Anionen kann zwischen nicht-spezifischer und spezifischer Adsorption unterschieden werden. Vertreter für den ersteren Prozess sind Perchlorat und Fluorid, spezifisch adsorbierende Spezies sind beispielsweise Sulfat oder die Halogenide. In den Kapiteln zur Unterpotentialabscheidung von Cu, Ag und Bi wurde bereits erläutert, dass Perchlorat mit intakter Hydratschale auf der Goldoberfläche oder dem abgeschiedenen Metall adsorbiert und einen geringen Einfluss auf das Reaktionsvolumen habe. Bei der Adsorption



wäre keine Änderung des Reaktionsvolumens zu erwarten, wenn das Volumen des adsorbierten Perchlorats dem ionischen partiellen molaren Standardvolumen $V_{\text{ClO}_4^-}^\infty$ entspricht. Die linke Seite in Abbildung 54 stellt das Reaktionsvolumen der nicht-

spezifischen Adsorption von Perchlorat mit blauen Pfeilen grafisch dar. Die Summe der Volumina der Produkte der Reaktion ist auf der rechten Ordinate aufgetragen. Um das Reaktionsvolumen zu erhalten, muss das Volumen des Edukts von der Summe der Volumina der Produkte subtrahiert werden, dies ist mit dem nach unten gerichteten Pfeil dargestellt. Das Reaktionsvolumen, linke Ordinate, beträgt nach diesem Modell für die nicht-spezifische Adsorption von Perchlorat $\Delta_R V = 3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und ist auf das partielle molare Volumen des Elektrons zurückzuführen, da in diesem Modell das Volumen von Perchlorat und dessen Hydratschale bei der Adsorption unverändert bleiben.

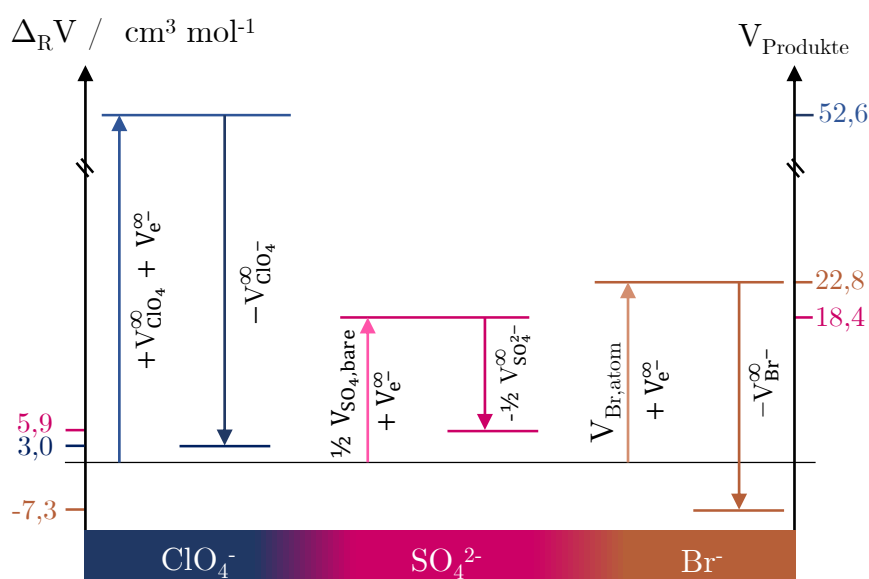
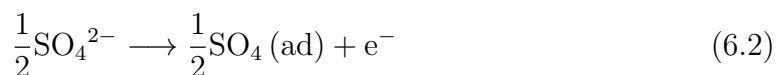


Abbildung 54: Schematische Darstellung des Reaktionsvolumens bei der nicht-spezifischen Adsorption von Perchlorat und der spezifischen Adsorption von Sulfat und Bromid.

Bei der spezifischen Adsorption von Sulfat oder Bromid, als exemplarischer Vertreter der Halogenide, ändert sich das Volumen bei der Adsorption stärker, da die Ionen ihre Hydratschale verlieren. Für die Sulfat-Adsorption nach



kann das Reaktionsvolumen über die Differenz des Volumens der Produkte und des Edukts berechnet werden. Da es sich um eine spezifische Adsorption handelt, wird modellhaft das reine molare Volumen $V_{\text{SO}_4, \text{bare}}$ für das adsorbierte Sulfat und das ionische partielle molare Standardvolumen $V_{\text{SO}_4^{2-}}^\infty$ für das hydratisierte Sulfat-Ion

verwendet. Dies ist in Abbildung 54 mittig dargestellt. Nach diesem Modell liegt das Sulfat-Ion vor der Adsorption hydratisiert vor, die Wassermoleküle erfahren Elektrostriktion aufgrund des Felds des Ions. Das adsorbierte Sulfat-Molekül liegt hingegen nicht hydratisiert vor, im Zuge der Adsorption kommt es daher zu einer Volumenzunahme aufgrund der Expansion der Wassermoleküle. Bezogen auf den Transfer von einem Elektron, ist das Reaktionsvolumen der Adsorption mit $\Delta_R V = 5,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ leicht positiv.

Im Gegensatz dazu ist das Reaktionsvolumen der Adsorption von Bromid



unter der Annahme, dass atomares Bromid im adsorbierten Zustand über das atomare Volumen $V_{\text{Br, atom}}$ und im Elektrolytvolumen über das ionische partielle molare Standardvolumen $V_{\text{Br}^-}^\infty$ beschrieben werden kann, mit $\Delta_R V = -7,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ negativ. Auch in diesem Fall liegt das Bromid hydratisiert vor wohingegen das adsorbierte Brom keine Hydratschale mehr besitzt. In beiden Fällen, der Adsorption von Sulfat und der von Bromid, handelt es sich um spezifische Adsorption bei der das poly- oder monoatomare Ion ohne die Hydratschale adsorbiert und infolgedessen eine Volumenzunahme durch die Expansion der Wassermoleküle resultiert. Wodurch kommt also der Unterschied im Reaktionsvolumen zustande?

Um diese Frage zu beantworten, muss das Modell, das der Berechnung der Reaktionsvolumina zugrunde liegt, eingehend betrachtet werden, siehe Kapitel 2. Das ionische partielle molare Standardvolumen der Ionen beinhaltet den Beitrag des intrinsischen Volumens, also das Volumen des Ions selbst sowie die Volumenänderung durch die Störung der Wasserstruktur, und den Beitrag des Elektrostriktionsvolumens. Letzteres ist negativ, da es sich um die Komprimierung der Wassermoleküle in der Hydratschale des Ions handelt. Wie stark die Elektrostriktion ist, hängt von dem Feld des Ions ab, der Betrag des Elektrostriktionsvolumens der in diesem Kapitel behandelten Anionen nimmt nach Marcus in der Reihenfolge $\text{ClO}_4^- < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ zu, dabei hat das Feld des Perchlorat-Anions mit $V_{\text{ClO}_4^-, \text{elstr}}^\infty = -2,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ eine vernachlässigbare, das Feld des Sulfat-Anions mit $-13,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ eine stark komprimierende Wirkung auf die Wasser-Moleküle.^[30] Die Berechnung des Elektrostriktionsvolumens nach Marcus und Hefter^[116]:

$$V_{\text{I, elstr}}^\infty = -(8\pi^2 N_A \epsilon_0) \sum_j \left[r(j)^3 - r(j-1)^3 \right] \left\{ \epsilon_{\text{W}}(j) \left[\left(\frac{\partial \ln \epsilon_{\text{W}}}{\partial P} \right)_T - \kappa_T \right] + \kappa_T \right\} E(j)^2 \quad (6.4)$$

mit der relativen (Feld-freien) Permittivität ϵ_0 , dem Radius $r(j)$ der Hydratschale j , dem Druck P , der isothermen Kompressibilität κ_T erfolgt iterativ, da das Feld $E(j)$ und die Permittivität $\epsilon_W(j)$ der jeweiligen Hydratschale j voneinander abhängen.^[36] Die Berechnung wird so lange wiederholt, bis der Radius $r(j)$ ausreichend groß und das elektrische Feld $E(j)$ ausreichend klein ist, sodass die Permittivität $\epsilon_W(j)$ den Wert der relativen Feld-freien Permittivität ϵ_0 erreicht.^[36] Das Modell, welches der Berechnung von Marcus und Hefter zugrunde liegt, betrachtet Ionen als geladene harte Kugeln mit konstantem Radius und das Lösungsmittel Wasser als Kontinuum.^[36]

Das intrinsische Volumen ist keine greifbare Größe, eine Annäherung kann aber über das reine molare Volumen erfolgen, welches das Eigenvolumen des Ions berücksichtigt. Da es sich bei Perchlorat und Sulfat um mehratomige, bei den Halogeniden um einatomige Ionen handelt, ist der Trend von $V_{I,bare}$ mit $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ naheliegend. Der Beitrag zum intrinsischen Volumen, der durch die Störung der Wasserstruktur zustande kommt, kann nicht quantitativ angegeben werden, eine qualitative Einordnung erfolgte allerdings durch Marcus. Demnach verläuft die Stärke der sogenannten „structure breaking ions“ über $\text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$.^[117] Diese Reihenfolge erscheint vorerst überraschend, da Sulfat und Perchlorat ein großes reines molares Volumen aufweisen und daher eine ähnliche Störung der Wasserstruktur zu erwarten wäre, doch die starke Komprimierung der, das Sulfat umgebenden Wassermoleküle könnte die Störung der Wasserstruktur dämpfen. Die Bezeichnungen „structure breaking“ und „structure making“ beziehungsweise „chaotrop“ und „kosmotrop“ sind mit Bedacht zu verwenden, da diese Eigenschaften von der Konzentration einer Elektrolytlösung abhängen und dieser immer aus zwei Ionensorten besteht, deren Einfluss auf die Struktur des Wassers gegensätzlich sein kann. Für verdünnte Lösungen wurden die ursprünglich von Gurney eingeführten Bezeichnungen validiert.^[118–120] Ein „structure breaking ion“ beziehungsweise „chaotrop“ wirkendes Ion führt dazu, dass das Wasser-Netzwerk bei Zugabe des Ions weniger Wasserstoffbrückenbindungen aufweist, da die Wassermoleküle dann in den Hydrat-Schalen des Ions gebunden sind.^[117] Das Volumen der Wassermoleküle in der Hydratschale ist aufgrund des elektrischen Felds des Ions beziehungsweise der Elektrostriktion geringer als das Volumen von Wassermolekülen die kein elektrisches Feld erfahren. Die Adsorption eines Ions wie Sulfat auf der Elektrodenoberfläche führt daher zur Expansion der Wassermoleküle, da diese keine Elektrostriktion mehr erfahren und damit zu einem positiven Reaktionsvolumenbeitrag. Bei den Halogeniden ist die Elektrostriktion der Wassermoleküle weniger stark ausgeprägt, siehe Tabelle

3, der Beitrag des intrinsischen Volumens ist dominant in Bezug auf das ionische partielle molare Standardvolumen. Dies führt letztendlich dazu, dass das ionische partielle molare Standardvolumen V_I^∞ der Halogenide größer ist als das Volumen der adsorbierten Halogenid-Spezies $V_{I,atom}$, unter der Annahme, dass diese mit ihrem atomaren Volumen beschrieben werden können. Das resultierende Reaktionsvolumen ist dadurch dann negativ.

In den nachfolgenden Kapiteln wird das experimentell erhaltene Reaktionsvolumen der Adsorption von Perchlorat, Sulfat und Halogeniden auf Au(111) dargestellt und im Hinblick auf das hier vorgestellte Modell diskutiert.

6.1 Die nicht-spezifische Adsorption von Anionen

Die nicht-spezifische Adsorption von Anionen auf Gold ist aus mehreren Gründen ein interessanter Prozess für die Anwendung der Drucksprung-Methode im Hinblick auf die Bestimmung von Reaktionsvolumina. Da die Adsorption in dieser Arbeit immer in wässrigen Systemen stattfindet, ist die Arbeitselektrode mit Wasser-Molekülen bedeckt, die sich, je nach anliegendem Potential, unterschiedlich zur Elektrode orientieren.^[13] Mögliche Orientierungen sind in Abbildung 55 dargestellt.

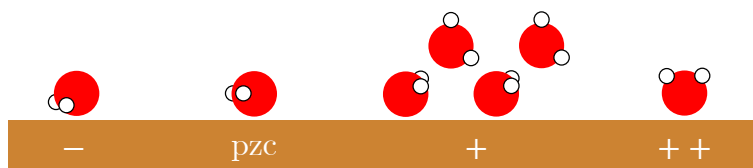


Abbildung 55: Schematische Darstellung der möglichen Orientierungen von Wassermolekülen bei negativer und positiver Polarisierung der Elektrode und am pzc, adaptiert nach^[13].

Da angenommen wird, dass Fluorid F^- und Perchlorat ClO_4^- nicht-spezifisch, also ohne Verlust ihrer Hydratschale, adsorbieren, finden ihre Salze häufig Anwendung als Leitsalz für Elektrolytlösungen. Aus diesem Grund sind der Mechanismus und der Einfluss der Adsorption nicht-spezifisch adsorbierender Anionen für eine Vielzahl elektrochemischer Systeme relevant. Die Bestimmung des Reaktionsvolumens der Adsorption von Perchlorat kann Aufschluss über Volumenänderungen des oberflächennahen Wassers bei Änderung des an der Arbeitselektrode angelegten Potentials geben. Da bei der Adsorption des Perchlorats oberflächennahe Wassermoleküle verdrängt werden können, oder trotz der nicht-spezifischen Adsorption Wassermoleküle aus der Hydratschale gelöst werden und im Zuge dessen expandieren könnten, was wiederum im Reaktionsvolumen sichtbar wäre, wird das Reaktionsvolumen der Adsorption von Perchlorat im Folgenden behandelt.

An die Au(111)-Referenzelektrode wurde für die in Abbildung 56 gezeigte Messung ein Potential von $E_{Pd/H_2}(RE) = 0,45\text{ V}$ angelegt, bei dem angenommen wird, dass noch kein Perchlorat adsorbiert. Die Adsorption beziehungsweise Desorption wird dem breiten Peak-Paar bei etwa $E_{Pd/H_2}(RE) = 0,70\text{ V}$ zugeordnet.^[121,122]

In dem Bereich des breiten Peak-Paares findet zudem die Aufhebung der Oberflächenrekonstruktion $Au(111)-(p \times \sqrt{3}) \leftrightarrow Au(111)-(1 \times 1)$ statt, die im Vergleich zu der Perchlorat-Adsorption langsam abläuft und nur mit Potentialvorschubgeschwin-

digkeiten von $v \geq 10 \text{ V s}^{-1}$ verhindert werden kann.^[123]

Das in Abbildung 56 dargestellte relative Reaktionsvolumen der Adsorption von Perchlorat auf einer (111)-texturierten Goldoberfläche zeigt über den gesamten Adsorptionsbereich hinweg positive Werte. Die Potentialantworten, aus denen das relative Reaktionsvolumen hervorgeht, weisen eine Rechteckform auf, wobei eine positive Steigung während des Sprungs zu beobachten ist, siehe Abbildung 77 im Anhang. Die Höhe der Potentialantwort variiert zwischen $0 \mu\text{V}$ und $-58 \mu\text{V}$.

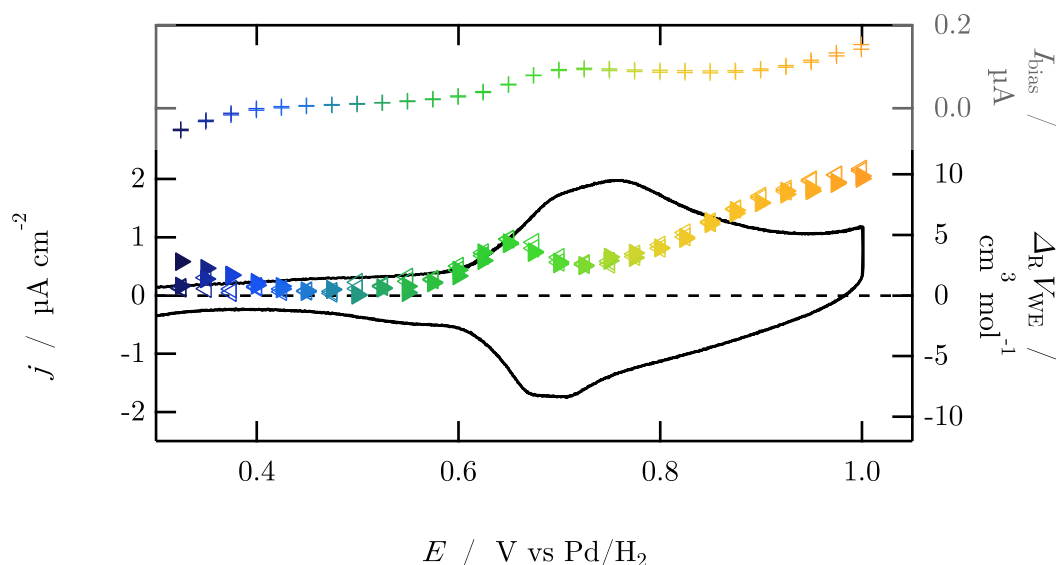


Abbildung 56: Zyklovoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), relatives Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{WE}$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in $0,1 \text{ M HClO}_4$, $E_{Pd/H_2}(RE) = 0,45 \text{ V}$.

Durch das Modell der nicht-spezifischen Adsorption von Perchlorat, bei der das Anion im Elektrolytvolumen dasselbe Volumen besitzt wie auf der Oberfläche, kann der Verlauf von $\Delta_R V_{WE}$ nicht erklärt werden, da das Reaktionsvolumen dieses Prozesses über den betrachteten Bereich konstant sein sollte. An dieser Stelle sei nochmals erwähnt, dass es sich bei dem Reaktionsvolumen um die Differenz des Reaktionsvolumens der Arbeits- und der Referenzelektrode handelt. Das in Abbildung 56 dargestellte relative Reaktionsvolumen ist kein absoluter Wert, das Reaktionsvolumen der auf der Arbeitselektrode ablaufenden Prozesse könnte sowohl positiver als auch negativ sein, je nachdem wie groß das Reaktionsvolumen des Prozesses auf der Referenzelektrode ist. Trotzdem entspricht das experimentell erhaltene relative Reaktionsvolumen vorerst nicht dem, durch das Modell der nicht-spezifischen Adsorption, erwarteten Reaktionsvolumen, da im Modell ein konstantes Reaktionsvolumen über

den Adsorptionsbereich hinweg zu erwarten wäre.

Da das Reaktionsvolumen der auf der Au(111) Arbeitselektrode stattfindenden Prozesse zwischen $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,40 \text{ V}$ und $0,55 \text{ V}$ etwa $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beträgt, sind die in diesem Potentialbereich auf der Arbeitselektrode ablaufenden Prozesse gleich dem Prozess auf der Referenzelektrode. Entweder ist die Orientierung von H_2O im Bereich von $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,40 \text{ V}$ bis $0,55 \text{ V}$ gleich, oder die Änderung der Orientierung geht nicht mit einer Volumenänderung einher, da das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode gleich dem der Referenzelektrode ist.

Mit zunehmendem Strom in anodischer Richtung im Zyklovoltammogramm steigt das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode im Vergleich zu dem der Referenzelektrode auf $4,36 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,65 \text{ V}$ an und sinkt mittig des Peak-Paares auf ein Minimum ab.

Im weiteren anodischen Verlauf steigt $\Delta_{\text{R}} V_{\text{WE}}$ im Vergleich zu $\Delta_{\text{R}} V_{\text{RE}}$ linear auf $10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $1,0 \text{ V}$ an. Wie bereits erwähnt, findet in dem Bereich des Peak-Paares auch die Aufhebung der Gold-Rekonstruktion statt. Weiterhin ist mit anodisch verlaufendem Potential zu erwarten, dass die Bedeckung durch das hydratisierte Perchlorat steigt und das Wasser, welches an der Elektrodenoberfläche adsorbiert ist, in das Elektrolytvolumen verdrängt wird. Dieser Prozess kann, wenn die Wasser-Moleküle an der Elektrodenoberfläche komprimiert vorliegen, mit einer Volumenzunahme, wie in Abbildung 56, einhergehen.

Dennoch soll der Fall der spezifischen Adsorption von Perchlorat kurz diskutiert werden. Die Oberflächenbedeckung θ und die Elektrosorptionsvalenz γ sind Parameter, welche die Adsorption eines Ions beschreiben. Letzteres ist dabei die Anzahl einer Formeleinheit Ladung, die bei der Adsorption pro Anion bei einem konstanten Potential zur Elektrode fließt.^[29,124,125] Für ein schwach adsorbierendes Anion, wie ClO_4^- , ist die Elektrosorptionsvalenz $\gamma = 0$ oder zumindest < 1 . Das Volumen des Ions wird insofern beeinflusst, als dass es im Elektrolytvolumen eine Hydratschale besitzt, in welcher die Wasser-Moleküle durch Elektrostriktion komprimiert vorliegen. Bei einem vollständigen Ladungstransfer zwischen Perchlorat und Elektrode, der bei ClO_4^- einer Elektrosorptionsvalenz von $\gamma = 1$ entspräche, ist die Elektrostriktion hinfällig, da das Perchlorat kein abzuschirmendes Feld mehr hat. Das würde in einer Volumenänderung der Wassermoleküle resultieren und sollte im Reaktionsvolumen sichtbar sein. Bei der Adsorptionsreaktion nach



mit vollständigem Ladungstransfer und unter Verlust der Hydratschale kann das Reaktionsvolumen mit dem ionischen partiellen molaren Standardvolumen $V_{\text{ClO}_4^-}^\infty$ und V_e^∞ sowie dem reinen molaren Volumen $V_{\text{ClO}_4, \text{bare}}$, das ausschließlich das Eigenvolumen des Ions beinhaltet, zu $\Delta_R V_{\text{WE}} = -11,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ berechnet werden. Damit kann die spezifische Adsorption ausgeschlossen werden, denn $\Delta_R V_{\text{WE}}$ würde dann im Vergleich zu $\Delta_R V_{\text{RE}}$ sinken.

Eine Au(111) Elektrode in Kontakt mit wässriger NaF-Lösung könnte in diesem Kontext ebenfalls ein interessantes System darstellen. Fluorid ist ein sehr kleines, nicht-spezifisch adsorbierendes Ion, welches im Gegensatz zu Perchlorat keine ausgeprägten chaotropen oder kosmotropen Eigenschaften besitzt. Dieses System könnte gegebenenfalls die Bestimmung des Reaktionsvolumens der Aufhebung der Gold-Rekonstruktion ermöglichen und die Zunahme des Reaktionsvolumens durch die Verdrängung von oberflächennahem Wasser bestätigen. Aufgrund der geringeren Größe des Ions sollte die Zunahme kleiner ausfallen als bei der Verdrängung durch Perchlorat.

6.2 Die spezifische Adsorption von Anionen

Die spezifische Adsorption von Anionen auf einer Elektrodenoberfläche ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrosorptionsvalenz γ also die Ladungszahl bei einem konstanten Elektroden-Potential ungefähr gleich der Ladungszahl z des adsorbierenden Ions ist, also vollständiger Ladungstransfer zwischen Anion und Elektrode stattfindet.^[124] Thermodynamische Größen wie das Reaktionsvolumen oder die Reaktionsentropie beinhalten keine Informationen über die Ladungsverteilung in einer Grenzfläche, die Betrachtung der Elektrosorptionsvalenz über Oberflächendipole μ_S , also der Dipol, der durch das adsorbierte Anion und die Spiegelladung im Metall gebildet wird, ist in diesem Rahmen angebrachter.

Das Dipolmoment kann mit der Elektrosorptionsvalenz γ über

$$\mu_S = \frac{ze_0\varepsilon(1 - \gamma/z)}{\sigma C} \quad (6.6)$$

berechnet werden.^[29,126–132] Dabei ist e_0 die Elementarladung, ε die Permittivität und σC die Kapazität der inneren Schicht bei konstanter Anionen-Bedeckung. Lipkowski *et al.* verglichen SO_4^{2-} , Cl^- und Br^- im Hinblick auf das Verhalten des Dipolmoments bei zunehmender Ladung der Au(111) Elektrode. Sie fanden, dass das Dipolmoment der adsorbierten Brom- und Chlor-Atome bei negativ geladener Oberfläche groß ist, aber bei zunehmender Ladung abnimmt. Das Sulfat-Molekül zeigt ein deutlich anderes Verhalten, bei zunehmend positiver Ladung der Oberfläche wird das Dipolmoment des adsorbierten Moleküls und seiner Spiegelladung größer. Das Adsorptionsverhalten der betrachteten Anionen scheint also grundlegend anders zu sein.^[29]

Nachfolgend wird das Reaktionsvolumen der Adsorption von Anionen betrachtet, das heißt, das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode wie folgt bestimmt:

$$\Delta_R V_{\text{WE}} = +n_e F \cdot \left(\frac{\partial \varphi_0}{\partial p} \right)_T + \Delta_R V_{\text{RE}}. \quad (6.7)$$

6.2.1 Die Adsorption aus sulfathaltigen Elektrolyten

Das Zyklovoltammogramm einer Au(111) Elektrode in 1 M H₂SO₄ zeigt drei verschiedene Peaks D1-D3 im Bereich von $E_{\text{Pd/H}_2} = 0,0 - 1,2$ V, die Benennung erfolgt in Anlehnung an die von Angerstein-Kozłowska und Conway eingeführte Benennung.^[121] Ein solches Zyklovoltammogramm ist in Abbildung 57 gezeigt. Die Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche zu einer (1×1) Struktur und damit einhergehende Adsorption von Sulfat führt zu dem Peak D1, wobei die Adsorption in etwa am pzc beginnt, was daher ebenfalls mit D1 assoziiert ist. Bei Potentialen negativ dieses Peaks hat die Oberfläche eine $(23 \times \sqrt{3})$ Struktur und ist mit Wasser-Molekülen bedeckt. Ataka *et al.* postulierten anhand ihrer SEIRAS Daten eine sogenannten „H-down“-Orientierung bei Potentialen kleiner der Aufhebung der Gold-Rekonstruktion, also $E_{\text{Pd/H}_2} \leq 0,4$ V. Am pzc, welches ungefähr am Potential von D1 liegt, konnten Ataka *et al.* kein SEIRAS Signal detektieren und folgerten daraus die Orientierung des Wasserdipols parallel zur Oberfläche. Im anodischem Potentialverlauf postulierten die Autoren eine Eis-artige Struktur beziehungsweise eine „H-up“-Struktur der Wassermoleküle auf der Goldoberfläche.^[13]

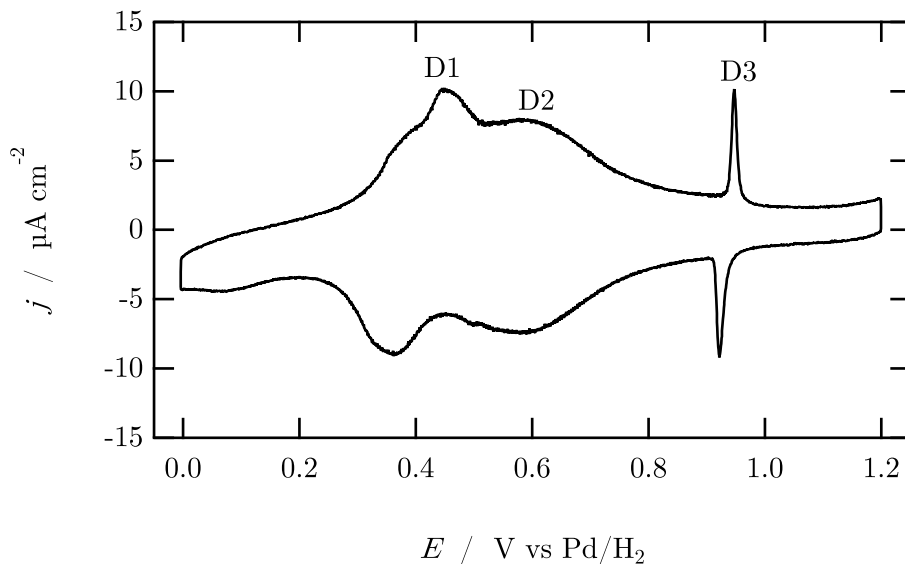


Abbildung 57: Zyklovoltammogramm einer Au(111) Elektrode in 1 M H₂SO₄, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Der breite Peak D2 kommt durch die Zunahme an adsorbierten Sulfat-Spezies zustande, D3 zeigt die Ausbildung der geordneten $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur an, welche bereits in den Systemen der Unterpotentialabscheidung von Metallen aus

schwefelsauren Elektrolyten bei hohen Potentialen beobachtet werden konnte. Die Bedeckung durch Sulfat-Spezies ist an dem Potential der Strukturbildung maximal mit $\theta = 0,2$ ML.^[62]

Für die Messung des Druckkoeffizienten $(\Delta\varphi/\Delta p)_T$ wird an die Au(111) Referenzelektrode ein Potential angelegt, bei dem die Referenzelektrode im Gleichgewicht ist und im ocp Modus keiner starken Verschiebung unterliegt. Weiterhin ist es sinnvoll, dass der auf der Referenzelektrode ablaufende Prozess bekannt ist oder dessen Reaktionsvolumen abgeschätzt werden kann. Unter diesen Voraussetzungen bieten sich vorrangig zwei Potentiale an. Die erste Option wäre, an die Referenzelektrode das Potential der Bildung und Auflösung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur ($E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,93$ V) anzulegen, da aus Kapitel 5.1 bekannt ist, dass das Reaktionsvolumen dieser Phasenumwandlung $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ beträgt.

Die zweite Option ist die Positionierung der Referenzelektrode kurz vor der Aufhebung der Gold-Rekonstruktion ($E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,30$ V). In diesem Fall wäre die Referenzelektrode in etwa an ihrem pzc, mit H_2O in „H-down“-Orientierung bedeckt und das Reaktionsvolumen der Arbeitselektrode wäre relativ zu dem dort vorherrschenden Gleichgewichtsprozess mit unbekanntem Reaktionsvolumen zu betrachten. Eine experimentelle Schwierigkeit der zweiten Option stellt die Menge an vorhandenem Restsauerstoff in der Elektrolytlösung dar, da dessen Reduktion bereits bei Potentialen negativ der Gold-Rekonstruktion beginnt. Das Spülen des Elektrolyten mit Argon in der Zelle, unmittelbar vor Beginn einer Messung, sowie die Implementierung des Vakuum/Argon-Behälters (Kapitel 3.4) ermöglichten jedoch einen so geringen Sauerstoffanteil, dass die Messung des Druckkoeffizienten bei Präparation des Gleichgewichtsprozesses der Referenzelektrode vor der Aufhebung der Gold-Rekonstruktion durchführbar war.

In Abbildung 58 sind die relativen Reaktionsvolumina der auf der Arbeitselektrode ablaufenden Prozesse, in Abhängigkeit der beiden verschiedenen präparierten Gleichgewichtsprozesse auf der Referenzelektrode dargestellt. Die Potentialantworten der Au(111) Arbeitselektrode sind in beiden Fällen rechteckförmig, siehe Abbildung 78 (a) und (b) im Anhang. Die Höhe der Potentialantworten erstreckt sich von $-140 \mu\text{V}$ bis $38 \mu\text{V}$ für $E_{\text{Pd}/\text{H}_2}(\text{RE}) = 0,30$ V und von $-146 \mu\text{V}$ bis $99 \mu\text{V}$ für $E_{\text{Pd}/\text{H}_2}(\text{RE}) = 0,93$ V. In Blau ist das relative Reaktionsvolumen der Prozesse auf der Arbeitselektrode dargestellt, an die Referenzelektrode wurde ein Potential von $E_{\text{Pd}/\text{H}_2}(\text{RE}) = 0,93$ V (♦). In dunklem Rosa ist das relative Reaktionsvolumen der Prozesse der Arbeitselektrode gezeigt, wobei ein Potential von $E_{\text{Pd}/\text{H}_2}(\text{RE}) = 0,30$ V an die Referenzelektrode angelegt wurde (■).

Das relative Reaktionsvolumen beider Optionen verläuft ausgehend von 0,0 V in anodische Richtung parallel, $\Delta_R V_{WE}$ sinkt von $35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ab. Bei Beginn der Aufhebung der Gold-Rekonstruktion wird das Reaktionsvolumen sowohl für die blaue Kurve ($E_{\text{Pd}/\text{H}_2}(\text{RE}) = 0,93 \text{ V}$) als auch für die rosa Kurve ($E_{\text{Pd}/\text{H}_2}(\text{RE}) = 0,30 \text{ V}$) negativ und die Kurven beginnen zu variieren. Beide haben ein Minimum im Bereich von D2, allerdings ist das Reaktionsvolumen der rosa Kurve $-11,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und das der blauen Kurve $-20,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die Abweichung der beiden Kurven setzt sich im anodischen Verlauf mit $9\text{-}10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ fort, was die Vermutung nahelegt, dass es sich bei der Differenz um einen konstanten Volumenunterschied handelt, der von den unterschiedlichen Prozessen auf den Referenzelektroden herrührt.

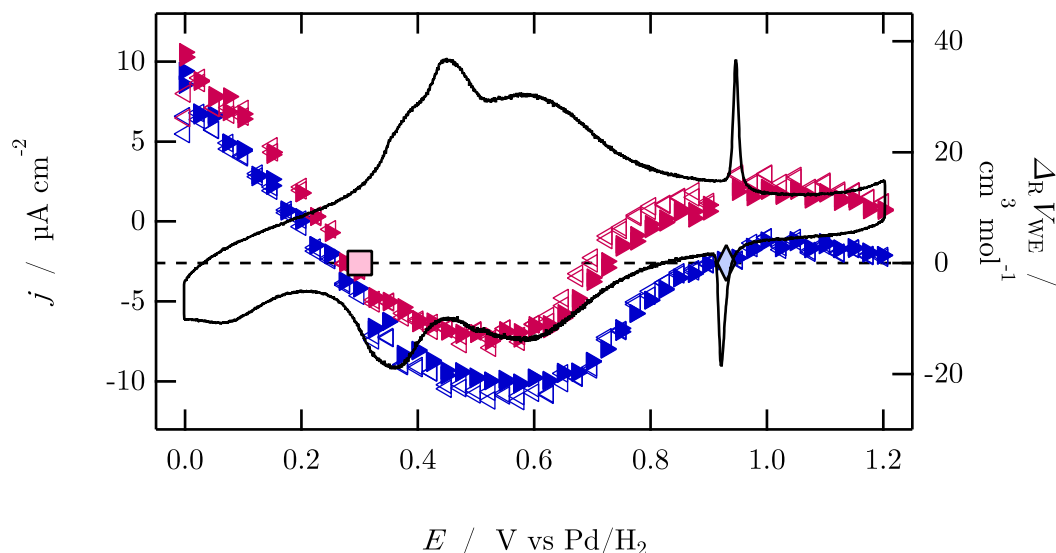
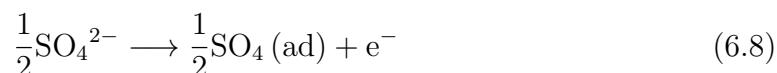


Abbildung 58: Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{WE}$ für verschiedene Positionierungen der Referenzelektrode: $E_{\text{Pd}/\text{H}_2}(\text{RE}) = 0,30 \text{ V}$ (◻) und $0,93 \text{ V}$ (◄), einer Au(111) Elektrode in $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Nachfolgend wird das Reaktionsvolumen der Sulfat-Adsorption auf Au(111) mit einer Sulfat-bedeckten Au(111) Referenzelektrode betrachtet, da der Ursprung der Verschiebung in Abbildung 58 nicht ausgemacht werden kann und das Reaktionsvolumen des Gleichgewichtsprozesses bei Potentialen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Strukturbildung beziehungsweise -auflösung bereits in Kapitel 5.1 nahe $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt wurde. Auch die starke Variation des relativen Reaktionsvolumens im Potentialbereich negativ der Aufhebung der Gold-Rekonstruktion ist ein Grund für die Wahl der Sulfat-bedeckten Au(111) Referenzelektrode. Offensichtlich ändert sich das Reak-

tionsvolumen in diesem Bereich stark mit dem anliegenden Potential, die Position der Referenzelektrode in diesem Bereich hätte somit einen großen Einfluss auf das relative Reaktionsvolumen und der Beitrag des Prozesses der Referenzelektrode kann nur schwer abgeschätzt werden.

Das Modell des Reaktionsvolumens bei spezifischer Adsorption von Sulfat wurde zu Beginn des Kapitels 6 für die Reaktion



beschrieben, das in einer positiven Volumenänderung von $5,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ resultiert. In diesem Unterkapitel wird das experimentell erhaltene Reaktionsvolumen der spezifischen Adsorption aus 1 M und 0,1 M H_2SO_4 sowie 0,1 M K_2SO_4 auf Au(111) dargelegt und im Hinblick auf das Modell diskutiert. Die Elektrolyte unterscheiden sich durch das Konzentrationsverhältnis von Sulfat und Hydrosulfat, in 1 M H_2SO_4 liegt Hydrosulfat dabei mit dem größten Überschuss vor, aber auch in 0,1 M H_2SO_4 liegt ein Überschuss an HSO_4^- vor.

Abbildung 59 zeigt die Zyklovoltammogramme von Au(111) Arbeitselektroden und die Reaktionsvolumina der darauf stattfindenden Prozesse in 1 M H_2SO_4 (blau), 0,1 M H_2SO_4 (grün) und 0,1 M K_2SO_4 (orange). Die Positionen der Referenzelektroden sind mit \blacklozenge in den entsprechenden Farben symbolisiert. Die Au(111) Arbeitselektroden in 1 M und 0,1 M Schwefelsäure weisen die Peaks D1-D3 auf, die Au(111) Arbeitselektrode in 0,1 M K_2SO_4 zeigt die Aufhebung der Gold-Rekonstruktion deutlich weniger ausgeprägt und D3 läge bei hohen positiven Potentialen, bei denen bereits die Oxidation der Goldoberfläche stattfindet, daher ist unklar, ob die Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur in neutralem Milieu möglich ist.^[94]

Das Reaktionsvolumen der schwefelsauren Systeme sinkt ab $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,0 \text{ V}$ von etwa $35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ auf $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,27 \text{ V}$ ungefähr mit Beginn der Anionen-Adsorption, das heißt in etwa am pzc. Über den Bereich des breiten D2 Peaks bildet sich ein Minimum mit negativem Reaktionsvolumen aus, mit zunehmend positiven Potentialen steigt $\Delta_R V_{\text{WE}}$ für alle drei Elektrolyte an und ist für die schwefelsauren Elektrolyte bei Ausbildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur ungefähr $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Der Verlauf des relativen Reaktionsvolumens ist für 1 M H_2SO_4 und 0,1 M H_2SO_4 (blau & grün) beinahe identisch, der Verlauf des relativen Reaktionsvolumens in 0,1 M K_2SO_4 (orange) weicht davon ab. Der Adsorptionsprozess muss daher für neutrale und saure sulfathaltige Elektrolyten verschieden sein, obwohl Shi *et al.* postulierten, dass die adsorbierende Spezies aus sauren Elektrolyten SO_4 ist, was

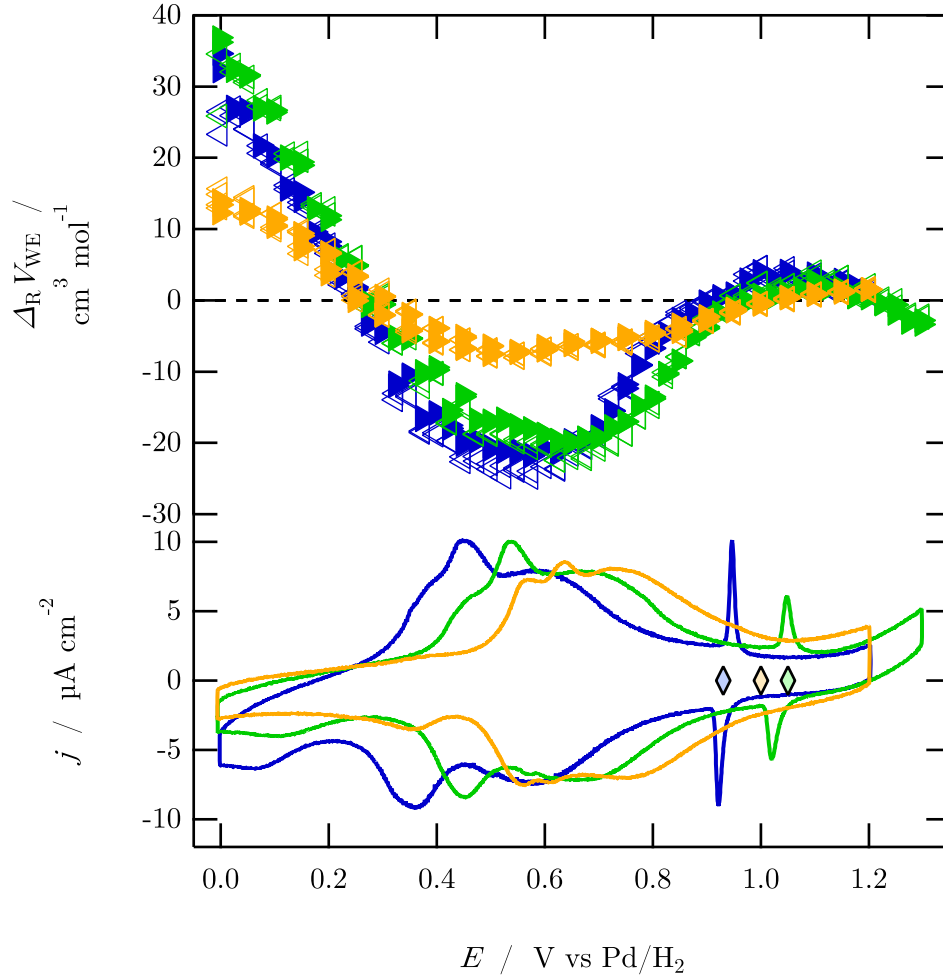
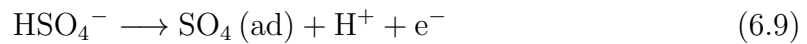


Abbildung 59: Zyklovoltammogramm ($v=50 \text{ mV s}^{-1}$) und Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{WE}$ von Au(111) Arbeitselektroden in 1 M H_2SO_4 (blau), 0,1 M H_2SO_4 (grün) und 0,1 M K_2SO_4 (orange).

durch eine Kombination von STM, elektrochemischer IR- und Raman-Spektroskopie und DFT-Rechnungen von Fang *et al.* sowie durch mikrokalorimetrische Messungen von Schöning *et al.* bestätigt werden konnte.^[91]

Da in saurer Lösung Hydrogensulfat HSO_4^- die dominante Spezies ist, muss die Adsorption mit einer Deprotonierung des Hydrogensulfats einhergehen und kann über

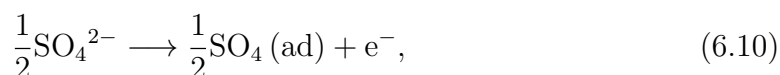


beschrieben werden. Unter der Annahme, dass das adsorbierte Sulfat wie im Modell am Anfang des Kapitels durch das reine molare Volumen $V_{\text{SO}_4, \text{bare}}$ und die ionischen Spezies durch das ionische partielle molare Standardvolumen beschrieben werden

können, ist das Reaktionsvolumen dieses Adsorptionsprozesses $-12,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die Abnahme des Volumens kommt vor allem dadurch zustande, dass das vergleichsweise große HSO_4^- quasi aus der Lösung entfernt wird und das adsorbierte Sulfat ein kleineres Volumen aufweist. Zusätzlich bildet das durch die Deprotonierung gebildete Proton eine Hydratschale aus, welche dessen Ladung abschirmt und in der die Wasser-Moleküle Elektrostriktion erfahren. Das experimentell ermittelte relative Reaktionsvolumen der Sulfat-Adsorption im Bereich von D2 ist mit etwa $-21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ebenfalls negativ, was die Annahme eines Deprotonierungsschritts bei der Adsorption von Sulfat auf Au(111) aus Schwefelsäure unterstützt. Allerdings ist das experimentelle relative Reaktionsvolumen negativer als über das Modell zu erwarten wäre.

Dennoch kann die Volumenabnahme für die Adsorption von SO_4 aus H_2SO_4 des experimentell erhaltenen relativen Reaktionsvolumens $\Delta_R V_{\text{Exp}} = -21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ qualitativ über das Modell, welches das reine molare Volumen für das adsorbierte Sulfat und das ionische partielle molare Standardvolumen für die ionischen Spezies verwendet, erklärt werden. Sowohl im Experiment als auch im Modell ist das Reaktionsvolumen negativ im Bereich der Sulfat-Adsorption.

Für die Adsorption von Sulfat aus neutraler Elektrolytlösung nach



resultiert eine Volumenzunahme von $5,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ unter den Annahmen des Modells, welches bereits zur Berechnung des Reaktionsvolumens der Adsorption von Sulfat aus saurer Elektrolytlösung verwendet wurde. Das experimentell erhaltene, relative Reaktionsvolumen der Sulfat-Adsorption aus neutralem Elektrolyten weist jedoch im Gegensatz zu dem berechneten Reaktionsvolumen mit $-5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ein negatives Vorzeichen auf.

Lipkowski *et al.* bestimmten den Verlauf des Gibbs Exzesses Γ mit der Ladungsdichte der Elektrode σ_M für 5 mM K_2SO_4 / 0,1 M HClO_4 und berechneten daraus die Zahl der Elektronen, die pro adsorbiertem Ion übertragen werden.^[29] Pro adsorbiertem Sulfat werden 1,4 Elektronen übertragen, da das Reaktionsvolumen auf den Transfer von einem Elektron bezogen ist, adsorbieren pro Elektron 0,73 Sulfat-Moleküle. Die Autoren schlossen daraus, dass das adsorbierte Sulfat einen ionischen Charakter besitzt und mit seiner Spiegelladung im Metall einen Oberflächendipol bildet, der durch die Solvensmoleküle an der Oberfläche abgeschirmt wird.^[133] Da die Abschirmung des Oberflächendipols durch die Solvensmoleküle einen Einfluss auf das Reaktions-

volumen haben kann, wird in Unterkapitel 6.2.3 genauer darauf eingegangen und diskutiert, wie die Abweichung des einfachen Modells und des experimentell ermittelten Reaktionsvolumens zustande kommen könnten.

6.2.2 Die Adsorption von Halogeniden

Das Modell der Adsorption von Halogeniden auf Au(111) unterscheidet sich von dem der Adsorption von Sulfat vor allem durch die Beschreibung der adsorbierten Spezies. Für adsorbiertes Sulfat wird das reine molare Volumen $V_{\text{SO}_4^{2-},\text{bare}}$, für die adsorbierten Halogenide ($X=\text{Cl}^-$, Br^- , I^-) das atomare Volumen $V_{X,\text{atom}}$ angenommen. Nachfolgend wird diskutiert, inwieweit dieses Modell das Reaktionsvolumen der Adsorption von Halogeniden beschreiben kann.

Die Messung des Reaktionsvolumens, beziehungsweise der Druckkoeffizienten erfolgt im 4-Elektroden Modus, mit Au(111) Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode, als zweite Referenzelektrode dient ein mit H_2 beladener Palladium-Draht.

Abbildung 60 zeigt die Zyklovoltammogramme und Reaktionsvolumina der Anionen-Adsorption auf Au(111) aus 0,1 M KClO_4 + 10 mM KCl - (grün, oben), 0,1 M KClO_4 + 10 mM KBr - (braun, mittig) und 0,1 M KClO_4 + 10 mM KI -Elektrolytlösung (violett, unten). Das Potential der Referenzelektrode ist mit \blacklozenge im jeweiligen Abschnitt dargestellt, in allen drei Systemen ist die Referenzelektrode vollständig mit dem jeweiligen Anion bedeckt. Die Potentiale der Referenzelektroden wurden unter Berücksichtigung des vorangegangenen Kapitels gewählt, in dem gefunden wurde, dass im Falle der Sulfat-Adsorption auf Au(111) das Reaktionsvolumen des Gleichgewichtsprozesses bei maximaler Bedeckung durch das Sulfat nahe $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ist. Grund hierfür ist, dass der Gleichgewichtsprozess die Adsorption beziehungsweise Desorption einer zweiten Sulfat-Schicht ist, in der die Moleküle hydratisiert vorliegen und der Prozess daher ohne Volumenänderung stattfindet. Wird für die Adsorption der Halogenide ebenfalls ein solcher Prozess, die Adsorption und Desorption hydratisierter Halogenide in zweiter Schicht, angenommen, so wäre das Reaktionsvolumen bei maximaler Bedeckung ebenfalls ungefähr $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Die Au(111) Arbeitselektrode zeigt in den drei halogenidhaltigen Elektrolyten über einen weiten Potentialbereich hinweg rechteckförmige Potentialantworten. Die Potentialantworten der Au(111) Arbeitselektrode in chloridhaltiger Lösung sind in Abbildung 79 (a) im Anhang dargestellt, die Höhe variiert zwischen $23 \mu\text{V}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,85 \text{ V}$ und $-94 \mu\text{V}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,20 \text{ V}$. In bromidhaltiger Lösung variieren die Höhen der Potentialantworten von $-80 \mu\text{V}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 1,00 \text{ V}$ bis $35 \mu\text{V}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,72 \text{ V}$, siehe Abbildung 79 (b). In iodidhaltiger Lösung liegt die Höhe der Potentialantworten zwischen $-57 \mu\text{V}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,29 \text{ V}$ und $144 \mu\text{V}$ bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = -0,05 \text{ V}$ (Abbildung 80 (a) im Anhang).

Der Potentialbereich der Zyklovoltammogramme ist verschoben, Grund hierfür ist

die Affinität der Anionen, spezifisch auf der Goldoberfläche zu adsorbieren, wobei die Affinität in der Reihenfolge $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- (> \text{SO}_4^{2-})$ abnimmt.^[134]

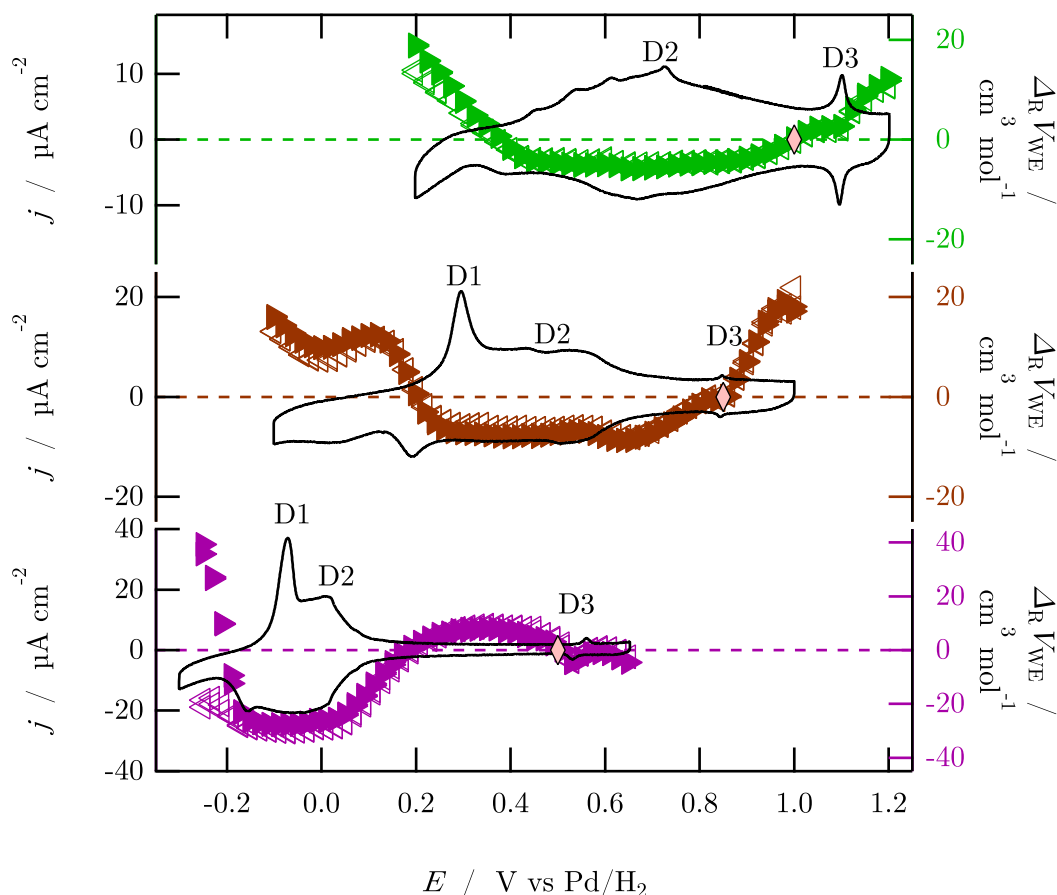


Abbildung 60: Zykelvoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) und Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{WE}}$ dreier Au(111) Elektroden in 0,1 M KClO_4 + 0,1 M KCl (grün), 0,1 M KClO_4 + 0,1 M KBr (braun) und 0,1 M KClO_4 + 0,1 M KI sowie die jeweilige Position der Referenzelektrode (◆).

Das Zykelvoltammogramm der Au(111) Arbeitselektrode in 0,1 M KClO_4 + 10 mM KI -Lösung zeigt die Aufhebung der Gold-Rekonstruktion mit Peak D1, der Potentialbereich des breiten Peaks D2 ist schmal und geht im anodischen Potentialverlauf in einen scheinbar kapazitiven Bereich über bis zu Peak D3, der die Bildung einer geordneten hexagonalen Struktur anzeigt.^[135,136] Huang *et al.* ordneten der Iodid-Adsorptionsschicht eine kommensurable $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur bei niedriger Iodid-Bedeckung, eine inkommensurable einachsig komprimierte $(p \times \sqrt{3})$ Struktur bei mittlerer Iodid-Bedeckung und eine hexagonal komprimierte, ebenfalls inkommensurable Struktur bei Sättigungsbedeckung zu.^[137]

Das Zyklovoltammogramm der Au(111) Arbeitselektrode in 0,1 M KClO₄ + 10 mM KBr-Lösung zeigt mit D1 die Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche und damit einsetzende Anionen-Adsorption, gefolgt von dem breiten D2 Peak und den schwach ausgeprägten Peak D3, der die Ausbildung einer geordneten hexagonalen inkommensurablen Adsorptionsstruktur anzeigt.^[138]

Das Zyklovoltammogramm der Au(111) Arbeitselektrode in 0,1 M KClO₄ + 10 mM KCl zeigt im Gegensatz zu denen in 0,1 M KClO₄ + 10 mM KBr- und KI-Lösung keinen D1 Peak. Dies ist auf die Oberflächenqualität zurückzuführen, denn in allen drei Systemen findet die Aufhebung der Rekonstruktion der Goldoberfläche von einer $(p \times \sqrt{3})$ Au-Struktur zu einer (1×1) Au-Struktur in anodische Richtung statt.^[139,140] Der breite D2 Peak ist in dem Zyklovoltammogramm des chloridhaltigen Elektrolyten vorhanden, D3 zeigt die Ausbildung einer geordneten Struktur. Mittels SXRD konnte für Chlorid eine geordnete hexagonale $(p \times \sqrt{3})$ Struktur auf der Goldoberfläche bestimmt werden^[11], Gao *et al.* postulierten eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur bei niedriger Chlorid-Bedeckung und eine komplexe Überstruktur bei höheren Chlorid-Bedeckungen, die durch das Entfernen von Gold-Atomen aus der Oberfläche zustande kommen soll.^[11,141]

In allen drei Systemen ist die Oberflächenkonzentration an Anionen ab Peak D3 maximal, Lipkowski *et al.* berechneten die Packungsdichte der Halogenide mittels deren Van der Waals Radien zu $6,3 \cdot 10^{14}$ Ionen cm⁻² für Iodid, $8 \cdot 10^{14}$ Ionen cm⁻² für Bromid und $9 \cdot 10^{14}$ Ionen cm⁻² für Chlorid, welche nahe den durch chronocoulometrische Messungen erhaltenen Oberflächenkonzentrationen liegen.^[29,142] Bei der Chronocoulometrie werden Potentialsprünge von einem Potential E , an welchem die Adsorption stattfindet, zu einem Potential E_0 , an welchem die Oberfläche frei von der adsorbierenden Spezies ist, durchgeführt. Aus den Strom-Transienten der Ladung der Doppelschicht, die auf einen Potentialsprung folgt, kann die Ladungsdichtedifferenz $\Delta\sigma_M$ der Ladungsdichten bei E und E_0 erhalten werden. Aus $\Delta\sigma_M$ kann die absolute Ladungsdichte σ_M mithilfe des pzc bestimmt werden. Wird diese Prozedur für verschiedene Elektrolytkonzentrationen wiederholt, kann die relative Grenzflächenspannung γ durch die Integration der Ladungsdichte-Kurven erhalten werden und aus der Ableitung der relativen Grenzflächenspannung γ nach dem Logarithmus der Konzentration des Elektrolyten wird letztlich der relative Gibbs Exzess Γ der adsorbierten Spezies erhalten.^[143]

Das experimentell ermittelte Reaktionsvolumen der Prozesse auf der Arbeitselektrode, siehe Abbildung 60, ist in allen Systemen bei Potentialen negativ des pzc, also negativ der Aufhebung der Gold-Rekonstruktion (Peak D1), positiv und wird bei Beginn der

Anionen-Adsorption negativ.

Im Potentialbereich von D2 zeigt das Reaktionsvolumen ein Plateau und steigt für Cl^- und Br^- bei Ausbildung der geordneten Struktur (D3) auf $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und im weiteren anodischen Verlauf auf positive Volumina an. Das Iodid bildet eine Ausnahme, das Reaktionsvolumen wird bereits vor D3 positiv und zeigt ein Maximum bei 0,35 V, bei Ausbildung der geordneten Iodid-Struktur sinkt $\Delta_R V_{\text{WE}}$ ab.

Der Adsorptionsprozess des Anions auf der Arbeitselektrode kann allgemein über



formuliert werden. Unter den Voraussetzungen des Modells, siehe oben, resultiert ein Reaktionsvolumen von $-2,9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Adsorption von Chlorid, $-7,4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Adsorption von Bromid und $-13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Adsorption von Iodid. Vergleichend werden die experimentell erhaltenen Reaktionsvolumina der Halogenid-Adsorption im Bereich des breiten D2 Peaks herangezogen, in dem $\Delta_R V_{\text{WE}}$ in allen drei Systemen ein Plateau ausbildet, da die Bedeckung der Au(111) Arbeitselektrode in diesem Bereich stark zunimmt und die Adsorption der Halogenide der dominante Prozess ist, siehe Abbildung 61.^[29] Weiterhin sind im oberen Abschnitt, in dem der Gibbs Exzess von Lipkowski *et al.* dargestellt ist, die mit dem Van der Waals Radius berechneten maximalen Packungsdichten für Iodid ($6,3 \cdot 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$), Bromid ($8,0 \cdot 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$) und Chlorid ($9,0 \cdot 10^{14} \text{ Ionen cm}^{-2}$) als horizontale Linien dargestellt.^[29]

Da das Reaktionsvolumen des Prozesses auf der Au(111) Referenzelektrode auf $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ angenommen wurde (siehe Beginn des Kapitels), liegt das experimentell erhaltene relative Reaktionsvolumen der Chlorid-Adsorption im Bereich von D2 bei etwa $-4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, das der Bromid-Adsorption bei etwa $-8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und das der Iodid-Adsorption bei etwa $-26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Das mithilfe eines einfachen Modells berechnete Reaktionsvolumen der Adsorption von Chlorid und Bromid stimmt also im Bereich von D2 sehr gut mit den experimentellen Reaktionsvolumina überein.

Für die Adsorption von Iodid zeigt das berechnete Reaktionsvolumen das richtige Vorzeichen, doch die quantitative Abweichung ist im Vergleich zur Chlorid- und Bromid-Adsorption sehr groß. Dies legt die Vermutung nahe, dass zusätzlich zur Iodid-Adsorption ein weiterer Prozess stattfindet, der mit einem negativen Volumenbeitrag eingeht. Ähnliches wurde auch für die Adsorption von Sulfat festgestellt, weshalb das nächste Kapitel den möglichen zusätzlichen Prozess behandelt.

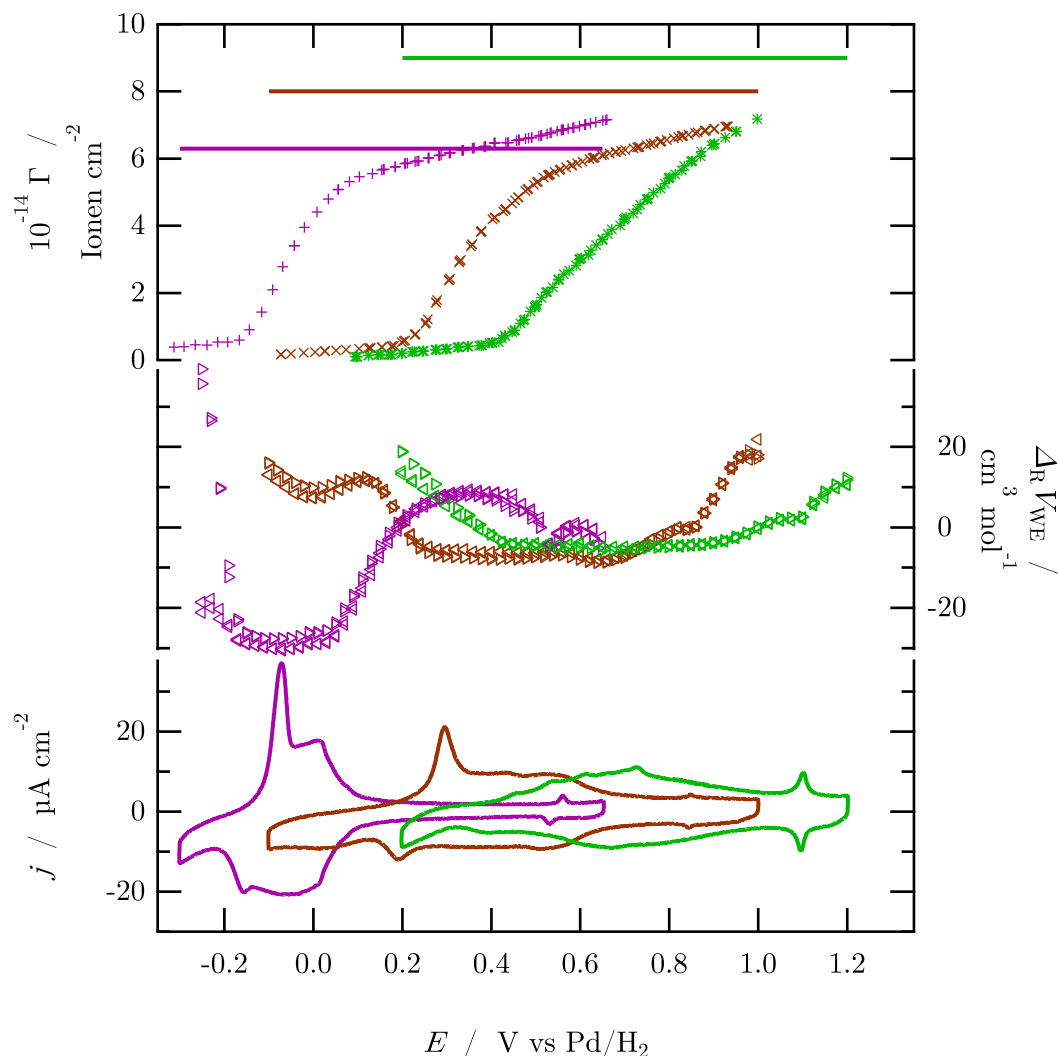
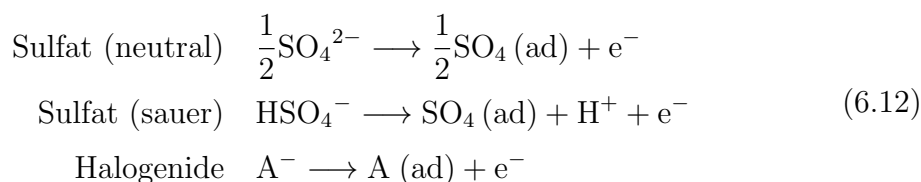


Abbildung 61: Zyklovoltammogramm und Reaktionsvolumen von Au(111) Elektroden in 0,1 M KClO₄ + 10 mM KI (violett), 0,1 M KClO₄ + 10 mM KBr (braun) und 0,1 M KClO₄ + 10 mM KCl sowie der von Lipkowski *et al.* bestimmte Gibbs Exzess Γ für 0,1 M KClO₄ / 1 mM KX (X=Cl, Br, I) und die über die Van der Waals Radien berechneten Packungsdichten (horizontale Linie).^[29]

6.2.3 Der Einfluss des Wassers auf das Reaktionsvolumen der spezifischen Adsorption von Anionen

Während das Reaktionsvolumen der Adsorption von Chlorid und Bromid sehr gut über ein Modell beschrieben werden kann, welches das Volumen der adsorbierten Spezies als atomares Volumen annimmt, weichen die experimentell erhaltenen Reaktionsvolumina der Adsorption von Sulfat und Iodid von diesem Modell ab.

In Tabelle 6 sind die Reaktionsvolumina der Adsorption der jeweiligen Spezies sowie die Differenz der $\Delta_R V$ von Modell und Experiment aufgeführt. $\Delta_R V_{\text{Modell}}$ wurde für Reaktionen der Form



mit den ionischen partiellen molaren Volumina V_I^∞ (Tab.: 3) für die ionischen Spezies und dem atomaren $V_{\text{I,atom}}$ beziehungsweise für Sulfat dem reinen molaren Volumen $V_{\text{I,bare}}$ (Tab.: 1, 2) berechnet.

Spezies	Sulfat (neutral)	Sulfat (sauer)	Chlorid	Bromid	Iodid
$\Delta_R V_{\text{Modell}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	5,8	-13	-2,9	-8,2	-13
$\Delta_R V_{\text{Exp}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	-5,0	-21	-4,0	-8,0	-26
Abweichung von Modell und Experiment / $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	10,8	8,0	1,1	0,2	13

Tabelle 6: Das über das bisherige Modell berechnete Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{Modell}}$, das experimentell erhaltene Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{Exp}}$ im Bereich von D2 und der Betrag der Differenz dieser beiden Reaktionsvolumina.

Die Abweichung von $\Delta_R V_{\text{Modell}}$ und $\Delta_R V_{\text{Exp}}$ ist für die Adsorption von Chlorid und Bromid vernachlässigbar gering. Bei der Adsorption von Sulfat sowohl aus neutraler als auch saurer Elektrolytlösung und der Adsorption von Iodid ist die Abweichung mit $8 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bis $13 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ groß. Die Abweichung könnte daher mit dem Adsorptionsverhalten dieser Ionen einhergehen, welches scheinbar von dem Adsorptionsverhalten von Chlorid und Bromid abweicht.

Wie bereits erwähnt, bilden ein adsorbiertes Anion und die Spiegelladung im Metall

einen Dipol μ_S . Dieser Oberflächendipol ist kleiner als der, der bei der Adsorption von Ionen auf einer Goldoberfläche im Ultrahochvakuum (UHV) gebildet wird, da das Dipolmoment der umgebenden Wassermoleküle in entgegengesetzte Orientierung ausgerichtet ist. Diese Verkleinerung oder Abschirmung des Oberflächendipols durch die Dipole des Wassers sollte am pzc groß sein und für hohe Bedeckungen abnehmen.^[144] Die von Lipkowski *et al.* erhaltenen Dipolmomente weichen nahe der Sättigungsbedeckung von Chlorid und Bromid nur wenig von den Dipolmomenten, die im UHV erhalten wurden, ab.^[29,145–147] Nahe dem pzc sind die Oberflächendipole in wässriger Umgebung deutlich kleiner als im UHV, es ist davon auszugehen, dass der Beitrag durch die Dipole des Wassers, welches die Ionen bei Potentialen nahe dem pzc umgibt, dominant ist.^[144]

Um das effektive Dipolmoment, welches aus adsorbiertem Anion und der Spiegelladung im Metall gebildet wird, zu beschreiben, betrachteten Bange *et al.* den Potentialverlauf ϕ entlang der inneren Helmholtz-Schicht, der von der Ladung im Metall σ_M und der Menge an spezifisch adsorbierten Ionen Γ abhängt.^[126] Abbildung 62 zeigt eine schematische Darstellung der Helmholtz-Schicht mit der inneren Helmholtz-Schicht, engl. *inner Helmholtz plane* (IHP), die durch den Mittelpunkt der spezifisch adsorbierten Anionen gebildet wird, sowie der äußeren Helmholtz-Schicht, engl. *outer Helmholtz plane* (OHP), die durch den Mittelpunkt der hydratisierten Kationen gebildet wird. Die diffuse Doppelschicht erstreckt sich von der äußeren Helmholtz-Schicht, engl. *outer Helmholtz plane* (OHP) weiter in das Elektrolytvolumen.

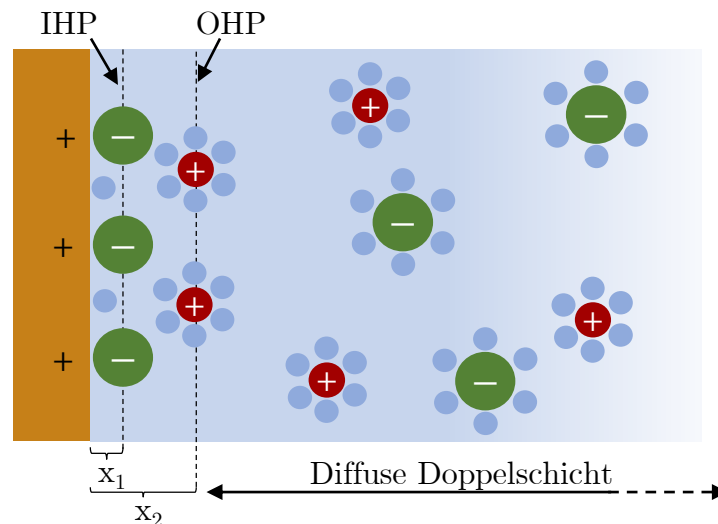


Abbildung 62: Schema der Helmholtz-Schicht mit innerer Helmholtz-Schicht, engl. *inner Helmholtz plane* (IHP) und OHP, Anionen (grün), Kationen (rot) und vereinfacht dargestellten Wassermolekülen (blau) sowie den Abständen x_1 und x_2 der Ebenen von der Metalloberfläche.

Die Änderung von ϕ kann nach Bange *et al.* über

$$d\phi = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \sigma_M} \right)_\Gamma d\sigma_M + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \Gamma} \right)_{\sigma_M} d\Gamma \quad (6.13)$$

ausgedrückt werden.^[126] Ist die Ladung der diffusen Doppelschicht σ^d konstant, folgt:

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \Gamma} \right)_{\sigma^d} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \sigma_M} \right)_\Gamma \left(\frac{\partial \sigma_M}{\partial \Gamma} \right)_{\sigma^d} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \Gamma} \right)_\sigma. \quad (6.14)$$

Aufgrund der Elektroneutralität der Grenzfläche als Ganzes, folgerten Bange *et al.* mit der Ladungszahl z des Ions

$$\begin{aligned} \sigma^d &= -(ze\Gamma + \sigma_M) \\ \left(\frac{\partial \phi}{\partial \Gamma} \right)_{\sigma^d} &= -ze \left(\frac{\partial \phi}{\partial \sigma_M} \right)_\Gamma + \left(\frac{\partial \phi}{\partial \Gamma} \right)_{\sigma_M} = ze \left(\frac{1}{\sigma^d C} - \frac{1}{\sigma C} \right). \end{aligned} \quad (6.15)$$

Dabei ist $\sigma_M C$ die Kapazität der inneren Helmholtz-Schicht bei einer konstanten Menge adsorbierter Ionen und $\sigma^d C$ die Kapazität der inneren Helmholtz-Schicht bei konstanter Elektrodenladung.^[126] Für den Fall, dass die Kapazitäten der inneren Schicht konstant sind, können sie über

$$\begin{aligned} \sigma^d C &= \frac{\varepsilon}{(x_2 - x_1)} \\ \sigma C &= \frac{\varepsilon}{x_2} \end{aligned} \quad (6.16)$$

ausgedrückt werden. ε ist dabei die Permittivität der inneren Helmholtz-Schicht, x_1 der Abstand von Metall zur inneren Helmholtz-Ebene und x_2 die Distanz von Metall und äußerer Helmholtz-Ebene. Werden die neuen Ausdrücke für die Kapazitäten aus Gleichung 6.16 in Gleichung 6.15 eingesetzt, so folgt

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \Gamma} \right)_{\sigma^d} = -\frac{ze x_1}{\varepsilon}, \quad (6.17)$$

wobei Bange *et al.* $ze x_1$ als effektives Dipolmoment angeben.

Lipkowski *et al.* berechneten die Kapazität der inneren Helmholtz-Schicht bei konstanter Menge adsorbierter Ionen σC und interpretierten die Kapazitätskurven der verschiedenen Anionen unter der Annahme, dass x_2 für verschiedene Elektrodenladungen σ_M konstant ist. Im unteren Teil von Abbildung 63 sind die von Lipkowski *et al.* bestimmten Kapazitäten der inneren Helmholtz-Schicht bei konstanter Bedeckung

σC für Cl^- (grün), Br^- (braun) und SO_4^{2-} (blau) gegen die Ladungsdichte σ_M dargestellt. Da x_2 als konstant angenommen wird, spiegeln die Kurven die Änderung der Permittivität wider. Oberhalb der Kapazitätskurven ist der Verlauf der, von Lipkowski *et al.* berechneten, Oberflächendipolmomente μ_S dargestellt. Die Berechnung erfolgte über

$$\mu_S = \frac{ze\varepsilon(1 - \gamma'/z)}{\sigma C}. \quad (6.18)$$

Die σC Kurve von Iodid zeigt keine besonderen Merkmale, Chen *et al.* folgerten daraus, dass das Iodid nur einen schwachen Einfluss auf die Struktur des Wassers ausübt, ganz im Gegensatz zu Chlorid und Bromid. Die σC Kurven dieser Ionen zeigen ein Maximum bei kleinen Ladungsdichten, was von den Autoren als Zunahme der Permittivität durch die Störung der Wasserdipole gedeutet wurde.^[145] Sulfat zeigt ebenfalls ein Maximum in der σC Kurve bei kleinen Ladungsdichten, im Hinblick auf den oberen Teil der Abbildung 63 korreliert dieses Maximum mit dem Minimum des Oberflächendipols μ_S .

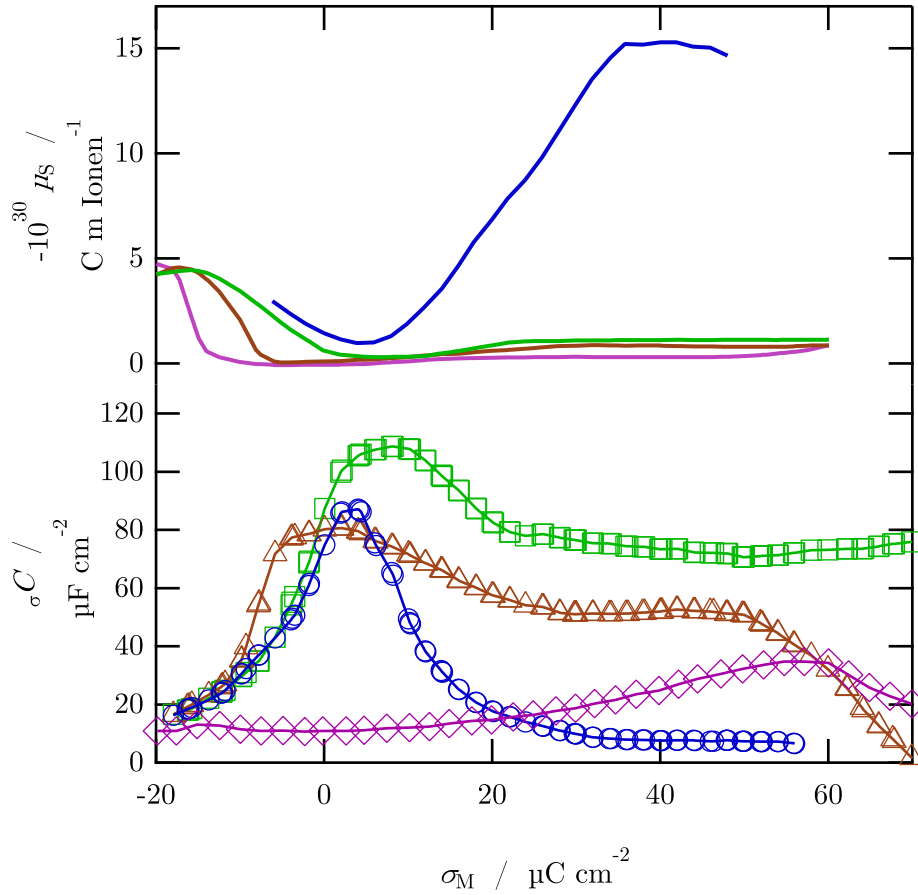


Abbildung 63: Kapazität der inneren Helmholtz-Schicht bei konstanter Bedeckung σ_C durch Cl^- (grün), Br^- (braun), I^- (violett) und SO_4^{2-} (blau) gegen die Ladungsdichte σ_M , adaptiert aus^[29,145].

Für größere, positive Ladungsdichten wird der Dipol größer, die Kapazität σ_C sinkt ab und Lipkowski *et al.* gaben an, dass dies durch die Abschirmung des Dipols zustande kommen könnte, wenn die Dipole der umgebenden Wassermoleküle entgegengesetzt zu μ_S orientiert sind.^[29,133] Geht die Orientierung der Wasserdipole zur Abschirmung des Oberflächendipols von adsorbiertem Sulfat und dessen Spiegelladung im Metall mit einer Kontraktion der Wassermoleküle einher, sinkt das Reaktionsvolumen bei der Adsorption von Sulfat stärker ab, als durch die reine Adsorptionsreaktion, wie in Kapitel 6.2.1 gezeigt, zu erwarten wäre.

Das Reaktionsvolumen der Iodid-Adsorption hingegen kann auf diese Weise nicht erklärt werden. Die Daten von Chen *et al.* zeigen, dass das Dipolmoment des Oberflächendipols, gebildet aus adsorbiertem Iodid und dessen Spiegelladung, sehr klein ist.^[145] Daher sollte der Oberflächendipol wie bei der Adsorption von Chlorid und

Bromid nur einen kleinen Einfluss auf die Wassermoleküle ausüben. Die Kapazität der inneren Helmholtz-Schicht bei Iodid Adsorption müsste dann allerdings auch ähnlich der Kapazitäten bei Chlorid und Bromid Adsorption, also groß sein. Dies ist, wie aus Abbildung 63 ersichtlich, nicht der Fall und die Gründe für diesen Widerspruch sind nicht bekannt. Das experimentell bestimmte Reaktionsvolumen deutet allerdings darauf hin, dass zusätzlich zur Adsorption von Iodid ein weiterer Prozess stattfindet der einen negativen Volumenbeitrag aufweist.

Fazit

Mithilfe der Drucksprung-Methode wurde die nicht-spezifische Adsorption von Perchlorat sowie die spezifische Adsorption von Iodid, Bromid, Chlorid sowie Sulfat aus saurer und neutraler Lösung untersucht. Aus den experimentell erhaltenen Potentialantworten auf Drucksprünge von ± 5 bar konnte das relative Reaktionsvolumen in allen Systemen für einen großen Potentialbereich erhalten werden. Die Betrachtung des Reaktionsvolumens der Adsorption erfolgt dabei in anodische Richtung.

Für die nicht-spezifische Adsorption von Perchlorat ist das experimentell erhaltene relative Reaktionsvolumen in dem gesamten Adsorptionsbereich positiv mit $\Delta_R V_{WE} = 0 - 10 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Bei der spezifischen Adsorption von Chlorid bildet das relative Reaktionsvolumen in dem Potentialbereich, in welchem die Bedeckung der Au(111) Arbeitselektrode durch Cl^- stark ansteigt, ein Plateau mit $\Delta_R V_{WE} = -4,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, bei der Adsorption von Bromid konnte ein ähnlicher Verlauf mit einem Plateau bei $\Delta_R V_{WE} = -8,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bestimmt werden. Die Adsorption von Cl^- und Br^- kann über



beschrieben werden und liefert unter Verwendung von ionischen partiellen molaren Standardvolumina V_{A}^∞ für die ionischen Spezies und atomaren Volumina $V_{\text{A,atom}}$ für die adsorbierten Spezies Reaktionsvolumina ähnlich den experimentell erhaltenen. Die Adsorption kann damit über dieses einfache Modell beschrieben werden.

Die Adsorption von Iodid kann nicht über dieses Modell beschrieben werden, da es ein Reaktionsvolumen von $-13 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ vorhersagt, experimentell hingegen ein deutlich kleineres relatives Reaktionsvolumen von $-26 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ermittelt wurde. Dieses Ergebnis legt nahe, dass ein weiterer Prozess mit negativem Volumenbeitrag stattfindet.

Die Beschreibung der Adsorption von Sulfat aus saurer beziehungsweise neutraler Lösung unterschätzt, unter Verwendung der ionischen partiellen molaren Standardvolumina $V_{I^-}^\infty$ für die ionischen Spezies ($I^- = \text{HSO}_4^-$ und SO_4^-) und der reinen molaren Volumina $V_{I,\text{bare}}$ für die adsorbierten Spezies, das experimentell erhaltene relative Reaktionsvolumen. Dieses ist in dem Potentialbereich, in welchem die Bedeckung stark zunimmt, deutlich negativer. Lipkowski *et al.* gaben an, dass der von Sulfat und Spiegelladung im Metall der Elektrode gebildete Dipol möglicherweise durch die entgegengesetzte Orientierung der Wasserdipole abgeschirmt wird.^[29] Geht die Orientierung der Wasserdipole mit einer Kontraktion der Wassermoleküle einher, könnte dies das Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{WE} = -21 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Adsorption von Sulfat aus saurer, sowie $\Delta_R V_{WE} = -5,0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Adsorption aus neutraler Elektrolytlösung erklären.

Die Adsorption und Phasenumwandlung von Dodecylsulfat auf Au(111)

In den vorangegangenen Kapiteln wurde das Reaktionsvolumen der Abscheidung von Metallen und das der Adsorption von einatomigen und mehratomigen Anionen betrachtet. Diese vermeintlich einfachen Oberflächenprozesse werden bei genauerer Betrachtung kompliziert, da das experimentell ermittelte Reaktionsvolumen auch Koadsorptionsprozesse, Substitutionen und vor allem die Volumenänderung des Wassers beinhaltet. Dieses Kapitel behandelt einen komplexeren Oberflächenprozess – die Adsorption und Phasenumwandlung von Dodecylsulfat auf Au(111).

Dodecylsulfat ist größer als die bisher betrachteten Moleküle und hat in Bezug auf Wasser als Lösungsmittel sehr interessante Eigenschaften, die im nachfolgenden Unterkapitel dargelegt werden. Auf Oberflächen bildet Dodecylsulfat komplexe Strukturen aus, worauf in Unterkapitel 7.2 eingegangen wird. Anschließend wird gezeigt, inwieweit das Reaktionsvolumen zur Aufklärung des Mechanismus der Adsorption und Phasenumwandlung des Moleküls auf Au(111) beitragen kann.

7.1 Dodecylsulfat in wässriger Lösung

Natriumdodecylsulfat, engl. *sodium dodecylsulfate* (SDS) ist ein Tensid und entsprechend aus einer hydrophilen Kopfgruppe und einer lipophilen beziehungsweise hydrophoben Alkylkette aufgebaut. Die Kopfgruppe ist ein in wässriger Lösung anionischer Sulfatrest. Da dieses Molekül die Hydro- und die Lipophilie in sich vereint, bezeichnet man dieses auch als amphiphil.

Amphiphile Moleküle können, ab einer bestimmten Konzentration, in wässrigen Lösungen Mizellen bilden, um die hydrophobe Alkylkette von den Wassermolekülen abzuschirmen. In Abbildung 64 sind schematisch mehrere Strukturen von Mizellen auf Grundlage der von Chen *et al.* dargestellten Strukturen abgebildet.^[148] Unter den möglichen, im Elektrolytvolumen vorliegenden Mizellen sind kugelförmige Mizellen, bei denen die Alkylketten nach innen und die Sulfatgruppen nach außen zum Elek-

trolytvolumen zeigen (**A**) und Mizellen, die in ihrem inneren Elektrolyt einschließen (**B**).

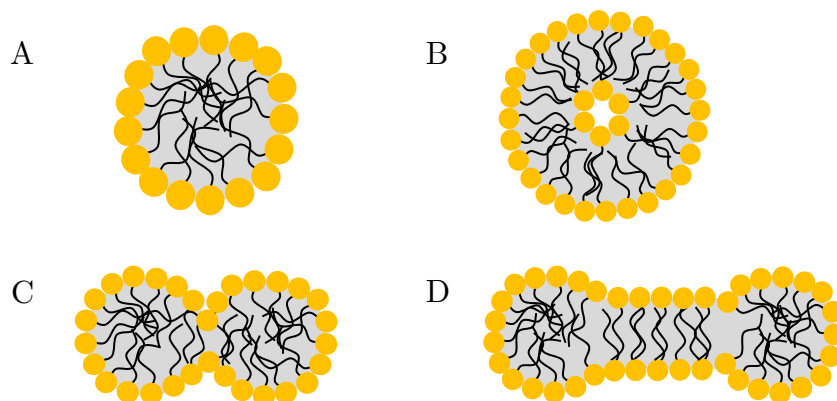


Abbildung 64: Schematische Darstellung der möglichen, im Elektrolytvolumen vorliegenden, durch Dodecylsulfat gebildeten Mizellen (Sulfatkopfguppe durch gelbe Kugeln, Alkylkette durch schwarze Linien symbolisiert), adaptiert nach^[148].

Bei Mizellstruktur **B** zeigen einige Sulfatgruppen zum Elektrolytvolumen und einige nach innen, zu dem eingeschlossenen Elektrolytvolumen. Weiterhin können Formationen aus zwei fusionierten kugelförmigen Mizellen (**C**) und hantelförmige Mizellen (**D**) existieren. Die Bildung der Mizellen hängt allerdings stark von der Konzentration des Tensids ab. Für Natriumdodecylsulfat in Wasser ist die kritische Mizellenbildungskonzentration, engl. *critical micell concentration* (cmc) bei 25 °C $\text{cmc} = 8,3 \text{ mM}$. Ist die Konzentration an SDS in dem Elektrolyten geringer als die cmc, kann im Elektrolytvolumen keine Mizellbildung stattfinden. Burgess *et al.* fanden für eine 50 mM KClO_4 / SDS Elektrolytlösung eine kritische Mizellenbildungskonzentration von $\text{cmc} \approx 0,54 \text{ mM}$.^[149,150]

7.2 Dodecylsulfat auf Elektrodenoberflächen

Die Adsorption von Dodecylsulfat-Anionen (DS^-) auf Elektroden wurde für die Quecksilber-Wasser-Grenzfläche bereits vielfach untersucht.^[149,151–155] Sotiropoulos *et al.* postulierten sowohl die Bildung von Hemimizellen als auch ihre Umwandlung zu einem kondensierten Film auf einer Quecksilber-Oberfläche.^[156] Diese Phasenumwandlung von DS^- findet ebenfalls auf Goldelektroden statt. Abbildung 65 zeigt das Zyklovoltammogramm einer Au(111) Elektrode in 16 mM SDS / 50 mM NaClO_4 . Das Peak-Paar A_1/C_1 zeigt die Phasenumwandlung der adsorbierten Dodecylsulfat-Moleküle an. Die Strukturen von adsorbierten Dodecylsulfat-Anionen und ihre

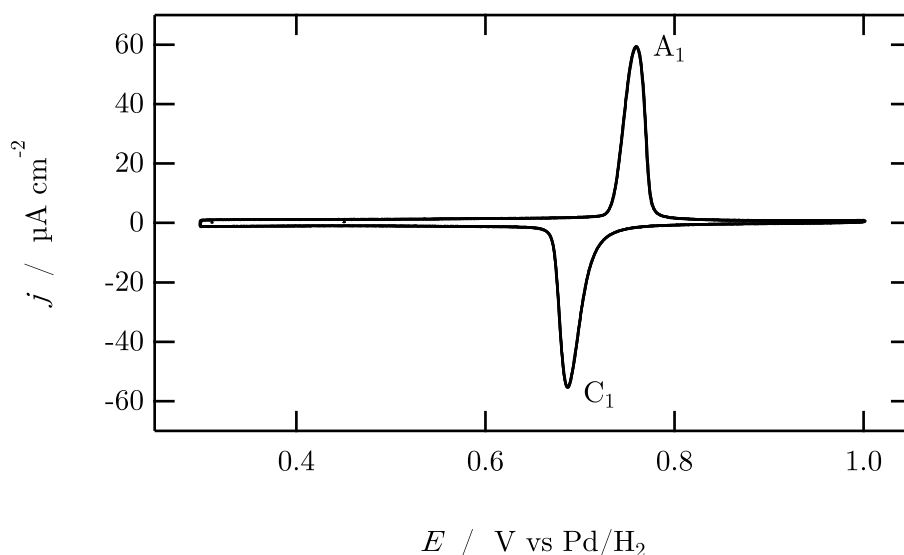


Abbildung 65: Zyklovoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$) einer Au(111) Elektrode in 16 mM SDS / 50 mM NaClO_4 gegen eine Pd/ H_2 Referenzelektrode.

Phasenumwandlung auf Au(111) wurden 1999 durch AFM, STM und elektrochemische Messungen von Burgess *et al.* untersucht.^[157] Diese Messungen zeigten, dass Dodecylsulfat-Anionen bei geringer Ladung der Oberfläche in streifenartigen Hemimizellen auf der Goldoberfläche angeordnet sind, die hemimizellare Struktur ist in Abbildung 66 A schematisch dargestellt. Die Sulfatgruppen der DS^- Ionen, welche flach auf der Elektrode liegen, bilden eine $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur aus, wobei die streifenartige Hemimizellen durch die Verbrückung der Sulfatkopfgruppen zweier benachbarter Hemimizellen über ein Wassermolekül zustande kommt.

Wie auch auf Quecksilber-Elektroden wird auf Au(111) Elektroden ein kondensierter Film aus DS^- Molekülen gebildet, wenn die Ladung der Elektrode erhöht wird, beziehungsweise das Potential anodisch verschoben wird, siehe Abbildung 66 B. Dabei ist

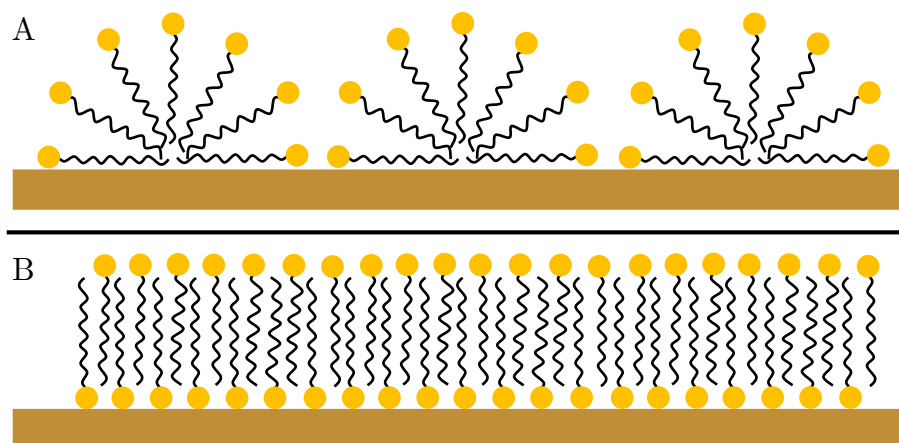


Abbildung 66: Schematische Darstellung auf einer Au(111) Oberfläche adsorbierter Dodecylsulfat-Moleküle in **A** hemimizellarer Struktur und in **B** einer kondensierten Doppellage.

die positive Ladung im Metall gleich der Ladung der adsorbierten Spezies. Burgess *et al.* gingen 1999 zunächst davon aus, dass es sich bei dem kondensierten Film sehr wahrscheinlich um eine Monolage handelt.^[157] Mittels chronocoulometrischer Messungen zeigten Burgess *et al.* 2001, dass die Oberflächenkonzentration an DS^- im Zuge der Phasenumwandlung verdoppelt wird und die durch Neutronenreflektometrie erhaltenen Daten deuteten darauf hin, dass es sich bei dem kondensierten Film nicht um eine Monolage Dodecylsulfat, sondern vielmehr um eine Struktur aus zwei ineinandergreifenden Lagen aus DS^- handelt. Dabei zeigt die untere Lage mit den Sulfatkopfguppen zur Metalloberfläche und die Sulfatkopfguppen der oberen Lage zeigt zum Elektrolytvolumen.^[150]

Weitere Informationen bezüglich des kondensierten Dodecylsulfat-Films lieferten SNIFTIRS Messungen, aus welchen hervorgeht, dass die Alkylketten nicht vollständig in trans-Konfiguration vorliegen. Der kondensierte Film wird besser als Doppellage von DS^- Molekülen beschrieben, in welcher die Alkylketten quasi flüssig vorliegen.^[158] Bickel *et al.* zeigten durch mikrokolorimetrische Messungen der Potential-induzierten Adsorption von Dodecylsulfat auf einer Au(111) Elektrode, dass die Aggregation von Dodecylsulfat der dominante Beitrag zur gemessenen Entropie-Änderung ist. Sowohl für die Aggregation in die hemimizellare Struktur als auch in die Doppellage konnte eine Entropie-Änderung von $37 \pm 9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ beobachtet werden.^[159] SEIRAS Studien zeigten zudem, dass die ungeordnete Doppellage von DS^- keine Wassermoleküle enthält, die zum Elektrolytvolumen zeigenden Sulfatgruppen allerdings eine Hydratschale besitzen.^[14]

Bei der Betrachtung des Prozesses der Adsorption und Phasenumwandlung von

Dodecylsulfat ist in Bezug auf das Reaktionsvolumen nicht nur das in die Oberflächenstrukturen inkorporierte Wasser relevant, sondern auch das Wasser im Elektrolytvolumen, welches die Dodecylsulfat-Moleküle beziehungsweise die Mizellen umgibt. Liegt das Dodecylsulfat im Elektrolytvolumen als Monomer vor, so reduzieren unpolare Gruppen wie die Alkylkette des Dodecylsulfats die Rotations- und Translationsmobilität von umgebenden Wassermolekülen, da die Wassermoleküle vermehrt Wasserstoffbrückenbindungen zueinander aufbauen. Diese Wirkung der Alkylkette wird als kosmotrope beziehungsweise strukturbildende Wirkung bezeichnet.^[160] Eine polare Kopfgruppe wie Sulfat bildet hingegen eine Hydratschale aus. Lägen die Dodecylsulfat-Anionen im Elektrolytvolumen ausschließlich als Monomere vor, würde die kosmotrope Wirkung der Alkylketten auf das umgebende Wasser bei der Adsorption von DS^- auf der Goldoberfläche der Arbeitselektrode in hemimizellarer Struktur reduziert, auch wenn die Struktur wasserreich ist. Es ist schwer abzuschätzen, inwieweit die kosmotrope Wirkung bei einer Adsorption von DS^- aus einer Mizelle verändert wird. Ebenfalls unklar ist, ob die Hydratschale der Sulfat-Kopfgruppe durch die Bildung der hemimizellaren Struktur beeinflusst wird. Bei der Phasenumwandlung der hemimizellaren Struktur von DS^- Molekülen zu einem kondensierten Film, der Doppellage an DS^- Molekülen, sind mehrere Aspekte zu beachten:

- Die DS^- Moleküle, welche die Hemimizellen bilden, werden im Zuge der Phasenumwandlung zu einer kondensierten Doppellage orientiert.
- Bei der Phasenumwandlung von Hemimizellen zur Doppellage wird die Bedeckung durch DS^- Moleküle verdoppelt.
- Da die Doppellage nach Grossutti *et al.* keine Wassermoleküle enthält, müssen die H_2O Moleküle bei der Phasenumwandlung desorbieren.

Der Mechanismus der Phasenumwandlung ist nicht vollständig geklärt, weshalb die Phasenumwandlung nachfolgend in vornehmlich zwei Schritte, die Reorientierung und die anschließende zusätzliche Adsorption von Dodecylsulfat-Molekülen, unterteilt wird, siehe dazu Abbildung 67. Für beide Schritte werden nachfolgend Modelle aufgestellt, deren Reaktionsvolumen dann in Kapitel 7.5 mit dem experimentell erhaltenen Reaktionsvolumen verglichen wird.

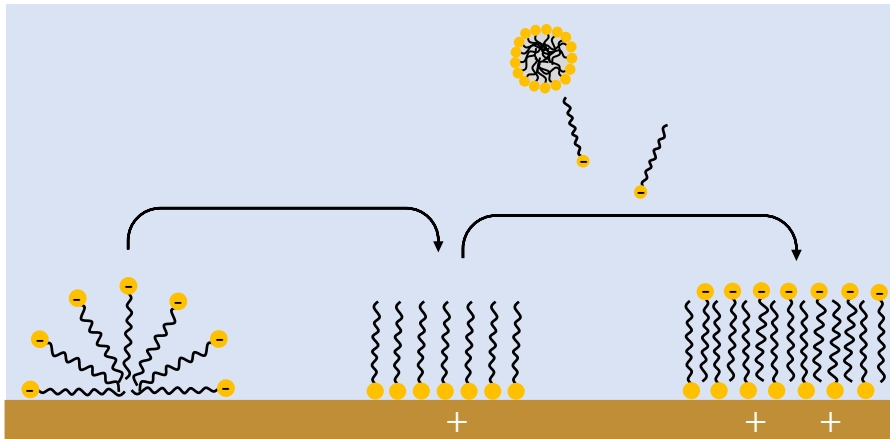


Abbildung 67: Schematische Darstellung der Teilprozesse eines möglichen Modells zur Beschreibung der Phasenumwandlung und der zusätzlichen Adsorption von Dodecylsulfat auf Au(111).

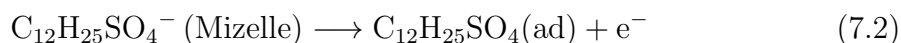
7.3 Die Reorientierung von adsorbiertem Dodecylsulfat

Wie bereits dargelegt, liegen die adsorbierten Dodecylsulfat-Moleküle vor der in anodischer Richtung ablaufenden Phasenumwandlung in einer hemimizellaren Struktur auf der Goldoberfläche vor. Die Reorientierung der adsorbierten Moleküle könnte darin bestehen, dass aufgrund der zunehmend positiven Ladung der Goldoberfläche, die Sulfatgruppe der Dodecylsulfat-Moleküle zur Elektrodenoberfläche und die Alkylkette in Richtung des Elektrolytvolumens orientiert wird. Diese Zwischenorientierung wird im Folgenden als „Alkyl-up“ Orientierung betitelt. Das Reaktionsvolumen dieses ersten Schritts der Phasenumwandlung könnte dann über

$$\Delta_R V = V_{\text{Alkyl-up}} - V_{\text{Hemimizelle}} \quad (7.1)$$

berechnet werden, wobei $V_{\text{Hemimizelle}}$ das Volumen der DS^- Moleküle in der Hemimizelle und $V_{\text{Alkyl-up}}$ das Volumen der DS^- Moleküle in der „Alkyl-up“ Orientierung beschreibt. Da für beide Orientierungen keine Volumina bekannt sind, müssen $V_{\text{Hemimizelle}}$ und $V_{\text{Alkyl-up}}$ abgeschätzt werden. Eine Hemimizelle ist einer Mizelle strukturell sehr ähnlich, daher wird in diesem Modell das ionische partielle molare Volumen von Dodecylsulfat in einer Mizelle in H_2O ($V_{\text{DS}^-, \text{Mizelle}}^\infty = 250,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [50]) für $V_{\text{Hemimizelle}}$ angenommen.

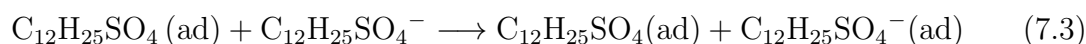
Das Volumen von Dodecylsulfat in der „Alkyl-up“ Orientierung könnte durch das ionische partielle molare Volumen eines Dodecylsulfat-Monomers ($V_{\text{DS}^-, \text{Monomer}}^\infty = 238,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ [50]) beschrieben werden. Bindet das Dodecylsulfat mit der Sulfatkopfgruppe an die Elektrodenoberfläche, so ist davon auszugehen, dass die Kopfgruppe keine Hydratschale mehr trägt und die Wassermoleküle der Hydratschale freigesetzt werden und expandieren. Dies wird bei Verwendung des ionischen partiellen molaren Volumens des Dodecylsulfat-Monomers vernachlässigt. Nach Gleichung 7.1 resultiert die Reorientierung



unter Verwendung der oben genannten Volumina sowie V_{e}^∞ in einer Volumenabnahme mit $\Delta_R V = -8,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

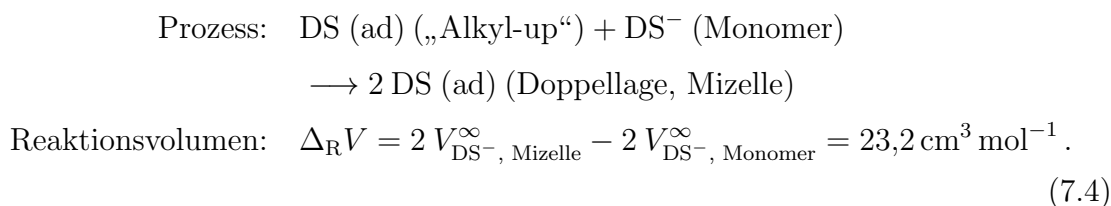
7.4 Die zusätzliche Adsorption von Dodecylsulfat

Aufgrund der Verdopplung der Bedeckung der Au(111) Oberfläche durch Dodecylsulfat-Moleküle, wird die zusätzliche Adsorption von DS^- in diesem Unterkapitel diskutiert.^[150] Die zusätzliche Adsorption kann durch



beschrieben werden.

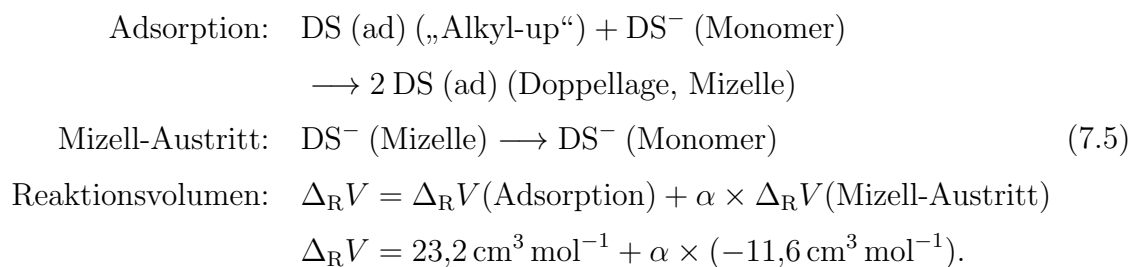
Das Volumen von Dodecylsulfat in dem kondensierten Film, der aus einer Doppellage Dodecylsulfat besteht und bei der Phasenumwandlung in anodischer Richtung gebildet wird, kann durch das ionische partielle molare Volumen von Dodecylsulfat in Mizellen beschrieben werden. Entsprechend könnte für das Produkt $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4(\text{ad})$ das Volumen $V_{\text{DS}^-, \text{Mizelle}}^\infty = 250,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ zur Berechnung des Reaktionsvolumens genutzt werden. Bei der Adsorption eines Dodecylsulfat-Monomers ist für das Edukt $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ die Verwendung des ionischen partiellen molaren Volumens $V_{\text{DS}^-, \text{Monomer}}^\infty = 238,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ für die Berechnung des Reaktionsvolumens eine angemessene Annahme. Im vorangegangenen Unterkapitel 7.3 wurde das Volumen von Dodecylsulfat in der modellhaften „Alkyl-up“ Orientierung durch das ionische partielle molare Volumen eines Dodecylsulfat-Monomers ($V_{\text{DS}^-, \text{Monomer}}^\infty = 238,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) beschrieben, daher folgt:



Die zusätzliche Adsorption von Dodecylsulfat führt mit $\Delta_{\text{R}}V = 23,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ nach dem hier vorgestellten Modell zu einer starken Zunahme des Volumens.

Oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration liegt das Dodecylsulfat im Elektrolytvolumen nicht nur als Monomer, sondern auch in Mizellen vor. Bei der Adsorption eines Dodecylsulfat Monomers muss aufgrund des Gleichgewichts ein Dodecylsulfat Molekül aus einer Mizelle austreten. Dementsprechend muss die Reaktion

aus 7.4 um das Volumen dieses „Mizell-Austritts“ erweitert werden:



Das Reaktionsvolumen der Gesamtreaktion würde daher durch den Austritt eines Dodecylsulfats aus der Mizelle verringert aber dennoch positiv.

7.5 Experimentelle Bestimmung des Reaktionsvolumens der Phasenumwandlung und Adsorption von Dodecylsulfat

Die Messung der druckabhängigen Potentialantworten einer elektrochemischen Zelle in 16 mM SDS / 50 mM NaClO₄ erfordert die Verwendung von Au(111) Arbeits-, Referenz- und Gegenelektroden, die Potentialkontrolle erfolgt über eine zweite Referenzelektrode (Pd/H₂). Die Au(111) Referenzelektrode fungiert nun als zweite Arbeitselektrode und es wird, ähnlich wie in den vorangegangenen Systemen in Kapitel 6 und 5.3, ein Potential angelegt, bei welchem der Zustand beziehungsweise der ablaufende Prozess auf der Elektrodenoberfläche bekannt ist. In diesem System wurde ein Potential gewählt, bei welchem das Dodecylsulfat Hemimizellen auf der Goldoberfläche der Referenzelektrode bildet. Die Potentialantworten der elektrochemischen Zelle auf einen Drucksprung von -5 bar variieren zwischen $-90 \mu\text{V}$ und $50 \mu\text{V}$, siehe Abbildung 80 (b) im Anhang.

Das Reaktionsvolumen des Gleichgewichtsprozesses einer mit Hemimizellen bedeckten Referenzelektrode ist nicht bekannt, daher wird das Reaktionsvolumen der Prozesse auf der Arbeitselektrode im Vergleich zu dem Gleichgewichtsprozess auf der Referenzelektrode betrachtet. Ist das Reaktionsvolumen $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, ist das Reaktionsvolumen des auf der Arbeitselektrode ablaufenden Prozesses also gleich dem Reaktionsvolumen des Gleichgewichtsprozesses auf der Referenzelektrode. Weicht das Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{WE}}$ von $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ab, ist das Reaktionsvolumen der Prozesse auf Arbeits- und Referenzelektrode verschieden.

Weiterhin wird das Reaktionsvolumen für den Transfer von 1 mol Elektronen und in anodische Richtung betrachtet. Es bezieht sich daher auf die Phasenumwandlung von Hemimizellen zu der Doppellage an Dodecylsulfat und damit einhergehende zusätzliche Adsorption von Dodecylsulfat.

Abbildung 68 zeigt das Zyklovoltammogramm, das relative Reaktionsvolumen der Prozesse auf der Arbeitselektrode und den Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 16 mM SDS / 50 mM NaClO₄. Die Konzentration von Natriumdodecylsulfat, und entsprechend auch von dem Dodecylsulfat-Anion, liegt mit 16 mM über der kritischen Mizellenbildungskonzentration, daher liegen die DS⁻ Moleküle im Elektrolytvolumen auch in Mizellen vor. Das Zyklovoltammogramm zeigt von $E_{\text{Pd/H}_2} = 0,30 \text{ V}$ bis $0,65 \text{ V}$, Bereich I, kleine kapazitive Stromdichten. Im Potentialbereich $E_{\text{Pd/H}_2} = 0,65 \text{ V}$ bis $0,80 \text{ V}$, Bereich II, sind zwei Stromspitzen zu A_1

und C₁ zu erkennen, welche die Bildung beziehungsweise Auflösung der Doppellage Dodecylsulfat anzeigen. Von $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,80 \text{ V}$ bis $1,00 \text{ V}$, Bereich III, zeigt das Zyklovoltammogramm erneut kleine Stromdichten

In Abbildung 68 ist zu erkennen, dass das relative Reaktionsvolumen in Bereich I bei Potentialen von $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,30 \text{ V}$ bis $0,65 \text{ V}$, also negativ des Potentialbereichs der Phasenumwandlung, nahe $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ist. In Bereich II, in dem die Phasenumwandlung stattfindet, wird das relative Reaktionsvolumen zuerst maximal mit $41,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ und fällt dann auf ein Minimum von $-13,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ab. In Bereich III nähert sich das Reaktionsvolumen erneut $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ an.

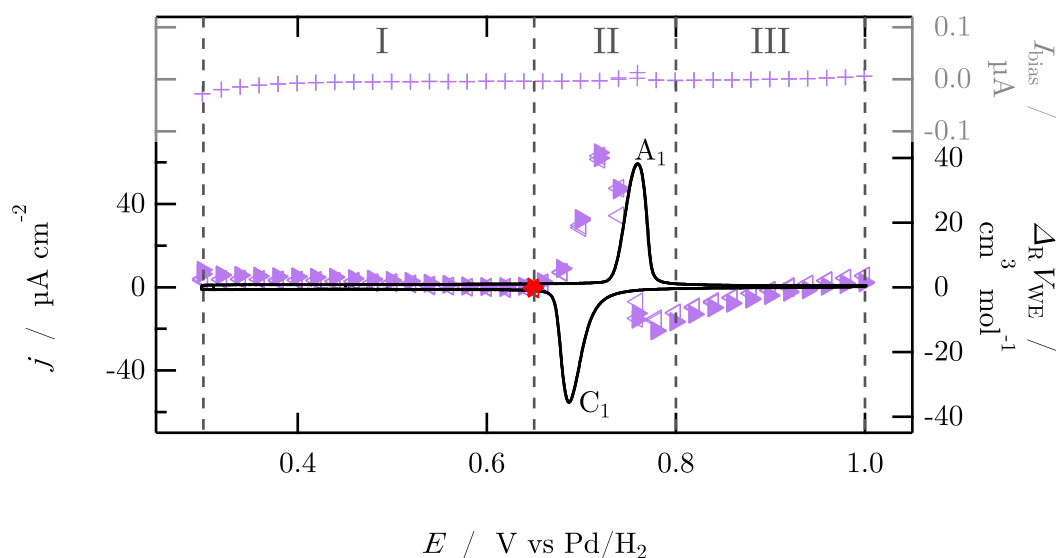


Abbildung 68: Zyklovoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), relatives Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{WE}}$ und Hintergrundstrom I_{bias} einer Au(111) Elektrode in $16 \text{ mM SDS} / 50 \text{ mM NaClO}_4$, die Position der Referenzelektrode ist durch \blacktriangle symbolisiert.

Die Arbeitselektrode ist wie auch die Referenzelektrode in Bereich I mit Hemimizellen aus DS^- Molekülen bedeckt. Aufgrund dessen, dass das relative Reaktionsvolumen nahe $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ist, scheint auf der Arbeitselektrode derselbe Gleichgewichtsprozess wie auf der Referenzelektrode abzulaufen. Beide Elektroden sind in diesem Potentialbereich mit Dodecylsulfat in hemimizellärer Struktur bedeckt. Ein möglicher Gleichgewichtsprozess ist die nicht-spezifische Adsorption des Perchlorats. Dieses adsorbiert ohne Verlust der Hydratschale weshalb dieser Gleichgewichtsprozess ein vernachlässigbar kleines Reaktionsvolumen aufweist, siehe Kapitel 6.1.

In Bereich III ist das relative Reaktionsvolumen im anodischen Verlauf erneut

nahe $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Die Struktur ist des adsorbierten Dodecylsulfats ist deutlich verschieden zur hemimizellaren Struktur, daher deutet das relative Reaktionsvolumen darauf hin, dass der in diesem Bereich stattfindende Gleichgewichtsprozess ebenfalls die nicht-spezifische Adsorption von Perchlorat oberhalb der Doppellage ist. Die nicht-spezifische Adsorption von ClO_4^- ist höchstwahrscheinlich auch der Gleichgewichtsprozess der Referenzelektrode, daher sind die Gleichgewichtsprozesse auf beiden Elektroden gleich und das relative Reaktionsvolumen $0 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Bereich III zeigt im Gegensatz dazu ein Maximum, wie auch ein Minimum im relativen Reaktionsvolumen. Da der Prozess der Adsorption und Phasenumwandlung mit dem Transfer von Elektronen verbunden ist, ist in Abbildung 69 das relative Reaktionsvolumen der Prozesse der Arbeitselektrode und der Verlauf der Kapazität während des Experiments dargestellt. Der Peak der Kapazität bei $E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = 0,76 \text{ V}$ korreliert mit dem Minimum des Reaktionsvolumens und dem Peak A_1 im Zyklovoltammogramm.

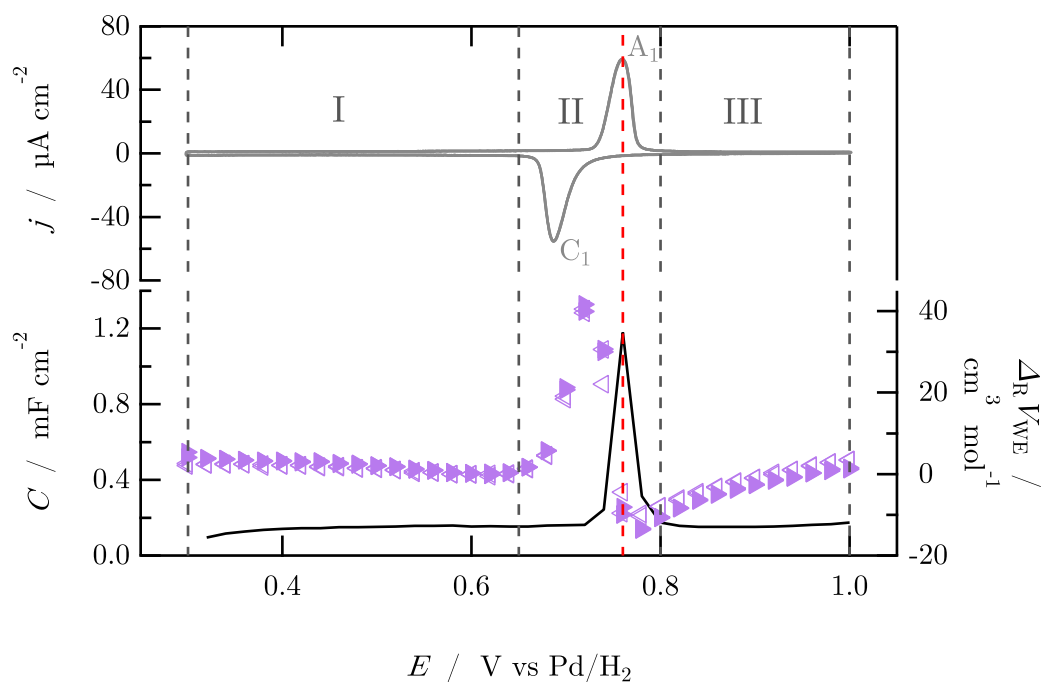


Abbildung 69: Zyklovoltammogramm ($v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), relatives Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{\text{WE}}$ und Kapazität C einer Au(111) Elektrode in 16 mM SDS / 50 mM NaClO_4 .

In den vorangegangenen Unterkapiteln 7.3 und 7.4 wurde ein Modell zur Berechnung des Reaktionsvolumens zur Reorientierung der bereits adsorbierten Dodecylsulfat-Moleküle und des Reaktionsvolumens der zusätzlichen Adsorption von Dodecylsulfat aufgestellt, siehe Abbildung 67. In diesem Modell wird das Volumen der hemimizel-

laren Struktur und der Doppellage nach der Phasenumwandlung durch das partielle molare Volumen von Dodecylsulfat in einer Mizelle beschrieben. Für das Volumen der modellhaften „Alkyl-up“ Struktur und das Volumen der Dodecylsulfat-Moleküle im Elektrolytvolumen wurde das ionische partielle molare Volumen von Dodecylsulfat-Monomeren angenommen. Die Reorientierung resultiert in diesem Modell in einem negativen Reaktionsvolumen mit $\Delta_R V = -8,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, die zusätzliche Adsorption führt anschließend zu einem positiven Reaktionsvolumen von $\Delta_R V = 23,2 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Das experimentell erhaltene relative Reaktionsvolumen der Phasenumwandlung und Adsorption von Dodecylsulfat widerspricht diesem Modell, da zuerst eine starke Expansion und eine anschließende Komprimierung im anodischen Verlauf zu verzeichnen ist. Weiterhin korreliert das Minimum im relativen Reaktionsvolumen mit dem Maximum der Kapazität C und dem Potential des Peaks A_1 , was darauf hindeutet, dass das Minimum in $\Delta_R V_{WE}$ mit dem Ladungstransfer zwischen Elektrode und Sulfatkopfgruppe zusammenhängt. Daher ist es wahrscheinlicher, dass zuerst die zusätzliche Adsorption von Dodecylsulfat und anschließend die Phasenumwandlung zu der Doppellage stattfindet. Dabei könnte sich durch die zusätzliche Adsorption eine Struktur, ähnlich der Doppellage, bilden, bei der die Sulfatkopfgruppen weiterhin eine negative Ladung tragen. Diese mögliche Struktur ist schematisch in Abbildung 70 mittig dargestellt.

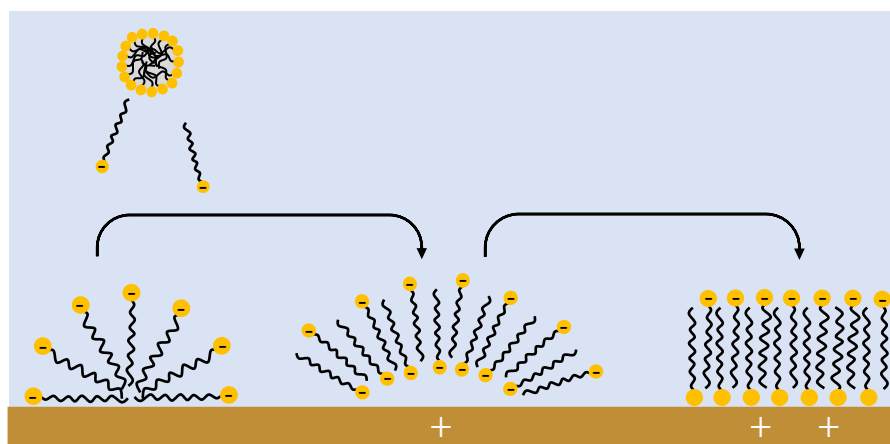
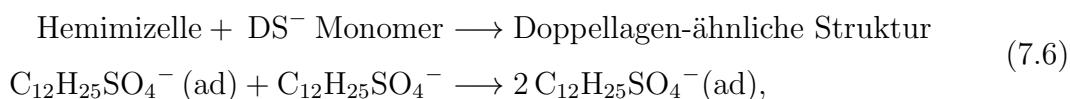


Abbildung 70: Schematische Darstellung zur Beschreibung der zusätzlichen Adsorption und Phasenumwandlung von Dodecylsulfat auf Au(111).

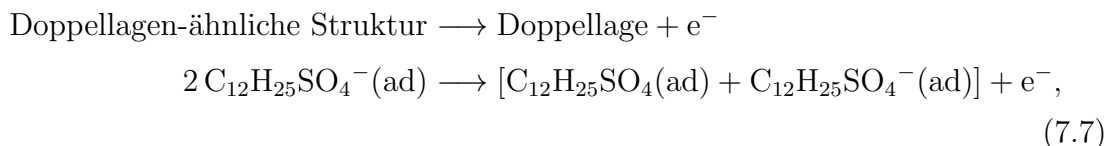
Die zusätzliche Adsorption von DS^- , ausgedrückt durch



führt unter der Annahme, dass das Volumen von $\text{DS}^- (\text{ad})$ in der Hemimizelle über $V_{\text{DS}^-, \text{Mizelle}}^\infty$, das Volumen des zusätzlich adsorbierenden DS^- über $V_{\text{DS}^-, \text{Monomer}}^\infty$ und das Volumen der Doppellagen-ähnlichen Zwischenstruktur (Abbildung 70 mittig) ebenfalls über $V_{\text{DS}^-, \text{Mizelle}}^\infty$ beschrieben werden kann, zu einer Volumenzunahme von $11,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Das Maximum des experimentell erhaltenen Reaktionsvolumens ist $\Delta_R V_{\text{WE}} = 41,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, die Differenz kommt höchstwahrscheinlich durch die bisher wenig betrachtete Volumenänderung des Wassers zustande.

Grossutti *et al.* gaben an, dass die hemimizellare Struktur sehr wasserreich sei.^[14] Die Doppellage hingegen beinhaltet laut den Autoren weder sogenanntes „Netzwerk-Wasser“, also Wassermoleküle zwischen den Alkylketten, noch das sogenannte „Monomer-Wasser“, welches isolierte Wassermoleküle beschreibt. Es ist möglich, dass das Wasser, welches in die Hemimizellen inkorporiert ist, komprimiert vorliegt. Bildet sich nun durch die zusätzliche Adsorption eine Doppellagen-ähnliche Struktur (Abbildung 70 mittig), wird das Wasser in das Elektrolytvolumen verdrängt und könnte im Zuge dessen expandieren. Auch die isolierten Wassermoleküle, welche die Hemimizellen über die Sulfatkopfgruppen in der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R19.1^\circ$ Struktur verbrücken, könnten aufgrund dessen, dass die Verbrückung bei Strukturänderung hinfällig ist, expandieren. Die zusätzliche Adsorption könnte daher mit einem kleinen positiven Volumenbeitrag, die Expansion der Wassermoleküle mit einem sehr großen Volumenbeitrag in das Reaktionsvolumen eingehen.

Die anschließende Adsorption der Doppellagen-ähnlichen Struktur zu der tatsächlichen Doppellage und der Ladungstransfer zwischen Sulfatkopfgruppen der unteren Lage und Elektrode über



könnte mit einer Komprimierung einhergehen, wenn die Doppellagen-ähnliche Struktur offener ist als die tatsächliche Doppellage. Weiterhin könnten die Alkylketten in der Doppellage komprimiert vorliegen. Durch einen solchen Prozess könnte das Minimum im experimentell ermittelten Reaktionsvolumen erklärt werden.

Fazit

Mithilfe der Drucksprung-Methode ist es möglich, die Druckabhängigkeit des elektrochemischen Gleichgewichtspotentials einer Au(111) Elektrode in Natriumdodecylsulfat / NaClO₄ Lösung zu messen und das Reaktionsvolumen der komplexen Prozesse auf der Arbeitselektrode zu bestimmen. Für die mit Dodecylsulfat in hemimizellarer Struktur bedeckte Au(111) Elektrode ist der Prozess über einen weiten Potentialbereich mit hoher Wahrscheinlichkeit die nicht-spezifische Adsorption von ClO₄⁻, die einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf das Reaktionsvolumen hat. Für eine mit einer Doppellage Dodecylsulfat bedeckte Au(111) Arbeitselektrode ist das Reaktionsvolumen ebenfalls nahe 0 cm³ mol⁻¹, daher ist davon auszugehen, dass auch auf der Doppellage ClO₄⁻ nicht-spezifisch adsorbiert.

Im Potentialbereich der Phasenumwandlung steigt das Reaktionsvolumen zuerst stark an und fällt nach Ausbildung des Maximums auf ein Minimum bei negativen Volumina ab. Der enorme Anstieg könnte mit der zusätzlichen Adsorption von Dodecylsulfat und der Expansion von Wasser zusammenhängen, welches bei der Umorientierung der DS⁻ Moleküle frei wird. Das Minimum im Reaktionsvolumen könnte mit einer Komprimierung der Doppellage einhergehen.

Die Untersuchung einer SDS-haltigen Elektrolytlösung mit einer Konzentration unterhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration mit der Drucksprung-Methode könnte weitere Informationen liefern, die dazu beitragen könnten, den Mechanismus der Phasenumwandlung mithilfe des Reaktionsvolumens zu verstehen.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die experimentelle Umsetzung der Drucksprung-Methode zur Bestimmung des Reaktionsvolumens elektrochemischer Prozesse an Elektrodenoberflächen. Mit schnellen Argon-Gasstößen wird ein Drucksprung mit geringer Amplitude (± 5 bar) erzeugt, der über eine dünne Teflon-Membran auf die elektrochemische Zelle wirkt. Der schnelle Drucksprung hat eine kleine Verschiebung des Gleichgewichtspotentials, die sogenannte Potentialantwort $\Delta\varphi_0$ zur Folge. Die Größe des Druckkoeffizienten $(\Delta\varphi_0/\Delta p)_T$ ist abhängig von den Gleichgewichtsprozessen der Elektroden und steht im Zusammenhang mit dem Reaktionsvolumen der Gesamtzelle und damit auch den Prozessen auf der Arbeitselektrode.

Über die schrittweise Veränderung des an der Arbeitselektrode anliegenden Potentials können über große Potentialbereiche hinweg unterschiedliche Oberflächenprozesse untersucht werden. Weiterhin ist es durch Einspeisung von Ladung möglich, Oberflächenzustände wie geordnete Überstrukturen zu präparieren und das Reaktionsvolumen einer solchen Strukturbildung zu messen.

In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass die Potentialantwort auf einen Drucksprung von ± 5 bar null ist, wenn der Gleichgewichtsprozess auf Arbeits- und Referenzelektrode gleich ist. Sind die Prozesse der Elektroden unterschiedlich, verläuft $\Delta\varphi_0$ linear mit der Amplitude des Druckpulses Δp . Weiterhin wurde gezeigt, dass der Einfluss der adiabatischen Kompression auf die Potentialantwort vernachlässigbar klein ist.

Die Drucksprung-Methode ermöglichte im Rahmen dieser Arbeit die Bestimmung von Reaktionsvolumina vieler elektrochemischer Oberflächenprozesse. Für keines der hier betrachteten Systeme existieren bisher experimentell bestimmte Reaktionsvolumina. Die Unterpotentialabscheidung von Metallen aus Au(111) wurde für Cu^{2+} , Ag^+ und Bi^{3+} jeweils aus perchlorsaurer und sulfathaltiger Elektrolytlösung betrachtet. Dadurch konnte gezeigt werden, dass das Reaktionsvolumen dem Volumen der Faraday'schen Metallabscheidung entspricht, solange die Metallabscheidung der auf der WE ablaufende Prozess ist. Das Reaktionsvolumen wird dann von der Volumenzunahme der Wassermoleküle dominiert. Findet zusätzlich eine Koadsorption von Metall und Anion statt, ist die Beteiligung der Wassermoleküle im Reaktionsvolumen

sichtbar.

Die Adsorption von Anionen auf Au(111) wurde sowohl für nicht-spezifisch als auch spezifisch adsorbierende Ionen untersucht und das Reaktionsvolumen bestimmt. Bei der nicht-spezifischen Adsorption von Perchlorat ist das Reaktionsvolumen über den gesamten Adsorptionsbereich klein. Das Reaktionsvolumen der spezifischen Adsorption von Chlorid und Bromid kann über ein einfaches Modell erklärt werden, in welchem die adsorbierte Spezies das entsprechende atomare Volumen aufweist. Die Adsorption von Iodid kann über dieses Modell nicht erklärt werden, in diesem Fall lässt das experimentell erhaltene Reaktionsvolumen darauf schließen, dass ein weiterer Prozess stattfindet, welcher das Volumen verringert. Auch bei der Adsorption von Sulfat, sowohl aus neutraler als auch aus saurerer Lösung, ist das Reaktionsvolumen negativer als über ein einfaches Modell zu erwarten wäre. Da adsorbiertes Sulfat einen ausgeprägten Dipol mit der Spiegelladung im Metall der Elektrode bildet, liegt nahe, dass die Dipole der oberflächennahen Wassermoleküle den Oberflächendipol abschirmen. Diese Orientierung der Wasserdipole geht mit einer Volumenabnahme einher.

Weiterhin wurde das Reaktionsvolumen der Dodecylsulfat Adsorption und Phasenumwandlung von Hemimizellen zur Doppellage auf Au(111) bestimmt. Diese Prozesse gehen mit einer großen Volumenänderung einher die auf die Volumenänderung des Wassers, welches in die Hemimizellen inkorporiert ist, zurückzuführen ist. zusätzlich konnte gezeigt werden, dass die zusätzliche Adsorption von Dodecylsulfat vor der Phasenumwandlung stattfinden muss und die Phasenumwandlung möglicherweise über die Bildung einer Doppellagen-ähnlichen Struktur verläuft.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ausführlich gezeigt werden, dass das Reaktionsvolumen elektrochemischer Oberflächenprozesse wichtige Informationen zur Volumenänderung des Wassers und somit zu seiner Beteiligung an den Prozessen enthält. Die Untersuchung weiterer Systeme und Prozesse bei denen Wasser beteiligt ist, erscheint sinnvoll und auch nötig, da bisher kaum experimentell erhaltene Reaktionsvolumina existieren.

Anhang

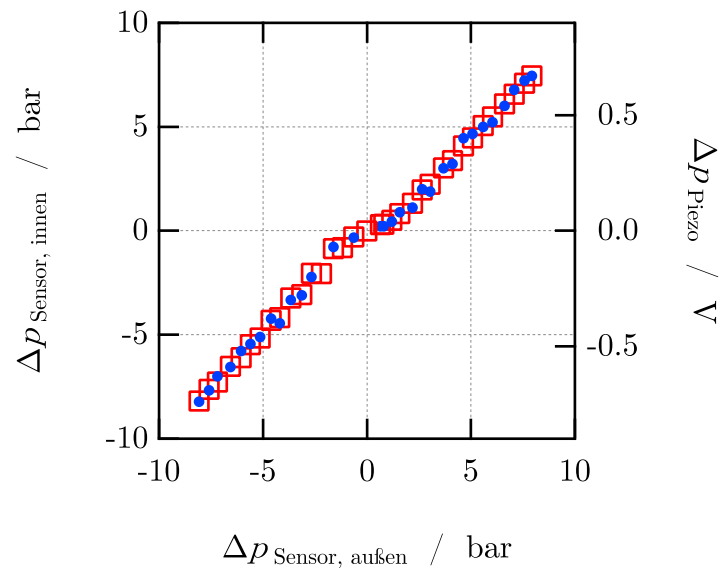


Abbildung 71: Verlauf des Spannungssignals durch die auf eine Messingplatte geklebte PVDF-Folie (\circ) mit dem von außen angelegten Druck $p_{\text{Sensor, außen}}$ und dem im Inneren der Zelle über einen weiteren Drucksensor gemessenen Druck $p_{\text{Sensor, innen}}$ (\square) in Milli-Q Wasser.

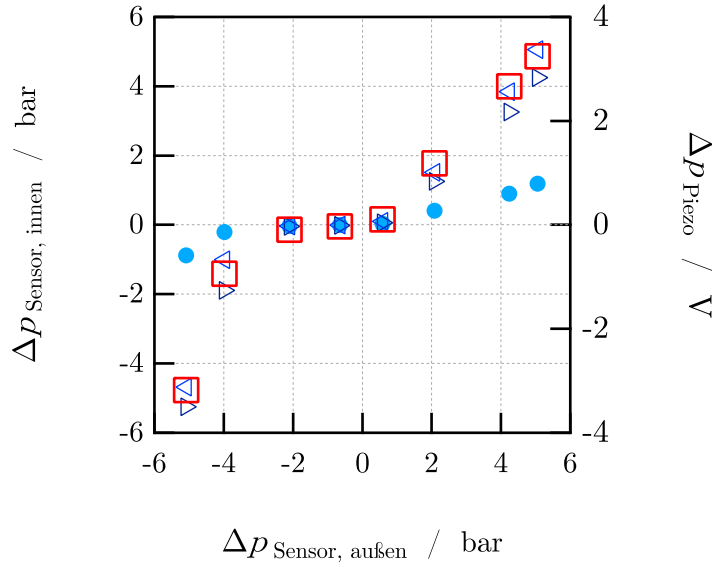


Abbildung 72: Verlauf des Spannungssignals durch einen BaTiO₃ Piezo (Auslenkung linke Pulsseite ◁, Auslenkung rechte Pulsseite ▷, Auslenkung Pulsmitte ○) mit dem von außen angelegten Druck $p_{\text{Sensor, außen}}$ und dem im Inneren der Zelle über einen weiteren Drucksensor gemessenen Druck $p_{\text{Sensor, innen}}$ (□) in Milli-Q Wasser.

Elektrolyt	Ionenspezies	Ionenkonzentration / mol L ⁻¹
10 mM CuSO ₄ / 0,1 M H ₂ SO ₄	[Cu ²⁺]	0,01
	[H ⁺]	0,1
	[SO ₄ ²⁻]	0,012
	[HSO ₄ ⁻]	0,098
10 mM CuSO ₄ / 0,1 M K ₂ SO ₄ + 1 mM H ₂ SO ₄	[Cu ²⁺]	0,01
	[K ⁺]	0,1
	[H ⁺]	2 · 10 ⁻⁴
	[SO ₄ ²⁻]	0,11
	[HSO ₄ ⁻]	1,8 · 10 ⁻³
10 mM CuO / 0,1 M HClO ₄	[Cu ²⁺]	0,01
	[H ⁺]	0,1
	[ClO ₄ ⁻]	0,1

Tabelle 7: Konzentrationen der einzelnen Ionenspezies der verwendeten kupferhaltigen Elektrolyte.^[75]

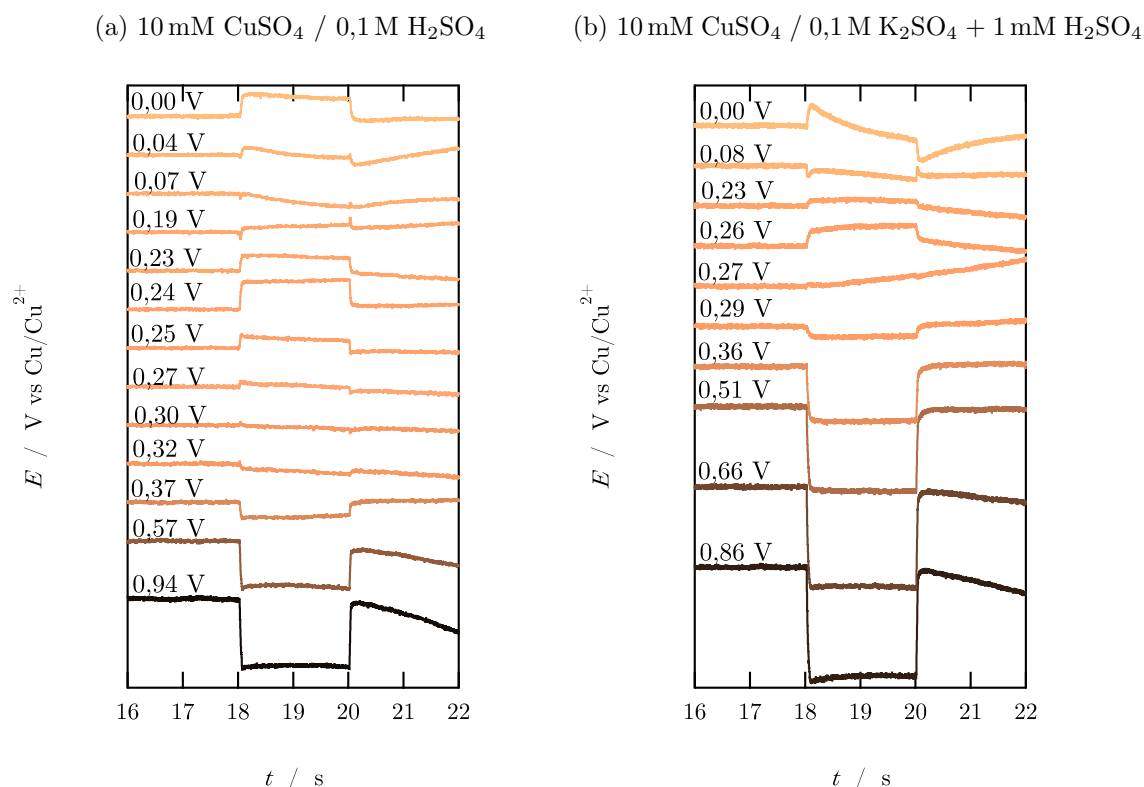


Abbildung 73: Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in kupferhaltigen Elektrolytlösungen auf Drucksprünge mit einer Amplitude von -5 bar.

Elektrolyt	Ionenspezies	Ionenkonzentration / mol L ⁻¹
2,5 mM Ag ₂ SO ₄ / 0,1 M H ₂ SO ₄	[Ag ⁺]	5×10^{-3}
	[H ⁺]	0,120
	[SO ₄ ²⁻]	0,023
	[HSO ₄ ⁻]	0,077
2,5 mM Ag ₂ SO ₄ / 0,1 M K ₂ SO ₄ + 1 mM H ₂ SO ₄	[Ag ⁺]	5×10^{-3}
	[K ⁺]	0,200
	[H ⁺]	$2 \cdot 10^{-4}$
	[SO ₄ ²⁻]	0,099
	[HSO ₄ ⁻]	$1,8 \cdot 10^{-3}$
2,5 mM Ag ₂ O / 0,1 M HClO ₄	[Ag ⁺]	5×10^{-3}
	[H ⁺]	0,100
	[ClO ₄ ⁻]	$\approx 0,100$

Tabelle 8: Konzentrationen der einzelnen Ionenspezies der verwendeten silberhaltigen Elektrolyte.^[75]

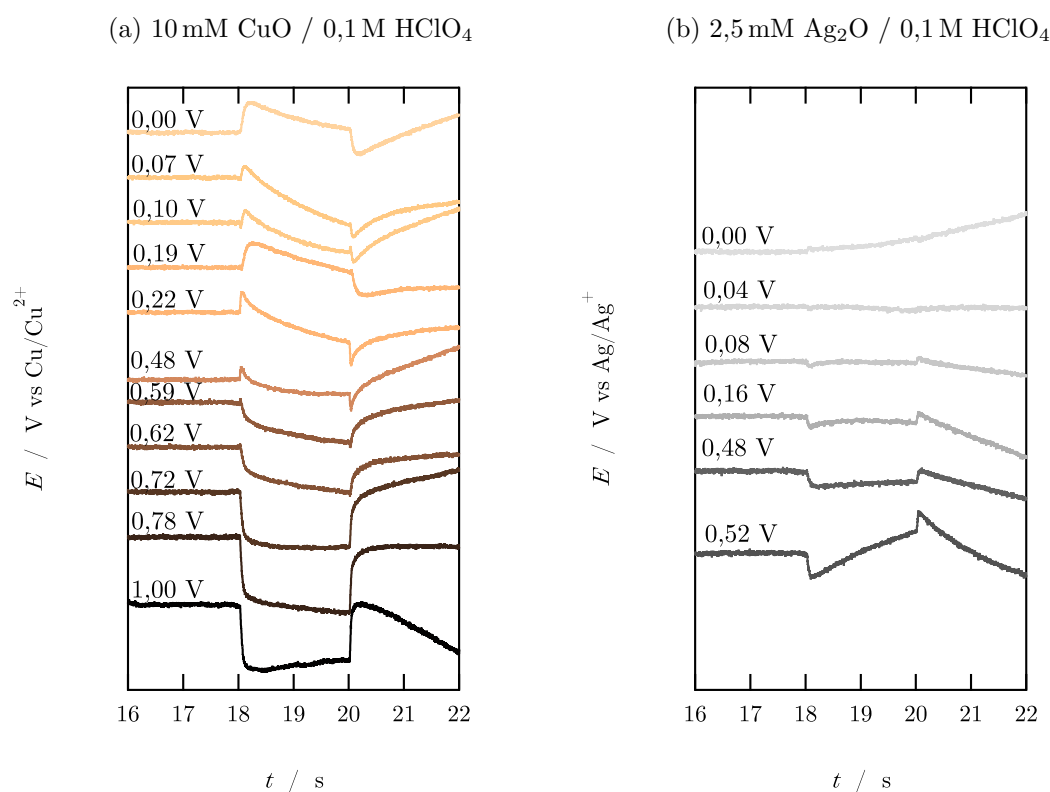


Abbildung 74: Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in kupfer- und silberhaltiger perchlorsaurem Elektrolytlösung auf Drucksprünge mit einer Amplitude von -5 bar.

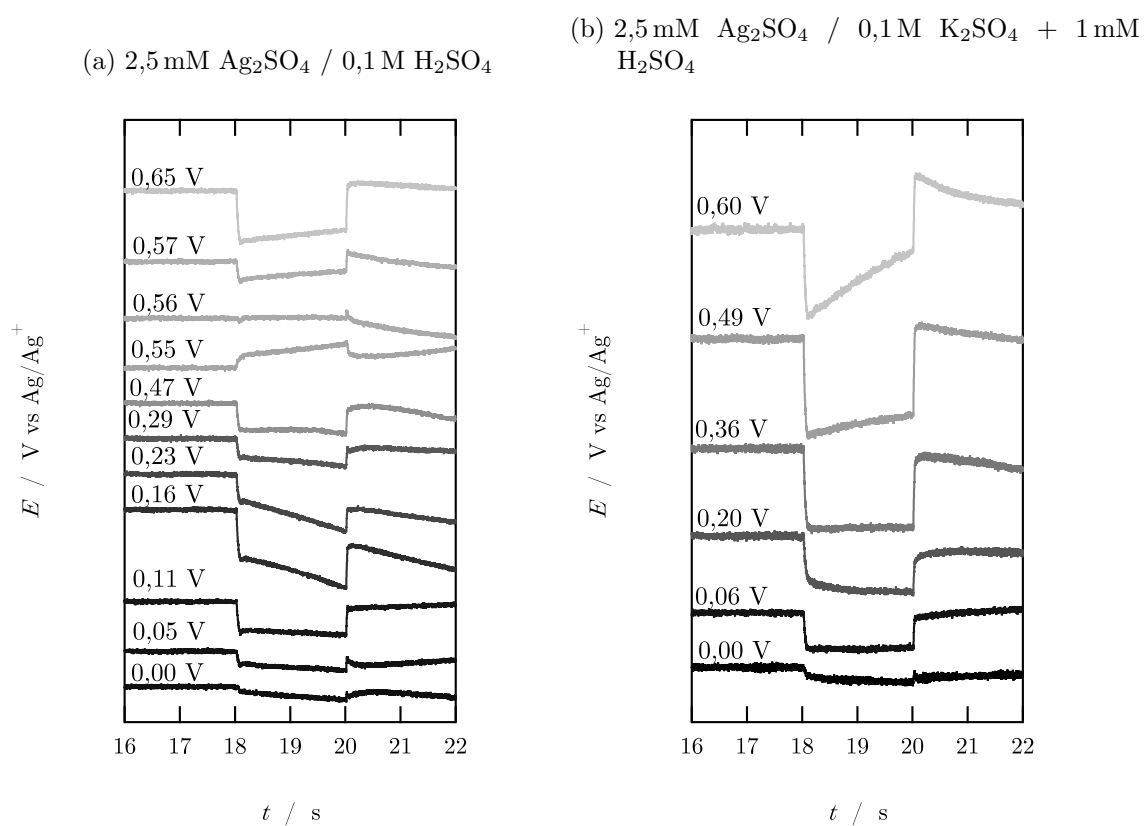


Abbildung 75: Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in silberhaltigen Elektrolytlösungen auf Drucksprünge mit einer Amplitude von -5 bar .

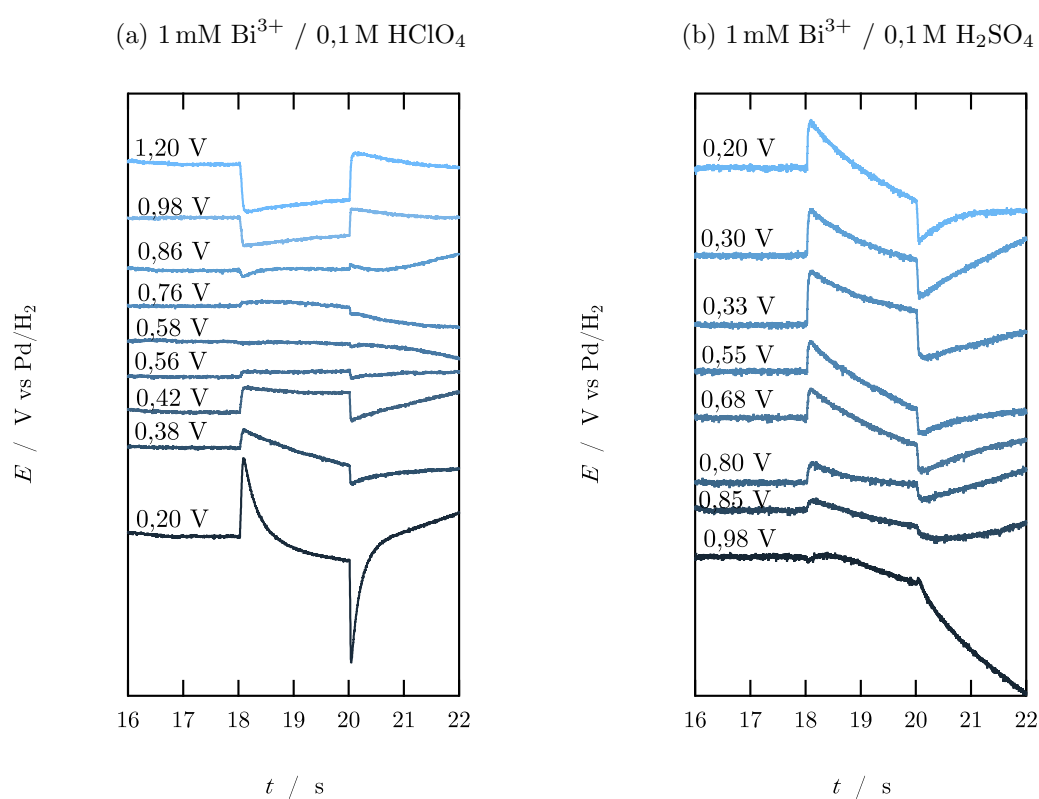


Abbildung 76: Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in bismuthaltigen Elektrolytlösungen auf Drucksprünge mit einer Amplitude von -5 bar.

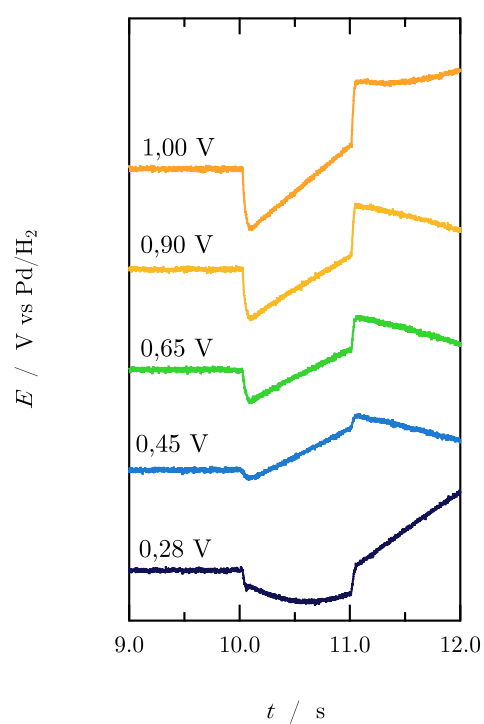


Abbildung 77: Potentialantworten einer Au(111) Arbeitselektrode in 0,1 M HClO₄ auf einen Drucksprung mit einer Amplitude von -5 bar.

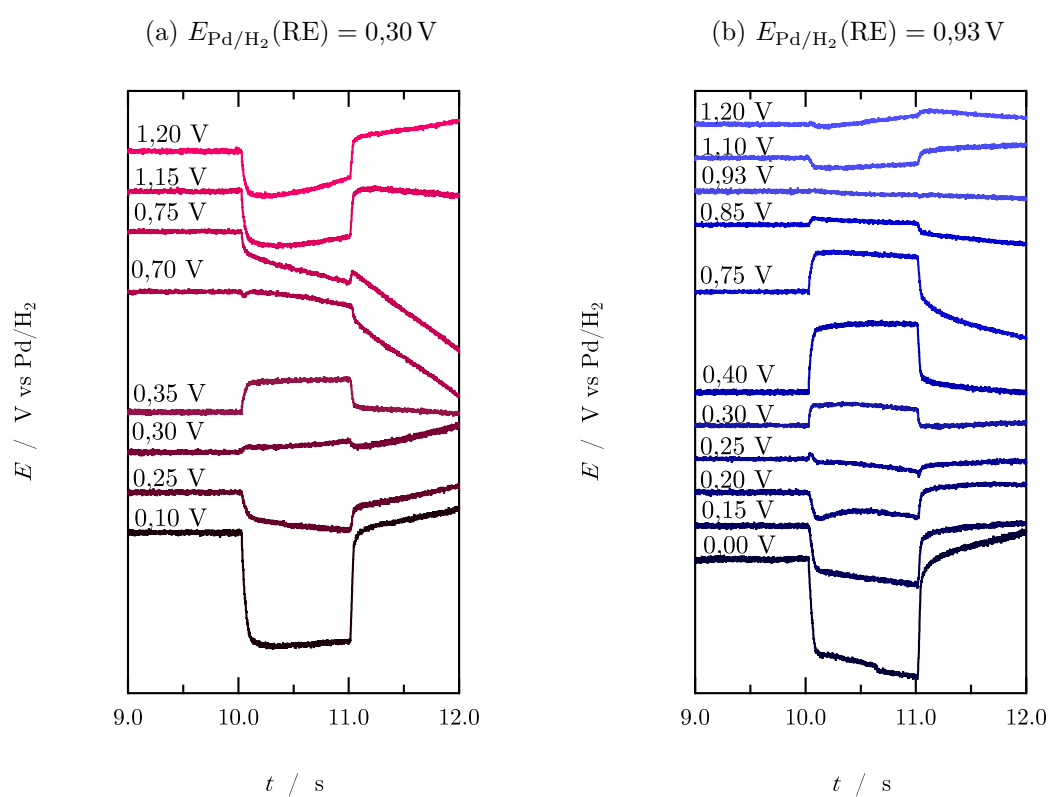


Abbildung 78: Potentialantworten einer Au(111) Arbeitselektrode in 1 M H_2SO_4 auf Drucksprünge mit einer Amplitude von -5 bar .

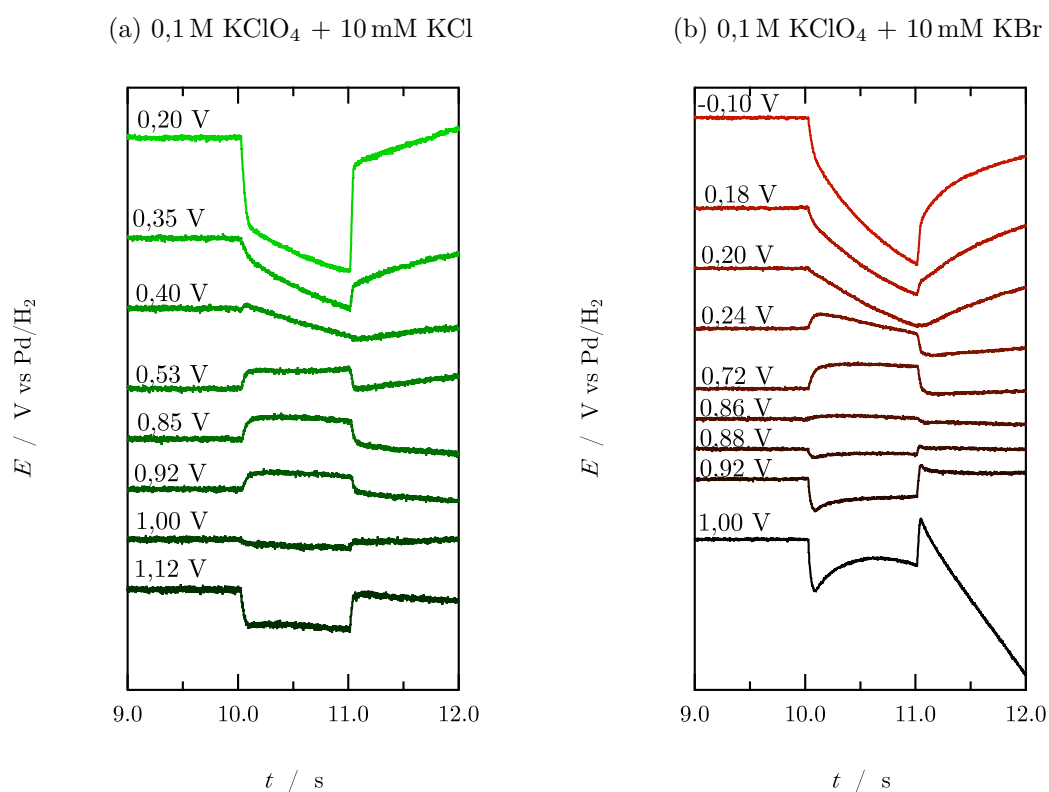


Abbildung 79: Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in 0,1 M KClO_4 + 10 mM KCl (a) und in 0,1 M KClO_4 + 10 mM KBr (b) auf Drucksprünge mit einer Amplitude von -5 bar.

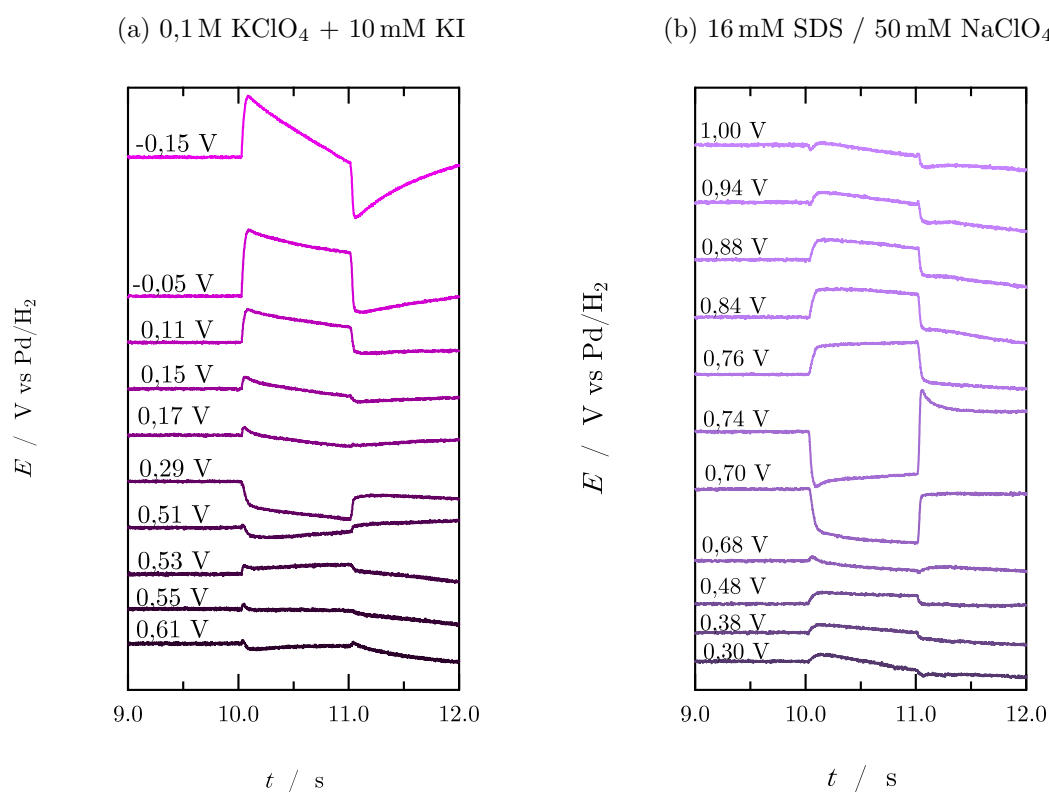


Abbildung 80: Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in 0,1 M KClO₄ + 10 mM KI (a) und in 16 mM SDS / 50 mM NaClO₄ (b) auf Drucksprünge mit einer Amplitude von −5 bar.

Literatur

- [1] K. Sun u. a., Interfacial water engineering boosts neutral water reduction, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6260.
- [2] H. Ze u. a., In Situ Probing the Structure Change and Interaction of Interfacial Water and Hydroxyl Intermediates on Ni(OH)₂ Surface over Water Splitting, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, Publisher: American Chemical Society, 12538–12546.
- [3] E. Colombo u. a., Copper Deposition from Chloride-Containing Aqueous Solutions: Catalysis and the Role of the Water Structure, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 1811–1818.
- [4] E. Gileadi, The enigma of metal deposition, *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *660*, 247–253.
- [5] O. M. Magnussen u. a., Atomic structure of Cu adlayers on Au(100) and Au(111) electrodes observed by *in situ* scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 2929–2932.
- [6] S. Manne u. a., Atomic-Resolution Electrochemistry with the Atomic Force Microscope: Copper Deposition on Gold, *Science* **1991**, *251*, 183–186.
- [7] J. A. Golovchenko, The Tunneling Microscope: A New Look at the Atomic World, *Science* **1986**, *232*, 48–53.
- [8] T. Fukuma u. a., True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 034101.
- [9] C. H. Chen, S. M. Vesecky, A. A. Gewirth, In situ atomic force microscopy of underpotential deposition of silver on gold(111), *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 451–458.
- [10] O. M. Magnussen u. a., In situ Scanning Tunnelling Microscopy Observations of a Disorder-Order Phase Transition in Hydrogensulfate Adlayers on Au(111), *Faraday Discuss.* **1992**, *94*, 329–338.
- [11] O. M. Magnussen u. a., X-ray diffraction studies of ordered chloride and bromide monolayers at the Au(111)-solution interface, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 5510–5513.
- [12] M. F. Toney u. a., In situ surface x-ray scattering measurements of electrochemically deposited bismuth on silver(111): structure, compressibility,

- and comparison with ex situ low-energy electron diffraction measurements, *Langmuir* **1991**, *7*, 796–802.
- [13] K.-i. Ataka, T. Yotsuyanagi, M. Osawa, Potential-Dependent Reorientation of Water Molecules at an Electrode/Electrolyte Interface Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10664–10672.
- [14] M. Grossutti u. a., SEIRAS Studies of Water Structure in a Sodium Dodecyl Sulfate Film Adsorbed at a Gold Electrode Surface, *Langmuir* **2015**, *31*, 4411–4418.
- [15] N. Garcia-Araez u. a., Effect of the Surface Structure of Gold Electrodes on the Coadsorption of Water and Anions, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4786–4792.
- [16] R. Schuster, Electrochemical microcalorimetry at single electrodes, *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *1*, 88–94.
- [17] S. Frittmann, R. Schuster, Role of Anions During the Cu Underpotential Deposition on Au(111): A Microcalorimetric Investigation, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21522–21535.
- [18] S. Frittmann, V. Halka, R. Schuster, Identification of Non-Faradaic Processes by Measurement of the Electrochemical Peltier Heat during the Silver Underpotential Deposition on Au(111), *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4688–4691.
- [19] M. Schöning, S. Frittmann, R. Schuster, Identification of Electrochemically Adsorbed Species via Electrochemical Microcalorimetry: Sulfate Adsorption on Au(111), *ChemPhysChem* **2022**, *23*, e202200227.
- [20] M. Schöning, R. Schuster, Entropic contributions to the stability of electrochemically adsorbed anion layers on Au(111): a microcalorimetric study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 5948–5954.
- [21] M. T. Cruanes, H. G. Drickamer, L. R. Faulkner, Electrochemical measurements at high pressure: solvation and the thermodynamics of electron-transfer reactions, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9888–9892.
- [22] H. Doine, T. W. Whitcombe, T. W. Swaddle, Pressure dependences of the electrode potentials of some iron(III/II) and cobalt(III/II) couples in aqueous solution, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 81–88.
- [23] J. Sun u. a., Pressure Tuning Voltammetry. Reaction Volumes for Electron Transfer in Cytochrome c and Ruthenium-Modified Cytochromes c, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2600–2605.

-
- [24] W. H. Jolley, D. R. Stranks, T. W. Swaddle, Pressure effect on the kinetics of the hexaaquairon(II/III) self-exchange reaction in aqueous perchloric acid, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1948–1951.
- [25] G. J. Hills, D. R. Kinnibrugh, The Pressure Coefficient of the Hydrogen Electrode Reaction, *J. Electrochem. Soc.* **1966**, *113*, 1111.
- [26] B. E. Conway, J. C. Currie, Significance of Effects of High Pressure on Kinetics of Electrode Reactions: I . Applications to Transition States in Hydrogen Evolution Reaction Mechanisms, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 252–257.
- [27] B. E. Conway, J. C. Currie, Significance of Effects of High Pressure on Kinetics of Electrode Reactions: II . The Nature of Solvent Reorganization in the Activation Process of an Electrochemical Redox Reaction, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 257–264.
- [28] T. Loewe, H. Baltruschat, Pressure modulation, a new dynamic technique for the electrochemical determination of adsorption, reaction and activation volumes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 379–384.
- [29] J. Lipkowski u. a., Ionic adsorption at the Au(111) electrode, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 2875–2888.
- [30] Y. Marcus, *Ions in Solution and their Solvation*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2015**.
- [31] F. J. Millero, Molal volumes of electrolytes, *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 147–176.
- [32] F. J. Millero, *Water and aqueous solutions*, Wiley-Interscience, New York, **1972**.
- [33] R. Zana, E. Yeager, Determination of ionic partial molal volumes from ionic vibration potentials 1, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 954–955.
- [34] R. Zana, E. Yeager, Ultrasonic Vibration Potentials in Tetraalkylammonium Halide Solutions, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 4241–4244.
- [35] P. Drude, W. Nernst, Über Elektrostriktion durch freie Ionen, *Z. Phys. Chem.* **1894**, *15*, 79–85.
- [36] Y. Marcus, The Standard Partial Molar Volumes of Ions in Solution. Part 4. Ionic Volumes in Water at 0–100 °C, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10285–10291.
- [37] C. N. Singman, Atomic volume and allotropy of the elements, *J. Chem. Educ.* **1984**, *61*, 137.
- [38] J. F. Cannon, Behavior of the Elements at High Pressures, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1974**, *3*, 781–824.

-
- [39] Y. Marcus, Ionic radii in aqueous solutions, *J. Solution Chem.* **1983**, *12*, 271–275.
- [40] Y. Marcus, Ionic radii in aqueous solutions, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1475–1498.
- [41] H. Ohtaki, T. Radnai, Structure and dynamics of hydrated ions, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1157–1204.
- [42] L. Pauling, The size of ions and the structure of ionic crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 765–790.
- [43] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, *Acta Cryst. B* **1969**, *25*, 925–946.
- [44] L. H. Ahrens, The use of ionization potentials Part 1: Ionic radii of the elements, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1952**, *2*, 155–169.
- [45] Y. Marcus, Electrostriction in Electrolyte Solutions, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2761–2783.
- [46] A. F. Kapustinskii, Lattice energy of ionic crystals, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1956**, *10*, 283–294.
- [47] H. D. B. Jenkins, K. P. Thakur, Reappraisal of thermochemical radii for complex ions, *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 576.
- [48] C. M. Criss, F. J. Millero, Modeling Heat Capacities of High Valence-Type Electrolyte Solutions with Pitzer’s Equations, *J. Solution Chem.* **1999**, *28*, 849–864.
- [49] Y. Marcus, Volumes of aqueous hydrogen and hydroxide ions at 0 to 200 °C, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 154501.
- [50] H. Høiland, E. Alagic, G. M. Førlund, Solubilization of 1-Hexanol in Aqueous Solutions of Sodium Dodecyl Sulfate at Pressures up to 140 MPa: Partial Molar Volumes, Compressibilities, and Partition Coefficients, *Langmuir* **2014**, *30*, 7962–7967.
- [51] W. R. Hainsworth, H. J. Rowley, D. A. MacInnes, The effect of hydrogen pressure on the electromotive force of a hydrogen-calomel cell. II. The fugacity of hydrogen and hydrogen ion at pressures to 1000 atmospheres, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, *46*, 1437–1443.
- [52] A. H. Ewald, S. C. Lim, Voltammetry at High Pressure, *J. Phys. Chem.* **1957**, *61*, 1443–1445.
- [53] G. J. Hills, R. Payne, Temperature and pressure dependence of the double layer capacity at the mercury-solution interface, *Trans. Faraday Soc.* **1965**, *61*, 326.

- [54] H. C. Bajaj, P. A. Tregloan, R. Van Eldik, Highly Localized Charges Control Electrostriction: Reaction Volumes for the Reduction of Mononuclear and Bridged Ruthenium Complexes, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1429–1435.
- [55] H. Eyring, The Activated Complex and the Absolute Rate of Chemical Reactions. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 65–77.
- [56] P. Muller, Glossary of terms used in physical organic chemistry, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077–1184.
- [57] T. C. Franklin, S. A. Mathew, The Measurement of Volumes of Activation as a Tool for Understanding the Mechanism of Action of Additives in Electrodeposition, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 760–761.
- [58] B. Chen, R. Hoffmann, R. Cammi, The Effect of Pressure on Organic Reactions in Fluids—a New Theoretical Perspective, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11126–11142.
- [59] K. E. Heusler, L. Gaiser, Reaktions- und Aktivierungsvolumina der Wasserstoffelektrode, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 1059–1068.
- [60] A. Arnau, D. Soares in *Piezoelectric Transducers and Applications*, (Hrsg.: A. A. Vives), Springer, Berlin, Heidelberg, **2008**, S. 1–38.
- [61] P. Vélez u. a., The underpotential deposition that should not be: Cu(1×1) on Au(111), *Electrochem. commun.* **2012**, *25*, 54–57.
- [62] Z. Shi u. a., Investigations of SO₄²⁻ adsorption at the Au(111) electrode by chronocoulometry and radiochemistry, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *366*, 317–326.
- [63] K.-i. Ataka, M. Osawa, In Situ Infrared Study of WaterSulfate Coadsorption on Gold(111) in Sulfuric Acid Solutions, *Langmuir* **1998**, *14*, 951–959.
- [64] H. O. Beckmann u. a., RHEED investigations of copper deposition on gold in the underpotential region, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1977**, *12*, 51.
- [65] M. F. Toney u. a., Electrochemical Deposition of Copper on a Gold Electrode in Sulfuric Acid: Resolution of the Interfacial Structure, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4472–4475.
- [66] O. M. Magnussen, Atomic structure of ordered copper adlayers on single-crystalline gold electrodes, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, *9*, 969.
- [67] T. Hachiya, H. Honbo, K. Itaya, Detailed underpotential deposition of copper on gold(111) in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *315*, 275–291.
- [68] N. Batina, T. Will, D. M. Kolb, Study of the initial stages of copper deposition by in situ scanning tunnelling microscopy, *Faraday Disc.* **1992**, *94*, 93.

-
- [69] J. R. I. Lee u. a., X-ray Absorption Spectroscopy Characterization of Cu Underpotential Deposition on Au(111) and Organothiol-Self-Assembled-Monolayer-Modified Au(111) Electrodes from Sulfate Supporting Electrolyte, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12260–12271.
- [70] J. Zhang u. a., Underpotential deposition of Cu on Au(111) in sulfate-containing electrolytes: A theoretical and experimental study, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5699–5712.
- [71] M. Legault, L. Blum, D. A. Huckaby, An extended hexagon model for Cu underpotential deposition on Au(111), *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 79–86.
- [72] X. H. Xia u. a., The kinetics of phase transitions in underpotentially deposited Cu adlayers on Au(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4387–4392.
- [73] G. Brown u. a., Simulated Dynamics of Underpotential Deposition of Cu with Sulfate on Au(111), *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1035–1040.
- [74] W. Wagner, H.-J. Kretzschmar, *International Steam Tables*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2008**.
- [75] S. Frittmann, Diss., Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, **2017**.
- [76] N. Marković, R. Adić, V. Vešović, Structural effects in electrocatalysis, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1984**, *165*, 121–133.
- [77] B. B. Blizanac u. a., Anion Adsorption, CO Oxidation, and Oxygen Reduction Reaction on a Au(100) Surface: The pH Effect, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, Publisher: American Chemical Society, 625–634.
- [78] R. Adzic, S. Strbac, N. Anastasijevic, Electrocatalysis of oxygen on single crystal gold electrodes, *Mater. Chem. Phys.* **1989**, *22*, 349–375.
- [79] S. Strbac, N. Anastasijevic, R. Adzic, Oxygen reduction on Au(100) and vicinal Au(910) and Au(11,1,1) faces in alkaline solution - A rotating-disc ring study, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *323*, 179–195.
- [80] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, Coadsorption of metal atoms and anions: Cu upd in the presence of SO_4^{2-} , Cl^- and Br^- , *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 9–15.
- [81] M. Nakamura u. a., Surface X-ray diffraction study of Cu UPD on Au() electrode in 0.5 M H_2SO_4 solution: the coadsorption structure of UPD copper, hydration water molecule and bisulfate anion on Au(), *Surf. Sci.* **2002**, *514*, 227–233.
- [82] J. Xu, X. Wang, Study of copper underpotential deposition on Au(111) surfaces, *Surf. Sci.* **1998**, *408*, 317–325.

-
- [83] Z. Shi, J. Lipkowski, Coadsorption of Cu^{2+} and SO_4^{2-} at the Au(111) electrode, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 365, 303–309.
- [84] D. M. Kolb, Elektrochemie: Von der Thermodynamik zur atomaren Struktur, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1994**, 11, 1421–1432.
- [85] J. Hotlos, O. M. Magnussen, R. J. Behm, Effect of trace amounts of Cl^- in Cu underpotential deposition on Au(III) in perchlorate solutions: an in-situ scanning tunneling microscopy study, *Surf. Sci.* **1995**, 335, 129–144.
- [86] Z. Shi, S. Wu, J. Lipkowski, Investigations of Cl^- adsorption at the Au(111) electrode in the presence of underpotentially deposited copper atoms, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 384, 171–177.
- [87] Y. Gründer u. a., Cu(111) in chloride containing acidic electrolytes: Coadsorption of an oxygenated species, *J. Electroanal. Chem.* **2014**, 712, 74–81.
- [88] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised Pourbaix Diagrams for Copper at 25 to 300°C, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 3476–3483.
- [89] E. Mattsson, J. O. Bockris, Galvanostatic studies of the kinetics of deposition and dissolution in the copper + copper sulphate system, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 1586.
- [90] J. O. Bockris, M. Enyo, Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58, 1187.
- [91] Y. Fang u. a., Revisiting the Atomistic Structures at the Interface of Au(111) Electrode–Sulfuric Acid Solution, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 9439–9446.
- [92] K. Suto, O. Magnussen, In situ Video-STM studies of sulfate dynamics on Au(111), *J. Electroanal. Chem.* **2010**, 649, 136–141.
- [93] F. C. Simeone u. a., The Au(111)/Electrolyte Interface: A Tunnel-Spectroscopic and DFT Investigation, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8903–8906.
- [94] A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, The adsorption of sulfate and phosphate on Au(111) and Au(100) electrodes: an in situ STM study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 5684–5690.
- [95] T. Hachiya, K. Itaya, In situ scanning tunneling microscopy of underpotential deposition in aqueous solution III. Silver adlayers on Au(111), *Ultramicroscopy* **1992**, 445–452.
- [96] K. Ogaki, K. Itaya, In situ scanning tunneling microscopy of underpotential and bulk deposition of silver on gold (111), *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 1249–1257.

-
- [97] M. J. Esplandiu, M. A. Schneeweiss, D. M. Kolb, An in situ scanning tunneling microscopy study of Ag electrodeposition on Au(111), *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4847–4854.
- [98] M. Azhagurajan, T. Itoh, K. Itaya, Ultra-High-Resolution Differential Interference Microscopy of Ag Deposition on an Ultraflat Au(111), *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16221–16227.
- [99] I. Park, H. Baltruschat, In situ friction study of Ag Underpotential deposition (UPD) on Au(111) in aqueous electrolyte, *ChemPhysChem* **2021**, *22*, 952–959.
- [100] P. Mrozek u. a., Coadsorption of sulfate anions and silver adatoms on the Au(111) single crystal electrode. Ex situ and in situ comparison, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 17–28.
- [101] H. Uchida, M. Miura, M. Watanabe, Electrochemical quartz crystal microbalance study of silver ad-atoms on highly ordered Au(111) electrodes in sulfuric acid, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *386*, 261–265.
- [102] T. Kondo u. a., In situ structural study on underpotential deposition of Ag on Au(111) electrode using surface X-ray scattering technique, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *532*, 201–205.
- [103] N. Sisson, Y. Gründer, C. A. Lucas, Structure and Stability of Underpotentially Deposited Ag on Au(111) in Alkaline Electrolyte, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 16100–16109.
- [104] H.-G. Choi, P. E. Laibinis, Electrochemical Detection of Chloride by Underpotentially Deposited Silver Films on Polycrystalline Gold, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 5911–5917.
- [105] S. Corcoran, G. Chakarova, K. Sieradzki, An in-situ STM investigation of the underpotential deposition of Ag on Au(111) electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *377*, 85–90.
- [106] C. A. Jeffrey, D. A. Harrington, S. Morin, In situ scanning tunneling microscopy of bismuth electrodeposition on Au() surfaces, *Surf. Sci.* **2002**, *512*, L367–L372.
- [107] G. R. Stafford, U. Bertocci, In Situ Stress and Nanogravimetric Measurements during Underpotential Deposition of Bismuth on (111)-Textured Au, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15493–15498.
- [108] C.-h. Chen, K. D. Kepler, A. A. Gewirth, Electrodeposited Bismuth Monolayers on Au(111) Electrodes: Comparison of Surface X-ray Scattering, Scanning Tunneling Microscopy, and Atomic Force Microscopy Lattice Structures, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 7290–7294.

-
- [109] K. Tamura, Comparative Study of the Underpotential Deposition of Bi in an Aqueous Electrolyte and an Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. C* **2023**, *106*, Publisher: American Chemical Society, 3896–3901.
- [110] K. Tamura u. a., Structure of Active Adlayers on Bimetallic Surfaces: Oxygen Reduction on Au(111) with Bi Adlayers, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 3896–3901.
- [111] V. Climent u. a., Effect of Deposited Bismuth on the Potential of Maximum Entropy of Pt(111) Single-Crystal Electrodes, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, Publisher: American Chemical Society, 21092–21100.
- [112] N. García-Aráez, V. Climent, J. M. Feliu, Evidence of Water Reorientation on Model Electrocatalytic Surfaces from Nanosecond-Laser-Pulsed Experiments, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3824–3833.
- [113] N. A. Rogozhnikov, Quantum-Chemical Study of the Adsorption of Bi^{3+} Ions on Au(111), *Russ. J. Electrochem.* **2018**, *54*, 1201–1208.
- [114] P. J. Sadler, H. Li, H. Sun, Coordination chemistry of metals in medicine: target sites for bismuth, *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *185-186*, 689–709.
- [115] D. M. Driscoll u. a., Water Defect Stabilizes the Bi^{3+} Lone-Pair Electronic State Leading to an Unusual Aqueous Hydration Structure, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, Publisher: American Chemical Society, 14987–14996.
- [116] Y. Marcus, G. Hefter, On the Pressure and Electric Field Dependencies of the Relative Permittivity of Liquids, *J. Solution Chem.* **1999**, *5*, 575–592.
- [117] Y. Marcus, Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1346–1370.
- [118] R. W. Gurney, *Ionic Processes in Solution*, McGraw-Hill Book Co., New York, **1953**.
- [119] C. F. Schwenk, T. S. Hofer, B. M. Rode, “Structure Breaking” Effect of Hydrated Cs^+ , *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1509–1514.
- [120] R. Mancinelli u. a., Perturbation of water structure due to monovalent ions in solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2959.
- [121] H. Angerstein-Kozłowska u. a., Elementary steps of electrochemical oxidation of single-crystal planes of Au - I. Chemical basis of processes involving geometry of anions and the electrode surfaces, *Electrochim. Acta* **1986**, *31*, 1051–1061.
- [122] B. Conway, Electrochemical oxide film formation at noble metals as a surface-chemical process, *Surf. Sci.* **1995**, *49*, 331–452.

-
- [123] U. Zhumaev u. a., Decoupling surface reconstruction and perchlorate adsorption on Au(111), *Electrochem. commun.* **2014**, *44*, 31–33.
- [124] S. Trasatti, R. Parson, Interphases in systems of conducting phases, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1986**, *205*, 359–376.
- [125] E. Herrero u. a., Thermodynamic studies of anion adsorption at the Pt(111) electrode surface in sulfuric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *534*, 79–89.
- [126] K. Bange, B. Straehler, J. K. Sass, The Interaction of Br with Ag(110): Comparison of electrochemical and gas-phase adsorption measurements, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *229*, 87–98.
- [127] *Structure of electrified interfaces*, (Hrsg.: J. Lipkowski), VCH Publishers, New York, NY Weinheim, **1993**.
- [128] W. Schmickler, E. Santos, *Interfacial Electrochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [129] M. L. Foresti u. a., Crystal face effects on adsorption of ionic and non-ionic species on Ag electrodes: an electrochemical and STM study, *Surf. Sci.* **1995**, *335*, 241–251.
- [130] W. Schmickler, R. Guidelli, Ionic adsorption and the surface dipole potential, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1987**, *235*, 387–392.
- [131] W. Schmickler, The surface dipole moment of species adsorbed from a solution, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1988**, *249*, 25–33.
- [132] W. Schmickler, Recent Advances in the Theory of the Electric Double Layer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1203–1209.
- [133] Z. Shi u. a., Electrochemical and secondharmonic generation study of SO₄²⁻ adsorption at the Au(111) electrode, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *396*, 115–124.
- [134] D. A. Scherson, D. M. Kolb, Voltammetric curves for Au(111) in acid media: A comparison with Pt(111) surfaces, *J. Electroanal. Chem.* **1983**, *176*, 353–357.
- [135] B. M. Ocko, G. M. Watson, J. Wang, Structure and electrocompression of electrodeposited iodine monolayers on gold (111), *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 897–906.
- [136] R. S. Neves, E. De Robertis, A. J. Motheo, Capacitance dispersion in electrochemical impedance spectroscopy measurements of iodide adsorption on Au(111), *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253*, 1379–1386.
- [137] L. Huang u. a., Determination of iodine adlayer structures on Au(111) by scanning tunneling microscopy, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 585–591.

-
- [138] O. M. Magnussen u. a., In-Situ X-ray Diffraction and STM Studies of Bromide Adsorption on Au(111) Electrodes, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5500–5508.
- [139] J. Wang u. a., *In situ* x-ray-diffraction and -reflectivity studies of the Au(111) / electrolyte interface: Reconstruction and anion adsorption, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 10321–10338.
- [140] X. Gao, M. J. Weaver, Probing redox-induced molecular transformations by atomic-resolution scanning tunneling microscopy: iodide adsorption and electrooxidation on gold(111) in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8544–8551.
- [141] W. Gao u. a., Chlorine Adsorption on Au(111): Chlorine Overlayer or Surface Chloride?, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3560–3565.
- [142] R. C. West, *Handbook of Chemistry and Physics*, 95. Aufl., CRC Press, Palm Beach Florida, **1978**.
- [143] J. Lipkowski u. a., Probing pyridine adsorbed at gold electrodes by chrono-coulometry, radiochemistry and Raman spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *355*, 147–163.
- [144] O. M. Magnussen, Ordered Anion Adlayers on Metal Electrode Surfaces, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 679–726.
- [145] A. Chen u. a., Iodide adsorption at the Au(111) electrode surface, *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *467*, 342–353.
- [146] G. N. Kastanas, B. E. Koel, Interaction of Cl₂ with the Au(111) surface in the temperature range of 120 to 1000 K, *Appl. Surf. Sci.* **1993**, *64*, 235–249.
- [147] E. Bertel, F. P. Netzer, Adsorption of bromine on the reconstructed Au(100) surface: LEED, thermal desorption and work function measurements, *Surf. Sci.* **1980**, *97*, 409–424.
- [148] M. Chen, I. Burgess, J. Lipkowski, Potential controlled surface aggregation of surfactants at electrode surfaces – A molecular view, *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 1878–1891.
- [149] T. Wandlowski, M. Hromadova, R. de Levie, On the Kinetics of Adsorption of Dodecyl Sulfate at the Mercury / Water Interface, *Langmuir* **1997**, *13*, 2766–2772.
- [150] I. Burgess u. a., Electrochemical and Neutron Reflectivity Characterization of Dodecyl Sulfate Adsorption and Aggregation at the Gold/Water Interface, *Langmuir* **2001**, *17*, 3355–3367.

-
- [151] K. Eda, Structure of adsorbed layers at the interface of mercury-surfactant solution. III. Structure of adsorbed layers of sodium decyl, dodecyl, and tetradecyl Sulfate, *Nippon Kagaku Zasshi* **1959**, *80*, 349–352.
- [152] K. Eda, K. Takahshi, Structure of adsorbed layers at the interface mercury-surfactant solution. X. Study of the competitive adsorption of two surfactants by the method of differential double layer capacity, *Nippon Kagaku Zasshi* **1964**, *85*, 828–832.
- [153] D. Vollhardt u. a., Investigations on adsorption kinetics of sodium decyl sulphate at the mercury/electrolyte interface: Part I. Examination of different models for the adsorption process by non-linear regression analysis, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1981**, *125*, 149–156.
- [154] D. Vollhardt u. a., Investigations on adsorption kinetics of sodium decyl sulphate at the mercury/electrolyte interface: part II. Effect of bulk concentration, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1981**, *125*, 157–166.
- [155] G. Naficy u. a., Adsorption on electrodes and micellization of some alkyl sulfates, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1037–1042.
- [156] S. Sotiropoulos, P. Nikitas, N. Papadopoulos, Adsorption of sodium dodecylsulphate on mercury as an example of micellization within a multilayer interphase, *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *356*, 201–223.
- [157] I. Burgess u. a., Direct Visualization of the Potential-Controlled Transformation of Hemimicellar Aggregates of Dodecyl Sulfate into a Condensed Monolayer at the Au(111) Electrode Surface, *Langmuir* **1999**, *15*, 2607–2616.
- [158] J. J. Leitch u. a., Infrared Studies of the Potential Controlled Adsorption of Sodium Dodecyl Sulfate at the Au(111) Electrode Surface, *Langmuir* **2012**, *28*, 2455–2464.
- [159] K. R. Bickel u. a., Microcalorimetric Determination of the Entropy Change upon the Electrochemically Driven Surface Aggregation of Dodecyl Sulfate, *Langmuir* **2014**, *30*, 9085–9090.
- [160] H. Wennerström, Micelles. Physical chemistry of surfactant association, *Phys. Rep.* **1979**, *52*, 1–86.

Abbildungsverzeichnis

1	Schematische Darstellung zur Erläuterung verschiedener Volumina . .	9
2	Schematische Adsorption eines Ions auf Au(111)	18
3	Schematische Darstellung zur Beschreibung des Reaktionsvolumens bei der Adsorption von Ag^+ auf Au(111)	19
4	Schematisches Schaltbild der elektrochemischen Zelle	21
5	Aufbau der Druckzelle	24
6	Installation des Drucksensors in der Zelle	25
7	Getestete Piezo-Materialien	26
8	Mögliche Modi von Piezo-Kristallen bei vertikaler Polarisierung . . .	27
9	Schematisches Schaltbild der elektrochemischen Zelle mit eingebautem Drucksensor und Piezo	28
10	Druckmessung mit $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3$ Piezo	29
11	Piezo-Signal bei Zellaufbau mit und ohne Gas-Einschluss	30
12	Installation des Eisen-Konstantan Folien-Thermoelements	31
13	Temperaturänderung durch einen Drucksprung	32
14	Verlauf von E , p und $\Delta\varphi_0$ einer Au(111) Elektrode in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 bei potentiostatischer Methode	34
15	Verlauf von E , p und $\Delta\varphi_0$ einer Au(111) Elektrode in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4 bei galvanostatischer Methode	35
16	Vergleichende Darstellung der Datenpunkte von potentiostatischer und galvanostatischer Methode	36
17	Grafische Darstellung der Auswertung der Potentialantwort einer Au(111) Elektrode in 100 mM CuSO_4 / 0,1 M H_2SO_4	37
18	Vakuum/Argon-Behälter	42
19	CV einer Au(111) Elektrode in 100 mM CuSO_4 / 1 M H_2SO_4	44
20	Verschiebung des Gleichgewichtspotentials bei zwei verschiedenen Startpotentialen im Cu UPD System	47
21	Potentialantworten auf Drucksprünge über den gesamten Potentialbe- reich des Cu UPD Systems	49
22	CV und Druckkoeffizient der Cu UPD	50
23	Potentialantwort des symmetrischen Systems auf einen Drucksprung mit einer Amplitude von -5 bar	51

24	Druckabhängigkeit des Potentials E für wässrige 4,78 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ / 0,989 mM KCl, Redox-Paar $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ bei 25 °C, adaptiert nach Doine <i>et al.</i>	53
25	Druckreihe einer Au(111) Arbeitselektrode in 100 mM $CuSO_4$ / 1 M H_2SO_4	54
26	Molare Peltierwärme und differentielle Kapazität der Cu UPD, nach S. Frittmann	59
27	Verschiebung des Gleichgewichtspotentials während adiabatischer Kompression bei der Cu UPD	60
28	Temperaturänderung durch einen Drucksprung	61
29	CV und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 1 M H_2SO_4	64
30	Potentialantworten einer Au(111) Arbeitselektrode bei 0,55 V und 0,00 V in 1 M H_2SO_4	65
31	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} von Au(111) in 100 mM $CuSO_4$ / 1 M H_2SO_4	69
32	Veranschaulichung der Volumenzunahme durch die Koadsorption von Kupfer und Sulfat bei Bildung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur.	71
33	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M H_2SO_4 im Bereich der UPD	71
34	Galvanostatisch bestimmtes Reaktionsvolumen $\Delta_R V_{WE}$ und Ladung q der Au(111) Arbeitselektrode in 100 mM $CuSO_4$ / 0,5 M H_2SO_4	72
35	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} von Au(111) in 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M K_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 im Bereich der Cu UPD	75
36	CV und $\Delta_R V_{WE}$ von Au(111) in 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M K_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 und 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M H_2SO_4 , Γ einer Au(111) in 1 mM $Cu(ClO_4)$ / 0,1 M $HClO_4$ + 1 mM K_2SO_4 bestimmt von Shi <i>et al.</i>	77
37	Schematische Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur und Einheitszelle sowie mögliche Orientierung von in der Struktur inkorporiertem Wasser	78
38	CV und $\Delta_R V_{WE}$ von Au(111) in 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M K_2SO_4 + 1 mM H_2SO_4 und 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M H_2SO_4 , Γ einer Au(111) in 1 mM $Cu(ClO_4)$ / 0,1 M $HClO_4$ + 1 mM K_2SO_4 bestimmt von Shi <i>et al.</i>	80
39	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Arbeitselektrode in 10 mM $Cu(ClO_4)_2$ / 0,1 M $HClO_4$	82
40	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 10 mM $CuSO_4$ / 0,1 M H_2SO_4 im Bereich der Sulfatdesorption	86
41	Schematische Darstellung der $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})$ Struktur und deren Einheitszelle	87

42	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 10 mM CuSO ₄ / 0,1 M K ₂ SO ₄ + 1 mM H ₂ SO ₄	89
43	CV einer Au(111) Elektrode in 2,5 mM Ag ₂ SO ₄ / 0,1 M H ₂ SO ₄	91
44	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 2,5 mM AgClO ₄ / 0,1 M HClO ₄	93
45	CV und q einer Au(111) Elektrode in 2,5 mM Ag ₂ SO ₄ / 0,1 M H ₂ SO ₄	96
46	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 2,5 mM Ag ₂ SO ₄ / 0,1 M H ₂ SO ₄	98
47	Schematische Darstellung der $p(3 \times 3)$ Ag Struktur und $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ SO ₄ Struktur	100
48	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 2,5 mM Ag ₂ SO ₄ / 0,1 M K ₂ SO ₄ + 1 mM H ₂ SO ₄	103
49	CV einer Au(111) Arbeitselektrode in 1 mM Bi ³⁺ / 0,1 M HClO ₄ . . .	108
50	Schematische Darstellung der Orientierung von Wasser-Molekülen ohne Bismut und in Anwesenheit von Bismut	110
51	Verlauf des ionischen partiellen molaren Standardvolumens V_I^∞ mono- (orange), bi- (grün) und trivalenter (blau) Ionen mit zunehmender Ordnungszahl	112
52	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 1 mM Bi ³⁺ / 0,1 M HClO ₄	113
53	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 1 mM Bi ³⁺ / 0,1 M H ₂ SO ₄	115
54	Schematische Darstellung des Reaktionsvolumens bei der nicht-spezifischen Adsorption von ClO ₄ ⁻ und der spezifischen Adsorption von SO ₄ ²⁻ und Br ⁻	120
55	Schematische Darstellung der möglichen Orientierungen von Wasser- molekülen bei Polarisierung der Elektrode	125
56	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 0,1 M HClO ₄	126
57	CV einer Au(111) Elektrode in 1 M H ₂ SO ₄	130
58	$\Delta_R V_{WE}$ für verschiedene Positionierungen der Referenzelektrode einer Au(111) Elektrode in 1 M H ₂ SO ₄	132
59	CV und $\Delta_R V_{WE}$ von Au(111) Elektroden in 1 M H ₂ SO ₄ , 0,1 M H ₂ SO ₄ und 0,1 M K ₂ SO ₄	134
60	CV und $\Delta_R V_{WE}$ dreier Au(111) Elektroden in 0,1 M KClO ₄ + 10 mM KCl (grün), 0,1 M KClO ₄ + 10 mM KBr (braun) und 0,1 M KClO ₄ + 10 mM KI	138

61	CV und $\Delta_R V_{WE}$ von Au(111) Elektroden in 0,1 M KClO ₄ + 10 mM KI, KBr und KCl, sowie Γ für 0,1 M KClO ₄ / 1 mM KX (X=Cl, Br, I) und die berechneten Packungsdichten	141
62	Schema der Helmholtz-Schicht	143
63	σC von Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ und SO ₄ ²⁻ gegen die Ladungsdichte σ_M	146
64	Schematische Darstellung der möglichen, im Elektrolytvolumen vorliegenden, durch Dodecylsulfat gebildeten Mizellen	150
65	CV einer Au(111) Elektrode in 16 mM SDS / 50 mM NaClO ₄	151
66	Schematische Darstellung auf einer Au(111) Oberfläche adsorbierter Dodecylsulfat-Moleküle in hemimizellarer Struktur und in einer kondensierten Doppellage	152
67	Schematische Darstellung der Teilprozesse eines möglichen Modells zur Beschreibung der Phasenumwandlung und der zusätzlichen Adsorption von Dodecylsulfat auf Au(111)	154
68	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und I_{bias} einer Au(111) Elektrode in 16 mM SDS / 50 mM NaClO ₄	160
69	CV, $\Delta_R V_{WE}$ und C einer Au(111) Elektrode in 16 mM SDS / 50 mM NaClO ₄	161
70	Schematische Darstellung zur Beschreibung der zusätzlichen Adsorption und Phasenumwandlung von Dodecylsulfat auf Au(111)	162
71	Druckmessung mit einer auf eine Messingplatte geklebte PVDF-Folie	167
72	Druckmessung mit BaTiO ₃ Piezo	168
73	Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in kupferhaltigen Elektrolytlösungen	169
74	Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in kupfer- und silberhaltiger perchlorsaurer Elektrolytlösung	170
75	Potentialantworten einer Au(111) Arbeitselektrode in silberhaltigen Elektrolytlösungen	171
76	Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in bismuthaltigen Elektrolytlösungen	172
77	Potentialantworten einer Au(111) Arbeitselektrode in 0,1 M HClO ₄	173
78	Potentialantworten einer Au(111) Arbeitselektrode in 1 M H ₂ SO ₄	174
79	Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in 0,1 M KClO ₄ + 10 mM KCl und in 0,1 M KClO ₄ + 10 mM KBr	175
80	Potentialantworten von Au(111) Arbeitselektroden in 0,1 M KClO ₄ + 10 mM KI und in 16 mM SDS / 50 mM NaClO ₄	176

Tabellenverzeichnis

1	$V_{\text{I,atom}}$ monoatomarer Spezies im Festkörper	10
2	r_{I} , $r_{\text{I,thermo}}$, $V_{\text{I,bare}}$ und $V_{\text{I,bare,thermo}}$ ionischer Spezies	12
3	V_{I}^{∞} , $V_{\text{I,elstr}}^{\infty}$ und $V_{\text{I,intr}}^{\infty}$ verschiedener Reaktionsspezies	13
4	Ladungsneutrale Substitutionsprozesse durch Oxid- oder Hydroxid-Spezies im sauren und neutralen Milieu sowie ladungsneutrale Substitution von adsorbiertem Hydrogensulfat durch Sulfat im Bereich der Cu UPD	81
5	Ladungsneutrale Koadsorptions- und Substitutionsprozesse im sauren, perchlorathaltigen, im sauren, sulfathaltigen und im neutralen, sulfathaltigen Milieu im Bereich der Ag UPD	104
6	$\Delta_{\text{R}}V_{\text{Modell}}$, $\Delta_{\text{R}}V_{\text{Exp}}$ und der Betrag der Differenz dieser Volumina . . .	142
7	Konzentrationen der Ionenspezies der verwendeten kupferhaltigen Elektrolyte	168
8	Konzentrationen der Ionenspezies der verwendeten silberhaltigen Elektrolyte	169

Abkürzungsverzeichnis

HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion, engl. <i>hydrogen evolution reaction</i>
STM	Rastertunnelmikroskopie, engl. <i>surface tunneling microscopy</i>
AFM	Rasterkraftmikroskopie, engl. <i>atomic force microscopy</i>
SEIRAS	oberflächenverstärkte IR-Absorptionsspektroskopie, engl. <i>surface-enhanced infrared absorption spectroscopy</i>
SNIFTIRS	subtraktiv normalisierte Grenzflächen-FTIR-Reflexionsspektroskopie, engl. <i>subtractively normalized interfacial Fourier transform infrared reflection spectroscopy</i>
EXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie, engl. <i>extended X-ray absorption fine structure</i>
WE	Arbeitselektrode, engl. <i>working electrode</i>
RE	Referenzelektrode, engl. <i>reference electrode</i>
CE	Gegenelektrode, engl. <i>counter electrode</i>
PEEK	Polyetheretherketon
EQCM	Quarzkristallmikrowaage, engl. <i>electrochemical quartz crystal microbalance</i>
ocp	Zellpotential ohne äußeren Stromfluss, engl. <i>open circuit potential</i>
UPD	Unterpotentialabscheidung, engl. <i>underpotential deposition</i>
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen, engl. <i>low-energy electron diffraction</i>
RHEED	Reflexion hochenergetischer Elektronenbeugung, engl. <i>reflection high-energy electron diffraction</i>
XRD	Röntgenbeugung, engl. <i>X-ray diffraction</i>
ORR	Sauerstoffreduktionsreaktion, engl. <i>oxygen reduction reaction</i>
SCE	Kalomelektrode, engl. <i>Saturated Calomel Electrode</i>
AES	Auger Elektronen Spektroskopie
CEELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie , engl. <i>Core Electron Energy Loss Spectroscopy</i>
LFM	laterale Kraftmikroskopie, engl. <i>lateral force microscopy</i>
SXRD	Oberflächenröntgenbeugung, engl. <i>surface x-ray diffraction</i>
pzc	Nullladungspotential, engl. <i>point of zero charge</i>
UHV	Ultrahochvakuum

IHP	innere Helmholtz-Schicht, engl. <i>inner Helmholtz plane</i>
OHP	äußere Helmholtz-Schicht, engl. <i>outer Helmholtz plane</i>
SDS	Natriumdodecylsulfat, engl. <i>sodium dodecylsulfate</i>
cmc	kritische Mizellenbildungskonzentration, engl. <i>critical micell concentration</i>

Chemikalienverzeichnis

Substanz	Summenformel	Hersteller	Reinheit
Argon	Ar	Air Liquide	>99,999%
Bismutoxid	Bi ₂ O ₃	Sigma Aldrich	99,999%
Kaliumbromid	KBr	Alfa Aesar	99,999%
Kaliumchlorid	KCl	Alfa Aesar	99,997%
Kaliumiodid	KI	Alfa Aesar	99,9%
Kaliumsulfat	K ₂ SO ₄	Merck	99,999%
Kupferoxid	CuO	Alfa Aesar	99,9995%
Kupfersulfat Pentahydrat	CuSO ₄ ·5 H ₂ O	Sigma Aldrich	99,999%
Natriumdodecylsulfat	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄	Sigma Aldrich	99,0%
Perchlorsäure 70%	HClO ₄	Merck	suprapur
Schwefelsäure 95-97%	H ₂ SO ₄	Merck	95-97%
Schwefelsäure 96%	H ₂ SO ₄	Merck	suprapur
Silberoxid	Ag ₂ O	Alfa Aesar	99,99%
Silbersulfat	Ag ₂ SO ₄	Merck	99,5%
Wasserstoffperoxid 30%	H ₂ O ₂	Merck	29-31%

Materialverzeichnis

Material	Hersteller
Saphir-Plättchen	Kyburz Sapphire
Goldpellets (99,999%)	WIELAND Edelmetalle
Kupfer-Folie (99,995+%)	ADVENT Research Materials
Silber-Folie (99,95+%)	Goodfellow
Palladium-Draht (99,95%)	ADVENT Research Materials
Platin-Draht (99,99+%)	WIELAND Edelmetalle
Viton O-Ringe	COG
Teflon-Folie	RCT Reichelt Chemietechnik GmbH + Co.
Teflon-Schlauch	SCP GmbH
Piezo-Kristall	PI Ceramic
Piezokeramisches Element	CONRAD
Schwing-Quarz	tectra
SMD-Drucksensor MS52XX	Mouser
Eisen-Konstantan Thermoelement (PR6442A/00)	Philips
3/2-Wege-Magnetventil (Typ 6014)	bürkert
Phosphor-Bronze Federblech	Modell- und Maschinenbau Bruno Hartmann

