

**Optische und elektrochemische Untersuchungen zur  
Wasserstoffentwicklung auf Silber-, Platin- und Gold-Einkristallen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorlegt von

Ralf Tölle

aus Neheim-Hüsten

DIP Digital Print; Witten

2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. A. Otto

Koreferent: Prof. Dr. K. Schierbaum

Tag der mündlichen Prüfung: 16.01.2003,





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>3</b>
2.1	Die Wasserstoffentwicklungsreaktion.....	3
2.1.1	Der Volmer-Tafel-Mechanismus .....	4
2.1.2	Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus .....	8
2.2	Die elektrochemische Doppelschicht .....	10
2.2.1	Die elektrolytische Seite.....	10
2.2.2	Die Metall-Seite .....	12
2.3	Die optischen Eigenschaften metallischer Festkörper .....	13
2.3.1	Definition der optischen Konstanten.....	14
2.3.2	Dämpfung .....	16
2.3.3	Modelle der optischen Konstanten.....	17
2.3.3.1	Kontinuumtheorie / Hagen-Rubens-Beziehung .....	17
2.3.3.2	Das Drude-Modell.....	17
2.3.4	Die Plasmafrequenz.....	20
2.3.5	Intraband-Übergänge.....	20
2.3.6	Interband-Übergänge.....	21
2.3.7	Die Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche .....	21
2.4	Drei-Phasen-Modell .....	24
2.5	Elektroreflexion.....	26
<b>3</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>28</b>
3.1	Präparation der Einkristalle.....	28
3.1.1	Silbereinkristalle.....	28
3.1.2	Charakterisierung der Silbereinkristalle.....	30
3.1.3	Platineinkristalle.....	33
3.1.4	Epitaxische Au(111) Filme .....	34
3.2	Optischer Aufbau .....	36
3.3	Elektrochemischer Aufbau .....	40
3.3.1	Allgemeines.....	40
3.3.2	Elektroreflexion.....	40
3.3.3	Hängender Meniskus.....	42
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>44</b>
4.1	Elektroreflexion auf Ag(111) .....	44
4.1.1	Elektroreflexion im Potentialbereich der Doppelschichtumladung .....	44
4.1.2	Elektroreflexion nach anodischer Vorbehandlung.....	46
4.1.3	Elektroreflexion während der Blei-Unterpotentialabscheidung.....	47

4.1.4	Elektroreflexion während der Wasserstoffentwicklung.....	49
4.2	Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) und Ag(100).....	52
4.2.1	Stabilität der Elektrode bei Faraday'scher Belastung .....	52
4.2.2	Wasserstoffentwicklung in neutralen Elektrolyten .....	55
4.2.3	Wasserstoffentwicklung in sauren Elektrolyten.....	62
4.3	Platinschichten auf Ag(111).....	65
4.3.1	Platindeposition im UHV .....	65
4.3.1.1	HER im System Ag(111) + x ML Platin in neutralen Elektrolyten .....	65
4.3.1.2	HER im System Ag(111) + x ML Platin in sauren Elektrolyten .....	70
4.3.1.3	HOR in neutralen H <sub>2</sub> -gesättigten Elektrolyten.....	76
4.3.1.4	HOR in sauren H <sub>2</sub> -gesättigten Elektrolyten .....	81
4.3.2	Platindeposition aus dem Elektrolyten.....	86
4.4	Platinschichten auf Au(111).....	91
4.4.1	ER auf Pt dekoriertem Ag(111) .....	94
4.5	Silberschichten auf Pt(111) .....	101
4.5.1	Silberdeposition mittels Unterpotentialabscheidung.....	101
4.5.2	Silberdeposition mittels Überpotentialabscheidung.....	107
4.5.3	Silberdeposition im UHV.....	109
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>112</b>
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>114</b>
6.1	Literaturverzeichnis.....	114
6.2	Abkürzungsverzeichnis .....	118

## 1 Einleitung

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion ist eine der am meisten untersuchten elektrochemischen Reaktionen. Van Troostwijk und Dienman berichteten erstmalig über die Zersetzung von Wasser durch eine elektrische Entladung in „brennbare Luft“ und „lebensspendende Luft“ im Jahr 1789. Zu diesem Zeitpunkt war ihnen die chemische Natur ihrer Beobachtung nicht bekannt. Erst J. W. Ritter erkannte die Reaktionen die während der Elektrolyse stattfinden. 1905 konnte J. Tafel experimentell die Abhängigkeit der Überspannung der Wasserstoffentwicklungsreaktion vom Elektrodenmaterial beweisen.

In der Folge gab es eine Reihe Versuche die Überspannung mit der Stellung des Metalls im Periodensystem zu verknüpfen. Im weiteren gab es Ansätze die Parameter der Wasserstoffentwicklung wie Überspannung und Austauschstromdichte mit physikalisch chemischen Eigenschaften der Metalle zu korrelieren. Die Konzepte von Bockris, der Korrelation der Austrittsarbeit mit der Austauschstromdichte, und Kristallik, der Korrelation der Metall-Wasserstoff-Bindungsenergie mit der Austauschstromdichte (vulcano curve), wurden später durch exaktere Werte der aufgetragenen physikalisch chemischen Größen in Frage gestellt. Der Ansatz von Trasatti, zwei elektrochemisch erhaltene Ergebnisse in Verbindung zu bringen, brachte 1976 das Ergebnis, dass mit kathodischeren Potential des „point of zero charge“ (pzc) das Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklung ebenfalls zu positiven Potentialen wandert. Wobei bis heute in der Literatur kein Konsens über die Signifikanz dieser Korrelation zu finden ist.

Einigkeit in der Literatur findet man über die elementaren Schritte der Wasserstoffentwicklungsreaktion. Sie beginnt mit der Adsorption eines Protons aus der Lösung (Volmer-Reaktion) mit anschließender Desorption (Heyrovsky- oder Tafel-Reaktion) zu molekularem Wasserstoff. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auf Silber- und Gold-Elektroden ist die Volmer-Reaktion, auf Platin-Elektroden die Heyrovsky-Reaktion.

Die meisten der bekannten Ergebnisse zur Wasserstoffentwicklung basieren auf Experimenten mit polykristallinen Elektroden mit der Folge dass, eine Unterscheidung der elektronischen und geometrischen Aspekte nicht möglich ist. Diese sind jedoch ausschlaggebend für die Struktur der Metall-Elektrolyt-Grenzfläche, die sowohl von der Metallseite als auch von der Elektrolytseite beeinflusst wird.

Einen Schwerpunkt dieser Arbeit bildet die Untersuchung der Wasserstoffentwicklung auf einkristallinen Elektroden. Dazu werden die nieder-indizierten Oberflächen bezüglich des Einsatzpunktes der Wasserstoffentwicklung sowie der Einfluss der Anionen auf die Reaktivität verglichen.

Da Silber im bezug auf die Wasserstoffentwicklung eine große Überspannung zeigt und Platin als überspannungsfrei bezeichnet wird, bildet dieses System einem weiteren Schwerpunkt. Es werden durch Vakuum- und elektrochemische Methoden dünne Schichten des Fremdmetalls auf die Elektrodenoberfläche gebracht und die elektrochemischen Eigenschaften dieser Schichten während der Wasserstoffentwicklung untersucht.

Im weiteren werden mit der Elektreflexion die optischen Eigenschaften der Oberflächen während Faraday'scher Reaktionen untersucht. Diese Methode geht auf Feinleib zurück und liefert eine Reihe Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Metalle im Doppelschichtumladungsbereich, während der Deckschichtbildung durch Adsorbate und bei Ablauf elektrochemischer Reaktionen.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Die Wasserstoffentwicklungsreaktion

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER) wurde zuerst eingehend von J. Tafel [taf05] anhand stationärer Strom-Spannungs-Kurven untersucht. Seit dieser Zeit ist sie eine der am meisten untersuchten elektrochemischen Reaktionen, deren Mechanismen noch immer nicht vollständig aufgeklärt sind. Einigkeit herrscht in der Literatur allerdings über die in sauren Elektrolyten ablaufende Bruttoreaktion,



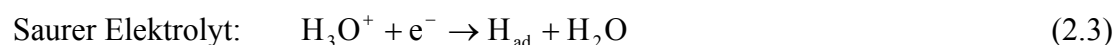
die in folgende Teilschritte zerlegt werden kann:

#### 1. Antransport von $\text{H}_3\text{O}^+$ zur Phasengrenze

In neutralen und schwach sauren Elektrolyten wird bei hohen Stromdichten ein zu  $c_0(\text{H}_3\text{O}^+)$  proportionaler Grenzstrom der Wasserstoffentwicklung beobachtet. In genügend sauren Elektrolyten ( $\text{pH} < 1$ ) kann ein Diffusionsgrenzstrom in einer Größenordnung von  $100 \text{ A cm}^{-2}$  beobachtet werden. In diesem Fall und bei kleinen Stromdichten kann der Teilschritt der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Diffusion bei kinetischen Betrachtungen zur  $\text{H}_2$ -Abscheidung vernachlässigt werden.

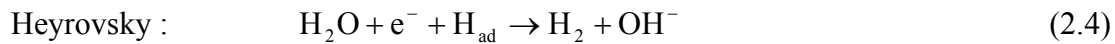
#### 2. Bildung adsorbierten Wasserstoffs

Durch die Reduktion von Protonen oder aus Wassermolekülen wird adsorbierter Wasserstoff ( $\text{H}_{\text{ad}}$ ) auf der Elektrodenoberfläche gebildet (Volmer-Reaktion [erd30]). In Abhängigkeit des pH-Wertes ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen:



### 3. Bildung molekularen Wasserstoffs

Die Bildung molekularen Wasserstoffes kann über zwei Reaktionswege verlaufen, man unterscheidet zwischen der Heyrovsky [hey25] und der Tafel-Reaktion [taf05].



Die Bildung von  $\text{H}_2$  nach dem Heyrovsky-Mechanismus wird im allgemeinen „Elektrochemische Desorption“ genannt, wobei die Tafel-Reaktion als katalytische Reaktion bezeichnet wird.

### 4. Abtransport der $\text{H}_2$ -Moleküle

Bei kleinen Stromdichten kann der gebildete Wasserstoff im Elektrolyten gelöst werden (Löslichkeit  $\text{H}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ :  $763 \mu\text{mol l}^{-1}$  [lax67]) und in den Elektrolyten diffundieren. Bei hohen Stromdichten bildeten sich  $\text{H}_2$ -Blasen, die für eine zusätzliche Rührung des Elektrolyten und somit zu einer zusätzlichen Erhöhung des Diffusionsgrenzstroms der Wasserstoffentwicklung führen.

#### 2.1.1 Der Volmer-Tafel-Mechanismus

Auf „aktiven“ Metallen (Pt, Pd, Ir, Rh), die die Aufspaltung von  $\text{H}_2$  in H-Atome katalysieren, kann bei kleinen kathodischen Überspannungen die Stromspannungskurve in die einzelnen Teilschritte der Wasserstoffentwicklungsreaktion zerlegt werden. Auf „inaktiven“ Metallen können je nach Elektrodenmaterial die Teilreaktionen der Wasserstoffentwicklungsreaktion in gleichen Maßen gehemmt sein. Im allgemeinsten Fall gilt dann für die Teilreaktionsstromdichten:

$$j_2 - j_1 = j_3 \quad (2.6)$$

mit  $j_1$ : Stromdichte der Volmer-Reaktion  
 $j_2$ : Stromdichte der Tafel-Reaktion  
 $j_3$ : Stromdichte der Heyrovsky-Reaktion

Tafel nahm an, dass die Durchtrittsreaktion schnell und die Rekombination langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend ist. Es kommt so zu einer der Stromdichte äquivalenten Bedeckung der Elektrodenoberfläche mit adsorbierten H-Atomen, man erhält für die Reaktionsüberspannung einen Wert von:

$$\eta_r = -\frac{RT}{F} \ln \frac{\Theta_H}{\Theta_H^0} \quad (2.7)$$

mit  $\Theta_H^0$ : Gleichgewichtsbedeckungsgrad mit molekularem Wasserstoff  
 $\Theta_H$ : Bedeckungsgrad mit molekularem Wasserstoff  
 $\eta_r$ : Reaktionsüberspannung

Für die Volmer-Reaktion erhält man:

$$k_1(\eta_r)[H_3O^+](1 - \Theta_H) = k_{-1}(\eta_r)\Theta_H \quad (2.8)$$

mit  $k_1$ : Geschwindigkeitskonstante der Volmerreaktion  
 $k_{-1}$ : Geschwindigkeitskonstante der Volmerreaktion - Rückreaktion  
 $[H_3O^+]$ : Protonenkonzentration vor der Oberfläche

Beim Gleichgewichtspotential kann der Bedeckungsgrad durch

$$\frac{\Theta_H^0}{(1 - \Theta_H)} = \frac{k_1(0)[H_3O^+]}{k_{-1}} = K_0 \quad (2.9)$$

bestimmt werden. Für beliebige Potentiale gilt:

$$K = K_0 e^{\frac{-\eta_r F}{RT}} \quad (2.10)$$

Man erhält mit (2.10) und (2.9) einen potentialabhängigen Term für den Bedeckungsgrad.

$$\frac{\Theta_H}{1 - \Theta_H} = K_0 e^{\frac{-\eta_r F}{RT}} \quad (2.11)$$

oder

$$\Theta_H = \frac{K_0 e^{\frac{-\eta_r F}{RT}}}{1 + K_0 e^{\frac{-\eta_r F}{RT}}} \quad (2.12)$$

Die Stromdichte der Volmer-Tafel-Reaktion in Abhängigkeit der Wasserstoffbedeckung ergibt sich zu:

$$j = Fk_2 \Theta_H^2 - Fk_{-2} [H_2] (1 - \Theta_H)^2 \quad (2.13)$$

mit  $k_2$ : Geschwindigkeitskonstante der Tafel-Reaktion

$k_{-2}$ : Geschwindigkeitskonstante der Tafel-Reaktion - Rückreaktion

$[H_2]$ : Wasserstoffkonzentration vor der Elektrodenoberfläche

Im Gleichgewicht wird  $j = 0$  und damit  $k_{-2} = k_2 K_0^2$ . Damit ergibt sich die Stromdichte zu:

$$j = Fk_2 K_0^2 \left( \frac{e^{-\frac{2\eta_r F}{RT}}}{\left[1 + K_0 e^{-\frac{2\eta_r F}{RT}}\right]^2} - \frac{[H_2]}{\left[1 + K_0 e^{-\frac{2\eta_r F}{RT}}\right]^2} \right) \quad (2.14)$$

Tafel setzt voraus, dass der Bedeckungsgrad für alle Spannungen klein und damit  $K_0 \exp(-\eta F/RT) \ll 1$  ist. Unter gleichzeitiger Vernachlässigung der Rückreaktion erhält man die Tafel'sche Gleichung:

$$\eta_r = a - \frac{RT}{2F} \ln j = a - 0,029 \text{ V} \ln j \quad (2.15)$$

Der Wert der Konstante  $a$  fällt mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit der Kombination der adsorbierten H-Atome zu  $H_2$ . Die Größe  $a$  ist vom gewählten Elektrodenmaterial abhängig und damit kann über die Tafel'sche Gleichung eine Erklärung über die unterschiedlichen kathodischen Einsatze der Wasserstoffentwicklung gegeben werden. Obwohl der von Tafel empirisch gefundene halblogarithmische Verlauf der Strom-Spannungskurve qualitativ mit den Ergebnissen übereinstimmt, findet man experimentell in den meisten Fällen für die Neigung (b-Faktor) einen etwa viermal kleineren Wert.

Diese Uneinstimmigkeiten führten zu der Annahme, dass statt der Tafel-Reaktion die Durchtrittsreaktion (Volmer-Reaktion) als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der  $H_2$ -Entwicklung anzusehen ist. Unter der Bedingung  $z=1$ ; wird die Butler-Volmer-Gleichung zu:

$$j = j_D^+ + j_D^- = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[ - \frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta_D \right] \right\} \quad (2.16)$$

mit:  $j$ : Gesamtstromdichte

$j_D^+$ : anodische Teilstromdichte der Durchtrittsreaktion

$j_D^-$ : kathodische Teilstromdichte der Durchtrittsreaktion

$j_0$ : Austauschstromdichte

$\alpha$ : Durchtrittsfaktor

$\eta_D$ : Überspannung

Für große kathodische Überspannungen erhält man die Tafel-Gleichung in der Form:

$$\eta_D = a - \frac{RT}{(1-\alpha)F} \ln \frac{j_D^-}{j_0} = a - 0,118 \text{ V} \log \frac{j_D^-}{j_0} \quad (2.17)$$

Wobei die Größe  $b = 2,3 RT / (1-\alpha)F$  als Tafel-Neigung oder b-Faktor bezeichnet wird. Für  $25^\circ\text{C}$ ,  $z = 1$  und  $\alpha = 1/2$  wird  $b = 118 \text{ mV}$ . Diese Tafel-Neigung wird auch experimentell auf „inaktiven“, d.h. die Wasserstoffentladung nicht katalysierenden, Metallen gefunden. Dies führt zu der Annahme, dass bei diesen Systemen die Durchtrittsreaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

### 2.1.2 Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus

Bei zunehmendem Bedeckungsgrad der Oberfläche mit adsorbiertem Wasserstoff wird die H<sub>2</sub>-Entwicklung in steigendem Maße über eine Parallelreaktion zur Volmer-Tafel-Reaktion stattfinden. Der Volmer-Heyrovsky-Mechanismus lässt die Rekombination zweier H<sub>ad</sub>-Spezies zur H<sub>2</sub>-Bildung außer acht. Die H<sub>2</sub>-Entwicklung erfolgt hier über die Entladung eines Protons auf dem adsorbierten Wasserstoff und der sofortigen Desorption des gebildeten H<sub>2</sub>-Moleküls. Es gilt:

$$j = j_1 + j_2 \quad \text{und} \quad j_1 = j_2 = j/2 \quad (2.18)$$

mit  $j$ : Gesamtstromdichte der Volmer-Heyrovsky-Reaktion  
 $j_1$ : Teilstromdichte der Volmer-Reaktion  
 $j_2$ : Teilstromdichte der Heyrovsky-Reaktion

Die Teilstromdichten  $j_1$  und  $j_2$  gehorchen beide der Butler-Volmer-Gleichung jedoch mit den unterschiedlichen Durchtrittsfaktoren  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  (Ableitung nach [vet55]):

$$j = 2j_{02} \exp\left(\frac{\alpha_2 F}{RT} \eta\right) \frac{1 - \exp\left(-\frac{2F}{RT} \eta\right)}{1 + \frac{j_{02}}{j_{01}} \exp\left(-\frac{(1 + \alpha_1 - \alpha_2)F}{RT} \eta\right)} \quad (2.19)$$

mit:  $j_{01}$ : Austauschstromdichte der Heyrovsky-Reaktion  
 $j_{02}$ : Austauschstromdichte der Volmer-Reaktion  
 $\alpha_1$ : Durchtrittsfaktor der Heyrovsky-Reaktion  
 $\alpha_2$ : Durchtrittsfaktor der Volmer-Reaktion

Für hohe kathodische Überspannungen ( $\eta \ll 0$ ) erhält man:

$$j = -2j_{01} \exp\left(\frac{(1 - \alpha_1)F}{RT} |\eta|\right) \quad (2.20)$$

Die kinetischen Daten für die HER wichtigsten Metalle sind in Tabelle 2-1 aufgelistet. Die Ergebnisse beziehen sich auf Messungen auf polykristallinen Oberflächen in sauren Elektrolyten.

Tabelle 2-1: Ausgewählte Daten der Wasserstoffentwicklungsreaktion auf Metallen

Elektrodenmaterial	b-Faktor [mV/dec]	Austauschstromdichte -log $i_{0,H}$ [A]	Mechanismus
Pb	110 - 120	11,4	V(rds), H
Tl	140	11,5	V(rds), H
Hg	116	12,3	V(rds), H
Cd	120 - 130	11,6	V(rds), H
Sn	120	10,0	V(rds), H
Zn	120	10,5	V(rds), H
Bi	110	10,4	V(rds), H
Ag	120	11,0	V(rds), H
Au	100 - 140	6,5	V(rds), H
Cu	100 - 120	7,8	V(rds), H
Fe	120 - 130	5,6	V(rds), H
Co	150	5,3	V(rds), H
Ni	100 - 140	5,25	V(rds), H
Pt (anodisch aktiviert) (große j) (vergiftet)	30 100 - 140 120 - 130	3,1	V, T(rds) V, H(rds) V(rds)
Re	30 - 40	3,0	V, T(rds)
W	100 - 120	6,4	V, H(rds)
Mo	100	7,3	V, H(rds)
Ti	120 - 180	8,3	V, H(rds)

V: Volmer-Mechanismus; T: Tafel-Mechanismus; H: Heyrovsky-Mechanismus

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (rds) gekennzeichnet.

b-Faktor und Reaktionsmechanismus aus [kri70]

Austauschstromdichte aus [tra72]

## 2.2 Die elektrochemische Doppelschicht

Das wichtigste elektrochemische System ist die Phasengrenze zwischen einem Metall und einem (meist wässrigen) Elektrolyten. Zur Interpretation elektrochemischer Prozesse ist es notwendig die Struktur der Phasengrenze zu kennen, sowie die Potential- und Stromdichteabhängigkeit der Ionenverteilung in der Doppelschicht.

### 2.2.1 Die elektrolytische Seite

Gouy-Chapman und Helmholtz entwickelten Theorien zur elektrochemischen Doppelschicht unter Vernachlässigung des Einflusses des Metalls. In der Gouy-Chapman-Theorie betrachtet man das Metall als einen perfekten Leiter und die solvatisierten Ionen als Punktladungen in einem dielektrischem Kontinuum. Für einen 1:1 Elektrolyten erhält man mit der Boltzmann-Verteilung einen Konzentrationsgradienten der Ionen senkrecht (x-Richtung) zur Elektrodenoberfläche:

$$c_i(x) = c_0 \exp\left[-\frac{z_i e \varphi(x)}{kT}\right] \quad (2.21)$$

mit:  $c_i$ : Konzentration der Ionen im Abstand  $x$  vor der Elektrode

$c_0$ : Konzentration der Ionen im Innern des Elektrolyten

$z_i$ : Ladung des Ions

$\varphi(x)$  : elektrostatisches Potential ( $\varphi = 0$  im Innern des Elektrolyten)

Daraus ergibt sich ein exponentieller Potentialabfall innerhalb der Gouy-Chapman-Schicht.

Die Helmholtz-Theorie beschreibt die Doppelschicht bei höheren Konzentrationen als starre Schicht. In Abwesenheit spezifischer Adsorption befinden sich direkt vor der Elektrode nur Lösungsmittelmoleküle. Eine Überschussladung auf der Elektrode wird elektrolytseitig durch eine starre Monolage von solvatisierten Ionen entgegengesetzter Ladung kompensiert. Innerhalb dieser Schicht fällt das Potential linearer ab.



Die Modelle von Helmholtz und Gouy-Chapman gelten jeweils nur für Grenzfälle:

- beide Theorien vernachlässigen spezifische Adsorption
- die Gouy-Chapman-Theorie gilt nur bei unendlicher Verdünnung
- die Helmholtz-Theorie gilt nur bei hoch konzentrierten Elektrolyten

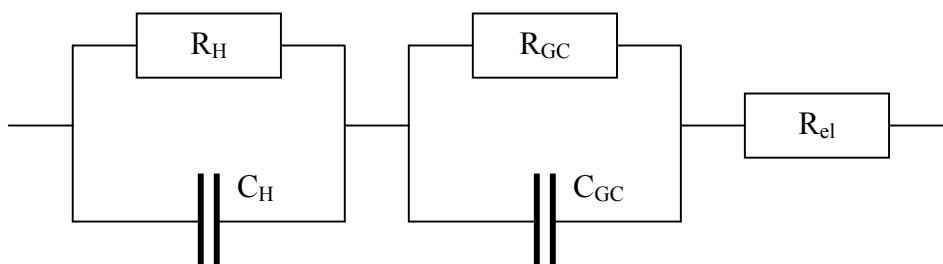
1924 kombinierte Stern [ste24] beide Theorien. Als Ergebnis erhielt er ein Doppelschichtmodell, das aus einer starren Helmholtz-Schicht direkt vor der Elektrode und einer daran anschließenden diffusen Gouy-Chapman-Schicht besteht. Innerhalb der starren Doppelschicht findet man einen linearen, in der diffusen Doppelschicht einen exponentiellen Potentialabfall.

Die Kapazität der Helmholtz-Schicht  $C_H$  ist im Gegensatz zur Kapazität der Gouy-Chapman-Schicht  $C_{GC}$  unabhängig von der Konzentration des Elektrolyten. Die Gesamtkapazität der elektrolytischen Doppelschicht  $C_{DS}$  berechnet sich zu:

$$\frac{1}{C_{DS}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (2.22)$$

Man erhält die Kapazität der inneren (Helmholtz)Schicht  $C_i$  durch Auftragung von  $1/C_{DS}$  gegen die berechnete inverse Kapazität  $1/C_{GC}$  (Parson-Zobel-Auftragung [par65]), der Achsenabschnitt entspricht  $1/C_i$ . Ein nicht linearer Verlauf in dieser Auftragung deutet auf eine spezifische Adsorption von Ionen hin.

Elektrochemische Prozesse werden als Reihenschaltung der RC-Glieder der Helmholtz- und Gouy-Chapman-Schicht beschrieben. Als Ersatzschaltbild der gesamten Doppelschicht erhält man folgende Reihenschaltung:



mit:  $R_H$ : Durchtrittswiderstand der Helmholtzschicht  
 $C_H$ : Kapazität der Helmholtzschicht  
 $R_{GC}$ : Durchtrittswiderstand der Gouy-Chapman-Schicht  
 $C_{GC}$ : Kapazität der Gouy-Chapman-Schicht  
 $R_{el}$ : Elektrolytwiderstand zwischen Mess- und Gegenelektrode

### 2.2.2 Die Metall-Seite

Die oben genannten Modelle ignorieren, dass Metalle keineswegs perfekte Leiter sind, vielmehr dringen elektrische Felder ca.  $0,5 \text{ \AA}$  in die Oberfläche ein und beeinflussen dort die Elektronenverteilung. Im makroskopischen Maßstab spielt diese Eigenschaft keine Rolle, in der elektrochemischen Doppelschicht stehen sich die Ladungen jedoch sehr dicht ( $2 - 3 \text{ \AA}$ ) gegenüber.

1970 veröffentlichten Lang und Kohn [lan70] das Jellium-Modell für Metalle, das später in die Doppelschicht-Theorie eingearbeitet wurde [kor84, bad83, sch83a]. Es beschreibt die elektronischen Eigenschaften von Metallen und ihren Oberflächen.

Die Ionen des Metallgitters verschmieren zu einen positiven Ladungshintergrund, der an der Oberfläche abrupt auf Null abfällt. Die Elektronen werden als Plasma betrachtet, welches mit der positiven Hintergrundladung, äußeren elektrischen Feldern und dem angrenzenden Elektrolyten in Wechselwirkung treten kann. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen vor der Oberfläche, der positiven Hintergrundladung, ist größer Null und fällt exponentiell mit steigendem Abstand von der Oberfläche ab.

Vor der Oberfläche befindet sich so eine negative Überschussladung die im Metall von einem Elektronenmangel und damit einer positiven Ladung kompensiert wird. Es bildet sich ein Dipolmoment, dieses kann durch äußere elektrostatische Felder beeinflusst werden. In diesem Fall entsteht eine Überschussladung, die das Oberflächendipolmoment und damit auch das Oberflächen-Dipolpotential ändert. Die Elektronen an der Oberfläche stellen somit ein polarisierbares Medium dar, dass eine Kapazität  $C_J$  aufweist und bei der Berechnung der Gesamtkapazität mitbetrachtet werden muss:

$$\frac{1}{C_{DS}} = \frac{1}{C_J} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (2.23)$$

mit:  $C_{DS}$ : Doppelschichtkapazität  
 $C_J$ : Kapazität des Oberflächendipols (Jellium)  
 $C_H$ : Kapazität der Helmholtzschicht  
 $C_{GC}$ : Kapazität der Gouy-Chapman-Schicht

### 2.3 Die optischen Eigenschaften metallischer Festkörper

Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen Festkörper, so wird ein Teil der Strahlung an der Oberfläche reflektiert und ein verbleibender Teil durchdringt den Festkörper und wird dabei mehr oder weniger stark adsorbiert.

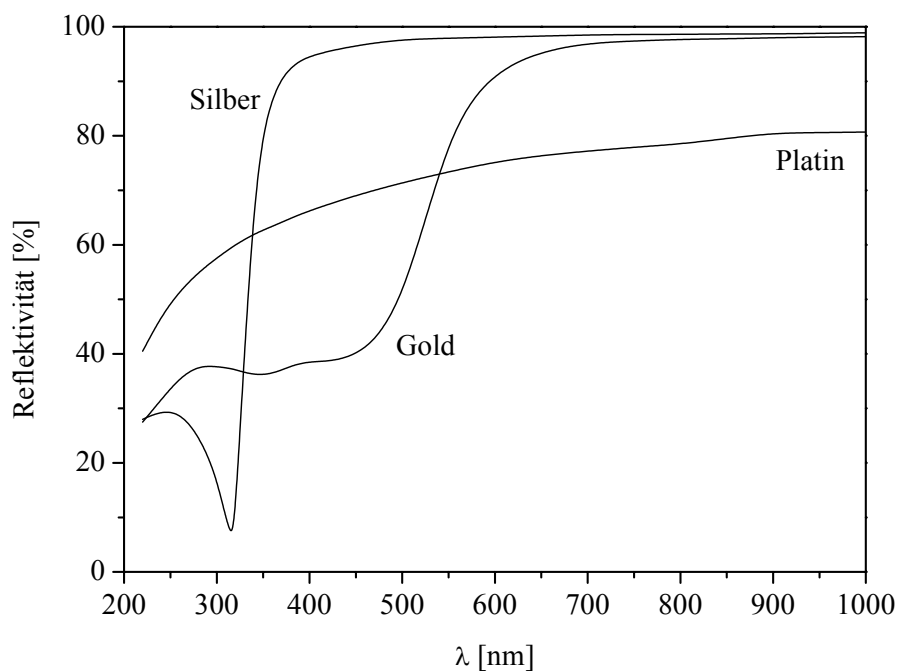


Abbildung 2-1: Absolute Reflektivität von frisch aufgedampften Gold-, Silber- und Platinfilmen im UHV;  $\Theta$ :  $0^\circ$

### 2.3.1 Definition der optischen Konstanten

Die Ausbreitung einer transversalen Welle in einem leitenden energieadsorbierenden Medium beschreiben die Maxwell-Gleichungen bei Abwesenheit unkompensierter Ladungen. Die Vektoren des elektromagnetischen Feldes sind durch die sogenannten Materialgleichungen verknüpft:

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu\mathbf{H}, \quad \mathbf{j} = \sigma\mathbf{E} \quad (2.24)$$

mit:	$\mathbf{D}$ = elektrische Verschiebung	[C/m <sup>2</sup> ]
	$\varepsilon$ = Dielektrizitätsfunktion	[C/Vm]
	$\mathbf{E}$ = elektrische Feldstärke	[V/m]
	$\mathbf{B}$ = magnetische Verschiebung	[Vs/m <sup>2</sup> ]
	$\mu$ = Permeabilität	[Vs/Am]
	$\mathbf{H}$ = magnetische Feldstärke	[A/m]
	$\mathbf{j}$ = Leitungsstromdichte	[A/m <sup>2</sup> ]
	$\sigma$ = elektrische Leitfähigkeit	[ $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ]

Die materialspezifischen Größen  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  sind im allgemeinen Tensoren zweiter Ordnung. Betrachtet man nur homogene isotrope Festkörper, so gehen die Tensoren  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  in die Skalare  $\varepsilon$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  über. Man setzt im allgemeinen an:

$$\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r \quad \mu = \mu_0\mu_r \quad (2.25)$$

Dabei ist  $\varepsilon_0$  die Influenzkonstante (Dielektrizität des Vakuums) und  $\mu_0$  die Induktionskonstante (Induktion des Vakuums). Die dimensionslosen Größen  $\varepsilon_r$  und  $\mu_r$  werden relative Dielektrizitätsfunktion und relative Permeabilität genannt.

Da  $\varepsilon_r$ ,  $\mu_r$ , und  $\sigma$  frequenzabhängige Größen sind gilt:  $\varepsilon_r = \varepsilon_r(\omega)$ ,  $\mu_r = \mu_r(\omega)$  und  $\sigma = \sigma(\omega)$ . Gilt das Ohmsche Gesetz  $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$  und postuliert man die Abwesenheit unkompensierter Ladungen, erhält man die Telegraphen-Gleichung, die die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem leitenden Medium beschreibt.

$$\Delta \mathbf{E} = \frac{\epsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4 \pi \mu \sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.26)$$

Bei praktisch allen Metallen und Halbleitern (bei  $T > 0$  K) findet man  $\sigma \neq 0$ . Die elektrischen Leitfähigkeiten der für dies Arbeit wichtigsten Metalle sind in Tabelle 2-2 aufgeführt. Für diese Materialien ergibt sich als eine fundamentale Lösung der Telegraphen-Gleichung ( $q =$  in Ausbreitungsrichtung weisender Wellenvektor) :

Tabelle: 2-2

Metall	$\sigma_0 * 10^7$ [ $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ]
Ag	6,17
Au	4,13
Pt	0,95
Cu	5,81

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{\pm i(\omega t - q r)} \quad (2.27)$$

Der Grenzfall  $\sigma = 0$  tritt bei Isolatoren auf, die anhand der Telegraphen-Gleichung elektromagnetische Wellen ausnahmslos ungedämpft passieren lassen sollten. Tatsächlich gibt es eine Reihe farbiger Isolatoren, diese zeigen für einige Frequenzen eine Resonanz in der Dielektrizitätsfunktion. In diesem Fall wird  $\epsilon(\omega)$  komplex:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon + i \frac{4 \pi \sigma}{\omega} = \epsilon + i \epsilon' \quad (2.28)$$

Setzt man dieses Ergebnis in die Dispersionsbeziehung für elektromagnetische Wellen

$$q = \omega \sqrt{\epsilon \mu} \quad (2.29)$$

ein, so ergibt sich mit  $c = 1/(\mu_0 \epsilon_0)^{1/2}$  ein komplexer Wellenvektor zu:

$$q^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \tilde{\epsilon} \mu \quad (2.30)$$

Mit Hilfe der Dispersionsbeziehung  $q = n (\omega/c)$  erhält man den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$  :

$$\tilde{n} = n + ik = \frac{c}{\omega} q \quad (2.31)$$

mit:  $n$  = (reeller) Brechungsindex  
 $k$  = Absorptionskonstante oder Extinktionskoeffizient

daraus ergibt sich für  $n$  und  $k$ :

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\right)^2} + 1} \quad \text{und} \quad k = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{2}} \sqrt{\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\right)^2} - 1} \quad (2.32)$$

Es ergeben sich so zwischen den Real- und Imaginärteilen von  $\tilde{\varepsilon}$  und  $\tilde{n}$  die Beziehungen:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (2.33)$$

Diese Beziehungen gelten jedoch nur wenn  $\varepsilon$ ,  $\sigma$ ,  $n$  und  $k$  bei der gleichen Frequenz gemessen werden, da diese Größen bei großen Frequenzen Dispersion aufweisen.

### 2.3.2 Dämpfung

Die Eigenschaften eines Festkörpers bestehen grundsätzlich aus zwei Teilen, den Eigenschaften der Oberfläche und der des Inneren. An einer Festkörperoberfläche wird eine eintreffende elektromagnetische Welle teilweise reflektiert, teilweise dringt sie in den Festkörper ein und pflanzt sich in ihm mehr oder weniger gedämpft fort. Für eine sich in  $z$ -Richtung ausbreitende Welle gilt für die in  $x$ -Richtung schwingende elektrische Komponente:

$$E_x = E_0 \underbrace{e^{-\frac{\omega k}{c} z}}_{\text{Dämpfung}} \underbrace{e^{i(\omega t - qz)}}_{\text{Amplitude}} \quad (2.34)$$

An der Festkörperoberfläche hat die Amplitude einer eindringen Welle ihren Maximalwert. Die Wegstrecke entlang derer die Amplitude auf den  $e$ -ten Teil ihres Wertes bei  $z = 0$  gefallen ist, nennt man Skintiefe. Sie liegt für sichtbares Licht bei Metallen im Bereich von  $4 \cdot 10^{-8}$  m.

### 2.3.3 Modelle der optischen Konstanten

#### 2.3.3.1 Kontinuumtheorie / Hagen-Rubens-Beziehung

Neben Absorption elektromagnetischer Strahlung reflektieren Metalle den größten Teil der einfallenden Strahlungsleistung. Die Reflektivität zeigt im weiteren eine Dispersion, die anhand makroskopischer und mikroskopischer Modelle beschrieben wird.

Im infraroten Spektralbereich lässt sich die Reflektivität mit der Hagen-Rubens-Beziehung beschreiben:

$$R = 1 - 2\sqrt{\frac{\nu}{\sigma_0}} \quad (2.35)$$

mit: R: Reflektivität in %

$\nu$ : Frequenz der elektromagnetischen Strahlung

$\sigma_0$ : Gleichstromleitfähigkeit

Sie beruht auf einer makroskopischen Betrachtungsweise die den atomaren Aufbau der Materie vernachlässigt, und gilt auf grund der gemachten Annahmen nur für den infraroten Spektralbereich ( $\nu < 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ). Hier zeigen Metalle mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit auch einen hohen Reflexionsgrad.

#### 2.3.3.2 Das Drude-Modell

Im UV/VIS-Bereich nimmt das Reflexionsvermögen für viele Metalle stärker ab als anhand der Hagen-Rubens-Beziehung erwartet wird. Diese Dispersion der Reflektivität wurde zuerst von Drude befriedigend erklärt indem er annahm, dass die Elektronen eines Metalls frei beweglich sind und in elektrischen Feldern beschleunigt werden. Im einfachsten Modell vernachlässigt man den Einfluss von Gitterfehlern und Phononen, d. h. die Elektronen werden

nicht im Metallgitter gedämpft und ihre mittlere freie Weglänge kann als unendlich angesehen werden.

Reale, nicht ideale Gitter besitzen Fremdatome, Zwischengitteratome, Leerstellen, Versetzungen und Phononen, es kommt zu Stößen von Elektronen mit Gitteratomen, die beschleunigten freien Elektronen werden gestört. Der Ansatz der Drude-Formel ist eine Schwingungsgleichung, die eine homogene Verschiebung des gesamten Elektronengases gegen die Atomrümpfe beschreibt und die phänomenologisch um ein Dämpfungsglied erweitert wird:

$$m^* \frac{d^2x}{dt^2} + \underbrace{\gamma \frac{dx}{dt}}_{\text{Dämpfungsglied}} = -eE \quad (2.36)$$

mit:  $m^*$ : Effektive Masse des Elektrons  
 $x$ : Verschiebung  
 $\gamma$ : Dämpfungskonstante  
 $e$ : Elementarladung

Die Dämpfung wird als eine der Elektronenbewegung entgegen wirkende Reibungskraft betrachtet. Im Gleichstromfall ist

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (2.37)$$

und die Driftgeschwindigkeit der Elektronen kann als konstant angesehen werden:

$$\frac{dx}{dt} = v = \text{const.} \quad (2.38)$$

Daraus folgt:

$$\gamma \frac{dx}{dt} = -eE \quad (2.39)$$



Mit  $j = -N_f e v$  ( $j$  = Stromdichte;  $N_f$  = Anzahl der freien Elektronen je  $\text{cm}^3$ ) erhält man:

$$j = \frac{N_f e^2}{\gamma} E \quad (2.40)$$

Die Stromdichte  $j$  ist über das Ohmsche Gesetz,  $j = \sigma_0 E$ , mit der elektrischen Feldstärke verknüpft. Der Proportionalitätsfaktor  $\sigma_0$

$$\sigma_0 = N_f e^2 / \gamma \quad (2.41)$$

wird als elektrische Leitfähigkeit und hier im speziellen als elektrische Gleichstromleitfähigkeit bezeichnet. Durch Einsetzen erhält man eine modifizierte Schwingungsgleichung:

$$m^* \frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{N_f e^2}{\sigma_0} \frac{dx}{dt} = eE \quad (2.42)$$

Eine Lösung dieser Gleichung erhält man durch den Ansatz  $x = x_0 \exp(i\omega t)$  und zweimaliges integrieren.

$$-m^* \omega^2 x + \frac{N_f e^2}{\sigma_0} \omega x i = eE \quad (2.43)$$

Durch Auflösen nach  $x$  (Verschiebung), Substitution durch  $P = exN_f$  (Polarisation) und Einsetzen in die aus der Elektrodynamik bekannte Gleichung

$$\epsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E} = 1 - 4\pi \frac{e^2 N_f}{m^* \omega^2} \quad (2.44)$$

folgt:

$$\tilde{\epsilon} = 1 - \frac{1}{\frac{\omega}{4\pi\sigma_0} i - \frac{m^*}{4\pi N_f e^2} \omega^2} \quad (2.45)$$

Mit den Beziehungen der Plasmafrequenz und  $\omega_p$  ( $\tau = \gamma^{-1}$ )

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N_f e^2}{m^*}} = \sqrt{\frac{4\pi \sigma_0}{\tau m^*}} \quad (2.46)$$

erhält man die Drude Gleichung:

$$\tilde{\epsilon} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega i \gamma} \quad (2.47)$$

### 2.3.4 Die Plasmafrequenz

Bei Erreichen der Plasmafrequenz  $\omega_p$  setzt eine longitudinale Eigenschwingung des Elektronengases, auch Plasmon genannt, ein. An dieser Stelle wird  $\tilde{\epsilon} = 0$ , wenn die Dämpfung vernachlässigt wird. Die Plasmafrequenzen lassen sich aus den Elektronendichten und der angenommenen effektiven Elektronenmasse berechnen.

Bei den meisten Metallen wird diese longitudinale Eigenschwingung jedoch durch Interbandanregungen stark gedämpft und das Plasmon nahezu undefinierbar anhand der realen optischen Konstanten.

### 2.3.5 Intraband-Übergänge

Wenn ein Elektron innerhalb eines Bandes eines freien Elektronengas-Metalls optisch angeregt wird, spricht man von einem Intraband-Übergang. Für einen Intraband-Übergang ist eine Impulsaufnahme notwendig und daher ist eine Streuung am Kristallgitter nötig.

### 2.3.6 Interband-Übergänge

Die elektronischen Anregungen in Atomen oder Molekülen sind charakterisiert durch eine scharf definierte Schwellenenergie. In einem Festkörper werden die elektronischen Zustände durch Energiebänder  $\omega = (\underline{k})$  beschrieben. Die Schwellenenergie der Anregung vom 4d Band in das 5s Band bei Silber liegt bei 3,9 eV [woo72]. Innerhalb der elektronischen Bandstruktur eines Festkörpers besteht die Absorption aus allen möglichen Übergängen zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen des gleichen  $\underline{k}$ -Vektors. In diesem Zusammenhang steht  $\underline{k}$  für den Wellenvektor des Elektrons im Kristall.

### 2.3.7 Die Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche

Beim Auftreffen einer elektromagnetischen Welle aus einem Medium mit einem Brechungsindex  $n_i$  auf eine Grenzfläche mit einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_t$ ,

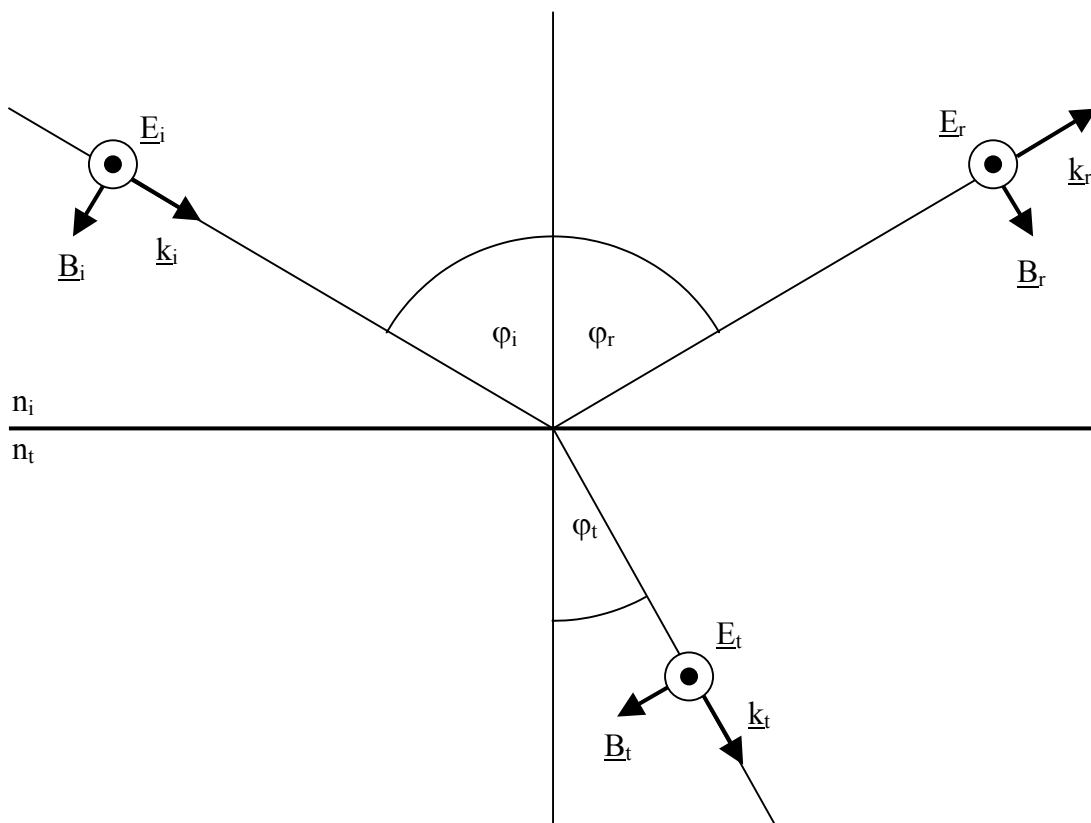


Abbildung 2-2: Reflexion und Brechung an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften unter der Annahme  $n_i < n_t$

findet sowohl Reflexion als auch Brechung an der Grenzfläche statt. Die einfallende elektromagnetische Welle mit der elektrischen Feldstärke  $\underline{E}_i$ , der magnetischen Verschiebung  $\underline{B}_i$  und der Ausbreitungsrichtung  $\underline{k}_i$ , trifft unter dem Winkel  $\varphi_i$  auf die Grenzfläche zweier Medien. Ein Teil der Flussdichte wird unter dem Winkel  $\varphi_r$  reflektiert. Es resultiert eine Welle mit der elektrischen Feldstärke  $\underline{E}_r$ , der magnetischen Verschiebung  $\underline{B}_r$  und der Ausbreitungsrichtung  $\underline{k}_r$ . Der gebrochene Teil der eintreffenden elektromagnetischen Welle breitet sich unter dem Winkel  $\varphi_t$  mit der elektrischen Feldstärke  $\underline{E}_t$ , der magnetischen Verschiebung  $\underline{B}_t$  und der Ausbreitungsrichtung  $\underline{k}_t$  im Medium mit dem Brechungsindex  $n_t$  aus. In diesem System gelten die folgenden Gesetzmäßigkeiten

- $\underline{k}_i$ ,  $\underline{k}_r$  und  $\underline{k}_t$  sind koplanar
- $\varphi_i = \varphi_r$  Reflexionsgesetz
- $n_i \sin \varphi_i = n_t \sin \varphi_t$  Snellius'sches Brechungsgesetz

Der sogenannte Fresnel-Reflexions- und Transmissions-Koeffizienten bestehen aus dem Verhältnis der komplexen Amplituden des Vektors der elektrischen Feldstärke der einfallenden und reflektierten Welle, an der Oberfläche.

$$\tilde{r} = \frac{\tilde{E}_r}{\tilde{E}_i} \quad \tilde{t} = \frac{\tilde{E}_t}{\tilde{E}_i} \quad (2.48)$$

Aus den Fresnel'schen Reflexions- und Transmissions-Koeffizienten ergibt sich die absolute Reflektivität und Transmission zu  $R = \tilde{r}\tilde{r}^*$  und  $T = \tilde{t}\tilde{t}^*$ . Für s- bzw. p-polarisierte elektromagnetische Wellen ergeben sich die Fresnel-Koeffizienten zu:

$$\tilde{r}_s = \frac{\tilde{E}_r}{\tilde{E}_i} = \frac{n_i \cos \varphi_i - n_t \cos \varphi_t}{n_i \cos \varphi_i + n_t \cos \varphi_t} \quad \tilde{t}_s = \frac{\tilde{E}_t}{\tilde{E}_i} = \frac{2n_i \cos \varphi_i}{n_i \cos \varphi_i + n_t \cos \varphi_t} \quad (2.49)$$

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{E}_r}{\tilde{E}_i} = \frac{n_t \cos \varphi_i - n_i \cos \varphi_t}{n_t \cos \varphi_i + n_i \cos \varphi_t} \quad \tilde{t}_p = \frac{\tilde{E}_t}{\tilde{E}_i} = \frac{2n_i \cos \varphi_i}{n_i \cos \varphi_t + n_t \cos \varphi_i} \quad (2.50)$$

Für eine Grenzschicht mit  $n_t > n_i$  folgt die Beziehung  $\varphi_i > \varphi_t$ . Die Fresnel'schen Transmissions-Koeffizienten für s- und p-polarisierte elektromagnetische Wellen haben in

diesem Fall für alle  $0^\circ < \varphi_i < 90^\circ$  positive Werte, d. h. Parallel- und Senkrechtkomponente der transmittierten Wellen haben die gleiche Phase wie die entsprechenden Komponenten der einfallenden Welle.

Der Fresnel'sche-Reflexions-Koeffizient einer s-polarisierten Welle ist im gesamten Bereich zwischen  $0^\circ < \varphi_i < 90^\circ$  negativ und erreicht bei  $90^\circ$  den Wert -1. Die Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Einfallsebene hat an der Phasengrenze eine Phasenverschiebung von  $\pi$  während  $r_p$  bei  $\varphi_i < \varphi_p$  positiv und bei  $\varphi_i > \varphi_p$  negativ wird. Für den Winkel  $\varphi_p$  gilt:

$$\tan\varphi_p = \frac{n_t}{n_i} \quad (2.51)$$

Unpolarisiertes Licht, das unter diesem Winkel (Brewster Winkel) auf eine Grenzfläche Luft / Glas trifft wird in s- und p-polarisiertes aufgespalten. Der s-Anteil wird reflektiert und der p-Anteil vollständig transmittiert.

Für  $\varphi_i = 0^\circ$  erhält man unter der Annahme, dass die Adsorption im Medium i Null ist:

$$R = \frac{(n_i - n_t)^2 + k_t^2}{(n_i + n_t)^2 + k_t^2} \quad (2.52)$$

Für beliebige Winkel erhält man

$$R_s = \frac{(a - \cos\varphi_i)^2 + b^2}{(a + \cos\varphi_i)^2 + b^2} \quad (2.53)$$

$$R_p = \frac{(a - \cos\varphi_i)^2 + b^2(a - \sin\varphi_i \tan\varphi_i)^2 + b^2}{(a + \cos\varphi_i)^2 + b^2(a + \sin\varphi_i \tan\varphi_i)^2 + b^2} \quad (2.54)$$

a und b sind definiert zu:

$$(a - ib)^2 = \left( \frac{n_t - ik_t}{n_i} \right)^2 - \sin^2\varphi_i \quad (2.55)$$

Der Verlauf der Reflektivität für s- und p-polarisiertes Licht für Einfallswinkel von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  ist in Abb. 2-3 dargestellt. Für das System Luft/Glas erkennt den Brewster-Winkel, bei dem nur s-polarisiertes Licht reflektiert wird bei  $57^\circ$ , wobei der p- Anteil vollständig von der Grenzfläche transmittiert wird.

Im System Luft/Gold ergibt sich für die p-Komponente bei  $66^\circ$  ein Minimum der Reflektivität. Bei diesem Winkel fällt die Reflektivität der s-polarisierten Welle nicht auf Null, daher wird dieser Winkel pseudo-Brewster-Winkel genannt.

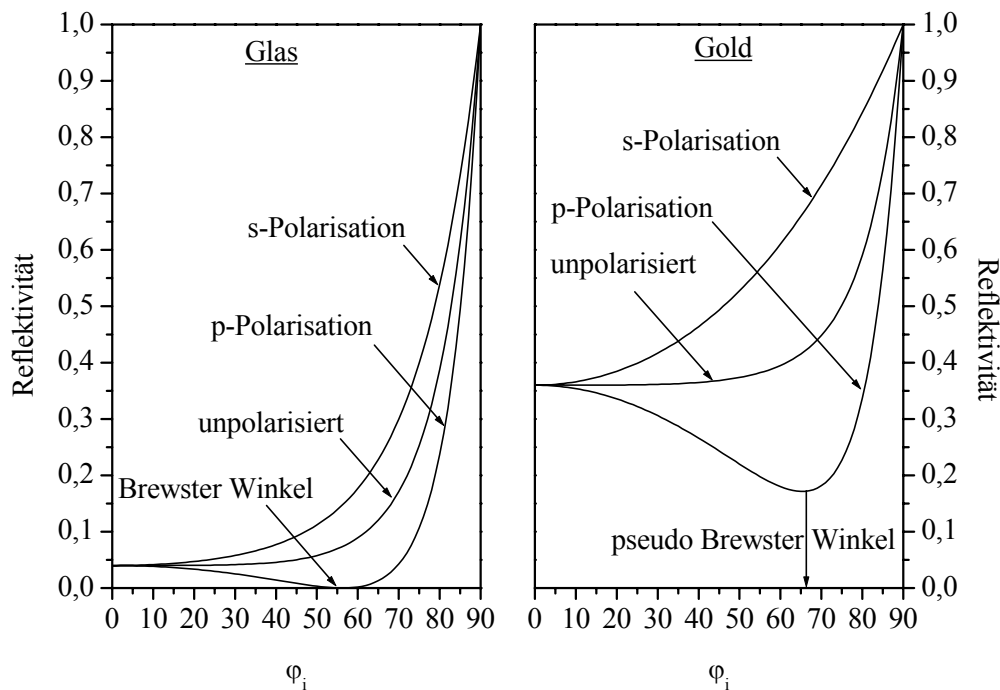


Abbildung 2-3: Reflektivität einer Luft / Glas und Luft / Gold Grenzfläche für s- und p-Polarisation;  $n_t(\text{Glas}): 1,5$ ;  $n_t(\text{Gold}): 1,45$ ;  $k_t(\text{Gold}): 1,95$ ;  $\lambda_{\text{Glas/Gold}}: 400 \text{ nm}$

## 2.4 Drei-Phasen-Modell

Bei Untersuchungen von Elektrodenoberflächen sind drei Phasen zu berücksichtigen:

- der bulk-Elektrolyt
- die Grenzschicht
- die bulk-Elektrode

Die Grenzschicht hat eine von den bulk-Phasen abweichende optische Eigenschaft. Sie besteht aus der Helmholtz-Schicht, einem Adsorbat oder einem Film auf der Elektroden Oberfläche. Zu Vereinfachung wird die Elektrolyt / Elektroden Grenzschicht als ein Drei-Phasen-System mit scharfen Grenzen behandelt.

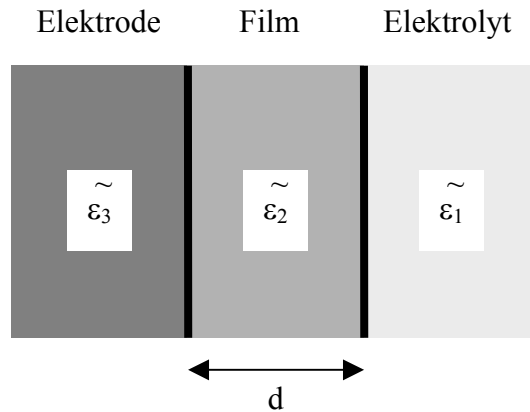


Abbildung 2-4: Drei-Phasen-Modell mit scharfen Grenzflächen einer Metall-Elektrolyt Grenzfläche

Die Bestimmung der absoluten Reflektivität einer Elektrode, die in einen Elektrolyten eintaucht, ist nahezu unmöglich, da undefinierte Intensitätsverluste aufgrund von Adsorption an den Quarzwänden der elektrochemischen Zelle stattfinden, und die Streuung des Lichtstrahl im Elektrolyten zu weiteren Verlusten führt.

Es ist sinnvoll, die relativen Änderungen der Reflektivität aufgrund von elektrochemischen Prozessen zu bestimmen, da nur diese von den optischen Eigenschaften der elektrochemischen Grenzschicht bestimmt werden. Für das in Abb. 2-4 gezeigte Drei-Phasen-Modell gilt für den Fall einer Adsorbatschichtbildung die normalisierte Reflexionsänderung:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_d - R_{d=0}}{R_{d=0}} \quad (2.56)$$

Mit den Fresnel'schen Gleichungen kann der exakte Ausdruck für  $\Delta R/R$  durch die Berechnung der Fresnel-Koeffizienten für das Drei-Phasen-System erhalten werden. Für dünne Filme bei denen  $d \ll \lambda$  gilt erhält man für die s- und p- Komponenten [mci71]:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\perp} = \frac{8\pi d \sqrt{\varepsilon_1} \cos\varphi_1}{\lambda} \operatorname{Im}\left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_3}{\varepsilon_1 - \tilde{\varepsilon}_3}\right) \quad (2.57)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\parallel} = \frac{8\pi d \sqrt{\varepsilon_1} \cos\varphi_1}{\lambda} \operatorname{Im}\left\{\left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_3}{\varepsilon_1 - \tilde{\varepsilon}_3}\right) \left[\frac{1 - (\varepsilon_1/\tilde{\varepsilon}_2\tilde{\varepsilon}_3)(\tilde{\varepsilon}_2 + \tilde{\varepsilon}_3)\sin^2\varphi_1}{1 - (1/\tilde{\varepsilon}_3)(\varepsilon_1 + \tilde{\varepsilon}_3)\sin^2\varphi_1}\right]\right\} \quad (2.58)$$

## 2.5 Elektroreflexion

Die Reflektivität einer Metall / Elektrolyte Grenzschicht ändert sich oft auch in Abwesenheit Faraday'scher Reaktionen, beispielsweise im Potentialbereich der Doppelschichtumladung oder Anionenadsorption. Diese Änderung der Reflektivität mit dem Potential  $\partial R/\partial E$  wird im allgemeinen Elektroreflektivität (ER) genannt. Feinleib [fei66] konnte diesen Effekt erstmalig experimentell zeigen.

In der Folge gab es eine Reihe von Interpretationsversuchen, die Veränderungen der Reflektivität anhand der Reaktion der freien Elektronen auf die Änderungen des statischen elektrischen Feldes erklären [han68, mci73].

$$\tilde{\varepsilon}_2 = \tilde{\varepsilon}_{2f} + \tilde{\varepsilon}_{2b} - 1 \quad (2.59)$$

Die dielektrische Konstante besteht aus einem Anteil der gebundenen und der ungebunden Elektronen. Im McIntyre-Modell [mci72] reagieren die gebunden Elektronen nicht auf die Änderungen des elektrischen Feldes. Jedoch wird jede Veränderung der Konzentration der freien Elektronen  $\Delta N$  an der Oberfläche die dielektrische Konstante über die Drude Gleichung beeinflussen.

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\varphi=0} = \frac{8\pi \sqrt{\varepsilon_1} d \Delta N}{\lambda N} \operatorname{Im}\left(\frac{\tilde{\varepsilon}_{3f} - 1}{\varepsilon_1 - \tilde{\varepsilon}_3}\right) \quad (2.60)$$

mit



$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{C_{\text{dl}}}{Ne d} \Delta U \quad (2.61)$$

ergibt sich:

$$\left( \frac{\Delta R}{R} \right)_{\varphi=0} = \frac{8\pi\sqrt{\varepsilon_1} C_{\text{dl}} \Delta U}{\lambda Ne} \operatorname{Im} \left( \frac{\tilde{\varepsilon}_{3f} - 1}{\tilde{\varepsilon}_1 - \tilde{\varepsilon}_3} \right) \quad (2.62)$$

Das Model der freien Elektronen reproduziert die wichtigsten Effekte in Elektroreflexionspektren, versagt jedoch beispielweise bei der ER auf einkristallinen Oberflächen, die unterschiedlichen Kristallorientierungen zeigen nicht die gleichen Spektren in der Elektroreflexion.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Präparation der Einkristalle

#### 3.1.1 Silbereinkristalle

Die verwendeten Silbereinkristalle haben einen Durchmesser von 10 mm und eine Dicke von 2 bis 5 mm. Die Präparation erfolgt in einem 4-Stufen-Prozess, dessen erster Schritt nur bei größeren Rauigkeiten wie sichtbaren Kratzern notwendig ist.

##### 1. Politur mit SiC-Nassschleifpapier

Der Einkristall wird über das angefeuchtete SiC-Papier (Körnung 4000) mit einem möglichst geringen Druck geführt. Er wird wiederholt gedreht um eine gleichmäßige Politur ohne Ausrichtung von Polierriefen zu erhalten. Im Auflichtmikroskop wird der Fortschritt der Präparation kontrolliert bis nur noch Rauigkeiten in der Größenordnung der SiC-Körnung zu erkennen sind.

##### 2. Politur mit Diamantspray

Auf einem angefeuchtetem Poliertuch wird Diamantspray mit einer Körnung von 1  $\mu\text{m}$  aufgetragen und der Kristall unter geringem Druck poliert. Im Verlauf wird wiederholt neues Diamantspray zugegeben und der Kristall regelmäßig gedreht. Nach einiger Zeit im Auflichtmikroskop keine Polierriefen des SiC-Papiers zu erkennen und der Kristall wird auf einem zweiten Poliertuch mit Diamantspray der Körnung  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  weiter bearbeitet. Man erhält eine Oberfläche, deren Anschnitt in Abb. 3-1 gezeigt ist.

Die oberste Schicht besteht aus Rillen und Kratzern, die eine maximale Tiefe in der Größenordnung der zuletzt benutzten Diamantspraykörnung aufweisen. Es schließt sich eine Verformungsschicht an, deren Dicke in Abhängigkeit vom Druck der während der Politur auf

den Kristall ausgeübt wurde, zwischen 100 nm und 1 µm liegt. Die einkristalline Struktur der Silberatome ist in diesem Bereich in eine amorphe Struktur übergegangen. Auf diesen Bereich folgt die unbeschädigte einkristalline Struktur des Silberkristalls. Die folgenden Schritte sind daher so angelegt, dass keine weitere mechanische Belastung und damit eine Schädigung der Kristallstruktur auf den Kristall wirkt.

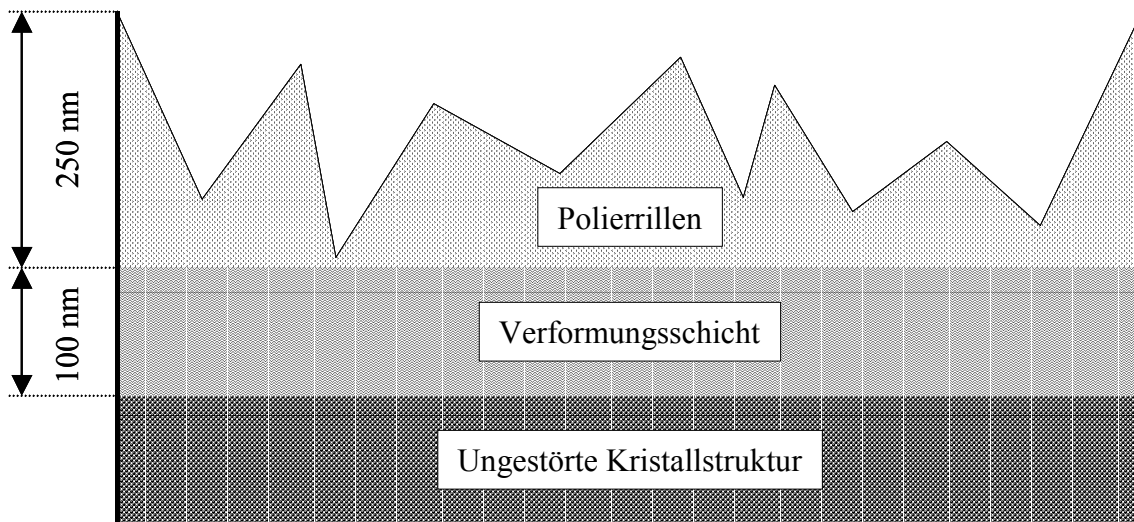


Abbildung 3-1: Kristallstruktur nach der mechanischem Politur mit SiC-Papier und Diamantspray

### 3. Chemisches Ätzen

Der Kristall wird zunächst für einige Sekunden in eine Mischung aus 2,1 g/l NaCN und 30%igem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Verhältnis 1:1) getaucht, um Polierrillen und die Verformungsschicht zu entfernen. Er wird anschließend schnell in ein Lösung aus 3,75 g/l NaCN transferiert, um die auf der Oberfläche verbliebenen wasserunlöslichen AgCN Spuren durch Bildung von  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  in Lösung zu bringen. Der Kristall wird aus der cyanidhaltigen Lösung gezogen, kräftig mit entionisiertem Wasser gespült und im Stickstoffstrom von Flüssigkeitsresten befreit.

### 4. Tempern in der Wasserstoffflamme

Im reduzierenden Teil der Wasserstoffflamme wird der Kristall zur Rotglut erhitzt. Bei dieser Temperatur wird der Kristall für 10 s belassen und dann sofort im kräftigen Stickstoffstrom abgekühlt. Dieser Präparationsschritt wird dreimal wiederholt um eine optimale Oberflächeneinkristallinität zu erreichen.

### 3.1.2 Charakterisierung der Silbereinkristalle

Die präparierten Kristalle wurden zur Minimierung der Oberflächenrauigkeit und Maximierung der Einkristallinität mit ex-situ Methoden charakterisiert.

#### 1. Charakterisierung mittels Bragg-Brentano-Methode

Nach jedem Präparationsschritt wurde der Grad der Einkristallinität durch Messung der Röntgenreflexe in einer Bragg-Brentano-Konfiguration bestimmt. Für Silber, das ein kubisch-flächenzentriertes-Gitter bildet, berechnet sich der Beugungswinkel bei einem Netzebenen-

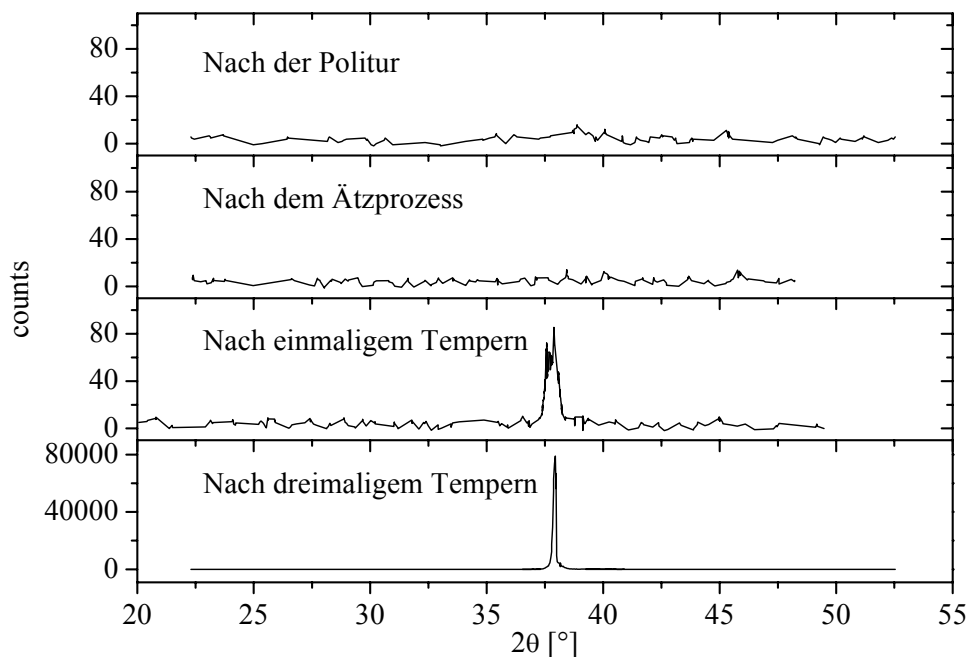


Abbildung 3-2: Bragg-Brentano-Messungen eines Ag(111) Kristalls nach den einzelnen Präparationsschritten

abstand der (111)-Richtung von  $2.359 \text{ \AA}$  zu  $38,11^\circ$ . In Abb. 3-2 ist die Intensität des (111)-Reflexes nach den jeweiligen Präparationsschritten aufgetragen.

Nach der Politur mit SiC-Papier und Diamantspray wird kein Röntgenreflex der (111)-Orientierung beobachtet, da die Kristallstruktur an der Oberfläche durch die mechanische Belastung zerstört wurde. Das anschließende Ätzen entfernt einige Nanometer der Verformungsschicht und damit auch die in die Oberfläche eingeriebenen Poliermittelbestandteile. Ein Röntgenreflex wird jedoch nach diesem Präparationsschritt nicht beobachtet, die amorphe Verformungsschicht wird offensichtlich nicht vollständig durch den Ätzworgang abgetragen. Erst nach einmaligem Tempern wird ein Röntgenreflex der (111)-Orientierung beobachtet. Die Oberflächenatome gewinnen aufgrund der Temperaturerhöhung in der Wasserstoffflamme an Mobilität und ordnen sich neu, wobei sie sich der ungestörten Kristallstruktur anpassen.

Nach dreimaligem Tempern wird die maximale Intensität in Bragg-Brentano Reflexen erreicht, weitere Präparationszyklen in der Wasserstoffflamme verbessern die Oberflächenkristallinität nicht weiter. Die beiden weiteren niederindizierten Kristallrichtungen des fcc-Gitters zeigen für Silber eine analoge Abhängigkeit der Bragg-Brentano Reflexe vom Präparationsfortschritt.

## 2. Charakterisierung mittels Blei-UPD

Die Unterpotentialabscheidung (UPD) von Metallionen auf ein einkristallines Substrat ist eine sehr auf Inhomogenitäten des Substrats und Verunreinigungen der Oberfläche oder des Elektrolyten empfindliche Methode. Aus der Literatur ist bekannt, dass bei der Blei-UPD sowohl bei der Abscheidung wie bei der Oxidation ein Strommaximum beobachtet wird. Die Ausbildung von Schultern und Satellitenpeaks kann qualitativ einer steigenden Stufendichte oder Verunreinigungen des Elektrolyten zugeordnet werden [vit86, sie78, sch83].

Das in Abb. 3-4 gezeigte Zyklovoltammogramm eines Ag(111)-Kristalls in einem bleikationenhaltigen Elektrolyten zeigt im Hinlauf, der Pb-Adsorption und im Rücklauf, der Pb-Desorption jeweils nur Strommaximum auf, wobei die Bleioxidation mit einer Hysterese von  $25 \text{ mV}$  einsetzt. Dieses Verhalten bleibt über mehrere Stunden stabil. Im Anschluss

verbreitern sich durch Legierungsbildung und Aufräumung die Maxima und es entstehen zunächst Schultern, die sich zu Satellitenpeaks entwickeln.

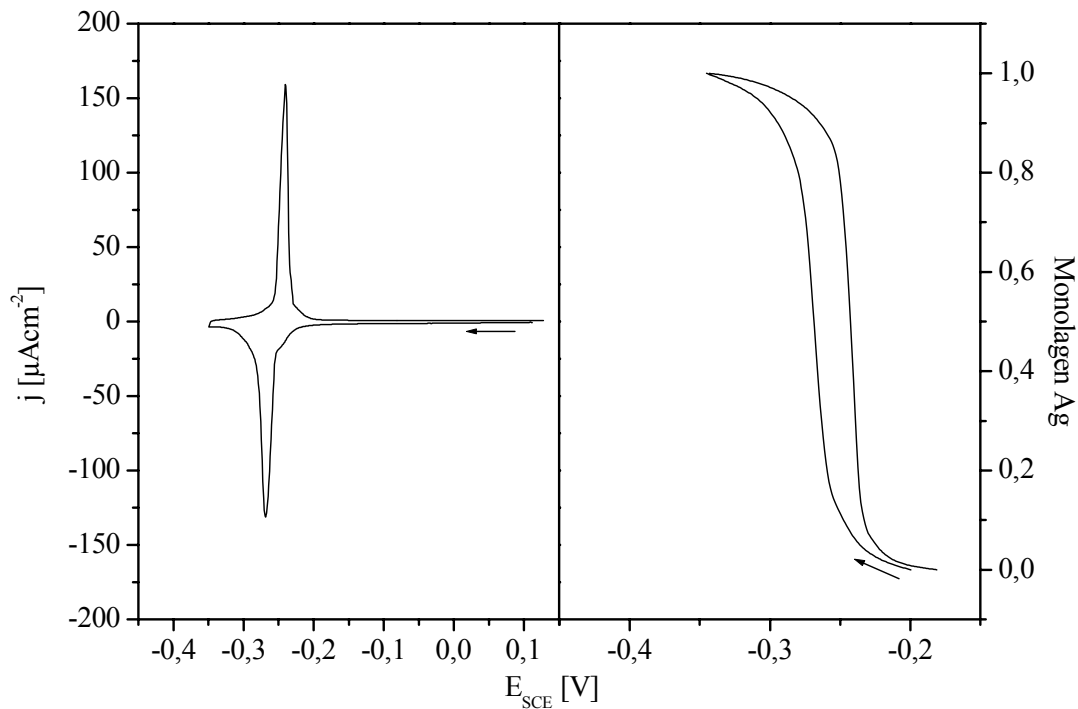


Abbildung 3-4: Zykelvoltammogramm (links) und Bedeckungsgrad (rechts) der Pb-UPD auf Ag(111); Elektrolyt: 500 mM  $\text{NaClO}_4$  + 50 mM  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  + 5 mM  $\text{HClO}_4$ ;  $dE/dt$ : 10 mV/s

### 3. Charakterisierung mittels STM

Da die Bragg-Brentano-Methode keine Informationen über die Topographie liefert, wurde mit einem Rastertunnelmikroskop die Oberflächemorphologie vermessen. Dazu wurden die frisch präparierten Kristalle an Luft in das STM eingebaut und untersucht. In Abb. 3-3 erkennt man monoatomare Terrassen mit einer Breite von 50-100 nm, an die sich Bereiche bestehend aus Stufen und 10 nm Terrassen anschließen.

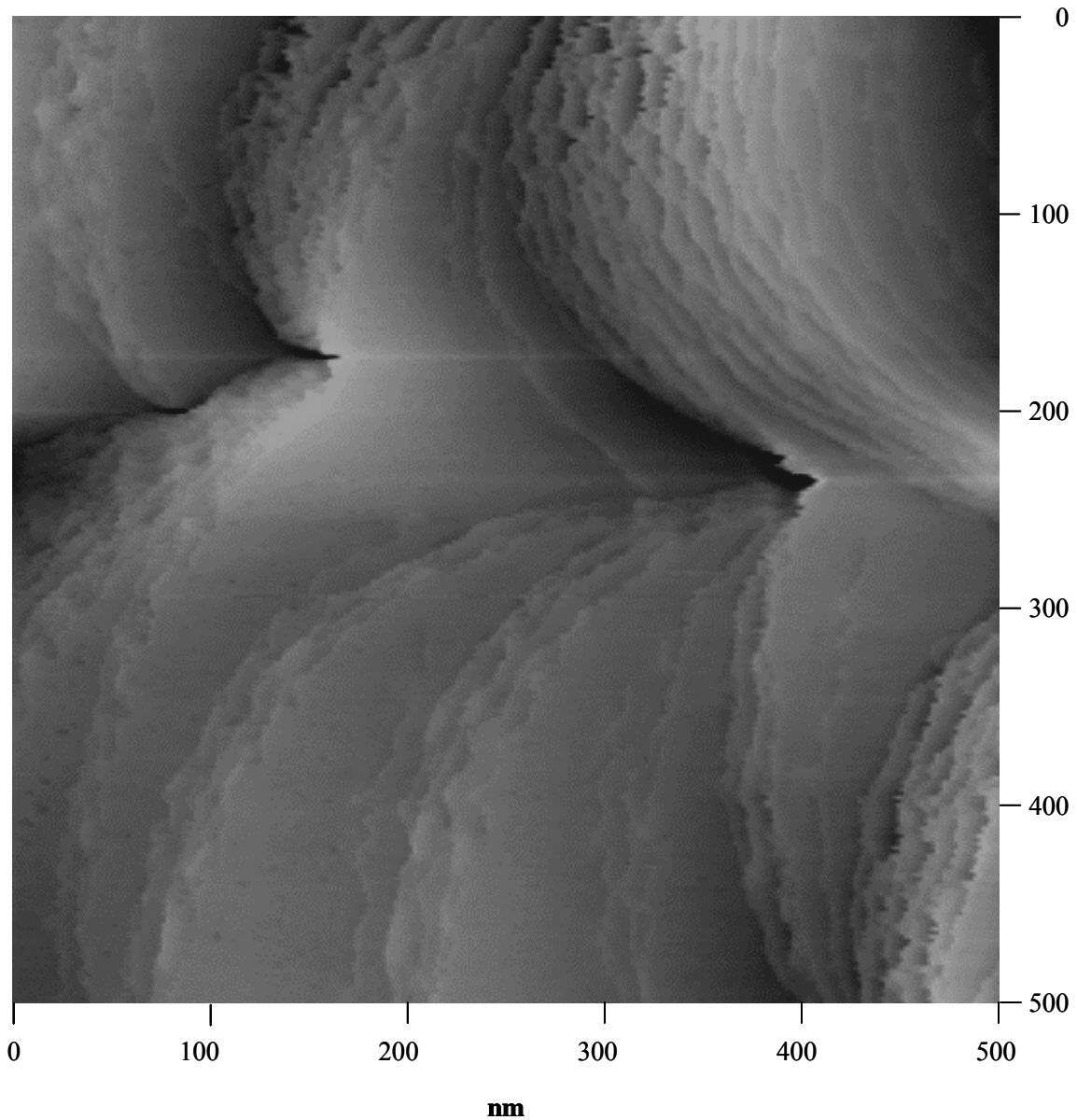


Abbildung 3-3: Ex-situ STM Aufnahme einer Ag(111) Oberfläche; Tunnelparameter:  $I_t$ : -100 nA;  $U_{\text{bias}}$ : -300 mV (Substrat); Tunnelspitze: Wolfram

### 3.1.3 Platineinkristalle

Der verwendete Pt(111)-Einkristall wird mit 1 und  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$  Diamantspray wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben poliert und im Ultraschallbad mit nacheinander mit Aceton, Ethanol und entionisiertem Wasser gereinigt. Er wird im reduzierenden Teil der Wasserstoffflamme zur leichten Rotglut gebracht, 100 s geglüht und anschließend im kräftigem Stickstoffstrom

abgekühlt. Man erhält so in Bragg-Brentano-Spektren die höchste Intensität des Reflexes der (111)-Orientierung. Die weitere Charakterisierung der Oberflächenstruktur erfolgte über die Wasserstoff- und Silber-Unterpotentialabscheidung siehe Kapitel 4.5.1. Es wird in Zyklovoltammogrammen das elektrochemische Verhalten einer einkristallinen Pt(111) Oberfläche beobachtet.

### **3.1.4 Epitaxische Au(111) Filme**

Bei einem Restgasdruck  $< 5 \times 10^{-8}$  mbar wurde auf Borofloatglas eine 40 nm Goldschicht thermisch aufgedampft. In der Wasserstoffflamme wird das Borofloatglas langsam erhitzt und anschließend der Goldfilm kurz zur Rotglut gebracht.

Die Einkristallinität wurde durch eine Kupfer-Unterpotentialabscheidung überprüft. Sowohl im kathodischen Hinlauf als auch im anodischen Rücklauf werden zwei scharfe Strommaxima beobachtet. Ein Vergleich mit Zyklovoltammogrammen aus der Literatur [oma93] zeigt, dass die epitaxialen Filme ein elektrochemisches Verhalten von glatten Au(111) Elektroden aufweisen.

Ex-situ STM Untersuchungen von frisch präparierten epitaxialen Goldschicht zeigen, dass die Oberfläche aus einer großen Anzahl an Terrassen mit einer Ausdehnung von bis zu  $100 \times 100$  nm besteht. Diese sind nur durch Einfachstufen voneinander getrennt. Man beobachtet nur wenige Bereiche mit einer Anhäufung von Stufen oder Mehrfachstufen.



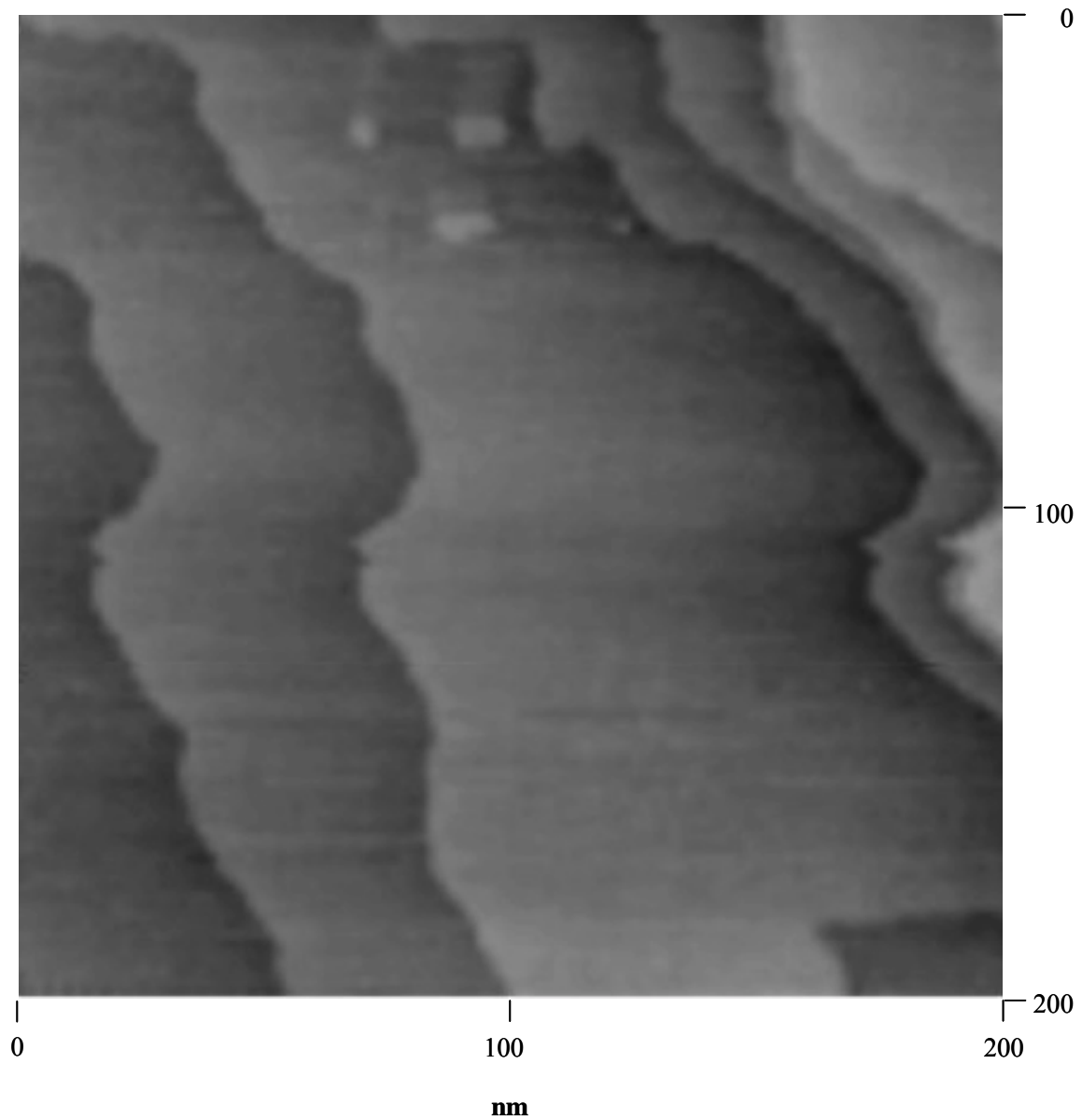


Abbildung 3-5: Ex-situ STM Aufnahme eines epitaxialen Goldfilms; Tunnelparameter:  $I_t$ : 200 nA;  $U_{bias}$ : -400 mV (Substrat); Tunnelspitze: Pt/Ir

### 3.2 Optischer Aufbau

Die Grundplatte besteht aus einem 1 x 2 m Marmorblock, auf den die optischen Komponenten installiert sind. Die Kombination einer Deuterium „see through“ Lampe mit einer Wolframlampe liefert eine Lichtquelle mit hohen Intensitäten im Spektralbereich von 200 bis 800 nm. Über den sphärischen Hohlspiegel 1 wird das Licht auf einen Spalt mit Irisblende abgebildet und in eine gekreuzte Czerny-Turner Anordnung geführt.

Diese besteht aus dem sphärischen Hohlspiegel 2, einem Planspiegel und dem sphärischen Hohlspiegel 4. Durch Verfahren des Spiegels 4 wird das Licht über einen Polarisator auf die Elektrode fokussiert und der reflektierte Anteil von einem toroidalen Spiegel 5 auf den Lichtleiter fokussiert. Von diesem wird es in den Polychromator, bestehend aus holographischem Konkavgitter (Jobin Yvon) und Diodenarray (L.O.T. Oriol) geführt. Das aus 1200 Linien/cm bestehende Konkavgitter zerlegt das Licht spektral und wird so justiert, dass die Beugung erster Ordnung auf das Diodenarray fokussiert wird. Dieses besteht aus 1024 Dioden die mit maximal 1 kHz ausgelesen werden können.

Die Justage des optischen Aufbaus erfolgt mit einem Diodenlaser und einem optional einkoppelbarem Spiegel, der zwischen der Deuteriumlampe und Spiegel 1 positioniert wird. Der Manipulator in Abb. 3-8 ermöglicht die Justage der elektrochemischen Zelle, der Messelektrode sowie des Einfallswinkels. Dazu ist die elektrochemische Zelle auf einem xy-Positioniertisch befestigt, der mit Mikrometerschrauben bewegt werden kann. Dieser sitzt auf einem Drehtisch mit Winkelmarkierung, der die Einstellung des Einfallswinkel ermöglicht. Der toroidale Spiegel kann unabhängig von der Position der elektrochemischen Zelle mit einem Drehtisch in den Strahlengang des reflektierten Lichts gebracht werden.

Der Teflon-Probenhalter wird im oberen Teil des Manipulators eingespannt und über einen xy-Positioniertisch innerhalb der elektrochemischen Zelle bewegt. Eine Mikrometerschraube ermöglicht eine Höhenverstellung der Elektrode und ein Kipptisch ermöglicht den Elektrodenhalter zu neigen um so nicht plan-parallele Substrate, wie vizinale Einkristalle, senkrecht zu positionieren.

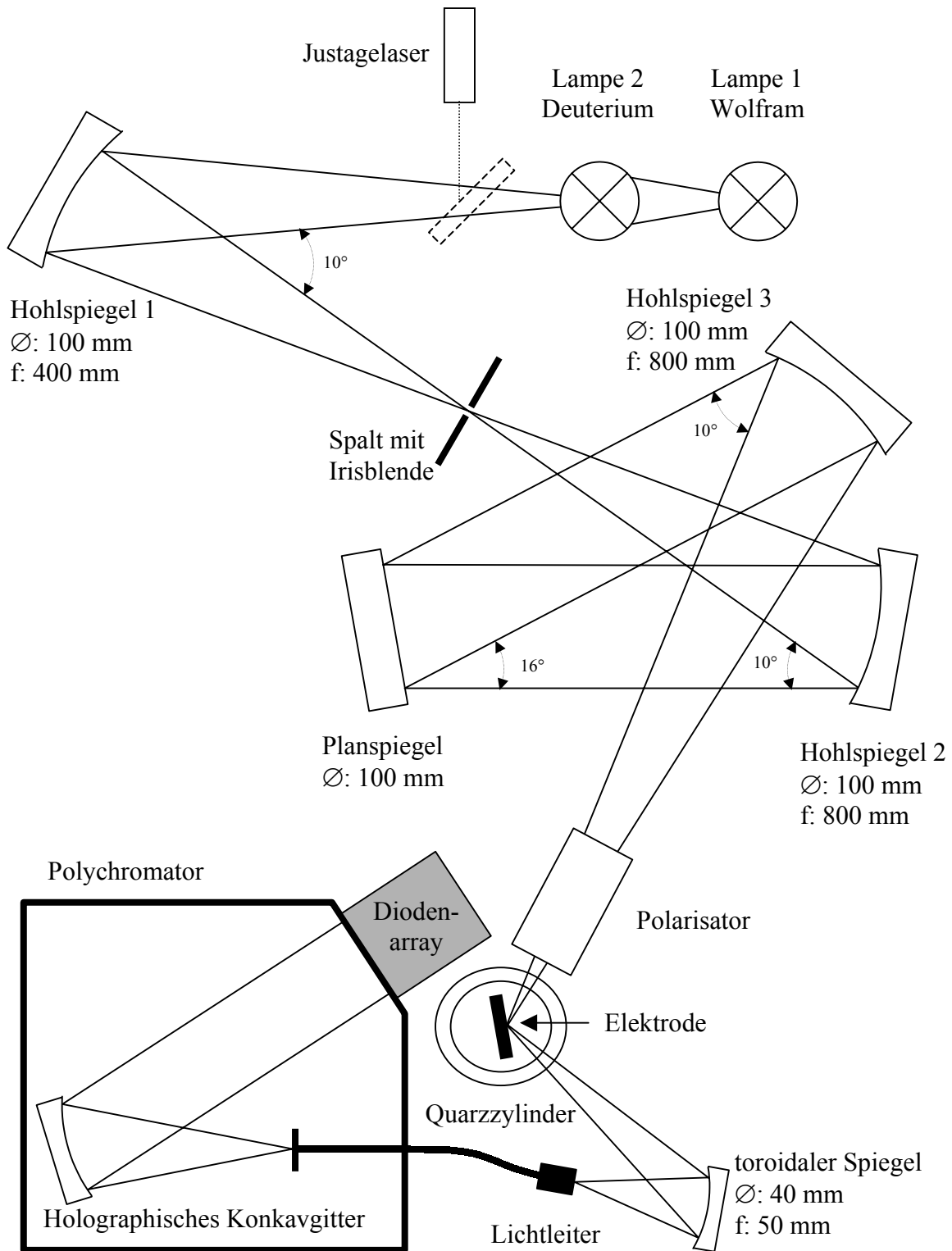


Abbildung 3-6: Optischer Aufbau zur Messung der Elektroreflexion unter Einfallswinkeln zwischen 20° und 80°

Zur Justage der elektrochemischen Zelle wird der Diodenlaser in den Strahlengang eingekoppelt und kurz vor dem Quarzzyylinder eine Lochblende positioniert, auf die der am Quarzzyylinder gespiegelte Laserstrahl zurückfällt. Die elektrochemische Zelle wird mit Hilfe des xy-Tisches und des Drehtisches symmetrisch zum Strahlengang ausgerichtet. Eine weitere Lochblende wird  $60^\circ$  zum Laserstrahl vor Spiegel 5 positioniert. Die Elektrode wird in den Strahlengang gebracht und anhand ihrer Reflexion bei  $0^\circ$  und  $60^\circ$  drehsymmetrisch im Quarzzyylinder justiert.

Die Polarisatoreinheit in Abb. 3-7 wird kurz vor der Zelle positioniert. Mit den Justage-Schrauben kann anhand der Lochblenden der Polarisator senkrecht zum Strahlengang justiert werden. Durch einen Schlitz im Justage-Ring ist es möglich mit der Kombination aus Diode und Sensor die absolute Polarisationsrichtung des Polarisators zu bestimmen. Mit einem Motor kann dann die gewünschte Polarisationsrichtung eingestellt werden, wobei die Justage erhalten bleibt.

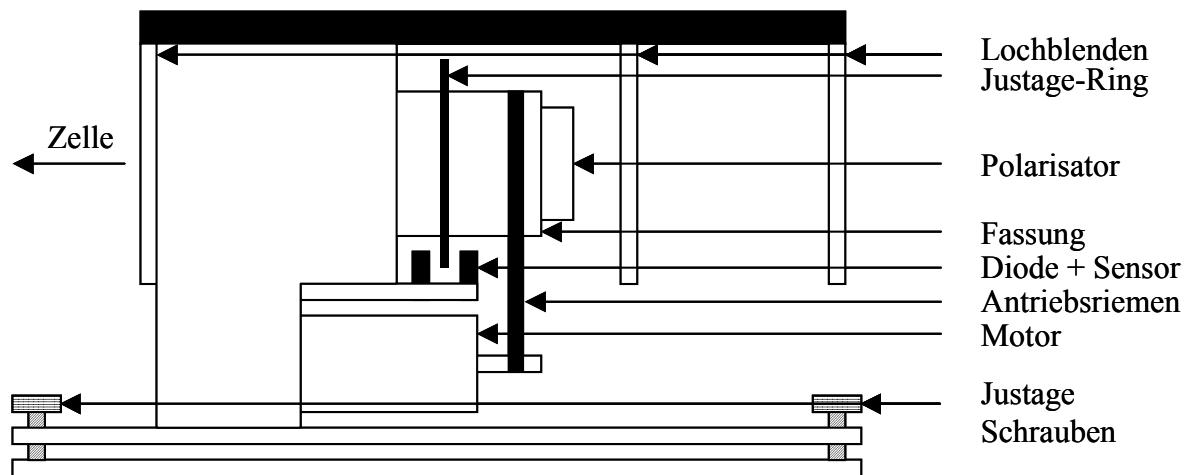


Abbildung 3-7: Polarisator mit Polarisatorsteuerung und Justagemöglichkeiten

Das polychromatische von der Elektrode reflektierte Licht wird mit Hilfe des toroidalen Spiegels in den Lichtleiter eingekoppelt. Dazu kann die optische Faser parallel zur Ausbreitungsrichtung des Lichts verschoben und in den Brennpunkt des toroidalen Spiegels gebracht werden. Leichte Abweichungen vom senkrechten Stand der Elektrode werden durch Kippen des Spiegels ausgeglichen.

Das Diodenarray wird mit einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe kalibriert.

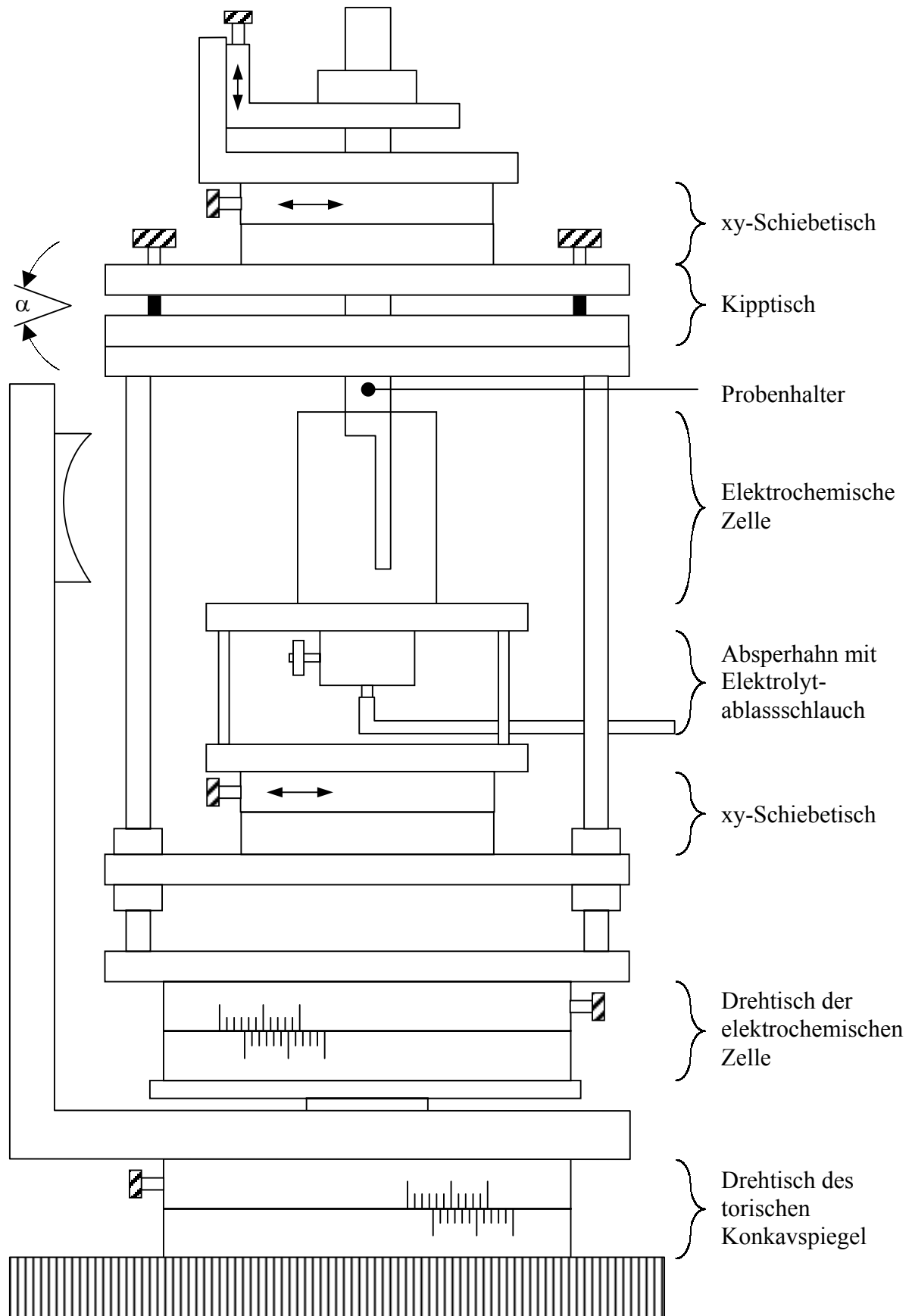


Abbildung 3-8: Halterung der elektrochemischen Zelle und der Elektrode innerhalb des optischen Aufbaus zur Elektroreflexion

### 3.3 Elektrochemischer Aufbau

#### 3.3.1 Allgemeines

Der verwendete Potentiostat mit Scangenerator ist von M. Schramm am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf entwickelt worden. Er wird vom einem 386 SX PC mit Analog-Digital-Wandlerkarte (Meilhaus ME 30) gesteuert und ausgelesen. Als Referenzelektroden wurde eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) und eine Silber / Silberchlorid Elektrode (Metronohm) verwendet. Die Gegenelektrode bestand aus einem 1 mm Durchmesser starkem Golddraht (Goodfellow). Alle verwendeten Salze und Säuren hatten „Suprapur“ Qualität.

#### 3.3.2 Elektroreflexion

Die elektrochemische Zelle zur Messung der Elektroreflexion besteht aus einem Quarzzyylinder der in einer Teflon-Basis eingefasst wird. Im Teflon-Deckel befindet sich eine

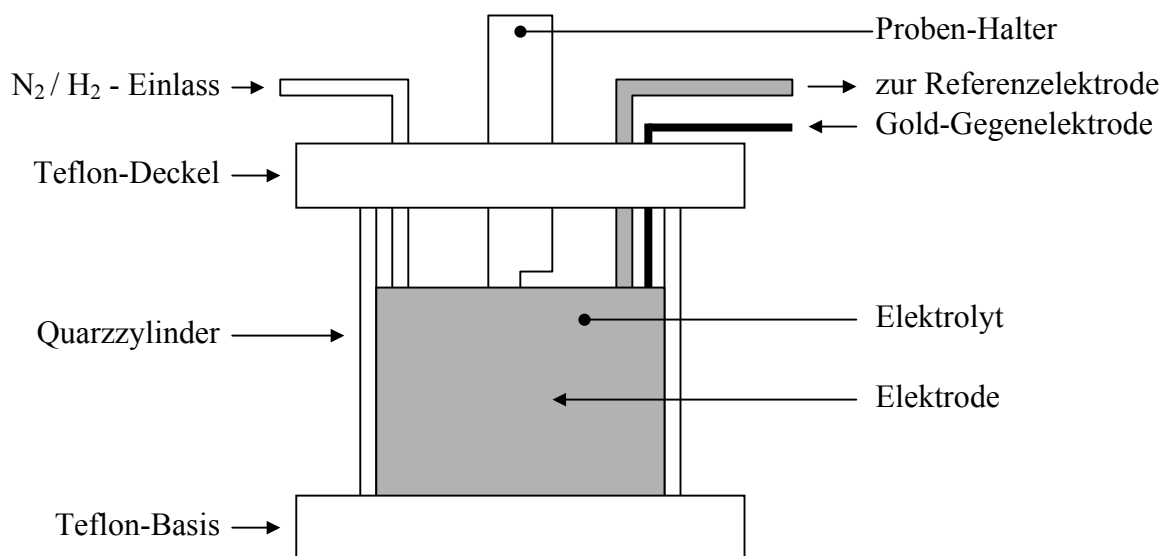


Abbildung 3-9: Elektrochemische Zelle zur Messung der Elektroreflexion

Bohrung mit einem Durchmesser von 10 mm zur Durchführung des Probenhalters mit aufgesetzter Elektrode. Durch eine 1 mm Bohrung wird die Goldgegenelektrode in den Elektrolyten geführt. Der Kontakt zur Referenzelektrode wird über eine Haber-Luggin-Kapillare hergestellt. Diese wird über eine 2 mm Bohrung in den Elektrolyten getaucht. Zwei weitere Kapillare dienen zur Spülung des Elektrolyten mit Stickstoff und Wasserstoff.

Die Befestigung und Kontaktierung des Kristalls ist in Abb. 3-10 gezeigt. In einer Plexiglasbox wird der Teflonstab eingespannt und der Kristall auf den Teflonstab aufgesetzt. Mit Leit-C wird eine Verbindung zwischen dem Kristall und der Ableitung hergestellt, diese härtet innerhalb von 30 min aus und ist dann mechanisch sehr stabil. Während dieser Zeit wird die Plexiglasbox mit Stickstoff gespült um eine Kontaminationen und Oxidation zu verhindern. Anschließend werden die Seiten des Kristalls und der Leit-C Tropfen mit einem chemisch inerten Decklack bestrichen. Nach 2 h ist der Lack getrocknet und der Kristall kann vermessen werden.

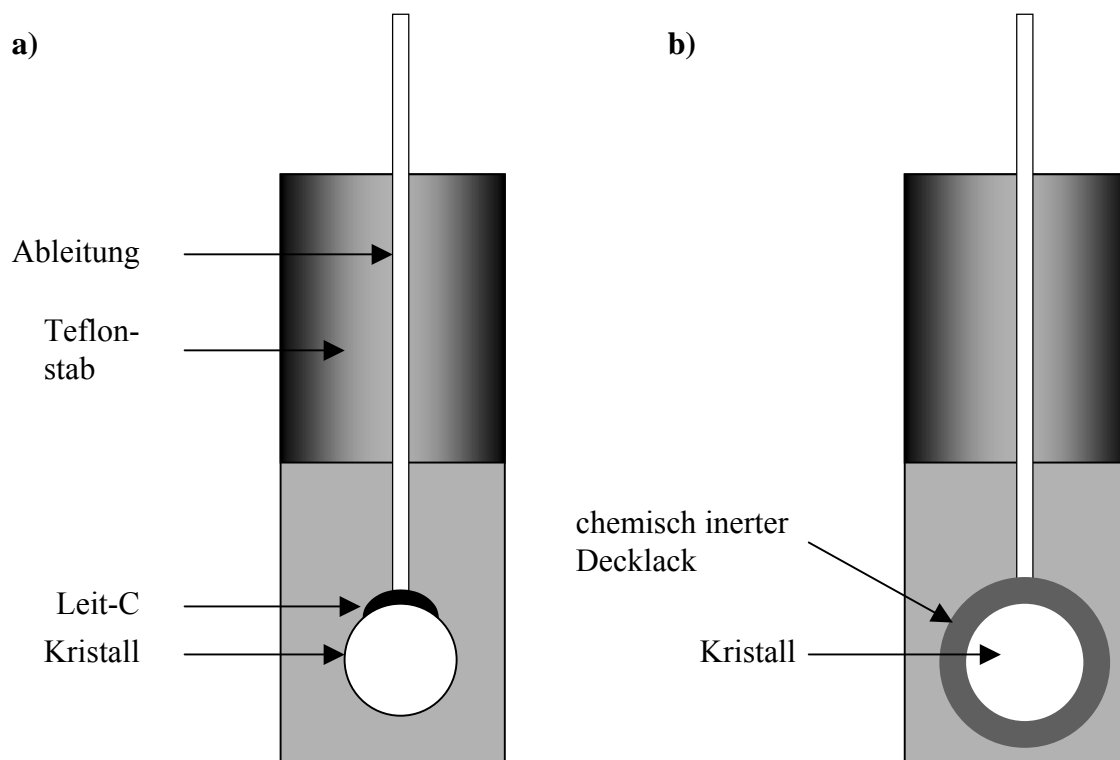


Abbildung 3-10: Kontaktierung und Montage der Elektroden zur Messung der Elektroflection auf einem angeschnittenen Teflonstab

- a) Kontaktierung der Ableitung mit dem Kristall durch Leit-C
- b) Isolation der Kristallseiten und des Leit-C

### 3.3.3 Hängender Meniskus

Die elektrochemische Zelle zur Messung im hängenden Meniskus besteht aus zwei Glaskörpern, die mit einem Dichtring verbunden sind. Der Oberteil besteht aus einer Halbkugel, an der fünf Schlitze angebracht sind. Zwei Schlitze dienen der Stickstoffspülung, wobei ein Stickstoffeinlass in den Elektrolyten führt und der zweite den Raum darüber mit  $N_2$  spült. Die Haber-Luggin-Kapillare und die Goldgegenelektrode sind in einem Teflon-Stopfen

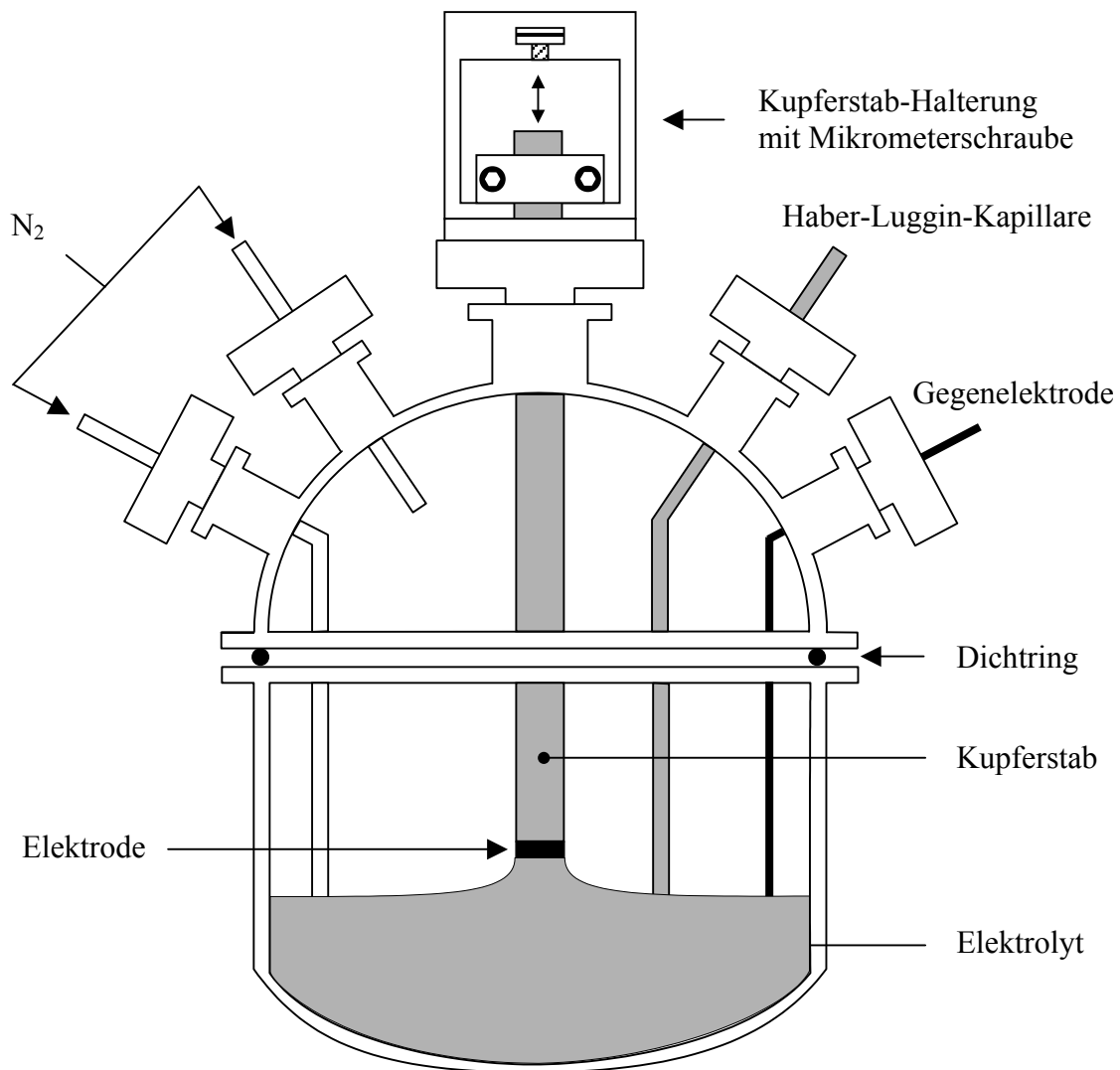


Abbildung 3-11: Elektrochemischer Aufbau zur Messung im hängenden Meniskus

gefasst und in Schlitze eingesetzt. Die Elektrode wird mit einem Leit-Pad an einen Kupferstab angesetzt. Dieser wird durch den mittleren Teflonstopfen geführt und an der Halterung



befestigt. Mit einer Mikrometerschraube kann dann die Elektrode in Kontakt mit dem Elektrolyten gebracht und die Höhe des Meniskus eingestellt werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Elektroreflexion auf Ag(111)

#### 4.1.1 Elektroreflexion im Potentialbereich der Doppelschichtumladung

In Abbildung 4-1 ist das Elektroreflexionsspektrum ( $\Delta R$ :  $R(\text{Messpotential}) - R(\text{Referenzpotential})$ ) einer Ag(111) Elektrode in einem 50 mM  $\text{KClO}_4$  Elektrolyten (pH 5,8) gezeigt. Da Perchlorat Anionen nicht auf Silberelektroden adsorbieren und die Metallseite der Metall-Elektrolyt-Grenzschicht die Elektroreflexion dominiert, können alle Veränderungen in der Reflektivität auf Veränderungen in der elektronischen Struktur des Metalls zurückgeführt werden.

Erste Interpretationen [fei66] dieses Effektes basierten auf der Annahme, dass die Änderung der Konzentration der freien Elektronen verantwortlich ist für den beobachteten

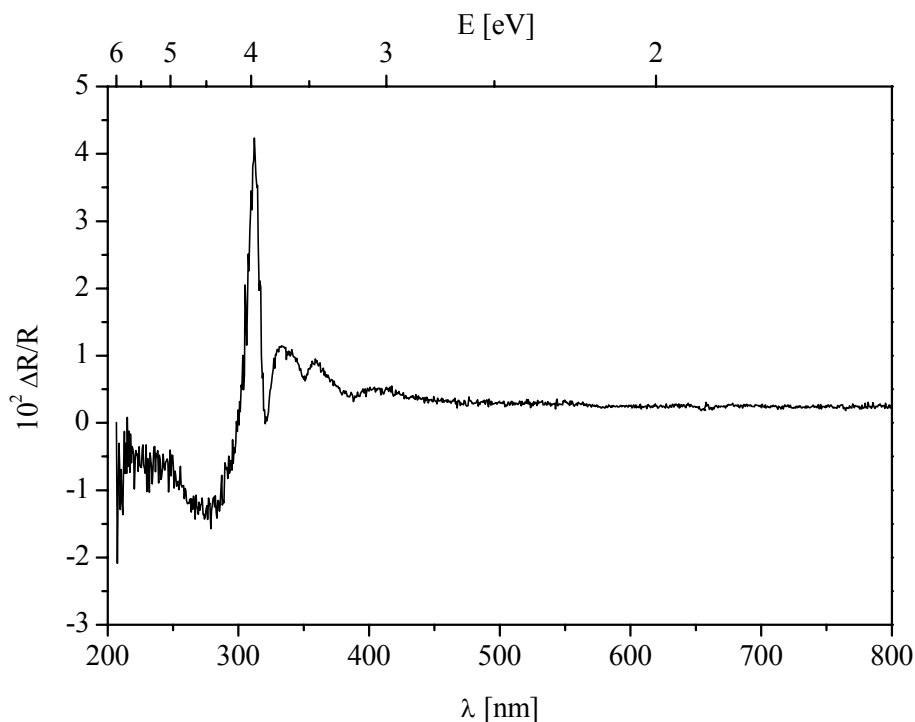


Abbildung 4-1: Elektroreflexion in der elektrochemischen Doppelschicht auf Ag(111), Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ; Referenzpotential: -200mV (SCE); Messpotential: -600 mV (SCE); p-Polarisation;  $\Theta$ :  $60^\circ$

Effekt, da die Dielektrizitätskonstante der Metalloberfläche über die Drude- Gleichung mit der Elektronendichte verknüpft ist.

Es kann so jedoch nur der Peak bei 314 nm, dem Einsatz der Interbandübergänge ( $4d \rightarrow 5s$ ), reproduziert werden. Das Minimum bei 322 nm (3,85 eV) entspricht der optischen Anregung eines Plasmons. Dieses ist leicht winkelabhängig, jedoch unabhängig vom Elektrodenpotential und kann somit nicht das Silber-Volumenplasmon sein, da dieses unabhängig von Änderungen der Oberflächen-Dielektrizitätskonstante ist.

Das zweite Minimum bei 351 nm entsteht durch die Anregung eines Oberflächenplasmons, das nur auf rauen Oberflächen bei p-Polarisation beobachtet werden kann. Nur auf diesen ist eine Impulserhaltung der eintreffenden transversalen Welle möglich. In Abb. 4-2 erkennt man das Fehlen der Oberflächenplasmonenanregung unter Bestrahlung mit s-polarisiertem Licht, eine Anregung des Oberflächenplasmons ist nicht möglich.

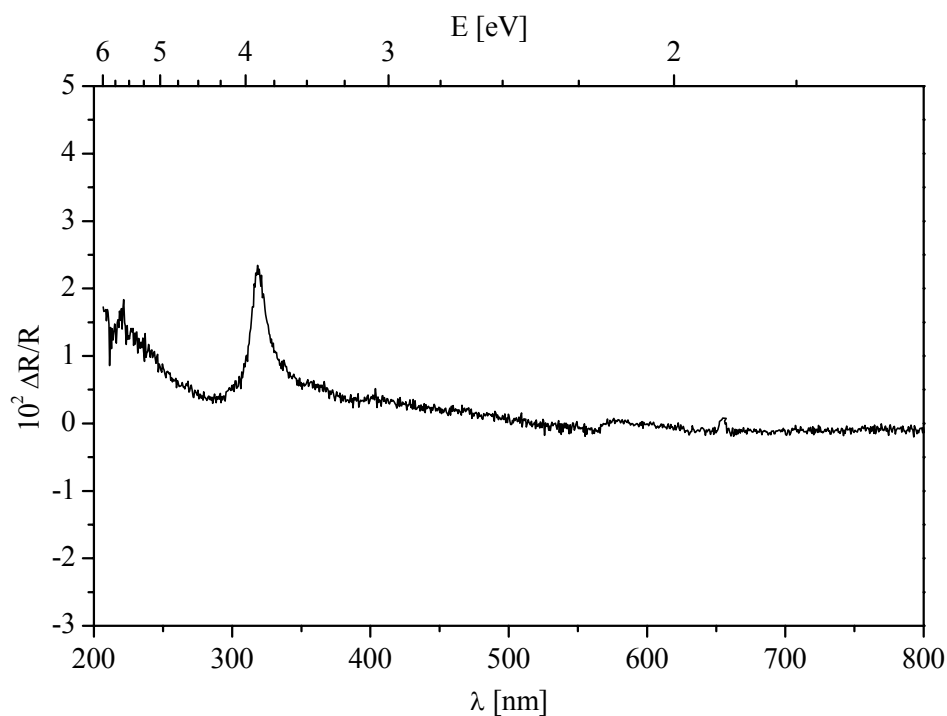


Abbildung 4-2: Elektroreflexion im Potentialbereich Doppelschichtumladung auf Ag(111), Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ; Referenzpotential: -200 mV (SCE); Messpotential: -600 mV (SCE); s-Polarisation;  $\Theta$ :  $60^\circ$

### 4.1.2 Elektroreflexion nach anodischer Vorbehandlung

Einkristalline Silberoberflächen zeichnen sich im Gegensatz zu polykristallinen Oberflächen (Einsatz der Silberoxidation bei  $E_{SCE} = 0,0$  V) durch eine hohe Inhibierung der Ag-Oxidation aus. Abb. 4-3 zeigt die Veränderung der Reflektivität eines Ag(111) Kristalls in 50 mM  $KClO_4$  nach 100 Zyklen zwischen  $E_{SCE} = -0,2$  V und  $+0,2$  V, einem Potentialbereich kathodisch vom Einsatz der Silberoxidation. Die breitbandige unstrukturierte Abnahme der Reflektivität bei Wellenlängen  $> 313$  nm um 4 %, sowie die Zunahme der Reflektivität beim Einsatz der Interband-Übergänge ist vollständig irreversibel. Die Mobilität der Silberatome steigt mit positiveren Potentialen [die95], woraus eine Umstrukturierung der Morphologie resultiert. Gleichzeitig durchgeführte Messungen der Doppelschichtkapazität zeigen, dass durch wiederholtes Zyklen zu positiven Potentialen die Doppelschichtkapazität kontinuierlich sinkt. Offensichtlich wird die Oberfläche der Silberelektrode durch diese Behandlung geglättet, wobei die Oberflächenplasmonen nicht beeinflusst werden. Der Spektralbereich der Interband-Übergänge reagiert jedoch sehr empfindlich auf die strukturelle und elektronische Veränderung.

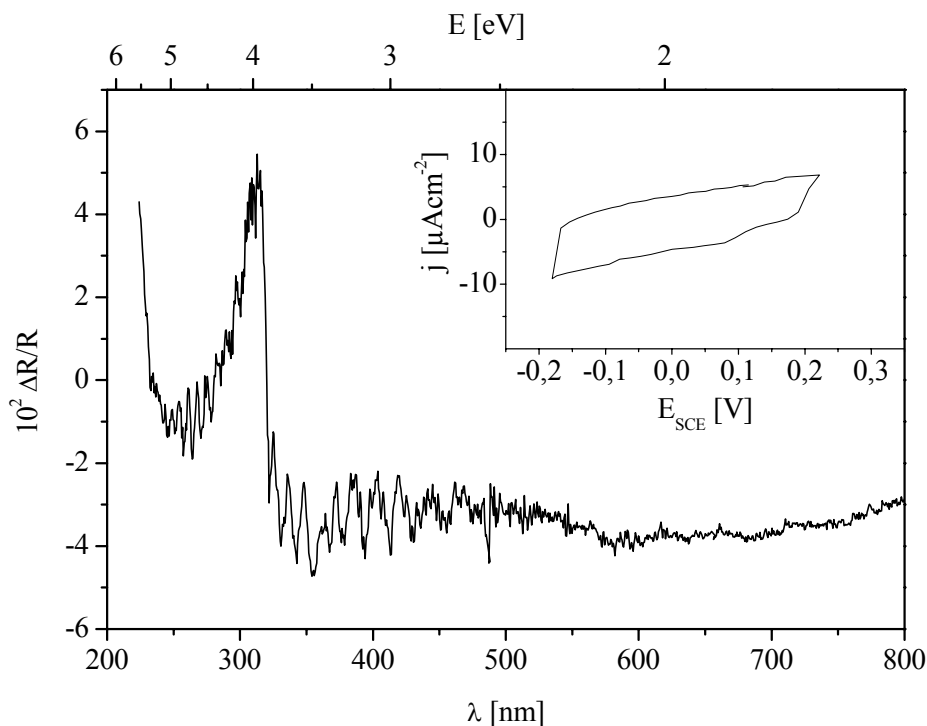


Abbildung 4-3: Elektroreflexion nach der anodischen Vorbehandlung im Potentialbereich zwischen  $-0,2$  V(SCE) und  $+0,2$  V; Elektrolyt: 50 mM  $KClO_4$ ;  $\Delta R = R_{\text{frisch präparierte Elektrode}} - R_{\text{nach anodischer Polarisation}}$  gemessen jeweils bei  $-200$  mV; p-Polarisation;  $\Theta$ :  $60^\circ$

### 4.1.3 Elektroreflexion während der Blei-Unterpotentialabscheidung

Während einer elektrochemischen Unterpotentialabscheidung bildet sich eine Bleimonolage ( $Q_{\text{Mono}}: 240 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) auf der Ag(111) Elektrode mit einer Substrat-Adsorbat-Fehlanpassung von 21 % ( $d_{0, \text{Ag}} = 2,89 \text{ \AA}$ ,  $d_{0, \text{Pb}} = 3,50 \text{ \AA}$ ). Die Adsorption beginnt mit der Dekoration monoatomarer Stufen und der Ausbildung einer ausgedehnten 2D Phase beginnend an den Stufen [car95]. Im zweiten Schritt entsteht eine kondensierte 2D hcp Phase [bew77], die im dritten Schritt vervollständigt und um 1,4 % komprimiert wird. Es entsteht eine inkommensurate, gespannte Monolage, die um  $4.5^\circ$  zur Ag(111) Unterlage gedreht ist [mel89, mel88, sam88].

Die bulk-Abscheidung setzt 100 mV kathodischer ein und ist somit deutlich unterscheidbar. Durch Arbeiten von Lorenz et. al. [jüt80, bor78] ist bekannt, dass im ganzen Bereich der Unterpotentialabscheidung die Elektrosorptionswertigkeit  $\gamma = z = 2$  ist. Somit kann eine Co- oder Konkurrenzadsorption von Anionen ausgeschlossen werden. In Abb. 4-4 ist die Elektroreflexion einer Monolage Pb auf Ag(111) in s- und p-Polarisation gezeigt. Die Referenz wurde bei 0 V (SCE) aufgenommen, einem Potential weit anodisch der Pb- Adsorption.

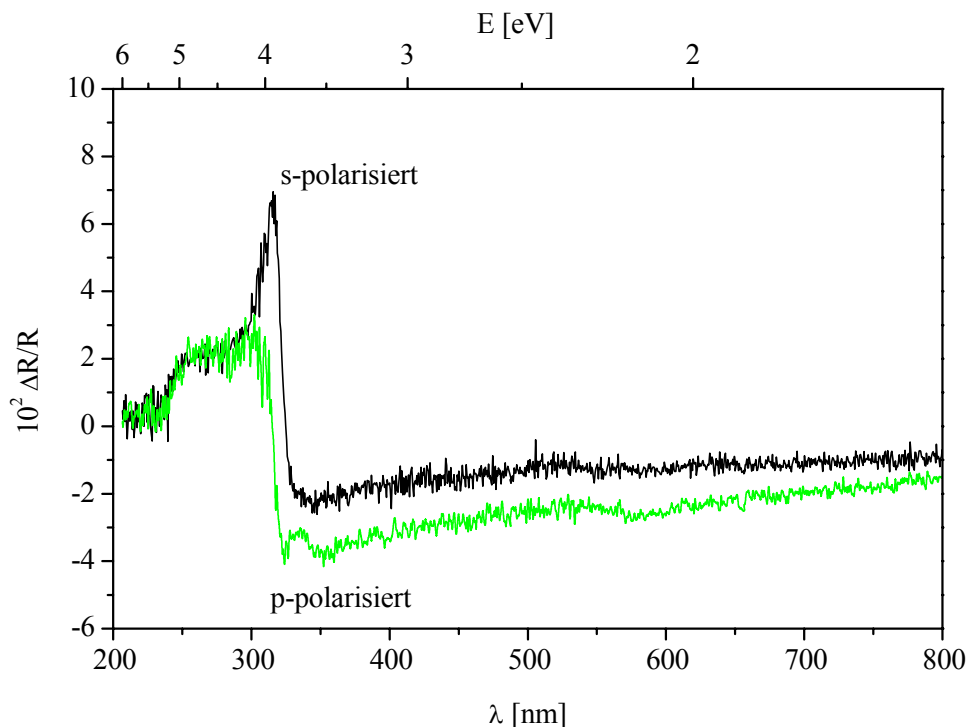


Abbildung 4-4: Elektroreflexion auf Ag(111) bedeckt mit 1 Monolage Blei aus der Pb-UPD; Elektrolyt: 100 mM  $\text{NaClO}_4$  + 10 mM  $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$  + 5 mM  $\text{HClO}_4$ ; Referenzpotential: 0 V(SCE);  $E_{\text{Mess}}: -0,375 \text{ V(SCE)}$ ;  $\Theta = 60^\circ$

Im Gegensatz zur Messung in einem bleifreien Elektrolyten wird die Anregung des Oberflächenplasmons nicht beobachtet, sowie im ganzen Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und 330 nm die Änderungen der Reflektivität durch die optischen Eigenschaften des Adsorbats geprägt sind. Eine reine Silberoberfläche zeigt im langwelligen Bereich bis 400 nm ein unstrukturiertes, potentialunabhängiges Spektrum. Durch die Bleimonolage entsteht eine breitbandige Abnahme der Reflektivität in diesem Bereich. Bei Wellenlängen kleiner 330 nm ähneln die Elektreflexionsspektren denen einer unbedeckten Silberelektrode.

Elektreflexionsspektren von aufgedampften Silberfilmen nach der Blei-UPD zeigen zusätzlich bei 318 nm ein Minimum mit Vorzeichenwechsel bei p-Polarisation, dass auch in Berechnungen erhalten wird [köt78]. Da die Grundlage der Berechnungen die optischen Eigenschaften des massiven Bleis waren, kann davon ausgegangen werden, dass die Bleimonolage in Abb. 4-4 bereits optische bulk Eigenschaften zeigt.

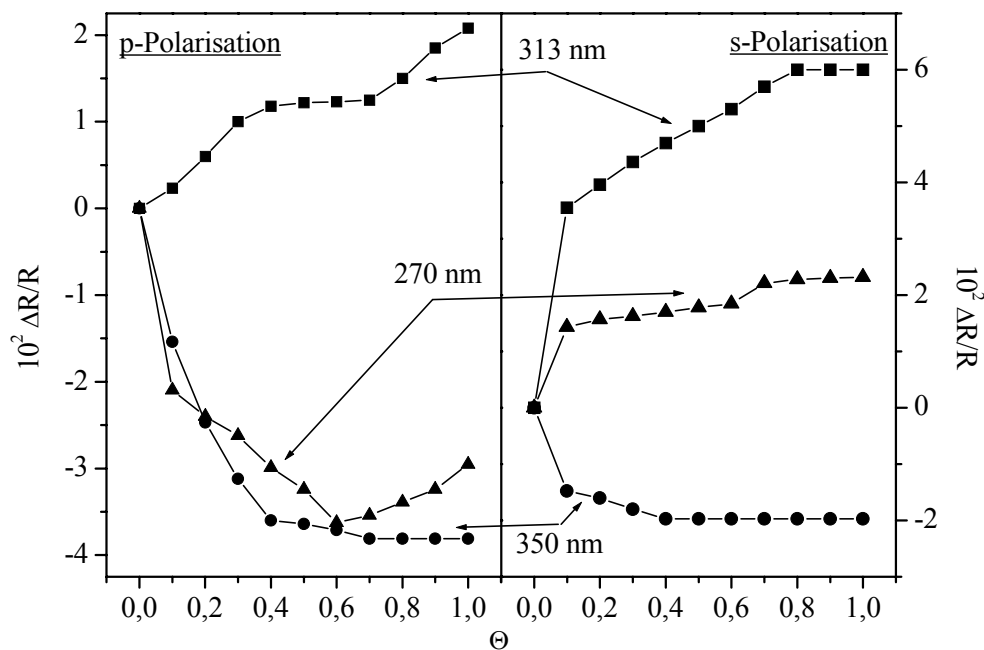


Abbildung 4-5: Differentielle Reflektivität auf Ag(111) als Funktion des Pb-Bedeckungsgrades während der Pb-Unterpotentialabscheidung; Elektrolyt: 100 mM NaClO<sub>4</sub> + 10 mM Pb(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> + 5 mM HClO<sub>4</sub>; Referenzpotential: 0 V (SCE);  $\Theta$ : 60°

Trägt man wie in Abb. 4-5 gezeigt die Veränderung der Reflektivität gegen den Bedeckungsgrad auf, erkennt man bei beiden Polarisationsrichtungen und bei allen Wellenlängen eine starke Änderung der Reflektivität schon bei einem Bedeckungsgrad von 0,1 Monolagen bedingt durch die Adsorption an Stufen. Bei weiter steigender Bedeckung beobachtet man im langwelligem Bereich einen Übergang von einer großen Bedeckungsgradabhängigkeit zu einem nahezu bedeckungsgradunabhängigen Bereich. Dieser qualitative Verlauf mit zwei linearen Bereichen und einem Übergangsbereich wird von Kolb [kol79] einer Umordnung im Adsorbat zugeordnet und entspricht damit den bekannten Prozessen bei der Blei-UPD auf Ag(111).

Im kurzwelligen Bereich, der von den optischen Eigenschaften des Silbers dominiert wird, sollte sich die Reflektivität linear mit dem Bedeckungsgrad ändern. Man beobachtet jedoch wie im langwelligen Spektralbereich unterschiedliche Steigungen mit dem Bedeckungsgrad. Das Silber dominiert im kurzwelligen Spektralbereich die optischen Eigenschaften, die strukturellen Veränderungen des Adsorbats bei mittleren Bedeckungsgraden werden jedoch auch in diesem Bereich beobachtet.

#### 4.1.4 Elektroreflexion während der Wasserstoffentwicklung

Während der Wasserstoffentwicklung entsteht auf Silberoberflächen eine transient absorbierte Wasserstoffspezies, die schnell zu molekularem Wasserstoff weiterreagiert. Abb. 4-7 zeigt eine Ag(111) Elektrode während der Wasserstoffentwicklung bei einem Potential von  $E_{SCE} = -1,4 \text{ V}$  und einer Stromdichte von  $50 \mu\text{Acm}^{-2}$ .

Während man bis zum Einsatz der Wasserstoffentwicklung eine lineare Veränderung der Reflektivität mit dem Potential beobachtet, entsteht mit dem Einsatz der HER ein Minimum bei 250 nm, dem Wellenlängenbereich der Interband-Übergänge. Im langwelligen Bereich wird im Gegensatz zur Elektroreflexion nach der Bleiadsorption keine Veränderung der Reflektivität beobachtet, hier erhält man ein Spektrum, das dem im Doppelschichtumladungsbereich entspricht. Der Spektralbereich der Interband-Übergänge reagiert empfindlicher auf die elektrochemischen Prozesse während der HER.

Trägt man wie in Abb. 4-6 gezeigt, die Veränderung der Reflektivität gegen das Potential auf, beobachtet man für alle Wellenlängen zunächst einen linearen Verlauf, der einem adsorbatunabhängigen Prozess entspricht [die95]. Beim Einsatz der Wasserstoffentwicklung bei 1,2V fällt die Reflektivität für alle Wellenlängen < 320 nm, als Beispiel ist der Verlauf bei 313 nm in Abb. 4-6 gezeigt. Dieser Verlauf wird qualitativ auch für 250 nm, dem spektralen Minimum während der Wasserstoffentwicklung beobachtet, wobei die Reflektivität bei 250 nm mit kathodischerem Potential stetig absinkt.

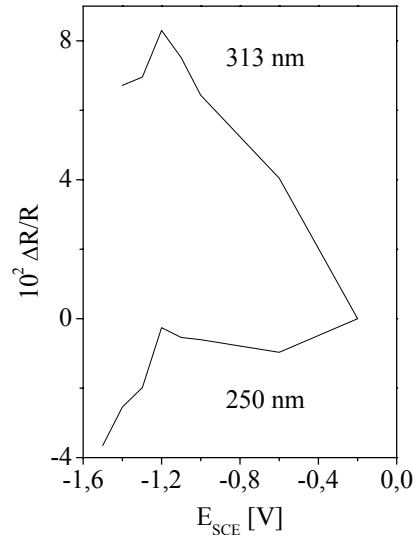


Abbildung 4-6: Elektroreflexion auf Ag(111) in 50 mM KClO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

Es ist bekannt, dass die Wasserstoffentwicklung zu einer Aufrauung der Elektrodenoberfläche führt, in dessen Folge sich die Morphologie irreversibel ändert. In Abb. 4-8 ist die Elektroreflexion nach der Wasserstoffentwicklung gezeigt. Das Referenz- und Messpotential sind identisch, zwischen den beiden Messungen

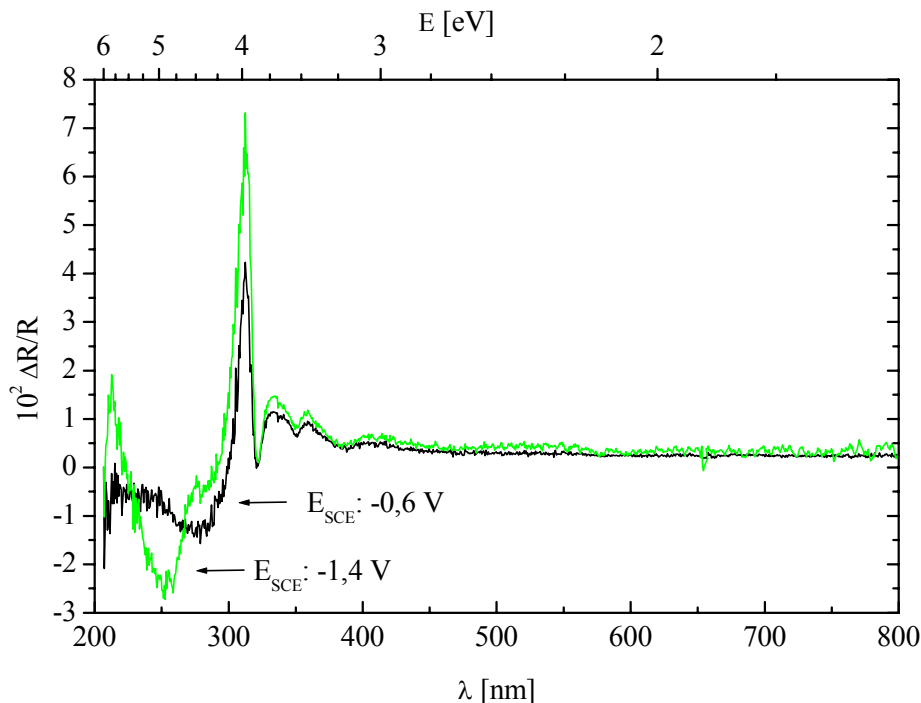


Abbildung 4-7: Elektroreflexion auf Ag(111) im Doppelschichtumladungsbereich ( $E_{SCE}$ : -0,6 V) und während der Wasserstoffentwicklung ( $E_{SCE}$ : -1,4 V); Referenzpotential: -200 mV; Elektrolyt: 50 mM KClO<sub>4</sub>;  $\Theta$ : 60°



wurde die Elektrode für 100 s bei einer kathodischen Stromdichte der Wasserstoffentwicklung von  $30 \mu\text{Acm}^{-2}$  polarisiert. Im Spektralbereich zwischen 800 nm und 320 nm fällt die Reflektivität unstrukturiert um 0,5 % aufgrund der steigenden Rauigkeit der Elektrode und der resultierenden Streuung an der Oberfläche. Im kurzwelligen Bereich beobachtet man eine Struktur mit Vorzeichenwechsel mit einem Maximum bei 320 nm und einem Minimum bei 250 nm. Das Minimum, das während der Wasserstoffentwicklung entsteht verbleibt nach dem Rücksprung zum Referenzpotential in Reflexionsspektren erhalten.

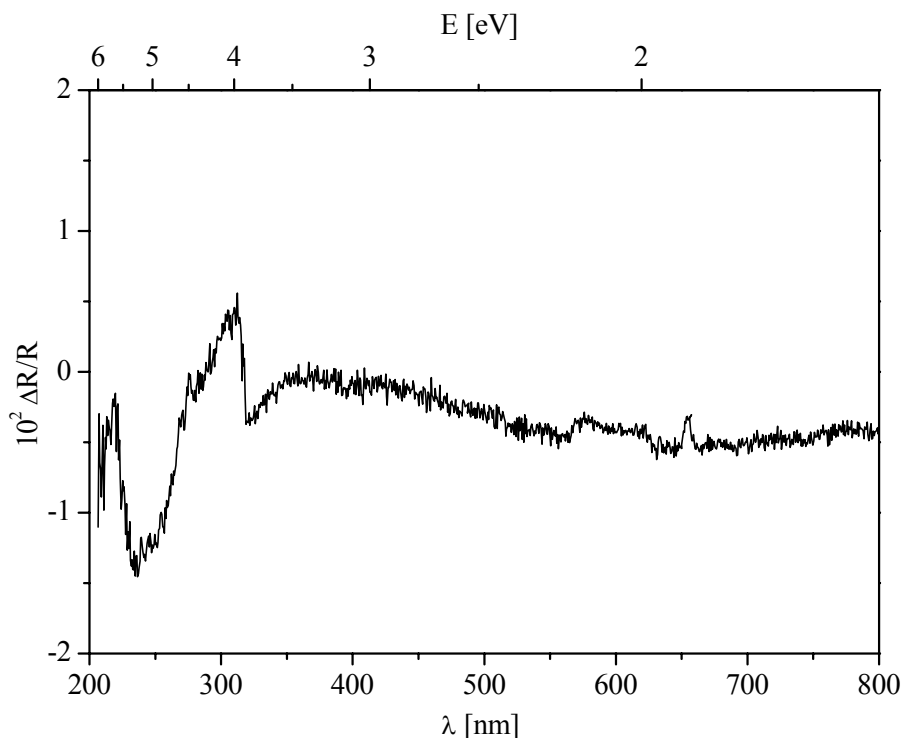


Abbildung 4-8: Irreversible Änderung der Elektroreflexion auf Ag(111) nach einer Polarisation in der Wasserstoffentwicklung für 100 s;  $j_{\text{HER}}$ :  $30 \mu\text{Acm}^{-2}$ ; Mess- und Referenzpotential: -200 mV; Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$

Es gelingt durch elektrochemische Behandlungen der Elektrode nicht, diese elektronischen Veränderungen der Oberfläche wieder zu löschen. Daher muss die Elektrode vor jeder Messung nach der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Methode neu präpariert werden.

Im weiteren wird bei den Messungen zur Wasserstoffentwicklung auf eine zu starke Faraday'sche Belastung durch die HER verzichtet, um nicht während der Messung die Probe strukturell und elektronisch irreversibel zu verändern.

## 4.2 Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) und Ag(100)

### 4.2.1 Stabilität der Elektrode bei Faraday'scher Belastung

Durch Oxidations- Reduktionszyklen (ORC) wird die Oberfläche einer Silberelektrode aufgeraut [end99, che91, vel96, ots90, lop84]. In einem neutralen 50 mM  $\text{KClO}_4$  Elektrolyten haftet anodisch gebildetes wasserlösliches  $\text{AgClO}_4$  nicht auf der Elektrode und diffundiert in den Elektrolyten. Beim kathodischen Rücklauf wird daher nur ein Teil der gebildeten Silberkationen reduziert.

Bei einem Potentialvorschub von 50 mV/s, werden wie in Abb. 4-9 gezeigt 14 % der gebildeten Silberkationen wieder auf der Elektrode abgeschieden ( $Q_{\text{ox}}$ :  $640 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ;  $Q_{\text{red}}$ :  $90 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ). Die so induzierte Mikrorauigkeit besteht aus einer erhöhten Anzahl an Halbkristalllagen und Stufen. An diesen findet bevorzugt eine Adsorption von Ionen und die Entladung von Metallkationen statt [amm95].

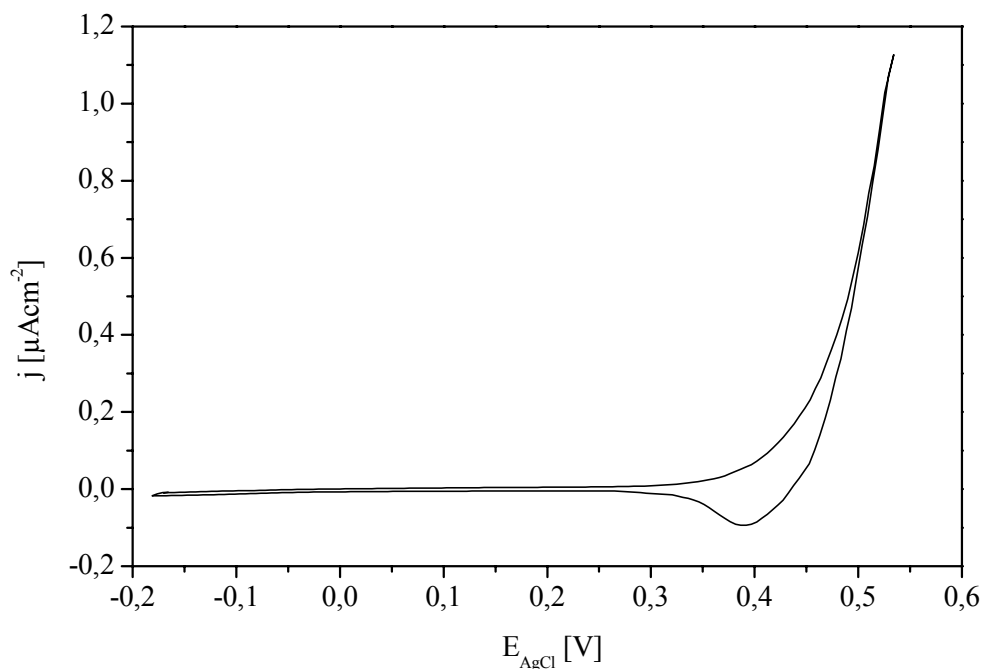


Abbildung 4-9: Oxidations- Reduktionszyklus auf Ag(111); Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s;  $Q_{\text{ox}}$ :  $640 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ;  $Q_{\text{red}}$ :  $90 \mu\text{Ccm}^{-2}$

Im weiteren wurde der Einfluss der Rauigkeit auf die Wasserstoffentwicklungsreaktion untersucht. Durch wiederholte Oxidations- Reduktionszyklen werden jeweils 0,1 Monolagen Silber oxidiert und im kathodischen Rücklauf reduziert. Anschließend wird die Wasserstoffentwicklung bis zu einer Stromdichte von  $100 \mu\text{Acm}^{-2}$  gemessen. Abb. 4-10 zeigt das Einsatzpotential ( $j_{\text{HER}}: 40 \mu\text{Acm}^{-2}$ ) der Wasserstoffentwicklung als Funktion der oxidierten Silbermonolagen. In Folge der wachsenden Rauigkeit beobachtet man ein lineares Absinken der Überspannung mit der Oxidationsladung. Die hohe Wasserstoff-überspannung auf glatten Silberelektroden wird durch die leichte Aufrauung durch Oxidations- Reduktionszyklen von 0,9 Monolagen um 60 mV gesenkt. Diese Katalyse der Wasserstoffentwicklungsreaktion durch eine Aufrauung der Oberfläche erfolgt aufgrund der erhöhten Anzahl an Stufen und Halbkristalllagen, da an diesen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Wasserstoffentwicklung, die Wasserstoffadsorption, anodisch vom Gleichgewichtspotential einsetzt.

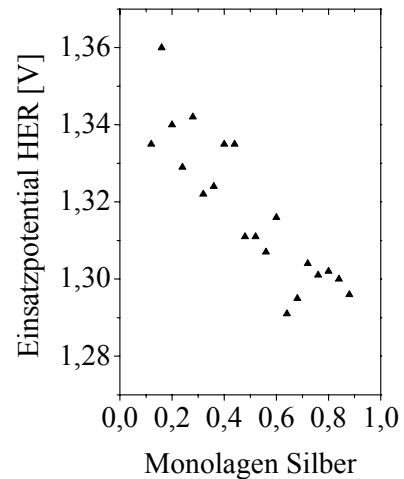


Abbildung 4-10: Verschiebung des Einsatzpotentials der HER auf Ag(111) durch ORC's; Elektrolyt 50 mM  $\text{KClO}_4$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s

Ein Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklung ergibt, dass der b-Faktor ebenfalls mit wachsender Rauigkeit linear von 247 mV auf 105 mV fällt. Auf eine noch stärkere Aufrauung der Oberfläche wurde verzichtet, da diese den Lichtstrahl für Reflektivitätsmessungen zu stark streut.

In Abb. 4-11 ist die differentielle Reflektivität einer Ag(111) Oberfläche während der Silberoxidation in 50 mM  $\text{KClO}_4$  dargestellt. Man erkennt die Anregung des Oberflächenplasmons bei 3,5 eV, die Anregung eines Plasmons bei 3,8 eV sowie eine breitbandige Abnahme der Reflektivität um 0,5 %, bedingt durch die Aufrauung, über den gesamten Spektralbereich.

Da im Gegensatz zu den Elektroreflexionsspektren in Abb. 4-1 und 4-7 das Referenzpotential negativ zum Messpotential liegt sind die Änderungen in der ER als Struktur mit negativen Vorzeichen zu erkennen. Nach der Rückkehr zum Referenzpotential von -200 mV ( $\text{AgCl}$ ) scheiden sich 15 % der oxidierten Silberatome wieder auf der Oberfläche ab. Dadurch bleibt

eine Mikrorauigkeit zurück, die eine breitbandige Abnahme der Reflektivität um 0,1 % verursacht. Im weiteren bleibt auch das Oberflächenplasmon erhalten, dass nur auf rauen Oberflächen beobachtet werden kann.

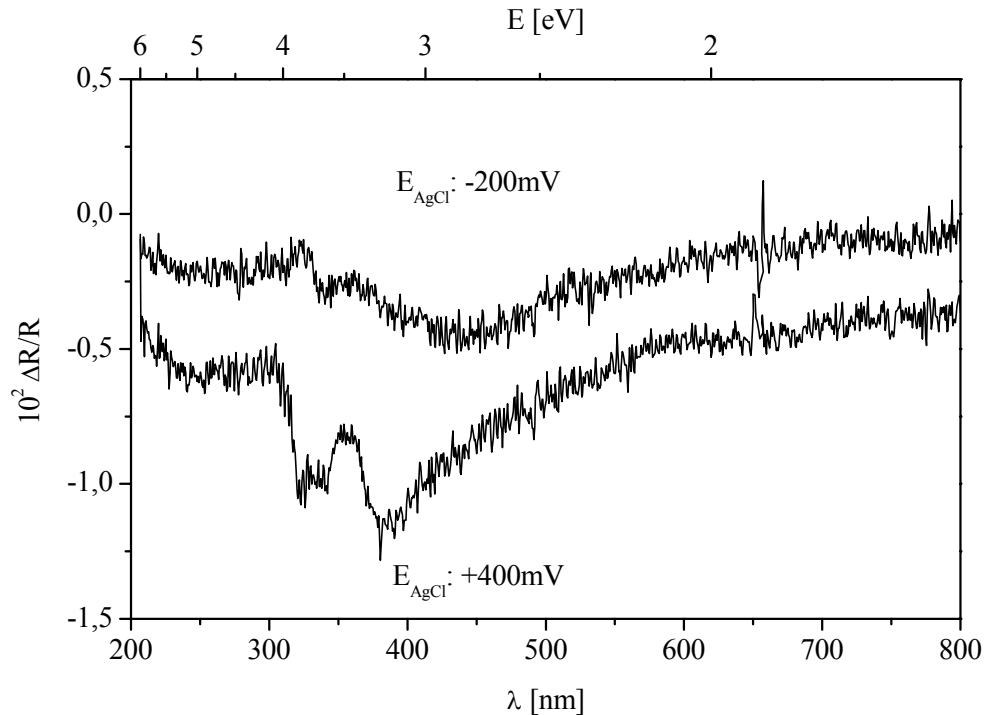


Abbildung 4-11: Elektroreflexion während ( $E_{\text{AgCl}}: +400 \text{ mV}$ ) und nach der Silberoxidation ( $E_{\text{AgCl}}: -200 \text{ mV}$ ); Referenzpotential:  $-200 \text{ mV}$ ; Elektrolyt:  $50 \text{ mM KClO}_4$ ;  $\Theta: 60^\circ$

Die Wasserstoffentwicklung stellt für eine Silberelektrode eine Belastung dar, die wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt zu irreversiblen Veränderungen der Morphologie [faw94] und der elektronischen Struktur führt. In Abb. 4-12 ist die Änderung der Überspannung mit der Anzahl der Zyklen, die in die Wasserstoffentwicklung bis zu einer Stromdichte von  $100 \mu\text{Acm}^{-2}$  gefahren wurden, gezeigt. Man erkennt ein Plateau, das sich bis zum achten Zyklus erstreckt. In diesem Bereich ist das Einsatzpotential der HER und der b-Faktor stabil. Die weiteren Zyklovoltammogramme in die Wasserstoffentwicklung führen zu einem linearem Absinken der Überspannung und des b-Faktors.

Innerhalb von 12 Zyklen fällt Überspannung um  $100 \text{ mV}$  und der b-Faktor um  $40 \text{ mV}$ . Wie bei einer anodischen Belastung der Elektrode wird hier eine Mikrorauigkeit durch die Faraday'sche Reaktion induziert. Diese führt jedoch wie in Abb. 4-7 gezeigt nicht zu einem

breitbandigem Absinken der Reflektivität. Es wird nur im kurzwelligen Bereich unter 320 nm, im Bereich der Interbandübergänge, eine irreversible Änderung der optischen Eigenschaften beobachtet.

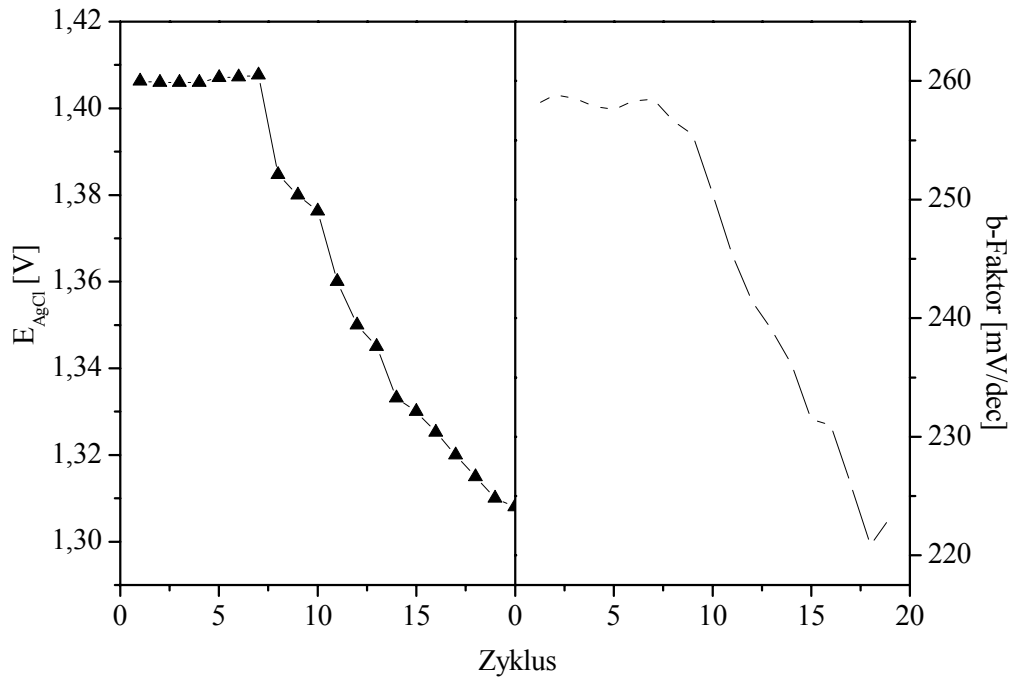


Abbildung 4-12: Absinken des Einsatzpotentials und b-Faktors der HER auf Ag(111) durch Zyklen in die HER ( $j_{\text{HER}}: 100 \mu\text{Acm}^{-2}$ ); Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$

Eine frisch präparierte Elektrode kann zur Untersuchung der Wasserstoffentwicklung einige Male kathodisch belastet werden, muss dann für weitere Untersuchungen neu präpariert werden, da die oben dargestellten Änderungen der katalytischen Aktivität durch elektrochemische Methoden nicht wieder aufgehoben werden können.

#### 4.2.2 Wasserstoffentwicklung in neutralen Elektrolyten

Epitaxische Ag(111) und Ag(100) Filme weisen ein unterschiedliches Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklung auf, wobei die (111) Oberfläche ein geringeres Überpotential zeigt [die97]. Ein kristallographischer Einfluss auf die Protonenentladung ist in 10 mM  $\text{HClO}_4$  [dou99] und 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [ebe99] beobachtet worden. In beiden Veröffentlichungen wird

eine höhere Aktivität und eine geringere Überspannung bezüglich der Wasserstoffentwicklung auf der Ag(111) Oberfläche beobachtet. In Abb. 4-13 ist die

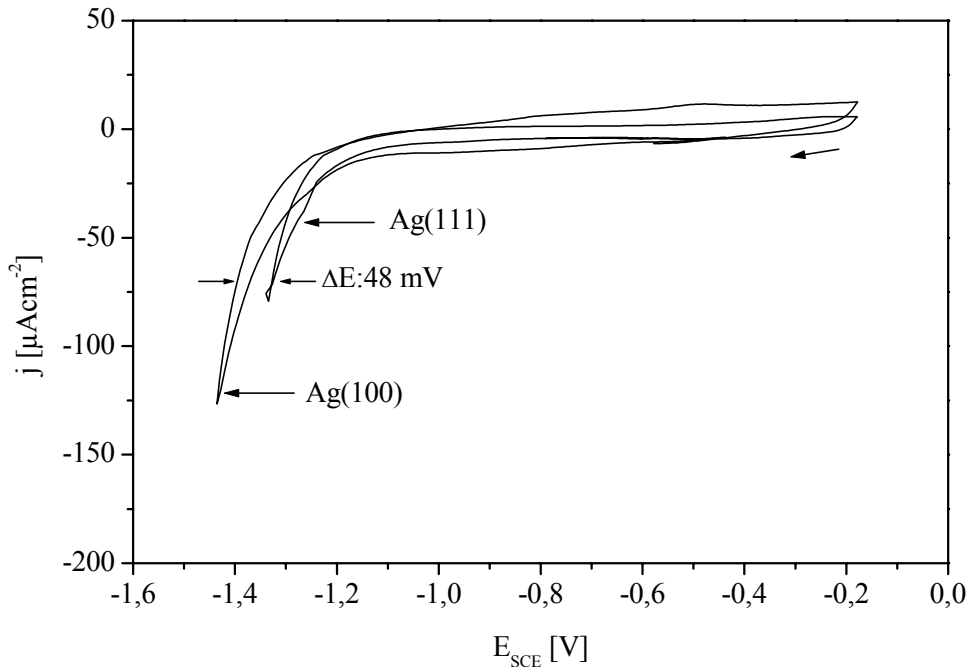


Abbildung 4-13: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) und Ag(100); Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s

Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) und Ag(100) Einkristallen in 50 mM  $\text{KClO}_4$  gezeigt. Aufgrund der in Kapitel 4.2.1 diskutierten Ergebnisse sind die Zyklovoltammogramme nach einer elektrochemischen Polarisation der Silberelektrode im Potentialbereich zwischen -200 mV und -900 mV gemessen worden. Bei einem Potential-vorschub von 50 mV/s liegt das Einsatzpotential ( $j_{\text{HER}}$ :  $40 \mu\text{Acm}^{-2}$ ) der Wasserstoffentwicklung auf der Ag(111) Elektrode 48 mV anodischer im Vergleich zur Ag(100) Elektrode. Ein Grenzstrom der Wasserstoffentwicklungsreaktion wie in schwach sauren Elektrolyten wird wie in Abb. 4-

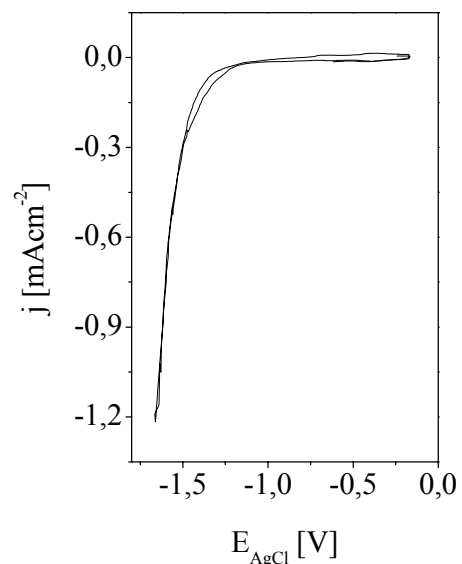


Abb: 4-14 HER auf Ag(111) in 50 mM  $\text{KClO}_4$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s

14 gezeigt nicht beobachtet. Die Volmer Reaktion der  $\text{Ag-H}_{\text{ad}}$  Bildung läuft über die Spaltung

einer H-O Bindung eines Wassermoleküls aus der elektrochemischen Doppelschicht. Die lokale Erhöhung des pH-Wertes durch das entstehende  $\text{OH}^-$  beeinflusst nicht die Reaktion wie an der Linearität der Tafel-Auftragung (Abb. 4-15) erkennbar ist.

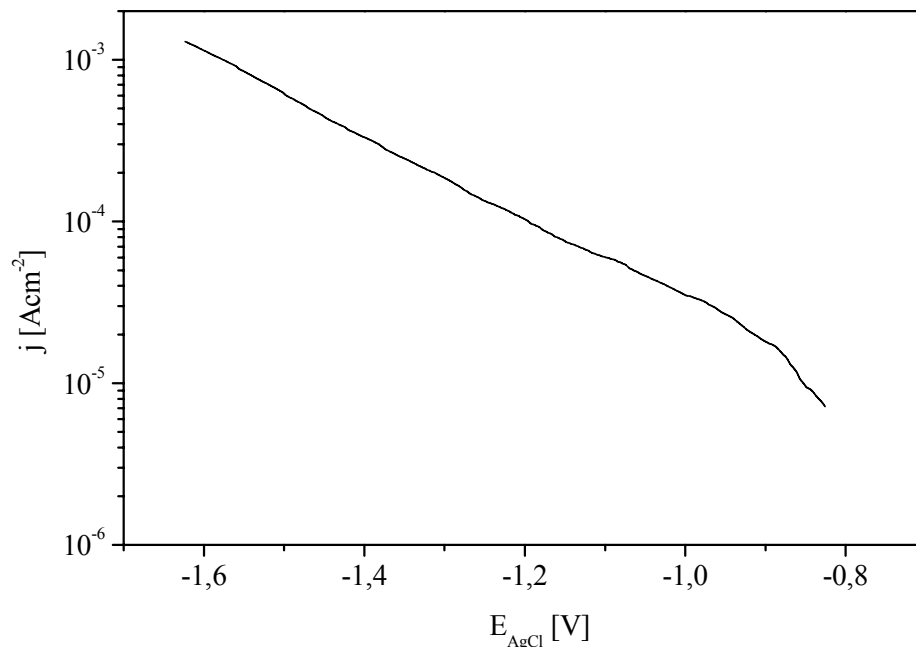


Abbildung 4-15: Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) aus Abb. 4-14; kathodischer Hinlauf

Die Volmer-Reaktionen auf beiden Elektroden folgen der Butler-Volmer-Gleichung. Die b-Faktoren von 233 mV auf Ag(111) und 295 mV auf Ag(100) deuten auf einen langsamen geschwindigkeitsbestimmenden Schritte und liegen deutlich höher verglichen mit b-Faktoren in schwach  $\text{HClO}_4$  sauren Elektrolyten (120mV) [dou99].

Die Zyklovoltammogramme in Abb. 4-13 zeigen von Ag(100) zu Ag(111) eine steigende Aktivität. Dieser Verlauf wird auch von Trasatti [dou99] (in 10 mM  $\text{HClO}_4$  + 90 mM  $\text{KClO}_4$ ) und Schmickler [ebe99] (in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) beobachtet und mit der steigenden Austrittsarbeit auf Silber ( $\Phi_{(111)}$ : 4,46 eV;  $\Phi_{(100)}$ : 4,22 eV [che82]) in der Reihenfolge (110) < (100) < (111) korreliert. Arbeiten über die Wasserstoffentwicklung auf den beiden anderen sd-Metallen, Kupfer und Gold, ergeben für Kupfer den gleichen Zusammenhang der Aktivität mit der Austrittsarbeit [bat72]. Auf Goldeinkristallen findet man jedoch auf der (100) Oberfläche die geringere Überspannung der Wasserstoffentwicklung als auf der (111) Oberfläche [ham87,

bru84]. Es muss jedoch angemerkt werden, dass Gold bei negativen Potentialen rekonstruiert und in der Folge von der unrekonstruierten Oberfläche abweichende elektrochemische Eigenschaften zeigt, wobei Kupfer und Silber nicht rekonstruieren. Neuere Arbeiten auf Gold [per98] zeigen zusätzlich, dass durch systematische Minimierung der Verunreinigungen ein Zusammenhang zwischen Austrittsarbeit und Aktivität erhalten wird, der denen von Kupfer und Silber entspricht.

Wassermoleküle aus der elektrochemischen Doppelschicht dienen bei der Wasserstoffentwicklung als Protonenquelle. Die Struktur der Doppelschicht sollte demnach eine entscheidende Rolle auf die HER ausüben. Die kontinuierliche Erhöhung der negativen Oberflächenladung bei Zyklen zu kathodischen Potentialen zieht die kleinen stark hydratisierten Kationen des Elektrolyten in Richtung der Elektrodenoberfläche. Lithium-, Natrium- und Kaliumkationen adsorbieren nicht spezifisch während der HER auf der Elektrode beeinflussen jedoch die Reaktion. Die Aktivität der Elektrode steigt in der Reihenfolge  $K^+ < Na^+ < Li^+$  [dou99]. In der gleichen Reihenfolge fällt die Überspannung der Wasserstoffentwicklungsreaktion.

Die Wasserstoffentwicklung setzt in der Regel kathodisch vom pzc ein, Anionen sind daher im allgemeinen desorbiert. In Abb. 4-16 ist für Ag(111) und Ag(100) die Wasserstoffentwicklung in 50 mM  $KClO_4$ ,  $K_2SO_4$  und  $KPF_6$  Elektrolyten aufgetragen. In Tabelle 4-1 sind pzc's für die verwendeten Elektrolyte und Kristallorientierungen aufgeführt. Man erkennt, dass das Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklung weit kathodisch der Anionenadsorption liegt. Die schwache spezifische Adsorption der Anionen steigt in der Reihenfolge  $PF_6^- < SO_4^{2-} < ClO_4^-$  [ham83], wobei die Sulfatadsorption nur an Stufen und Halbkristalllagen stattfindet [vit82].

In allen drei Elektrolyten wird für die (111) und (100) Orientierung eine kristallographische Abhängigkeit der Überspannung beobachtet. In 50 mM  $KClO_4$  beträgt die Differenz 50 mV, in 50 mM  $K_2SO_4$  66 mV und in 50 mM  $KPF_6$  -115 mV. Während in perchlorat- und sulfathaltigen Elektrolyten die (111) Oberfläche die höhere Aktivität zeigt, setzt im hexafluorophosphathaltigen Elektrolyten die HER auf der (100) Oberfläche bei positiveren Potentialen ein. Damit ist das System Ag(111) / Ag(100) in 50 mM  $KPF_6$  das bisher einzig bekannte, dass auf der Ag(100) Oberfläche ein geringeres Überpotential besitzt. In Abb. 4-17 ist unterteilt nach der kristallographischen Ausrichtung die Wasserstoffentwicklung in 50 mM  $KClO_4$ ,



K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und KPF<sub>6</sub> Elektrolyten dargestellt.

Tabelle 4-1: Potentiale der pzc's für Ag(111) und Ag(100) in 50 mM KClO<sub>4</sub>, 50 mM K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 50 mM KPF<sub>6</sub>

Elektrolyt	Orientierung	pzc / V <sub>SCE</sub>	Quelle
50 mM KClO <sub>4</sub>	(111)	-0,720 ± 0,002	[vit82]
	(100)	-0,890 ± 0,002	[vit82]
50 mM K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	(111)	-0,750	[vit83]
	(100)	-0,840	[vit83]
50 mM KPF <sub>6</sub>	(111)	-0,695 ± 0,005	[val87, ham88]
	(100)	-0,870 ± 0,005	[val87, ham88]

Für die (111) und (100) Kristallorientierung der Silberoberfläche wird in einem 50 mM KClO<sub>4</sub> Elektrolyten die höchste Überspannung gemessen. Eine Abnahme der Überspannung findet in 50 mM K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Elektrolyten statt und in KPF<sub>6</sub> Elektrolyten wird die kleinste Überspannung zur HER beobachtet.

Die Verschiebungen der Einsatzpotentiale der HER sind in Tabelle 4-2 zusammengestellt. Obwohl im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung keine Anionenadsorption vorliegt, wird bei gleichem Kation ein Einfluss auf das Einsatzpotential der HER beobachtet.

Tabelle 4-2: Differenzen der Einsatzpotentiale der HER auf Ag(111) und Ag(100)

Ag(111)				Ag(100)			
	KClO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KPF <sub>6</sub>		KClO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KPF <sub>6</sub>
KClO <sub>4</sub>		98 mV	175 mV	KClO <sub>4</sub>		227 mV	387 mV
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-98 mV		92 mV	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-227 mV		115 mV
KPF <sub>6</sub>	-175 mV	-92 mV		KPF <sub>6</sub>	-387 mV	-115 mV	

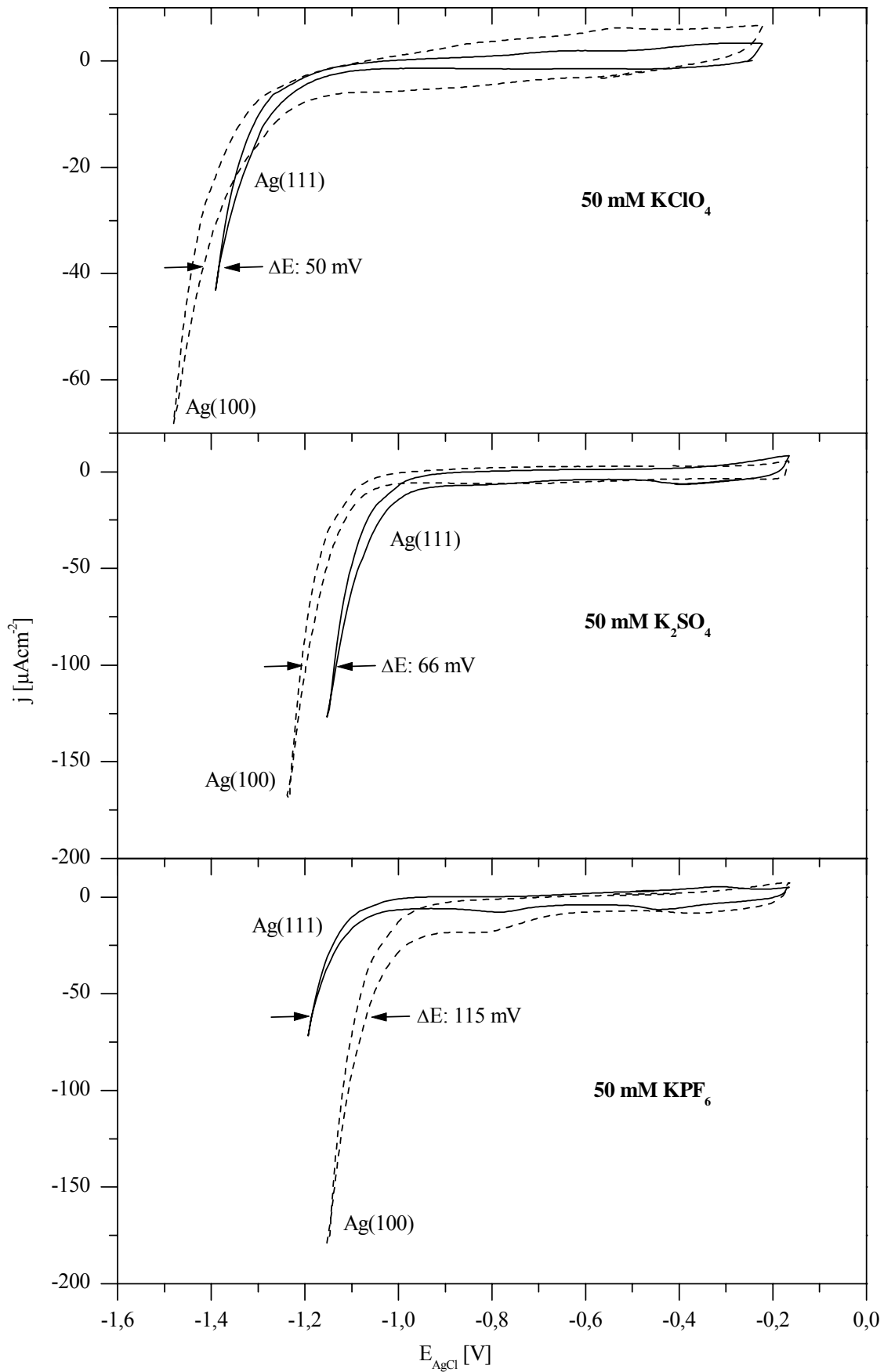


Abbildung 4-16: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) und Ag(100) in 50 mM  $\text{KClO}_4$ , 50 mM  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 50 mM  $\text{KPF}_6$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s

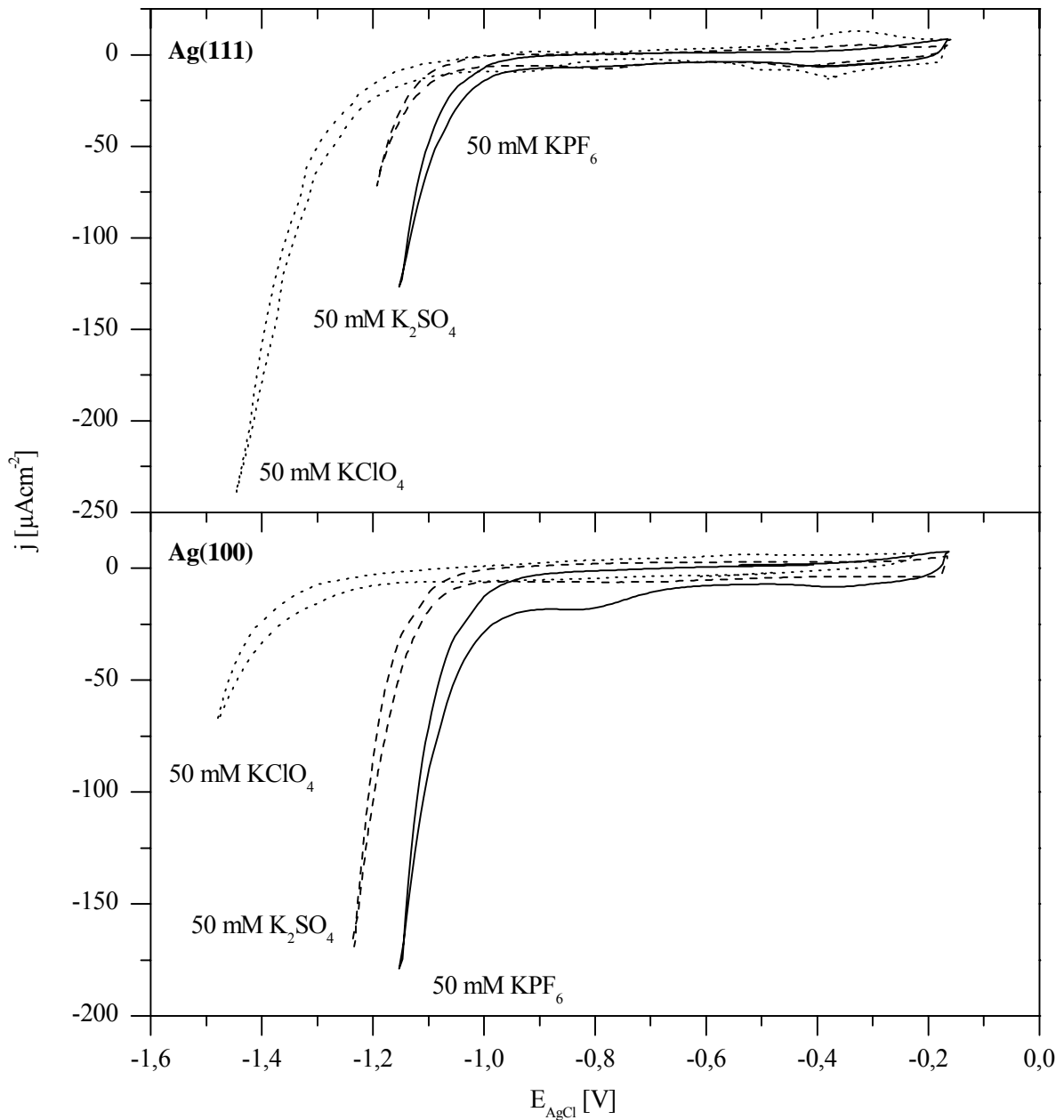


Abbildung 4-17: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) und Ag(100) in 50 mM  $\text{KClO}_4$ , 50 mM  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und 50 mM  $\text{KPF}_6$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s

Um einen Einfluss der unterschiedlichen pH-Werte der Elektrolyte bestimmen zu können, wurden mit einer geeichten Einstabmesskette die verwendeten Elektrolyte vermessen. Dazu wurde in einen 1 l Dreihalskolben 500 ml des Elektrolyten gefüllt und die Einstabmesskette über einen Schliff in den Elektrolyten getaucht. Über ein Einlassrohr wurde dann der Elektrolyt mit Stickstoff gespült, und zur Messung des pH der Stickstoffstrom abgestellt.

Tabelle 4-3: pH Werte der verwendeten Elektrolyten

Elektrolyt	pH
50 mM KClO <sub>4</sub>	5,0 - 5,2
50 mM K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,3 - 6,5
50 mM KPF <sub>6</sub>	3,9 - 4,1

Anhand der Nernst'schen Gleichung ergibt sich eine Verschiebung der Überspannung um 59 mV/pH, der Wechsel vom KClO<sub>4</sub>-haltigen Elektrolyten zum KPF<sub>6</sub>-haltigen sollte demnach die Überspannung um ca. 60 mV erniedrigen. Die Verschiebung der Überspannung liegt aber mit 175 mV auf Ag(111) und 387 mV auf Ag(100) deutlich höher. Für den Vergleich Perchlorat / Sulfat liegt die Verringerung der Überspannung experimentell auf Ag(111) bei 98 mV und auf Ag(100) bei 227 mV, theoretisch sollte die Überspannung durch die pH-Wert Erhöhung jedoch anwachsen. Lediglich beim Übergang vom Sulfat- auf den Hexafluorophosphat-Elektrolyten sinkt die Überspannung in einer Größenordnung die der theoretischen entspricht.

### 4.2.3 Wasserstoffentwicklung in sauren Elektrolyten

Im Gegensatz zu einem neutralen Elektrolyten beginnt die Wasserstoffentwicklung in einen sauren Elektrolyten mit der Entladung eines Protons. In Abb. 4-18 ist die HER in einem 10 mM HClO<sub>4</sub> + 90 mM KClO<sub>4</sub> Elektrolyten (pH: 2,4) gezeigt. Die elektrochemische Vorbehandlung bestand aus Zyklen im Potentialbereich zwischen -200mV und -500 mV, weit entfernt von anodischen und kathodischen Faraday'schen Reaktionen.

Die Wasserstoffentwicklung beginnt 52 mV kathodischer auf der Ag(100) Oberfläche, damit kehrt sich Reihenfolge der Überspannung nieder induzierter Silberoberflächen beim Übergang von neutralen zu sauren Elektrolyten um. Trasatti et. al. [dou99] berichtet für die Aktivität der Ag(111) und Ag(100) Oberfläche in 10 mM HClO<sub>4</sub> + 90 mM KClO<sub>4</sub> Elektrolyten ein geringeres Überpotential beim Einsatz der HER auf Ag(111). Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Abb. 4-18 überstreicht er bei seinen Untersuchungen einen weit größeren Potentialbereich. Das Anodische Umkehrpotential liegt im Bereich der Silberoxidation, bei

jedem Zyklus werden ca. 10 ML Silber oxidiert. Das kathodische Umkehrpotential liegt im Bereich des Diffusionsgrenzstroms der Protonenreduktion. Diese hohe anodische und kathodische Belastung der Elektrode führt wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt zu irreversiblen Veränderungen der Morphologie, der elektronischen Eigenschaften und dem Einbau von Sauerstoff in die Elektrode. Trasatti hat somit eine kristallographische Abhängigkeit der HER auf rauen Silberoberflächen gefunden, die Ergebnisse in Abb. 4-18 zeigen im Gegensatz die Aktivität glatter unbeanspruchter Silberoberflächen.

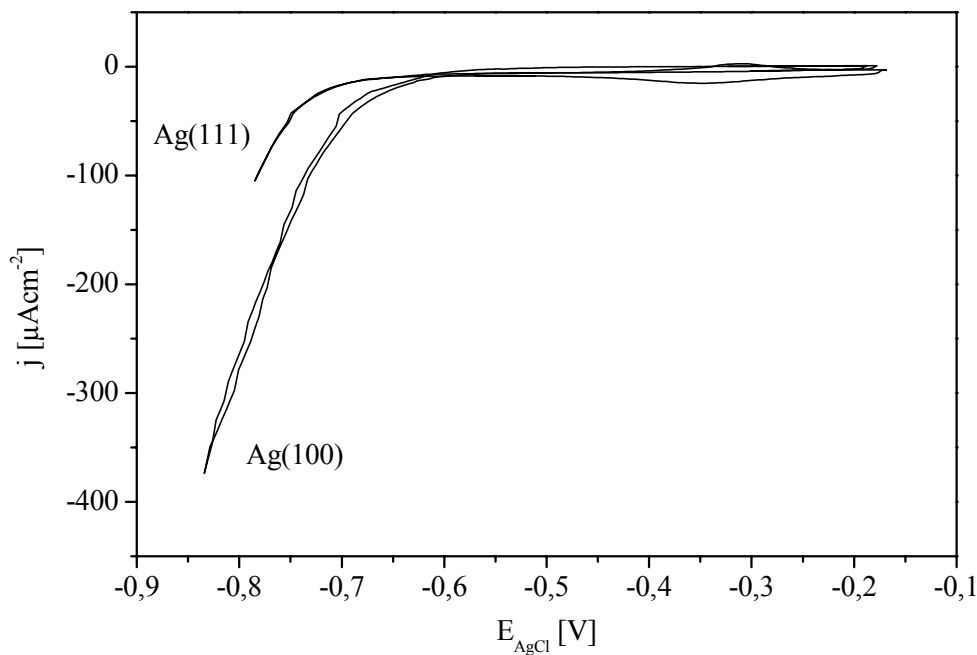


Abbildung 4-18: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) und Ag(100); Elektrolyt: 10 mM HClO<sub>4</sub> + 90 mM KClO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

Die Tafelauftragung in Abb. 4-19 zeigt im weiteren, dass die b-Faktoren mit 110 mV auf Ag(111) und 111 mV auf Ag(100) nahezu identisch sind während in sich 50 mM KClO<sub>4</sub> die b-Faktoren deutlich kristallographisch unterscheiden (Ag(111): 233 mV; Ag(100): 295 mV). Die großen Unterschiede in den b-Faktoren bei neutralen und sauren Elektrolyten deuten auf einem Wechsel in der Reaktionskinetik hin.

Im sauren Elektrolyten beginnt die Wasserstoffentwicklung 200 mV kathodisch vom pzc. Die Adsorption des hydratisierten Kaliumkations ist infolge der geringen negativen Ladung der Silberoberfläche schwach. Im neutralen Elektrolyten setzt die Wasserstoffentwicklung 600

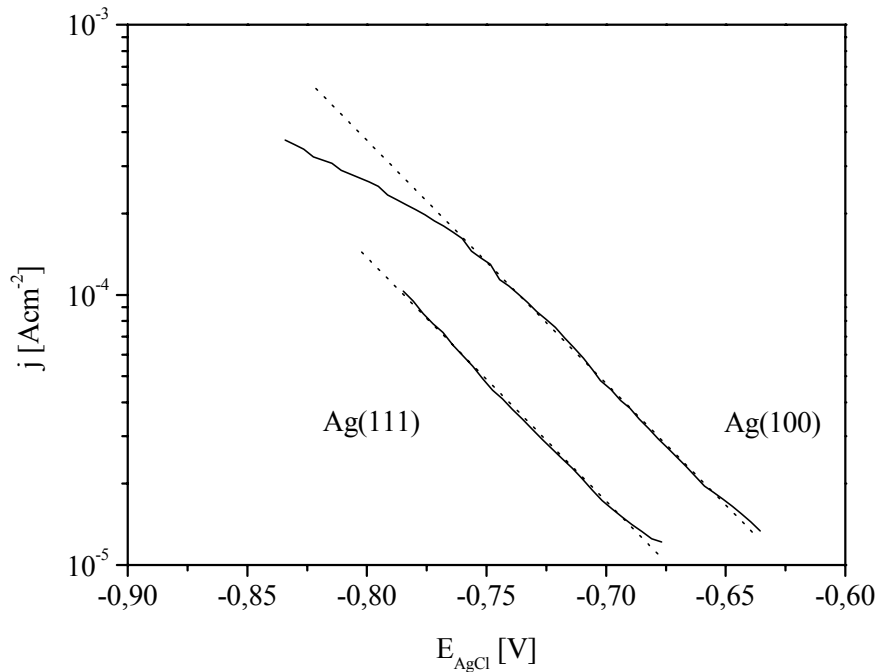


Abbildung 4-19: Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklung aus Abb. 4-18; Elektrolyt: 10 mM  $\text{HClO}_4$  + 90 mM  $\text{KClO}_4$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s

mV kathodisch vom pzc ein, die Kaliumkationen sind stärker adsorbiert, wobei ein Beweis für eine spezifische Adsorption von Kationen auf Silber bisher nicht erbracht wurde. Auf Gold- und Silberelektroden wurde eine steigende Aktivität der Wasserstoffentwicklung beobachtet in der Reihenfolge  $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$  (Leitsalzkat) [duo99]. In der gleichen Reihenfolge steigt auf Gold und Silber die Neigung zur spezifischen Adsorption. Zusätzlich wird die Kinetik der HER durch die unterschiedlichen Protonendonatoren in sauren und neutralen Elektrolyten beeinflusst. Während in sauren Elektrolyten ein solvatisiertes Proton entladen wird, geht bei der  $\text{H}_{\text{ad}}$  Bildung in neutralen Elektrolyten ein Bindungsbruch Sauerstoff-Wasserstoff voraus oder simultan einher. Diese beiden Effekte führen zu einer größeren Verringerung der Wasserstoffüberspannung beim Übergang neutraler / saurerer Elektrolyt als anhand der Nernst'schen Gleichung erwartet wird. Auf der einen Seite kann der nötige Bindungsbruch die HER inhibieren, auf der anderen Seite ist möglicherweise durch die erhöhte Kationenkonzentration vor der Elektrode im neutralen Elektrolyten eine Blockade der Adsorptionsplätze gegeben.

Im weiteren beobachtet man bei Stromdichten  $> 100 \mu\text{Acm}^{-2}$  ein Abknicken der Tafelgeraden aufgrund der einsetzenden Diffusionsbegrenzung der Protonenentladung. Dieser Grenzstrom wird in einem neutralen Elektrolyten nicht beobachtet.

### 4.3 Platinschichten auf Ag(111)

#### 4.3.1 Platindeposition im UHV

Die Bedampfung der Ag(111) Kristalle erfolgte in einer UHV-Anlage bestehend aus einer Drehschieberpumpe und einer Turbopumpe bei Restgasdrücken von maximal  $1 \times 10^{-8}$  mbar. Die Dampfquelle bestand aus einem widerstandgeheiztem Wolframschiffchen. Die Verdampfung erfolgte schnell, da Wolfram und Platin miteinander legieren, aus diesem Grund konnte ein Schiffchen nur für einen Verdampfungsvorgang genutzt werden.

Die Schichtdickenkontrolle erfolgte mit einem direkt neben dem Silberkristall positionierten Schwingquarz (5 MHz). Vor dem Verdampfungsprozess wurde die komplette Vakuumanlage, die Turbopumpe, das Schiffchen und das Ionivac über Nacht ausgeheizt. Die Platindeposition erfolgte nach Abkühlen der Vakuumanlage mit einer Geschwindigkeit von 0,1 Monolagen je Sekunde.

##### 4.3.1.1 HER im System Ag(111) + x ML Platin in neutralen Elektrolyten

Die Wasserstoffentwicklungsreaktion wird auf Platin als überspannungsfrei bezeichnet. Sie verläuft nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus, wobei die Heyrovsky-Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Neben der  $H_{ad}$ -Spezies, die sich während der HER auf Platin bildet, findet man auf der Oberfläche eine weitere adsorbierte Wasserstoffspezies, die in einer Unterpotentialabscheidung gebildet wird [mar99, con00].

Die reaktive Wasserstoffspezies in der Wasserstoffentwicklungsreaktion, die zu molekularem Wasserstoff weiterreagiert, ist die während der Volmer-Reaktion gebildete. Die während der H-UPD gebildete  $H_{ad}$  Schicht reagiert nicht zu molekularem Wasserstoff weiter, wobei die Koexistenz von  $H_{ad}$  (UPD) und  $H_{ad}$  (OPD) im gleichen Potentialbereich experimentell bisher nicht bewiesen werden konnte.

Die Wasserstoffoxidation wird auf glatten Silberelektroden im Gegensatz zu Platinelektroden nicht beobachtet. Dieses gilt sowohl für die Oxidation adsorbierten Wasserstoffs als auch für im Elektrolyten gelösten Wasserstoff.

In Abb. 4-20 ist die Abnahme der Überspannung auf Ag(111) durch die Belegung mit Platin gezeigt. Durch Aufbringen von 1,25 Monolagen Platin auf Ag(111) fällt die Überspannung der Wasserstoffentwicklung um 520 mV, im anodischen Rücklauf wird keine Wasserstoffoxidation beobachtet. Bei einem Bedeckungsgrad von 10 Monolagen Platin setzt die Wasserstoffoxidation ohne Überspannung direkt im anodischen Rücklauf ein.

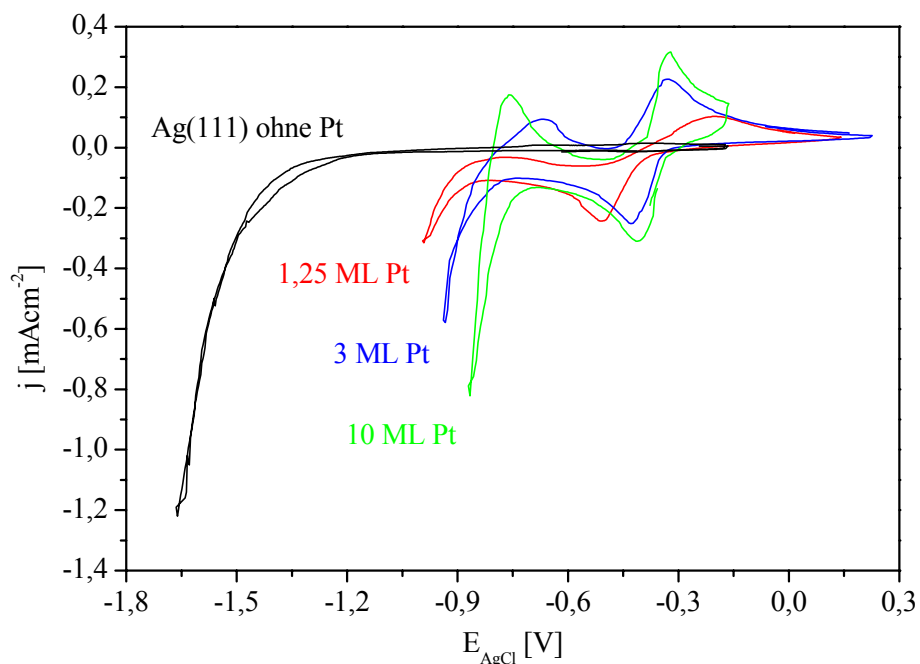


Abbildung 4-20: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 50 mM KClO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

Die katalytischen Eigenschaften des Platins beeinflussen somit nur die Wasserstoffreduktion, die Wasserstoffoxidation bleibt inhibiert. Wird die Schichtdicke des Platins erhöht, fällt die Überspannung weiter ab und bei einem Bedeckungsgrad von 3 Monolagen Pt wird im anodischen Rücklauf schwach die Oxidation des im Elektrolyten gelösten H<sub>2</sub> beobachtet. Bei einem Bedeckungsgrad von 10 Monolagen Platin setzt die Wasserstoffoxidation ohne Überspannung direkt im anodischen Rücklauf ein.

Schichtdickenabhängig wird bei Potentialen > -0,5 V ein zweiter Oxidationspeak beobachtet. Aufgrund der hohen Oxidationsladung (1,25 ML Pt: 590  $\mu\text{Ccm}^{-2}$ ; 3 ML Pt 1,290  $\text{mCcm}^{-2}$  und



1,588 mCcm<sup>-2</sup>) kann es sich bei der oxidierten Spezies nicht um UPD-H handeln. Mit steigender Schichtdicke sinkt der Abstand zwischen den Oxidations- und Reduktionspeaks aufgrund der geringeren Inhibierung durch das Silbersubstrat.

Der Mechanismus der Wasserstoffentwicklungsreaktion auf Silber und Platin unterscheidet sich nicht, beide verlaufen nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt auf Silber besteht aus der Bildung eines adsorbierten Wasserstoffs (Volmer-Reaktion), auf Platin ist die Wasserstoffdesorption (Heyrovsky-Reaktion) geschwindigkeitsbestimmend.

Die Abnahme der Wasserstoffüberspannung auf Silber durch die Belegung mit Platin sollte daher auch in der kinetischen Analyse, der Tafelauftragung, den Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts zeigen. In Abb. 4-21 ist die Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklung aus Abb. 4-20 gezeigt.

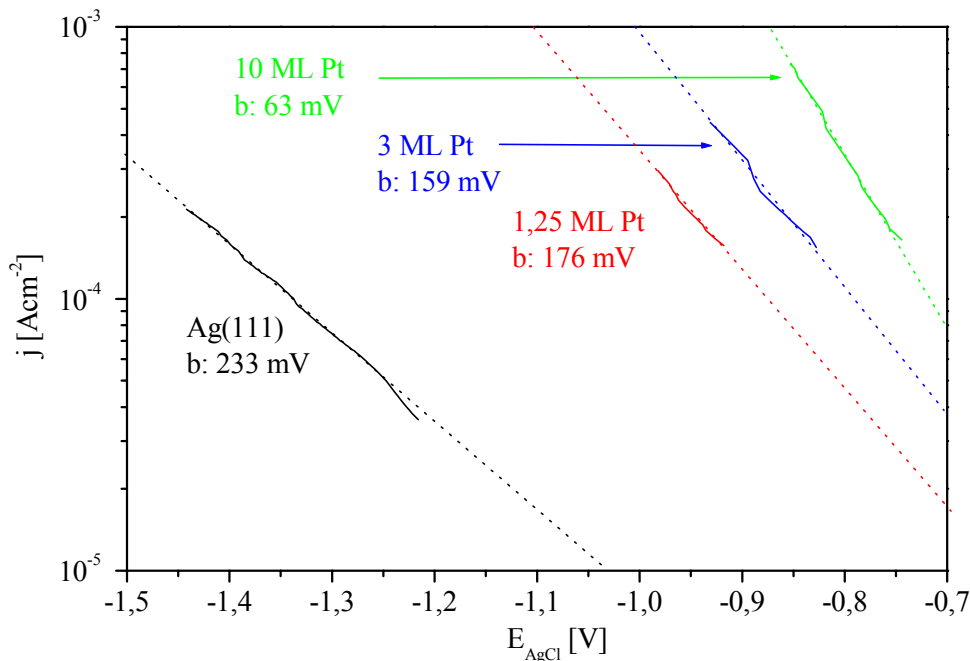


Abbildung 4-21: Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklung aus Abb. 4-20; Elektrolyt: 50 mM KClO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s; kathodischer Hinlauf

Man erkennt eine kontinuierliche Abnahme des b-Faktors mit steigender Platinschichtdicke, wobei erst bei 10 Monolagen Platin der b-Faktor einer reinen Platinoberfläche (b-Faktor Pt(111) in 50 mM KClO<sub>4</sub>: 59 mV) erreicht wird. Die Kinetik des reaktionsbestimmenden

Schrittess verläuft über Zwischenstufen und nicht abrupt. Eine Wasserstoffentwicklung auf nicht von Platin bedecktem Silber ist jedoch aufgrund der deutlichen Verschiebung des Einsatzpotentials zu anodischeren Potentialen nicht möglich. Die b-Faktoren der Wasserstoffentwicklung bei Schichtdicken von 1,25 und 3 Monolagen entstehen durch die Wasserstoffentwicklung am Platin. Da die elektrochemischen Eigenschaften des reinen Platins nicht beobachtet werden, liegt eine Inhibierung des Platins durch die unmittelbare Nachbarschaft zum Silber vor. Diese fällt mit steigender Platinschichtdicke bedingt durch die weitere räumliche Trennung der obersten Platinlage von der Silberunterlage.

Wie bereits in Kapitel 4.2.2 gezeigt, hat das Anion einen Einfluss auf das Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklung. Im Gegensatz zu Silberelektroden, auf den Perchlorationen stärker als Sulfationen adsorbieren, adsorbieren auf Platinelektroden Sulfationen stärker spezifisch als Perchlorationen.

Die Wasserstoffentwicklung auf Platin bedecktem Ag(111) in 50 mM  $K_2SO_4$  ist in Abb. 4-22 aufgeführt. Eine Platinschichtdicke von 0,5 Monolagen verringert die Überspannung der Wasserstoffentwicklung um 330 mV und im anodischen Rücklauf wird keine Wasserstoffoxidation beobachtet. Die Inhibierung der Wasserstoffoxidation findet wie im  $KClO_4$ -haltigen Elektrolyten auch in 50 mM  $K_2SO_4$  statt. Bei einer Platinschichtdicke von

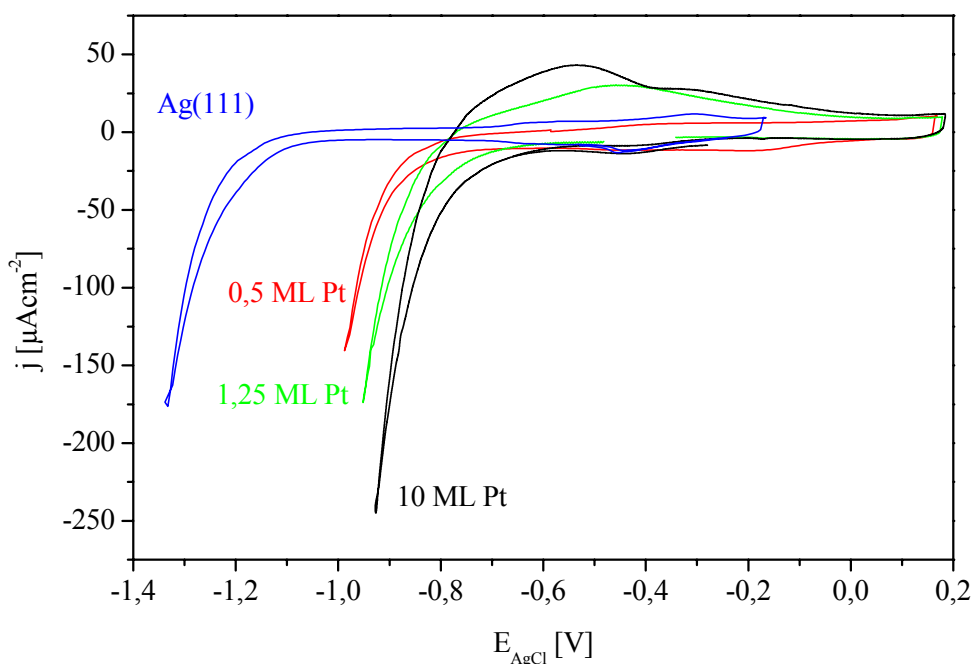


Abbildung 4-22: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 50 mM  $K_2SO_4$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s

1,25 Monolagen beobachtet man eine weitere Verringerung der Überspannung, hier wird im weiteren im anodischen Rücklauf eine Wasserstoffoxidation beobachtet ( $23 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ). Durch die größere räumliche Entfernung der obersten Platinschicht vom Silbersubstrat wird offensichtlich die Wasserstoffoxidation nicht vollständig inhibiert.

Bei einer Schichtdicke von 10 Monolagen setzt die Wasserstoffentwicklung bei  $-750 \text{ mV}$  ein. Im anodischen Rücklauf wird eine kräftige Wasserstoffoxidation beobachtet, die elektrochemisch für Platin typische Wasserstoff-UPD wird weder im Hinlauf als Adsorption noch im Rücklauf als Desorption beobachtet. Der Einfluss des Silbersubstrats ist offensichtlich besonders groß auf verunreinigungssensible Reaktionen wie die Unterpotentialabscheidung.

Die Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklung in Abb. 4-23 zeigt für die drei verschiedenen Platinschichtdicken eine geringe Abnahme der Tafelsteigung mit der Schichtdicke. Der Vergleich zwischen der reinen Silberelektrode und einer Schichtdicke von 0,5 Monolagen Platin ergibt eine Abnahme des b-Faktors um  $1 \text{ mV}$ , einer Potentialdifferenz innerhalb der Messunsicherheit.

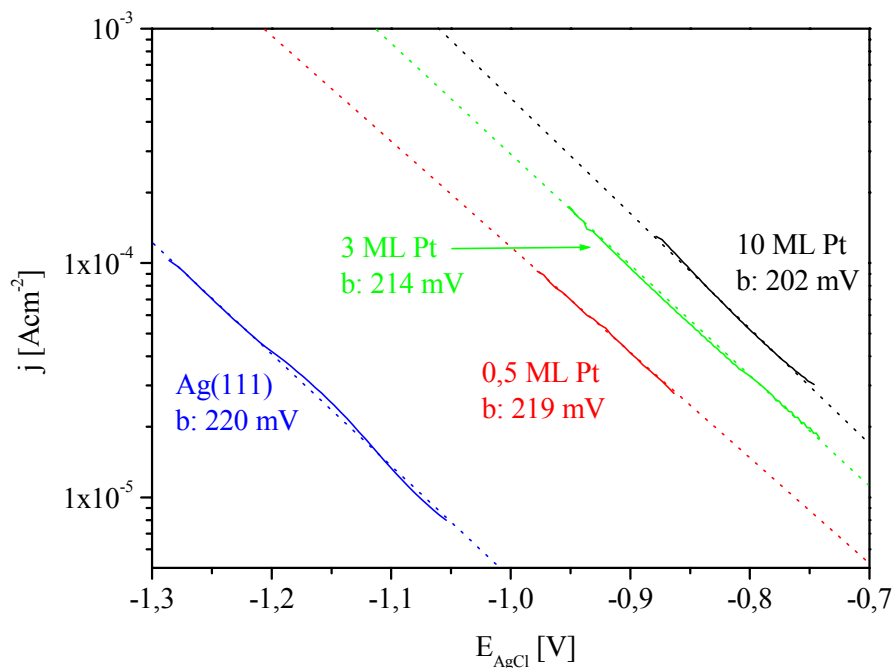


Abbildung 4-23: Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklungsreaktion aus Abb. 4-22; Elektrolyt:  $50 \text{ mM K}_2\text{SO}_4$ ;  $dE/dt$ :  $50 \text{ mV/s}$ ; kathodischer Hinlauf

Im perchlorathaltigen Elektrolyten ändert sich bei steigender Platinschichtdicke die Kinetik der Wasserstoffentwicklungsreaktion, erkennbar an der kontinuierlichen Abnahme des b-Faktors mit der Schichtdicke. Die Wasserstoffentwicklung im sulfathaltigen Elektrolyten zeigt nur eine geringe Veränderung der Tafelsteigung mit wachsender Platinbelegung, eine Änderung der Reaktionskinetik liegt daher offensichtlich nicht vor. Im weiteren erreicht der b-Faktor im perchlorathaltigen Elektrolyten bei einer Schichtdicke von 10 Monolagen Pt nahezu bulk-Platin Eigenschaften, der b-Faktor im sulfathaltigen Elektrolyten liegt mehr als 100 mV über dem der reinen Platinoberfläche. Eine Wasserstoff-UPD wie auf Platin-Einkristallen wird nicht beobachtet.

#### 4.3.1.2 HER im System Ag(111) + x ML Platin in sauren Elektrolyten

Die meisten Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung auf Platin sind in sauren Elektrolyten durchgeführt worden. In diesem System kann sowohl die Wasserstoff-UPD als auch die Adsorption und Desorption beobachtet und unterschieden werden. In Abb. 4-24 ist die Wasserstoffentwicklung in 0,1 M HClO<sub>4</sub> dargestellt.

Man erkennt, dass parallel zum neutralen perchlorathaltigen Elektrolyten mit steigender Platinschichtdicke die Überspannung der HER fällt. Bei einem Bedeckungsgrad von 1,25 ML sinkt die Überspannung um 127 mV relativ zu einer reinen Silberelektrode. Weder wird im kathodischen Hinlauf die für Platin typische Wasserstoff-UPD beobachtet, noch ist sie im anodischen Rücklauf zu beobachten. Die räumliche Nähe der obersten Platinschicht zum Silbersubstrat führt zu einer Inhibierung der H-UPD. Die Oxidation des während der HER gebildeten molekularen Wasserstoffs wird im Rücklauf beobachtet. Das Fehlen der UPD und die Oxidation des molekularen Wasserstoffs tritt in 0,1 M HClO<sub>4</sub> bei allen in Abb. 4-24 gezeigten Platinschichtdicken auf.

Im Gegensatz dazu wird die H<sub>2</sub>-Oxidation neutralen Perchlorat-Elektrolyten erst bei einer Platinschichtdicke von 3 Monolagen beobachtet. Eine Verdopplung der Platinschicht führt zu einer weiteren Abnahme der Überspannung um 57 mV. Insgesamt fällt die Überspannung exponentiell mit der Schichtdicke wie in Abb. 4-35 gezeigt, ein Verhalten das qualitativ vergleichbar ist zum elektrochemischen Verhalten der Platinschichten in neutralem 50 mM

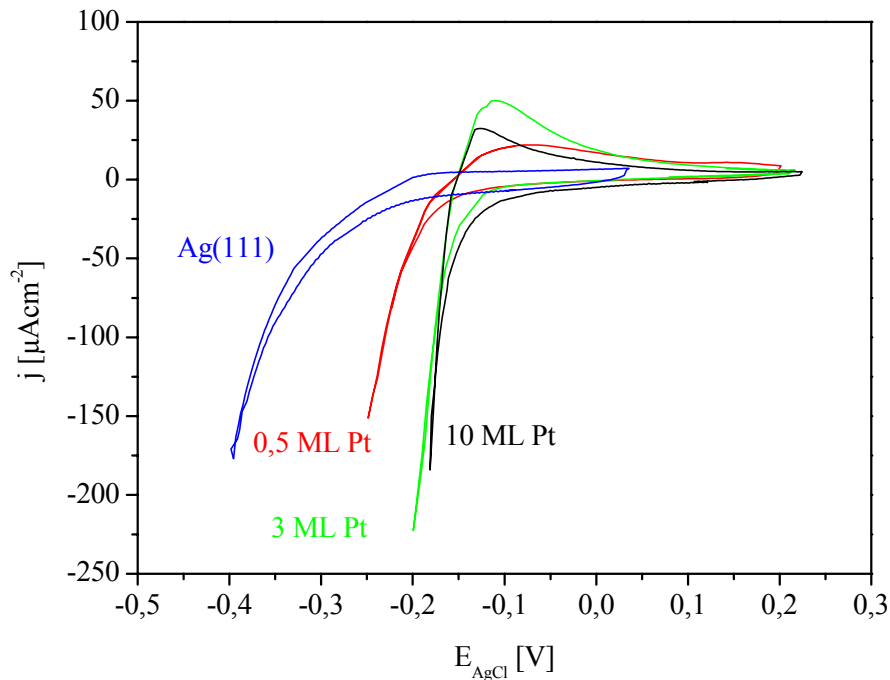


Abbildung 4-24: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 0,1 M HClO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

KClO<sub>4</sub>. Die Einsatzpotentiale im sauren Elektrolyten sind jedoch ausnahmslos um  $\sim 800$  mV aufgrund der pH-Wert-Abnahme gegen die Einsatzpotentiale im neutralen Elektrolyten verschoben.

Die Tafelauftragung des kathodischen Hinlaufs der Wasserstoffentwicklung aus Abb. 4-24 ergibt für Ag(111) einen b-Faktor von 175 mV. Das entspricht einer Abnahme der Tafelsteigung um 58 mV beim Übergang von neutralen zum sauren perchlorathaltigen Elektrolyten. Dieses Ergebnis ist ein weiterer Anhaltspunkt, dass der Reaktionsmechanismus des ersten Schritts der Wasserstoffentwicklung von der Entladung eines Protons aus einem H<sub>2</sub>O Molekül zur Entladung eines Protons aus H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> wechselt.

Durch die Belegung der Oberfläche mit Platin fällt die Überspannung bei 0,5 Monolagen um 94 mV ab. Die Platinschicht katalysiert somit neben dem Einsatzpotential der HER auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei der weiteren Erhöhung der Schichtdicke setzt sich die Abnahme des b-Faktors mit der Schichtdicke fort. Bei einer Schichtdicke von 10 Monolagen beobachtet man einen b-Faktor von 54 mV, dieser liegt noch 24 mV über dem einer reinen polykristallinen Platinoberfläche [set87].

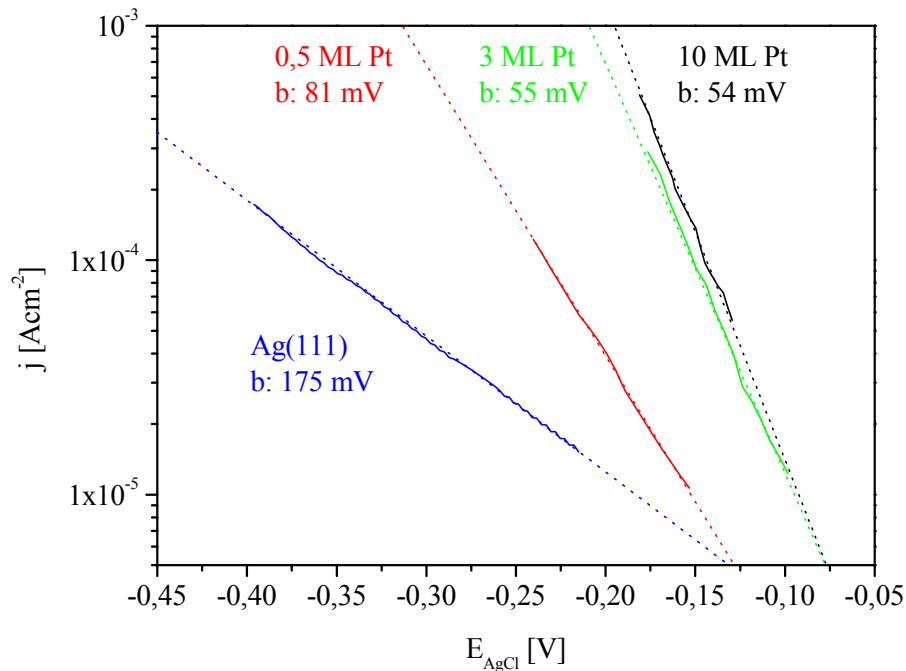


Abbildung 4-25: Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklungsreaktion aus Abb. 4-24; Elektrolyt: 0,1 M HClO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s; kathodischer Hinlauf

Das in Abb. 4-26 dargestellte Zyklovoltammogramm zeigt eine Pt(111)-Elektrode gemessen in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Punkt A deutet den Potentialbereich der Sulfatadsorption und -desorption an. Erst nach der Desorption der chemisorbierten HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Anionen beginnt die Wasserstoffunterpotentialabscheidung 250 mV anodisch des Gleichgewichtspotentials der Wasserstoffentwicklung.

Die H<sub>ad</sub>-Schicht bedeckt 66 % der Platinoberfläche, eine vollständige Bedeckung mit Wasserstoff wird nicht erreicht. Punkt B in Abb. 4-26 deutet den Einsatzpunkt der HER auf Pt(111) an. Im anodischen Rücklauf wird diese H<sub>ad</sub>-Schicht vollständig desorbiert.

Kolb et. al. [kib00] konnte zeigen, dass die Präparation des Platinkristalls sowohl einen Einfluss auf die Morphologie, als auch auf die elektrochemischen Eigenschaften hat. Ein Vergleich der Ergebnisse aus [kib00] mit dem Zyklovoltammogramm aus Abb. 4-26 zeigt, dass die Platinoberfläche glatt und unvergiftet ist.

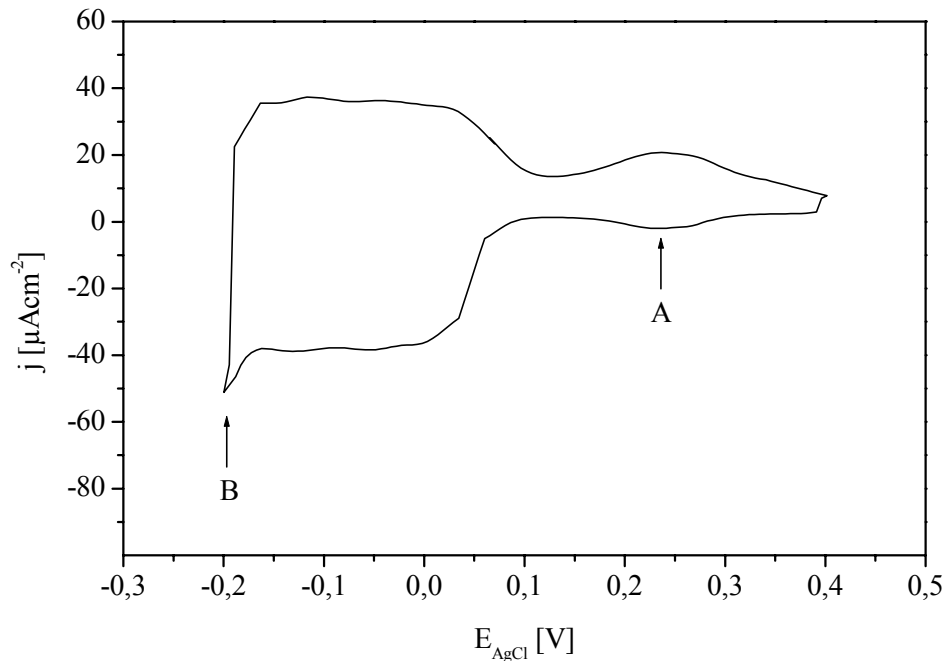


Abbildung 4-26: Wasserstoff-Unterpotentialabscheidung auf Pt(111); Elektrolyt: 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $dE/dt$ . 50 mV/s; A: Sulfatadsorption; B: Einsatz HER

Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung auf Platin bedampften Silbereinkristallen können mit den Ergebnissen aus Abb. 4-26 verglichen und so die Platinschichtdicke, die bulk-Eigenschaften zeigt, ermittelt werden. Eine Platinschichtdicke von 1,25 Monolage verringert die Überspannung der Wasserstoffentwicklung auf Silber um 349 mV, das Einsatzpotential der HER auf Pt(111) liegt weitere 150 mV anodisch. Im Gegensatz zum Platin-bulk wird keine Wasserstoff-UPD und Sulfatadsorption beobachtet. Die Platinschicht katalysiert die Wasserstoffentwicklung, die für Platin in diesem Elektrolyten typischen Adsorptionsreaktionen werden offensichtlich durch die Nachbarschaft zum Silber unterdrückt. Bei Platinschichtdicken von 3 und 10 Monolagen ist die räumliche Trennung des Silbersubstrates und der obersten Platinlage stark vergrößert. Eine Deckschichtbildung aus adsorbiertem Sulfat und Wasserstoff wird weiterhin nicht beobachtet.

Die Oxidation des gebildeten, molekularen, im Elektrolyten gelösten Wasserstoffs wird bei allen Platinschichtdicken beobachtet. Das oxidative Strommaximum wandert mit steigender Schichtdicke in Richtung kathodischer Potentiale, wobei gleichzeitig das Verhältnis  $Q_{\text{ox}}$  zu  $Q_{\text{red}}$  steigt. Bei einer Schichtdicke von 1,25 Monolagen werden im anodischen Rücklauf 33 % des gebildeten Wasserstoffs wieder zu Protonen oxidiert. Bei 3 Monolagen werden 52 % und bei 10 ML 58 % zurückoxidiert.

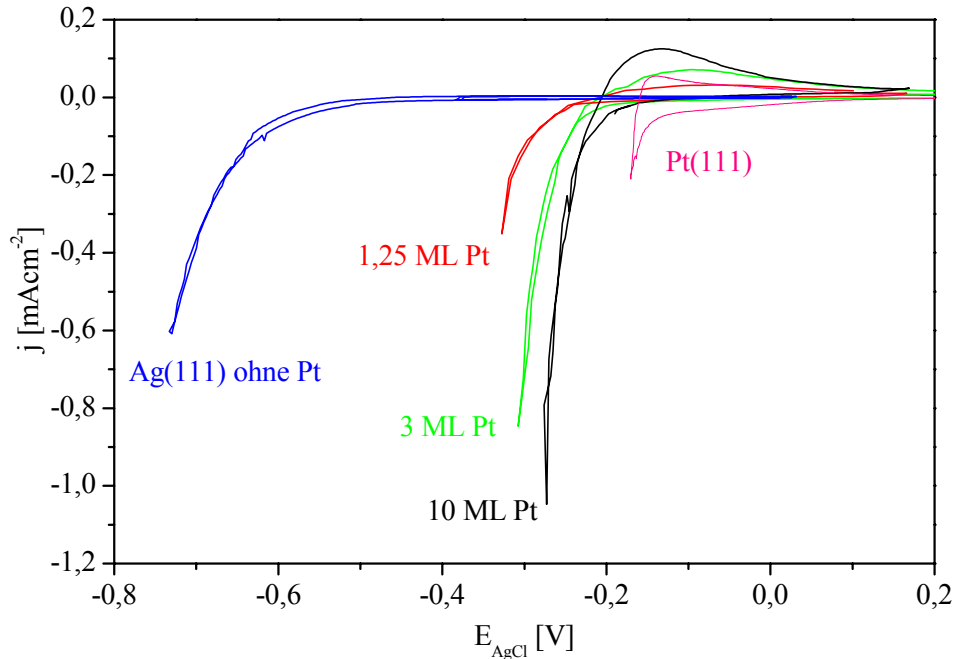


Abbildung 4-27: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

Die Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklung aus Abb. 4-27 ergibt wie in neutralen Perchlorat-Elektrolyten eine kontinuierliche Abnahme des b-Faktors mit steigender Platinschichtdicke. Die größte Abnahme findet beim Übergang vom reinen Silber zu einer Platinschicht von 1,25 Monolagen statt. Der b-Faktor einer reinen Platinelektrode wird jedoch auch bei der Belegung mit 10 Monolagen nicht erreicht. Die kontinuierliche Abnahme des b-Faktors mit steigender Platinschichtdicke zeigt, dass die Kinetik der Wasserstoffentwicklungsreaktion im sauren Elektrolyten stetig mit der Zahl der Monolagen wechselt.

Aus der Literatur sind Platzwechselreaktionen und die Oberflächenlegierungsbildung im System Silber-UPD auf Pt bekannt [abe90, vas95, mar91]. Bei einer Polarisation am Gleichgewichtspotential bildet sich innerhalb von 20-30 Minuten eine Phase die bis zu Potentialen von +200 mV (SCE) stabil ist. Silberatome wandern bis in die zweite Monolage des Platin-Substrates. Es entstehen zwei gemischte Monolagen wobei die obere sowohl aus Platin und Silber besteht, die untere größtenteils aus dem Substratmetall.

Die Reaktivität der aufgedampften Platinschichten in neutralen und sauren Elektrolyten ist nicht identisch mit denen des reinen Metalls, da aufgrund der Legierungsbildung eine bimetallische Oberfläche entsteht. Die physikochemischen Eigenschaften bimetallischer



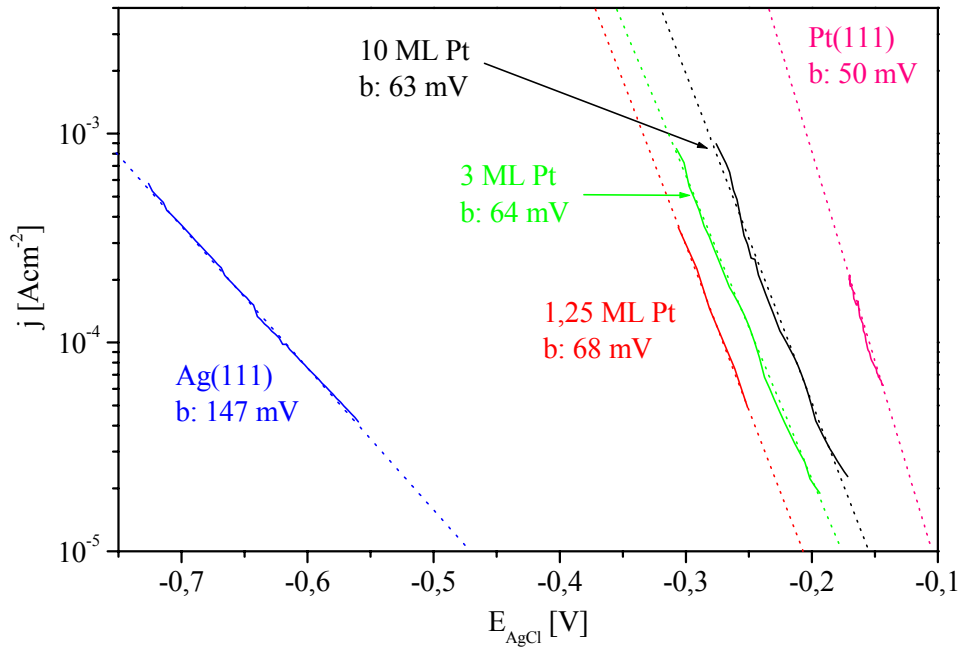


Abbildung 4-28: Tafelauftragung der Wasserstoffentwicklungsreaktion aus Abb. 4-27; Elektrolyt: 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s; kathodischer Hinlauf

Oberflächen weichen im allgemeinen von denen der individuellen Metalle ab. Es ist somit nicht unterscheidbar ob Platin die Reaktivität des Silber katalytisch erhöht oder Silber die Reaktivität des Platins inhibiert. Bei einer Stromdichte der Wasserstoffentwicklung von 300  $\mu\text{Acm}^{-2}$  wurde das Einsatzpotential bestimmt und in Abb. 4-35 gegen die Schichtdicke aufgetragen. Man erkennt einen exponentiellen Abfall der Überspannung mit der Bedeckung im neutralen und schwefelsaurem Elektrolyten. Die Einsatzpotentiale liegen für alle Platinschichtdicken im neutralen Elektrolyten konstant 800 mV kathodischer im Vergleich zum sauren Elektrolyten.

Die Potentialdifferenz, die sich aus der Nernst'schen Gleichung für die Verschiebung des Einsatzpotentials ergibt liegt bei 354 mV und damit 450 mV geringer als experimentell beobachtet. Begründet liegt dieser Unterschied in einem Wechsel des ersten Schritts des Wasserstoffentwicklung, der Bildung adsorbierten Wasserstoffs. In neutralen Elektrolyten bilden Wassermoleküle und im sauren Elektrolyten solvatisierte Protonen die Wasserstoffquelle. Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung auf polykristallinen Silberelektroden [die97] zeigen, dass das Einsatzpotential in neutralen und sauren Elektrolyten mit 60 mV/pH wandert. Beim Übergang zwischen diesen pH Bereichen wird ein Sprung von 220 mV

beobachtet. Somit gilt die Nernst'sche Gleichung weiterhin wenn keine Änderung des Reaktionsmechanismus bedingt durch die pH Änderung eintritt.

#### 4.3.1.3 HOR in neutralen H<sub>2</sub>-gesättigten Elektrolyten

Eine Wasserstoffoxidation auf glatten frisch präparierten Silberelektroden wird nicht beobachtet. Hingegen ist die HOR auf Platin zusammen mit der HER eine Faraday'sche Reaktion mit einer der höchsten bekannten Austauschstromdichte  $j_0$  von  $10^{-3} \text{ Acm}^{-2}$ .

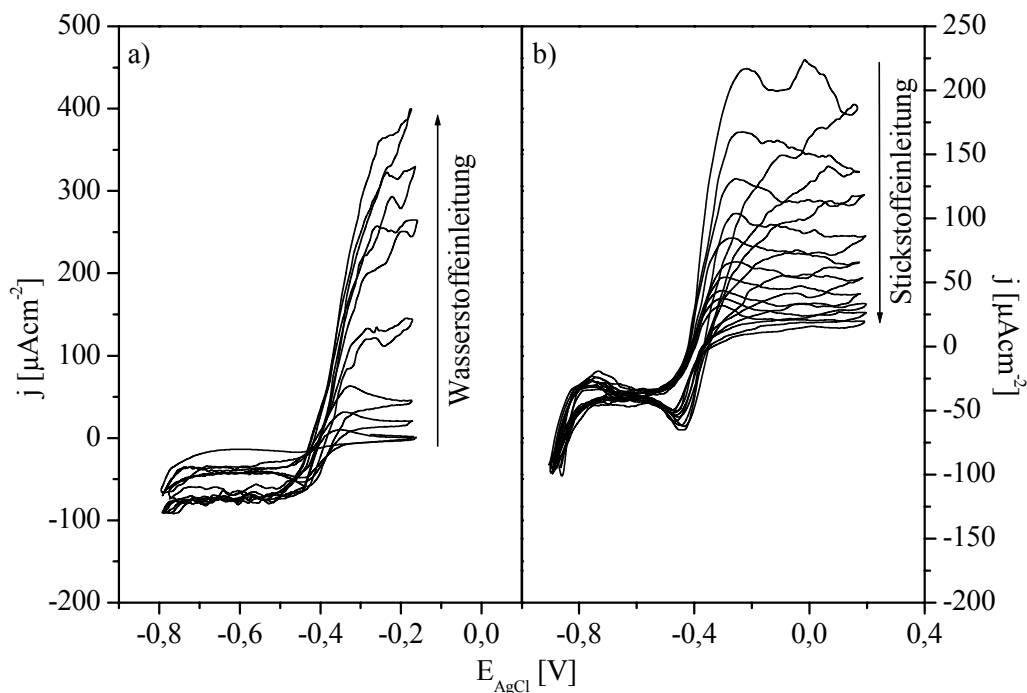


Abbildung 4-29: Wasserstoffoxidation auf Ag(111) mit 10 ML Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 50 mM KClO<sub>4</sub>; dE/dt: 10 mV/s; a) HOR während des Wasserstoffeinleitens; b) HOR während des anschließenden Stickstoffeinleitens

Die Oxidation des im Elektrolyten gelösten molekularen Wasserstoffs verläuft nach dem Mechanismus der aus der Wasserstoffreduktion bereits bekannt ist. Im Gegensatz zur Wasserstoffentwicklung muss bei der Wasserstoffoxidation dem Elektrolyt der Reaktant H<sub>2</sub> (Löslichkeit: 763 µmol<sup>-1</sup>; 25°C [Iax67]) zugesetzt werden. Über eine Kapillare wird

Wasserstoff in den Elektrolyten eingeleitet und die anodische Stromdichte wie in Abb. 4-29 gezeigt gemessen. Während der Spülung des Elektrolyten mit Wasserstoff steigt die anodische Stromdichte der Wasserstoffoxidation kontinuierlich an. Nach 15 min ist der Elektrolyt  $H_2$ -gesättigt und man erhält ein stationäres Zyklovoltammogramm der HOR. Durch die Spülung des Elektrolyten wird ständig die elektrochemische Doppelschicht gestört, daher beobachtet man einen unruhigen Verlauf der Stromdichte innerhalb des Zyklovoltammogramms. Wird der Elektrolyt im Anschluss mit Stickstoff gespült (Abb. 4-29) fallen die anodischen Ströme auf die der reinen Doppelschichtumladung ab.

Da wie in Kapitel 4.3.1.1 gezeigt das Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklungsreaktion eine deutliche Abhängigkeit von der Platinschichtdicke zeigt und auch die Wasserstoffoxidation mit steigender Schichtdicke zunimmt, ist in Abb. 4-30 die HOR in einem  $H_2$ -gesättigtem 50 mM  $KClO_4$  Elektrolyten gezeigt. Während der Messung wurde der

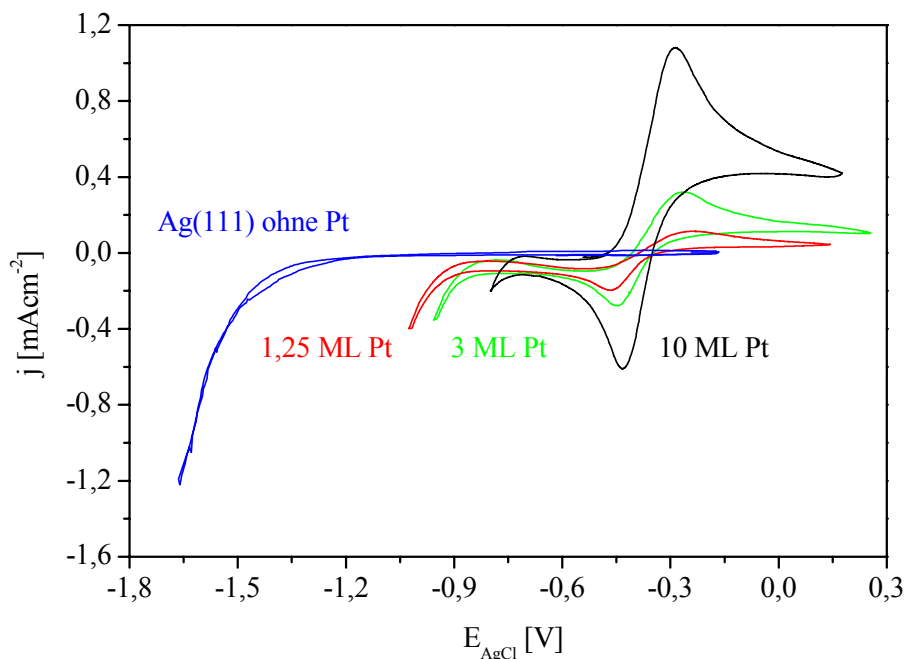


Abbildung 4-30: Wasserstoffoxidation auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 50 mM  $KClO_4$   $H_2$ -gesättigt;  $dE/dt$ : 10 mV/s

Elektrolyt nicht mit Wasserstoff gespült oder gerührt. Während auf einer reinen Silberoberfläche keine Wasserstoffoxidation beobachtet wird, setzt bei einer Platinschichtdicke von 1,25 Monolagen die HOR bei -395 mV ein. Mit steigender Platinschichtdicke verschiebt sich das Einsatzpotential der HOR ( $j_{HOR}$ :  $50 \mu Acm^{-2}$ ) zu negativeren Potentialen aufgrund der geringeren Inhibierung durch das Silbersubstrat.

Wird nach dem Einsatz der Wasserstoffoxidation das Potential weiter anodisch verschoben, erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit und die Stromdichte steigt. Gleichzeitig fällt die Konzentration der  $H_2$ -Moleküle vor der Elektrode und die Stromdichte durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder ab, da die Konzentration der  $H_2$ -Moleküle vor der Elektrode gegen Null geht.

Ab diesem Potential wird jedes an die Oberfläche diffundierende  $H_2$ -Moleküle sofort entladen, und die gemessene Stromdichte entspricht dem Diffusionsgrenzstrom. Im kathodischen Rücklauf beginnt bei einem Potential von -348 mV die Reduktion der gebildeten Protonen. Da diese nur begrenzt, durch die vorangegangene Wasserstoffoxidation im Elektrolyten vorhanden sind, durchläuft der Strom ein Maximum und fällt dann auf den Diffusionsgrenzstrom der Wasserstoffentwicklung ab. Der kathodische Teil des Zyklovoltammogramms in Abb. 4-29 und Abb.4-30 ist daher nach Durchlaufen der Wasserstoffoxidation um den Diffusionsgrenzstrom der Wasserstoffentwicklung zu kathodischen Stromdichten verschoben. Bei weiter kathodischeren Potentialen setzt die HER aus der Aufspaltung von Wassermolekülen ein.

Der Diffusionsgrenzstrom der HOR auf platinbedeckten Elektroden steigt mit größer werdender Platin-Schichtdicke. Bei einer Bedeckung mit 1,25 Monolagen wird ein Grenzstrom von  $35 \mu\text{Acm}^{-2}$  beobachtet. Dieser steigt über  $113 \mu\text{Acm}^{-2}$  bei Bedeckung mit 3 Monolagen auf  $410 \mu\text{Acm}^{-2}$  bei 10 Monolagen Platin. Dieses lineare Ansteigen des Diffusionsgrenzstroms mit der Schichtdicke steht im Gegensatz zur exponentiellen Schichtdickenabhängigkeit des Einsatzpotentials und des b-Faktors der Wasserstoffentwicklungsreaktion.

Die Wasserstoffoxidation in einem  $H_2$ -gesättigtem 50 mM  $K_2SO_4$  Elektrolyten ist in Abb. 4-31 gezeigt. Bei einer Platinschichtdicke von 0,5 Monolagen setzt ab -400 mV die Oxidation des im Elektrolyten gelösten Wasserstoffs ein. Es wird im anodischen Potentialbereichen der typische Verlauf einer diffusionsgehemmten elektrochemischen Reaktion im Zyklovoltammogramm beobachtet. Mit steigender Schichtdicke erhöhte sich sowohl die Stromdichte des anodischen Maximums als auch der Diffusionsgrenzstrom. Im Vergleich zum perchlorathaltigen Elektrolyten werden im sulfathaltigem neutralem Elektrolyten deutlich kleinere Ströme der Wasserstoffoxidation im gesamten anodischen Potentialbereich beobachtet. Bei einer Platinschichtdicke von 0,5 Monolagen beobachtet man eine

Diffusionsgrenzstrom von  $6 \mu\text{Acm}^{-2}$ , der nur  $4 \mu\text{Acm}^{-2}$  über der Stromdichte der Doppelschichtumladung liegt. Bei einer Schichtdicke von 3 Monolage steigt der Diffusionsgrenzstrom auf  $9 \mu\text{Acm}^{-2}$  und bei 10 Monolagen Platin auf  $16 \mu\text{Acm}^{-2}$ .

Im kathodischen Rücklauf wird die Reduktion der gebildeten Protonen beobachtet, wobei mit wachsender Platinschichtdicke das Einsatzpotential zu anodischen Potentialen wandert. Es überlagern sich hier zwei Effekte, die die Wasserstoffentwicklung beeinflussen.

Zum einen wird bei einer hohen Schichtdicke deutlich mehr Wasserstoff oxidiert und somit der pH direkt vor der Elektrode stärker erniedrigt als das bei einem geringen Bedeckungsgrad mit geringerer Oxidationsstromdichte geschieht. Ein sinkender pH verschiebt in der Folge das Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklung um  $59 \text{ mV}$  je pH. Da die Messungen aus Abb. 4-31 in einem neutralen ungepufferten Elektrolyten durchgeführt wurden, ändert sich der pH deutlich auch wenn die absolute Konzentration an Protonen nur gering gestiegen ist. Bei einer Schichtdicke von 10 Monolagen Platin fließt eine anodische Ladung der Wasserstoffoxidation von  $3,9 \text{ mCcm}^{-2}$  sowie eine kathodische von  $1,4 \text{ mCcm}^{-2}$ .

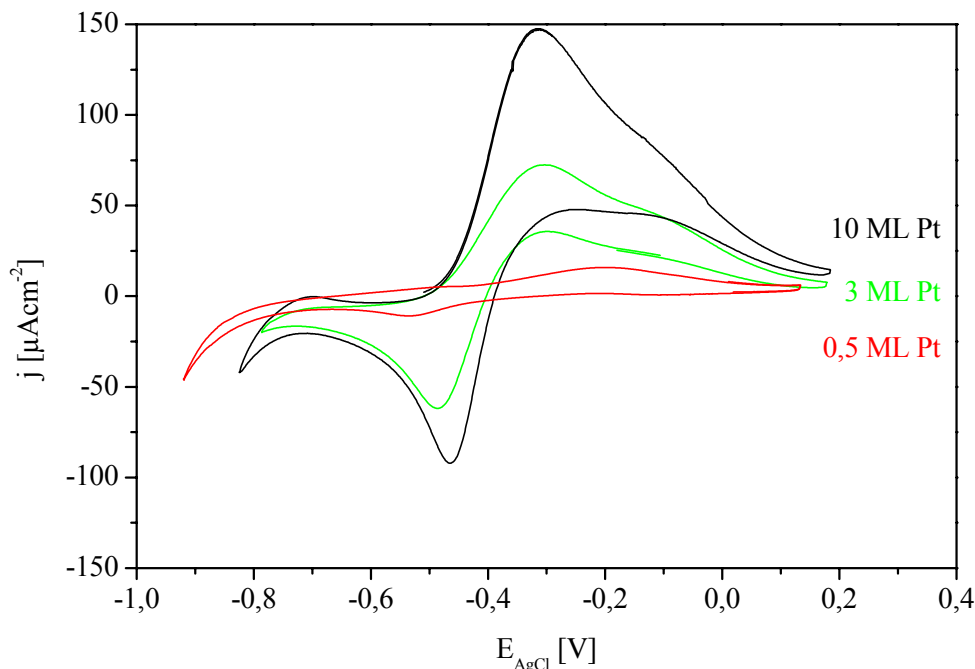


Abbildung 4-31: Wasserstoffoxidation auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 50 mM  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $\text{H}_2$ -gesättigt;  $dE/dt$ : 10 mV/s

Es ergibt sich bei einer Dicke der Doppelschicht von  $\sim 10 \mu\text{m}$  eine Erniedrigung des pH's auf pH 4 und damit eine Verschiebung des Einsatzpotentials der HER um 177 mV zu anodischeren Potentialen. Zum zweiten katalysiert Platin die Wasserstoffentwicklung und es erfolgt analog zu den Untersuchungen im wasserstofffreien Elektrolyten eine Abnahme des Einsatzpotentials mit der Platinschichtdicke. Da sich die beiden Effekte überlagern, ist an dieser Stelle eine Differenzierung nicht möglich.

Um einen möglichen Einfluss des pH's auf die Diffusionsgrenzströme zu unterdrücken sind in Abb. 4-32 die potentiostatischen Grenzströme bei konstantem pH aufgetragen. Zu Beginn, in einem  $\text{H}_2$ -gesättigtem 50 mM  $\text{KClO}_4$ -Elektrolyten, während einer konstanter Wasserstoffspülung fließt ein Diffusionsgrenzstrom von  $40 \mu\text{Acm}^{-2}$ . Nach 120 s werden 100  $\mu\text{l}$  einer konzentrierten  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung in den Elektrolyten injiziert die eine Sulfatkonzentration von 1 mM im gesamten Elektrolytvolumen einstellen. Innerhalb von 5 s nach der Injektion hat sich durch Blasenrührung eine konstante Sulfatverteilung im Elektrolyten eingestellt. Gleichzeitig fällt die Stromdichte auf  $37 \mu\text{Acm}^{-2}$  und bleibt konstant. Sulfationen adsorbieren stärker als Perchlorationen auf Platin und verdrängen diese schnell von der Oberfläche. Die Adsorption und Oxidation von Wasserstoff wird behindert und infolgedessen fällt die Oxidationsstromdichte um 7 %. Nach der Injektion von KBr fällt

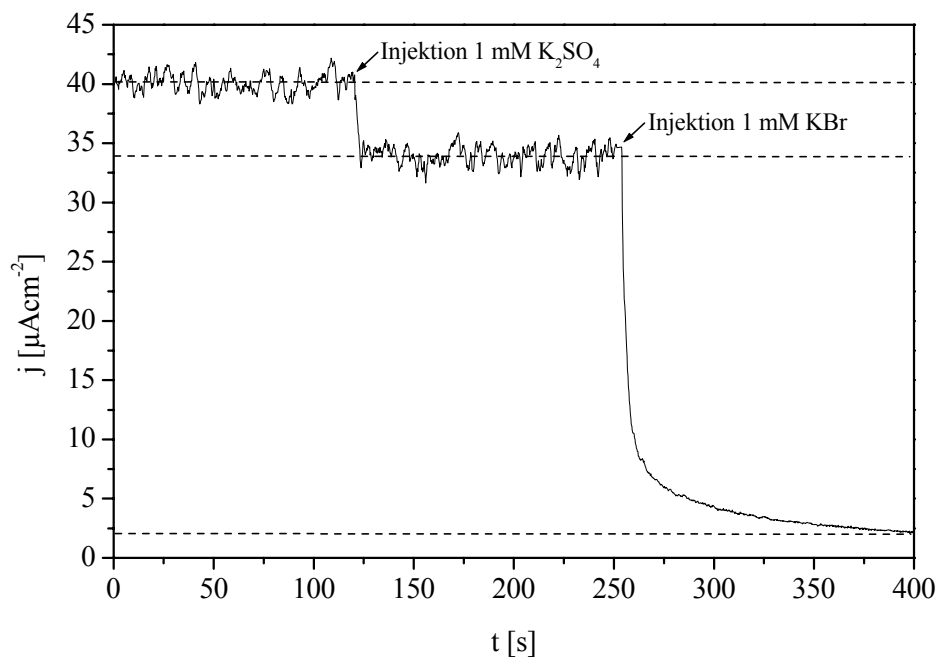


Abbildung 4-32: Anioneneinfluss auf die Wasserstoffreduktion auf Ag(111) bedeckt mit 1,25 Monolagen Platin aus dem UHV; Elektrolyt:  $\text{H}_2$ -gesättigter 50 mM  $\text{KClO}_4$ ;  $E_{\text{AgCl}}$ : -200 mV; konstante  $\text{H}_2$ -Spülung

die Stromdichte der HOR schnell ab und wird nach 150 s Null. Die noch fließenden  $2 \mu\text{Acm}^{-2}$  können der kontinuierlichen Strömung im Elektrolyten und der einhergehenden Störung der elektrochemischen Doppelschicht zugeordnet werden. Bromid adsorbiert wesentlich stärker auf Platin als Sulfat, die Verdrängung des Sulfats von der Oberfläche verläuft jedoch deutlich langsamer. Offensichtlich inhibieren die Bromidionen, dort wo sie auf der Platinoberfläche adsorbieren, die Wasserstoffoxidation vollständig. Das bei der Messung in Abb. 4-32 eingestellte Potential von -200 mV liegt kathodischer als das pzc der verwendeten Elektrolyten. Es ist jedoch bekannt, dass Anionen auf Platin auch kathodisch vom pzc auf der Oberfläche vorhanden sind.

Tabelle 4-4: pzc's der verwendeten Elektrolyte

Elektrode	Elektrolyt	pzc [mV] (SHE)	Quelle
Pt(111)	50 mM $\text{KClO}_4$	+20	[and69]
Pt(111)	50 mM $\text{K}_2\text{SO}_4$ :	+160	[fru75]
Pt(111)	50 mM $\text{KBr}$	-30	[ru70]

Aufgrund der hohen Abscheidungsgeschwindigkeit bei der Platinschichtbildung von 1 Monolage / 10 s und der Oberflächenlegierungsbildung im System Silber / Platin muss davon ausgegangen werden, dass die Platinschichten eine polykristalline Oberfläche bilden. In diesem Fall sind die Potentiale des pzc uneindeutig, da auf der Oberfläche Facetten einer großen Anzahl an Kristallorientierungen vorliegen. Jede dieser Oberflächen hat einen eigenen pzc, es sind so sowohl negativ als auch positiv geladene Regionen koexistent.

#### 4.3.1.4 HOR in sauren $\text{H}_2$ -gesättigten Elektrolyten

In den verwendeten sauren 0,1 M Elektrolyten ist die Protonenkonzentration so hoch, dass ein Einfluss auf den pH durch die während der Wasserstoffoxidation gebildeten Protonen gering ist. Die Stromdichte der Wasserstoffoxidation in  $\text{H}_2$ -gesättigter 0,1 M  $\text{HClO}_4$  ist in Abb. 4-33 aufgetragen und zeigt einen Diffusionsgrenzstrom von  $16 \mu\text{Acm}^{-2}$  bei 0,5 Monolagen Platin. Mit wachsender Platinschichtdicke wird ein Ansteigen des Diffusionsgrenzstroms beobachtet. Die größere räumliche Entfernung der obersten Platinschicht zum Silbersubstrat verhindert in steigendem Maße eine inhibierende Wirkung des Silbers auf die katalytischen Eigenschaften

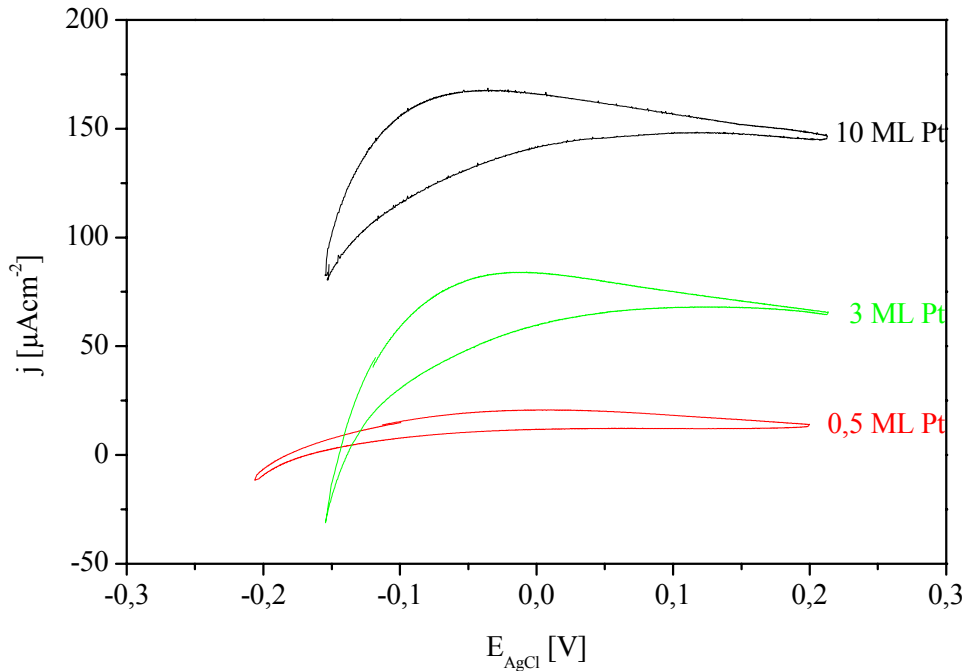


Abbildung 4-33: Wasserstoffoxidation auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 0,1 M HClO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>-gesättigt; dE/dt: 10 mV/s

des Platins. Der Diffusionsgrenzstrom der Wasserstoffoxidation liegt bei einem Bedeckungsgrad von 10 Monolagen bei 130  $\mu\text{Acm}^{-2}$ . Damit liegt er jedoch immer noch deutlich unter dem Diffusionsgrenzstrom, der an einer rotierenden Scheibenelektrode gemessen wurde ( $j_{\text{diff}}$ : 2  $\text{mAcm}^{-2}$  [int99]). Das Maximum der HOR verschiebt sich mit steigender Platinschichtdicke zu negativeren Potentialen, wobei das Maximum relativ zum Diffusionsgrenzstrom nicht ausgeprägt ist, die maximale Oxidationsstromdichte liegt nur 10 % über dem Diffusionsgrenzstrom. Dagegen liegt in 50 mM KClO<sub>4</sub> der maximale Oxidationsstrom 400 % über dem Diffusionsgrenzstrom.

In Abb. 4-34 ist die HOR in H<sub>2</sub>-gesättigter 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dargestellt. Man erkennt den Einsatz der HOR bei -210 mV und bei weiter anodischeren Potentialen ein für diffusionsbegrenzte Reaktionen typisches Maximum, worauf die Stromdichte auf den Diffusionsgrenzstrom abfällt. Im kathodischen Rücklauf wird aufgrund der hohen Protonenkonzentration im Elektrolyten keine diffusionsbegrenzte Rückreduktion der gebildeten Protonen beobachtet. Die Diffusionsgrenzströme wachsen linear mit der Platinschichtdicke von 25  $\mu\text{Acm}^{-2}$  bei 1,25 Monolagen Platin auf 38  $\mu\text{Acm}^{-2}$  bei 3 Monolagen und auf 118  $\mu\text{Acm}^{-2}$  bei einer Bedeckung mit 10 Monolagen. Auf der reinen Ag(111) Oberfläche wird keine Wasserstoffoxidation beobachtet. Im kathodischen Rücklauf wird im Gegensatz zu den Untersuchungen der HOR in



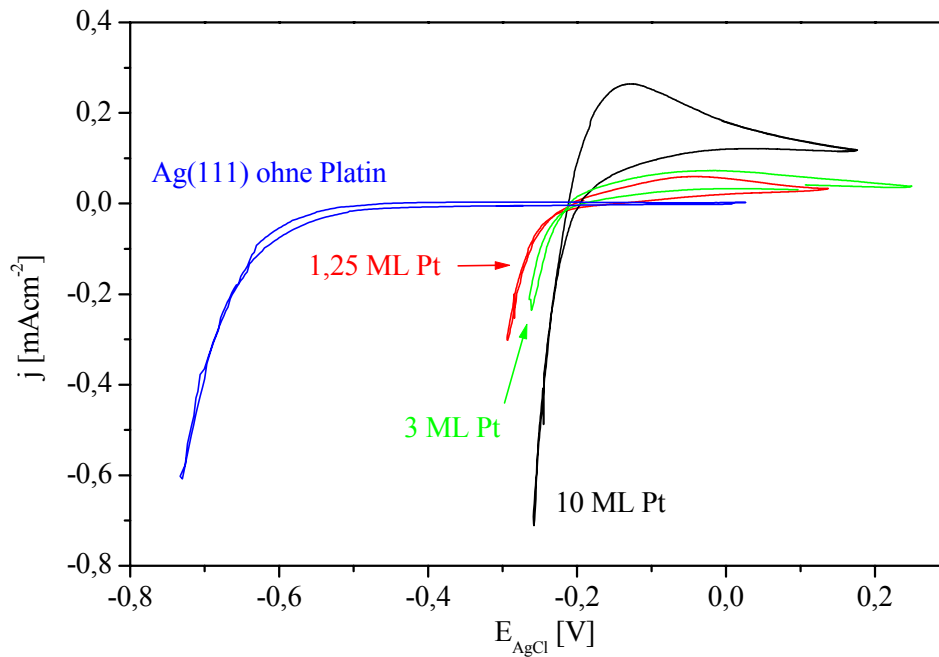


Abbildung 4-34: Wasserstoffoxidation auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>-gesättigt; dE/dt: 10 mV/s

neutralen Elektrolyten nur ein Einsatz der HER beobachtet, da die Konzentration der Protonen im Elektrolyten durch die Wasserstoffoxidation nur unwesentlich erhöht wird.

In Abb. 4-35 sind die Diffusionsgrenzströme der HOR und die Einsatzpotentiale der HER in 50 mM KClO<sub>4</sub>, 50 mM K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 M HClO<sub>4</sub> und 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgetragen. Die Einsatzpotentiale der Wasserstoffentwicklung fallen in allen verwendeten Elektrolyten exponentiell mit der Platinschichtdicke. Die Einsatzpotentiale der HER in sauren Elektrolyten liegen ~800 mV anodischer zu den Einsatzpotentialen in neutralen Elektrolyten bei gleichem Anion.

Bei reinen Ag(111) Oberflächen findet man sowohl in sauren als auch in neutralen Elektrolyten eine Abhängigkeit des Einsatzpotentials der HER von der Anionensorte. In 0,1 M HClO<sub>4</sub> und 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verschwindet dieser Effekt bei einer Platinschichtdicke von 10 Monolagen, während er in den neutralen Lösungen erhalten bleibt.

Die Diffusionsgrenzströme der Wasserstoffoxidation steigen linear mit der Platinschichtdicke, wobei in perchlorathaltigen Elektrolyten höhere Grenzstromdichten erreicht werden. Das Potential bei dem der Diffusionsgrenzstrom bestimmt wurde liegt bei allen Elektrolyten

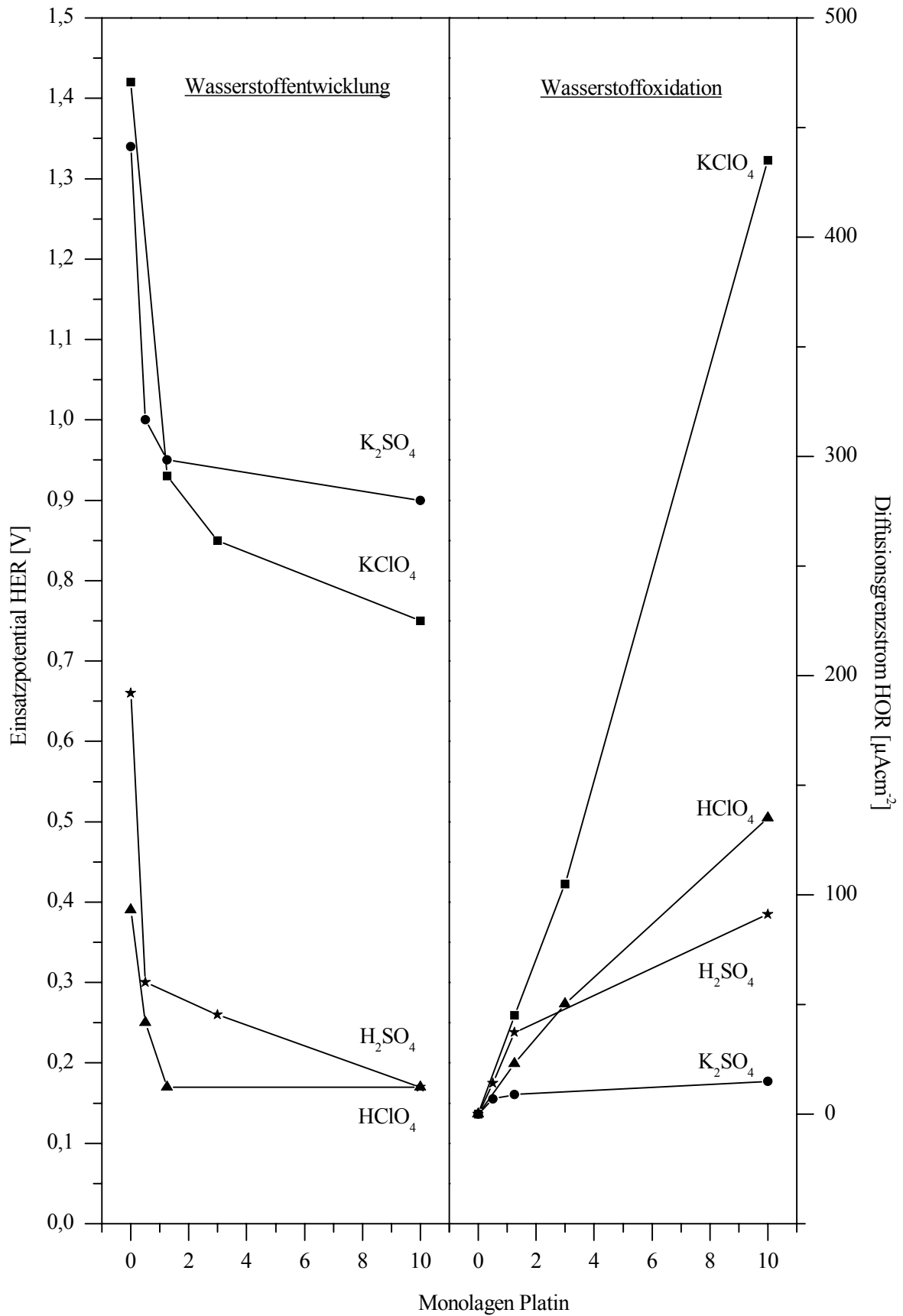


Abbildung 4-35: Einsatzpotential der HER und Diffusionsgrenzstrom der HOR in sauren und neutralen Elektrolyten

kathodisch vom pzc. Es ist jedoch bekannt, dass auch negativ vom pzc eine Anionenadsorption auf Platin stattfindet. Zusätzlich adsorbiert ein Perchlorationen schwächer an Platin als ein Sulfatanionen, es sind im perchlorathaltigen Elektrolyten mehr freie unbedeckte Platinatome vorhanden an die ein Proton adsorbieren und im nächsten Schritt reduziert werden kann. In perchlorathaltigen Elektrolyten beobachtet man mit sinkendem pH ein Abfallen der Diffusionsgrenzströme, im Gegensatz dazu steigt in sulfathaltigen Elektrolyten mit dem pH auch der Diffusionsgrenzstrom der HOR. Es ist bekannt, dass der pzc auf Platinoberflächen empfindlich auf pH Änderungen reagiert. Der pzc einer 0,5 M NaClO<sub>4</sub> Lösung bei pH 7 beträgt 0,02 V (SHE). Wird durch Zugabe von HClO<sub>4</sub> der pH auf 1 gesenkt fällt der pzc auf -0,24 V (SHE) [and69]. Der Diffusionsgrenzstrom wird somit in sauren Elektrolyten bei einem Potential gemessen, der deutlich näher am pzc liegt und infolgedessen der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Anionen höher ist.

Der qualitativ unterschiedliche Verlauf der Abnahme der Überspannung der Wasserstoffentwicklung und der Zunahme des Diffusionsgrenzstroms mit der Platinschichtdicke zeigt, dass die katalytischen Eigenschaften der Oberfläche für die Oxidation und Reduktion verschieden sind. Die elektrochemische Wasserstoffentwicklung beginnt immer mit der Bildung eines adsorbierten Wasserstoffs. Reine Platinoberflächen bilden zusätzlich anodisch des Einsatzpotentials der HER eine H-UPD Schicht, dessen Einfluss auf die HER noch nicht geklärt ist.

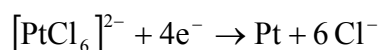
Auf Silberelektroden ist die Volmer-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend auf Platinelektroden die Heyrovsky-Reaktion. Die Silberatome, die in einem Diffusionsprozess an die Platinoberfläche gelangen, bilden mit Platin eine bimetallische Oberfläche, dessen Silberanteil mit wachsender Platinschichtdicke fällt. Infolgedessen fällt mit steigender Platinschichtdicke die Überspannung der Wasserstoffentwicklung ab.

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Oberfläche bezüglich der HER durchläuft einen kontinuierlichen Übergang zwischen den beiden reinen Oberflächen, wobei schon durch eine Bedeckung im Bereich einer Monolage Platin die Überspannung deutlich fällt aber die H-UPD auf der Platinoberfläche noch vollständig inhibiert ist. Bei weiter steigenden Bedeckungsgraden fällt die Überspannung der Wasserstoffentwicklung exponentiell mit der Schichtdicke ab.

Der Diffusionsgrenzstrom der Wasserstoffoxidation hingegen steigt linear mit der Platinschichtdicke. Der Silberanteil der Oberfläche inhibiert die Wasserstoffoxidation bei kleinen Bedeckungsgraden noch deutlich. Wächst die Platinschichtdicke, fällt der Anteil der Silberatome an der Oberfläche und die weitreichenden inhibierenden Einflüsse schwächen sich ab.

### 4.3.2 Platindeposition aus dem Elektrolyten

Platin wird elektrochemisch aus  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ -Lösungen abgeschieden. Die Reduktion zu elementarem Platin verläuft nach der Reaktion:



Das Standardpotential dieser Reaktion liegt deutlich höher als das Standardpotential der Silberreduktion  $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ , Daher ist es nicht möglich ein Potential an eine Silberelektrode anzulegen die eine Abscheidung des Platins verhindert ohne dass gleichzeitig die Silberelektrode oxidiert wird.

Bei der Platinabscheidung wurde daher zunächst die Silberelektrode in einen Platinkationen freien 50 mM  $\text{KClO}_4$  Elektrolyten eingesetzt. Nach einigen Zyklen im Bereich der Doppelschichtumladung wurde ein Potential von 0 V (AgCl) eingestellt und eine definierte Menge einer  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ -Lösung aus einer Teflonkapillare in den Elektrolyten injiziert und ein Stromtransient der Platinreduktion aufgenommen. Um eine gute Rührung des Elektrolyten zu gewährleisten wurde der Elektrolyt während der gesamten Reaktionszeit mit  $\text{N}_2$  gespült. 30 s nach der Injektion der Hexachloroplatin(IV)-Säure stellt sich ein konstanter, diffusionskontrollierter Strom der Platinreduktion ein, der durch die Konzentration der injizierten  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ -Lösung auf eine Abscheidungsgeschwindigkeit von 1 Monolage Pt / 10 s eingestellt wurde. Die exakte Bestimmung der abgeschiedenen Platinmenge erfolgte über die Integration des Stromtransienten.

Nach Deposition der gewünschten Platinschichtdicke wurde die Silberelektrode potentialkontrolliert aus dem Elektrolyten gezogen und mit entionisiertem Wasser gespült und

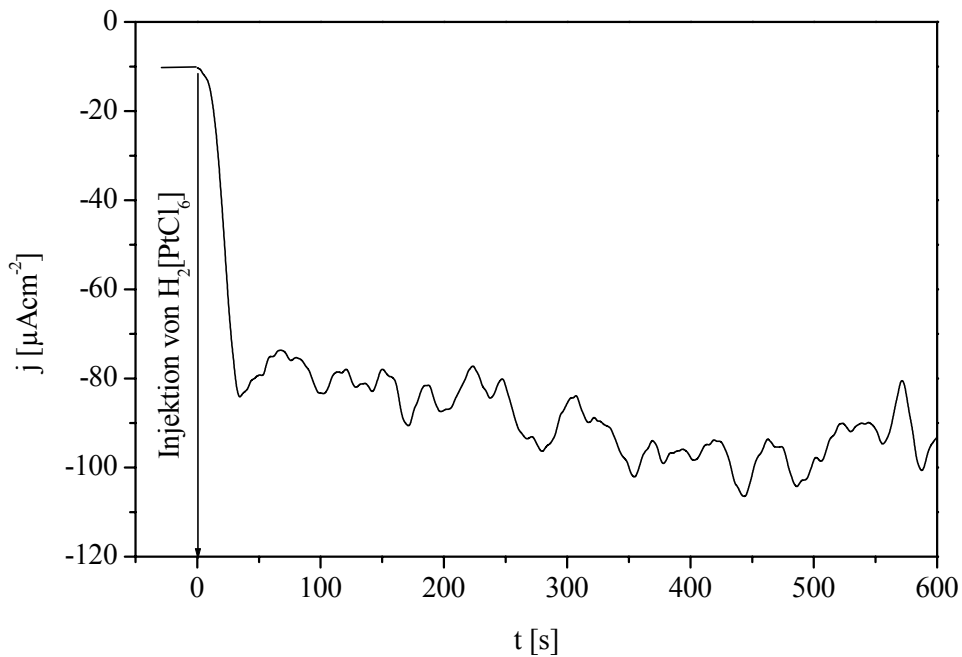


Abbildung 4-36: Stromtransient der Platinabscheidung nach Injektion von  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ; Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ; konstante Stickstoffspülung

potentialkontrolliert in einen Platinkationen freien 50 mM  $\text{KClO}_4$  Elektrolyten eingesetzt. Die Wasserstoffentwicklung in 50 mM  $\text{KClO}_4$  auf galvanisch mit Platin bedeckten Elektroden ist in Abb. 4-37 dargestellt. Bei einer Schichtdicke von 2 Monolagen fällt die Überspannung der HER um 510 mV relativ zum reinen Silber. Im anodischen Rücklauf wird eine Wasserstoffoxidation beobachtet, die inhibiert 300 mV anodischer einsetzt.

Die Silberoxidation auf Ag(111) beginnt bei +400 mV ( $\text{AgCl}$ ) und damit 200 mV anodischer als auf reinem Ag(111). Die Platinschicht schützt die Silberelektrode vor der Oxidation. Eine Platinschichtdicke von 20 Monolagen verringert die Überspannung der HER um weitere 100 mV. Im Gegensatz zu im Vakuum hergestellten Platinschichten, diese zeigen bei einer Schichtdicke von 10 Monolagen bulk-Eigenschaften, erreichen 20 galvanisch aufgebraute Platin Monolagen keine bulk Eigenschaften.

Die Tafelauftragung des kathodischen Hinlaufs der Wasserstoffentwicklung aus Abb. 4-37 ergibt bei einer Platinschichtdicke von 2 Monolagen einen b-Faktor von 235 mV und bei einer Bedeckung mit 10 Monolage einen b-Faktor von 187 mV. Die Reaktivität der elektrochemisch erzeugten Platinschichten liegt deutlich unter den im UHV hergestellten Schichten.

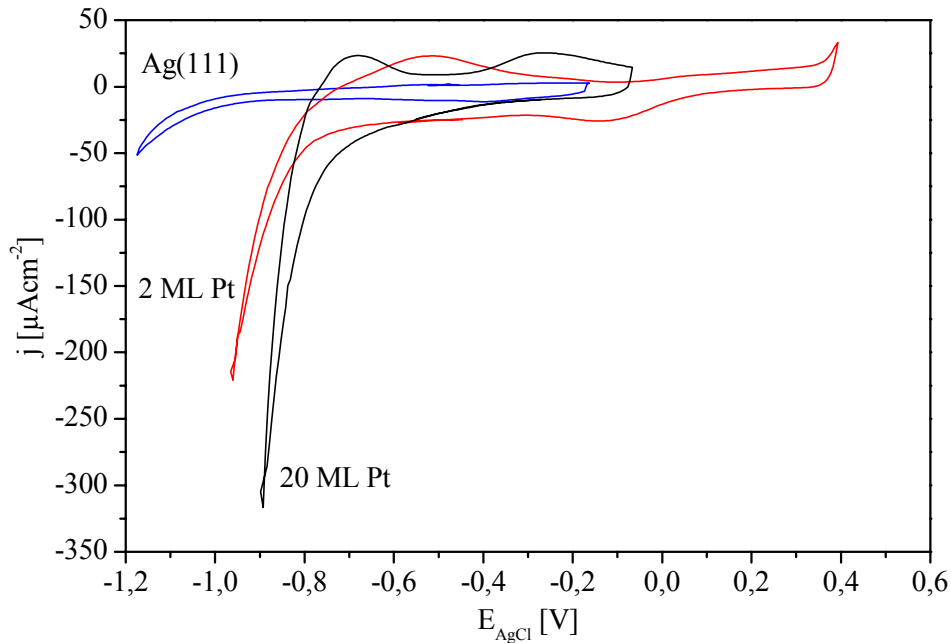


Abbildung 4-37: Wasserstoffentwicklung auf Ag(111) bedeckt mit Platin aus dem Elektrolyten; Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ;  $dE/dt$ : 50 mV/s

Eine Übersicht der b-Faktoren der kathodischen Hinläufe der HER für alle Elektrolyte ist in Tabelle 4-4 zusammengestellt. Die Tafelsteigung der HER in perchlorathaltigen Elektrolyten auf im UHV hergestellten 10 Monolagen Platin liegt bei 63 mV (neutraler Elektrolyt) und 54 mV (saurer Elektrolyt). Damit liegen sie um mehr als 100 mV geringer als eine galvanisch hergestellte 10 Monolagenschicht.

Tabelle 4-4: b-Faktoren der Platinschichten auf Ag(111) während der HER

	Pt aus dem UHV				Pt aus der Lösung
	$\text{KClO}_4$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{HClO}_4$	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{KClO}_4$
Ag(111)	303 mV	220 mV	175 mV	147 mV	303 mV
0,5 ML Pt	-	219 mV	81 mV	-	-
1,25 ML Pt	176 mV	-	-	68 mV	-
2 ML Pt	-	-	-	-	235 mV
3 ML Pt	159 mV	214 mV	61 mV	64 mV	-
10 ML Pt	63 mV	202 mV	54 mV	63 mV	187 mV

Die Platin-Abscheidungsprozesse unterscheiden sich deutlich. Bei einer Deposition im UHV ist die absolute Konzentration der möglichen Verunreinigungen während der Deposition gering. Gleichzeitig besitzen die Platinatome beim Auftreffen auf das Silbersubstrat eine hohe (thermische) Energie, die zu Platzwechselreaktionen auf der Oberfläche führen kann. Während der galvanischen Abscheidung des Platins können Verunreinigungen aus dem Elektrolyten in die Platinschicht eingebaut werden. Bei dieser Beschichtungstechnik und geringen Überspannungen werden die Platinkationen auf der Elektrode abgeschieden und ihre Mobilität ist bei den eingestellten Potentialen gering.

Zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie der Platinschichten wurden STM Messungen der Systeme Pt (UHV) und Pt (galvanisch) auf Ag(111) durchgeführt. Die STM Aufnahme in Abb. 4-39 zeigt eine ex-situ STM Messung ( $U_{\text{bias}}$ : +300 mV (Tip);  $I_{\text{tunnel}}$ : 1 nA) einer Ag(111) Oberfläche auf die galvanisch 1 Monolage Platin abgeschieden wurde.

Die Terrassenstruktur der reinen Silberoberfläche in Abb. 3-3 ist nicht mehr zu erkennen. Gleichzeitig findet man auf der Oberfläche Erhöhungen von bis zu 10 nm bei einem mittleren Durchmesser von 25 nm. Da diese Erhöhungen auf der reinen Silberoberfläche nicht zu beobachten sind, werden sie Platinclustern zugeordnet. Aufgrund des fehlenden Materialkontrasts in STM Aufnahmen ist nicht erkennbar, ob die Oberfläche komplett mit Platin belegt ist, oder die Abscheidung lediglich zur Clusterbildung führte.

Abb. 4-38 zeigt eine ex-situ STM Messung ( $U_{\text{bias}}$ : +300 mV (Tip);  $I_{\text{tunnel}}$ : 1 nA) einer Ag(111) Oberfläche die im UHV mit 0,5 Monolagen Platin belegt wurde. Man erkennt die Terrassen und Stufen der reinen Silberelektrode aus Abb. 3-3. Zusätzlich ist die Oberfläche mit Vertiefungen von durchschnittlich 20 nm Durchmesser und einer Tiefe von 10 nm überzogen. Diese sind durch die Platinabscheidung entstanden und bestehen aus runden Kanälen auf deren Grund das Platin deponiert ist. In Abb. 4-40 ist die Modellvorstellung der Platindeposition nach beiden Abscheidungstechniken dargestellt.

Durch die elektrochemische Abscheidung von Platin auf Silber entstehen auf der Elektrodenoberfläche Platincluster. Ein Teil der Silberoberfläche ist unbedeckt und hat weiter Kontakt zum Elektrolyten. Bei der Bedampfung des Silberkristalls im UHV entstehen Löcher im Substrat, auf dem Grund der Kanäle befindet sich das deponierte Platin.

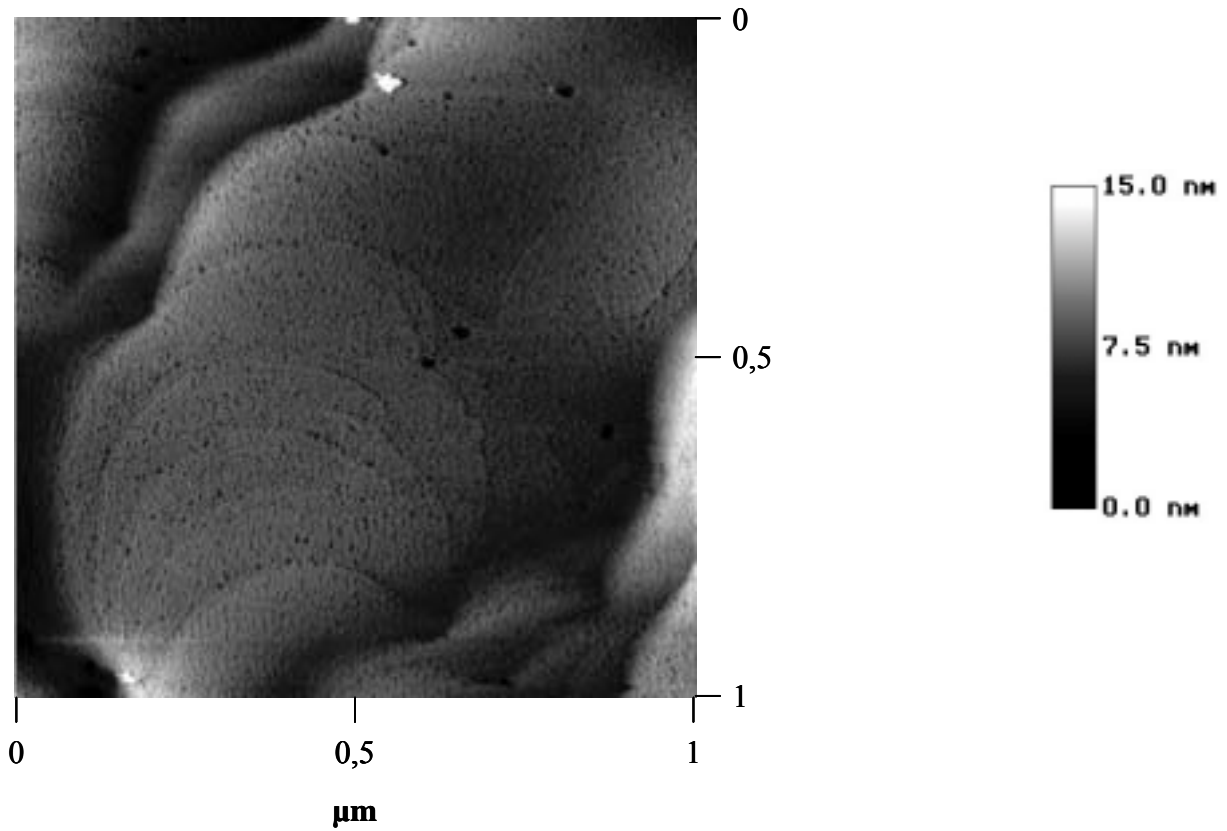


Abbildung 4-38: Ag(111) bdeckt mit 0,5 ML Platin aus dem UHV

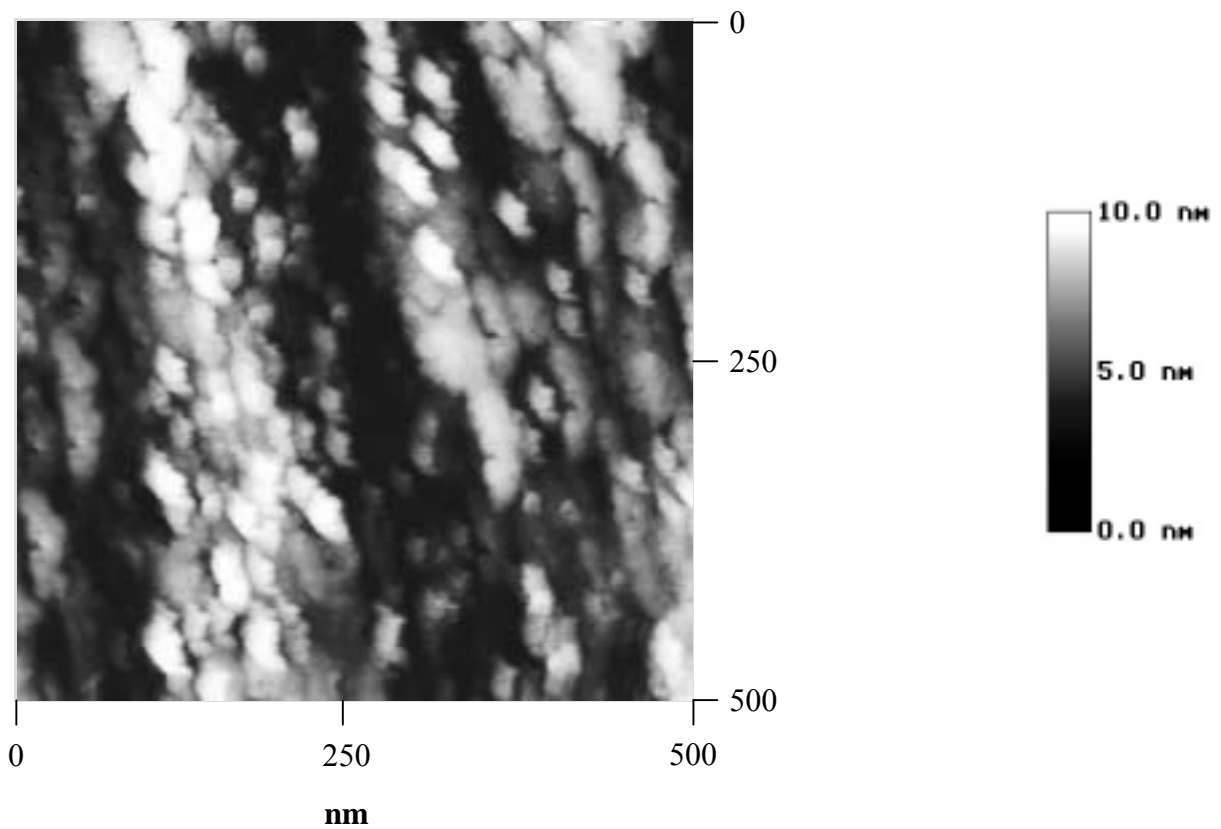


Abbildung 4-39: Ag(111) bedeckt mit 1 ML Platin aus dem Elektrolyten



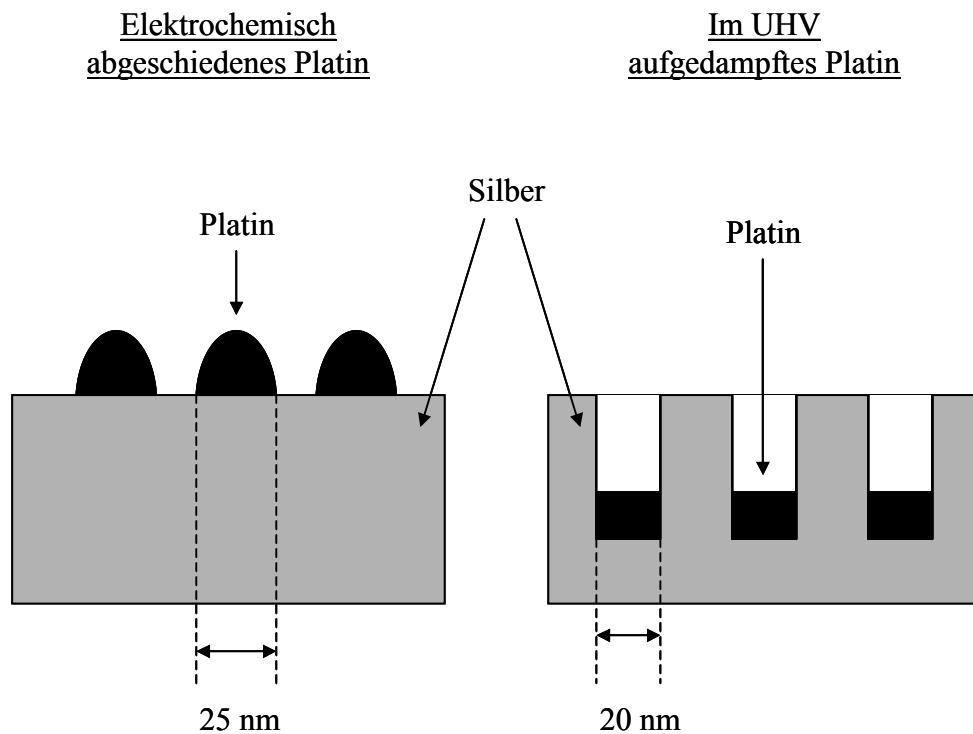


Abbildung 4-40: Modell der Platindeposition aus der Lösung und im UHV

#### 4.4 Platinschichten auf Au(111)

Im Gegensatz zum System Silber / Platin gibt es im System Gold / Platin keine Unterpotentialabscheidung. Die freie Enthalpie der Adsorbat (Gold) Substrat (Platin) Wechselwirkung übersteigt nicht die der Adsorbat / Adsorbat Wechselwirkung. Platinatome bedecken sich aus energetischen Gründen nicht mit Gold.

Die nach der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Methode hergestellten epitaxialen Au(111) Filme werden im UHV bei einem Restgasdruck von weniger als  $5 \times 10^{-8}$  mbar mit einer Depositionsrate von einer Monolage je 10 s mit Platin bedampft.

Die Wasserstoffentwicklung in 50 mM  $\text{KClO}_4$  auf Au(111) und mit Platin bedampften Au(111) ist in Abb.4-39 dargestellt. Da Au(111) Oberflächen während des Temprens in der Wasserstoffflamme rekonstruieren [hor85] und eine sogenannte  $(1 \times 23)$  Überstruktur annehmen und diese ein von der unrekonstruierten Au(111) Oberfläche abweichendes elektrochemisches Verhalten aufweist, wurde vor den Messungen bezüglich der HER eine

Polarisation bei einem anodischen Potential das die Rekonstruktion aufhebt durchgeführt. Die hohe Überspannung der Wasserstoffentwicklung auf Gold führt zu einem kathodischen Einsatzpotential der HER von -1,3 V (AgCl). Im Zyklovoltammogramm einer Goldelektrode erkennt man keine Wasserstoff-Unterpotentialabscheidung anodisch vom Einsatz der HER.

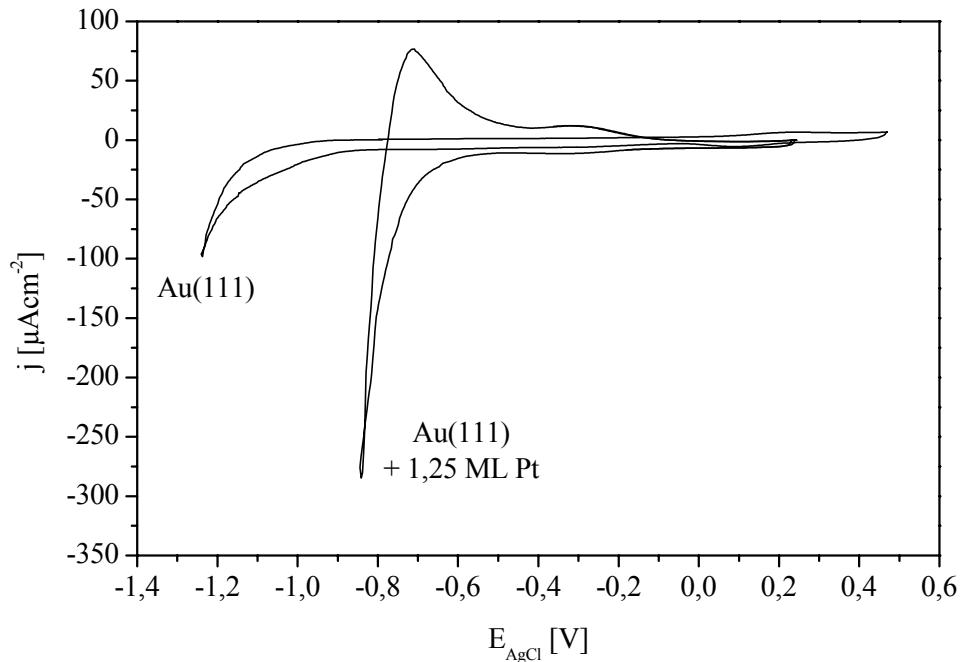


Abbildung 4-41: Wasserstoffentwicklung auf Au(111) und Au(111) bedeckt mit 1,25 Monolagen Platin; Elektrolyt: 50 mM KClO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

Im anodischen Rücklauf wird keine Oxidation des gebildeten Wasserstoffs beobachtet. Eine mit 1,25 Monolagen bedeckte Au(111) Elektrode zeigt eine deutlich verringerte Überspannung der Wasserstoffentwicklung. Das Einsatzpotential der HER wandert bedingt durch die Platinbedeckung um 470 mV zu anodischeren Potentialen. Dieses Einsatzpotential entspricht dem einer reinen polykristallinen Platinoberfläche. Im anodischen Hinlauf wird eine Wasserstoff-Unterpotentialabscheidung auf der Platinmonolage beobachtet, die entsprechende Desorption ist im Rücklauf zu erkennen. Im weiteren wird die Oxidation des während der HER gebildeten Wasserstoffs im Rücklauf beobachtet. Der b-Faktor der HER ist mit 63 mV vergleichbar mit einer reinen Platinoberfläche.

Eine Bedampfung einer Goldelektrode führt bei einer Platinschichtdicke von 1,25 Monolagen zu einer Oberfläche die sich analog einer reinen Platinoberfläche verhält. Daher wurde im weiteren die Oberflächenmorphologie untersucht, um das Wachstum des Platin auf der

Goldelektrode beschreiben zu können. In Abb. 4-43 ist eine ex-situ STM Aufnahme einer Au(111) Elektrode nach einer Bedampfung mit 0,5 Monolagen dargestellt.

Man erkennt im Gegensatz zur einer Silberoberfläche eine große Anzahl Erhöhungen mit einem Durchmesser von 10-15 nm. Diese werden auf der reinen Goldoberflächen nicht beobachtet und können somit Platin zugeordnet werden. Das Platin bleibt auf der Goldoberfläche und wandert nicht wie im System Platin auf Silber in die Oberfläche hinein. Es bedeckt sich aufgrund der zu geringen Adsorbat / Substrat Wechselwirkung nicht mit Goldatomen und daher zeigen Platinschichten auf Gold bereits bei einem Bedeckungsgrad von 1,25 Monolagen bulk-Platin Eigenschaften.

Da das Platin während des Bedampfungsprozesses in die Oberfläche des Silbers wandert und eine Oberflächenlegierung bildet, ist in diesem System einen Schichtdicke von mindestens 10 Monolagen Platin auf Silber notwendig um bulk-Pt Eigenschaften bezüglich der Wasserstoffentwicklung zu erreichen. Dieses System zeigt jedoch nicht alle elektrochemischen Eigenschaften einer reinen Platinoberfläche wie die Wasserstoff-UPD.

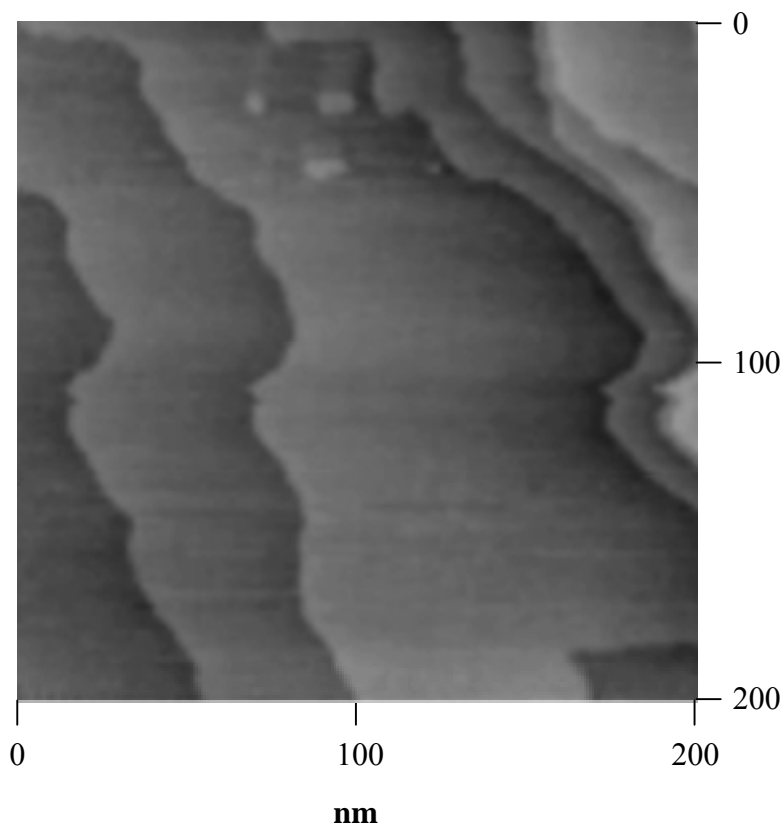


Abbildung 4-42: Au(111) ex-situ

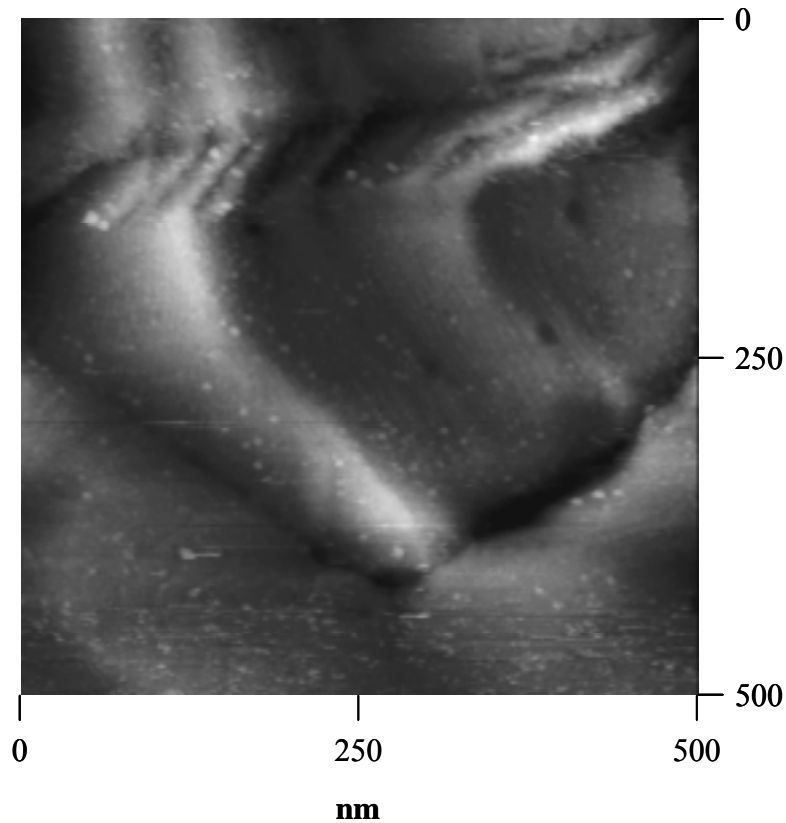


Abbildung 4-43: Au(111) nach 0,5 ML Platin aus dem UHV

#### 4.4.1 ER auf Pt dekoriertem Ag(111)

Die Deposition von Fremdatomen auf eine Metallelektrode führt zu drastischen Veränderungen der Reflektivität der Metall-Elektrolyt Grenzfläche. Diese Veränderungen werden von verschiedenen Autoren diskutiert [kol78, gal88, kol75, kol77, adz74, bew75, bew77, tak73, tak73, tak74] und interpretiert. Kolb et. al. schlussfolgert, dass die Änderungen der Reflektivität während der Unterpotentialabscheidung nicht aufgrund der Monolage selbst, sondern aufgrund der Veränderungen der optischen Eigenschaften der Elektrodenoberfläche beobachtet werden. Er erklärte dies mit dem teilweise ionischen Charakter der Metaladatome. Takamura et. al. hingegen beschreibt die Änderungen der optischen Eigenschaften unter Annahme, dass die Metallfilme optische bulk-Eigenschaften besitzen. Bewick et. al. kommt zu der Schlussfolgerung, dass die Reflektivitätsänderung größtenteils durch die optischen Eigenschaften der Adsorbatschicht, mit einer nur kleinen Beteiligung des Substrats, verursacht werden.

Im weiteren gibt es eine große Anzahl Untersuchungen zur Schichtbildung durch Oxidbildung [con52], Ionenadsorption [van83] und der Adsorption von Farbstoffen und organischen Molekülen [sch86]. Diese Untersuchungen konzentrieren sich ausschließlich auf die Veränderungen der optischen Eigenschaften durch die Schichtbildung, die optischen Eigenschaften der Schichten während Faraday'scher Reaktionen wurden nicht untersucht.

In den Kapiteln 4.2 und 4.3 wurden die elektrochemischen Eigenschaften der mit Platinschichten bedeckten Silbereinkristalle besprochen. Die Elektroreflexion eines Ag(111) Kristalls, bedeckt mit 10 Monolagen Platin in 50 mM  $\text{KClO}_4$ , ist in Abb. 4-44 dargestellt. Das Referenzspektrum wurde bei -200 mV aufgenommen, einem Potential im Doppelschichtumladungsbereich.

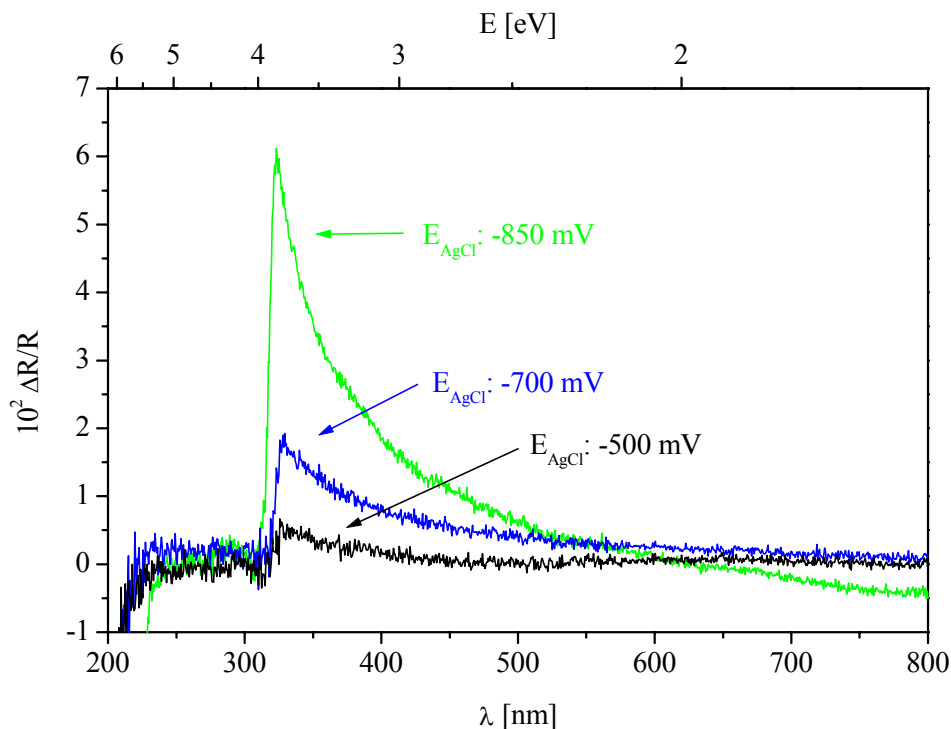


Abbildung 4-44: Elektroreflexion auf Ag(111) bedeckt mit 10 Monolagen Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ; Referenzpotential: -200 mV (AgCl);  $\Theta$ : 60 °; p-Polarisation

Im Spektralbereich zwischen 200 nm und 320 nm werden durch Potentialvariation keine Änderungen der Reflektivität beobachtet. Auf reinen Ag(111) Elektroden wird in diesem Bereich eine Änderung der Reflektivität bedingt durch die Anregung der Interband-Übergänge beobachtet. Bei 3,9 eV setzen diese ein und rufen bei einer negativen

Potentialänderung ein Zunahme der Reflektivität hervor, diese Struktur bildet gleichzeitig die Hauptstruktur in einem Elektreflexionsspektrum auf Silber. Bei 3,8 eV beobachtet man eine Plasmaanregung, dass führt in Elektreflexionsspektren zu einem Minimum. Wird die Silberoberfläche mit Platin bedampft, beobachtet man einen veränderten spektralen Verlauf. Das Maximum der Interbandanregung verschwindet völlig und gleichzeitig erscheint bei 3,8 eV, der Plasmakante des Silbers, ein Maximum. Die Interband-Übergänge werden durch die Platinschicht vollständig gedämpft während die Plasmakante deutlich hervortritt. Im Spektralbereich zwischen 320 und 800 nm beobachtet man bei einem kathodischen Sprungpotential eine breite Schulter. Diese wechselt im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung ( $j_{\text{HER}}$ :  $-500 \mu\text{Acm}^{-2}$ ) bei  $E_{\text{AgCl}}$ :  $-850 \text{ mV}$  und einer Wellenlänge von 650 nm das Vorzeichen. Hier kommt es auf reinem Platinoberflächen zu Interband-Übergängen, die durch die Wasserstoffadsorption und -entwicklung offensichtlich beeinflusst werden.

Die elektrochemischen Eigenschaften der Platinschichten auf Silber zeigen wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt eine Abhängigkeit von der Schichtdicke. Diese

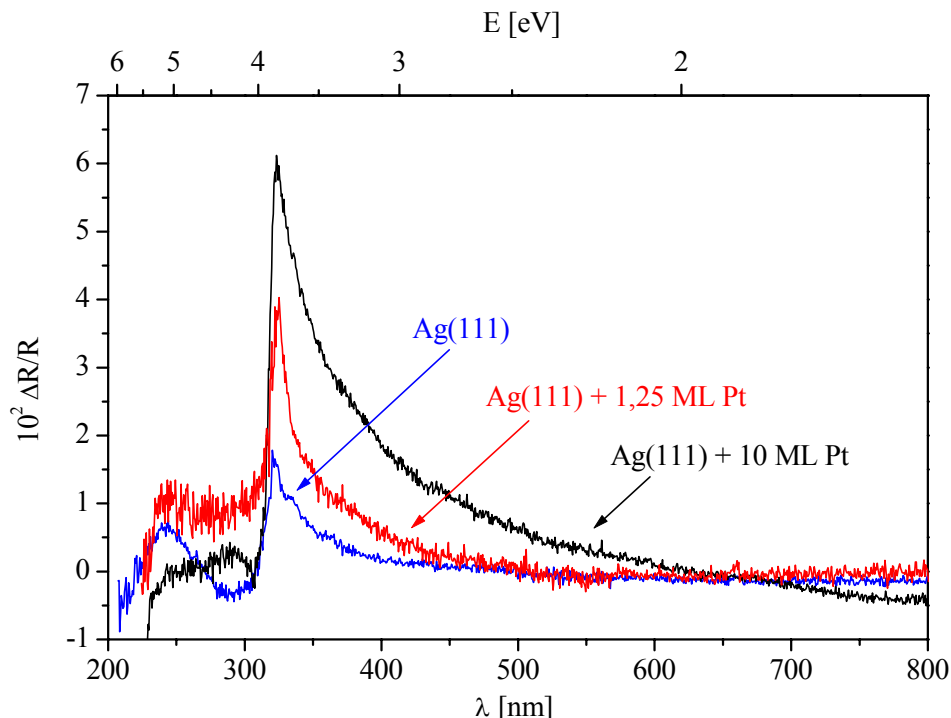


Abbildung 4-45: Elektreflexion auf Ag(111) mit unterschiedlichen Platinschichtdicken; Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ; Referenzpotential:  $-200 \text{ mV}$  ( $\text{AgCl}$ ); Messpotential:  $-850 \text{ mV}$ ;  $\Theta$ :  $60^\circ$ ; p-Polarisation

Schichtdickenempfindlichkeit wird auch in Elektreflexionsspektren wie in Abb. 4-45 beobachtet. Für alle Spektren wurde das gleiche Referenzpotential und Messpotential gewählt. Man erkennt mit steigender Platinschichtdicke eine langwellige Verschiebung des Maximums bei 315 nm auf Ag(111) zu 323 nm auf Ag(111) bedeckt mit 10 Monolagen Platin. Auch wird die langwellige Schulter mit wachsender Platindicke ausgeprägter und breiter. Gleichzeitig wird der Bereich der Interbandübergänge durch die Platin Bedeckung nahezu unstrukturiert. Es muss jedoch angemerkt werden, dass bedingt durch die katalytischen Eigenschaften des Platins auf die Wasserstoffentwicklung das Spektrum mit einer Platinschichtdicke von 10 Monolagen während der kräftigen Wasserstoffentwicklung aufgenommen wurde, während die Spektren des reinen Silbers und des mit 1,25 Monolage Platin bedeckten Silbers im Doppelschichtumladungsbereich gemessen wurden.

Um die Veränderungen der Reflektivität vergleichen zu können, wurde wie in Abb. 4-46 gezeigt, die Elektreflexion bei gleicher Potentialdifferenz und Stromdichte der Wasserstoffentwicklung gemessen. Dazu wurde auf Ag(111) das Referenzspektrum bei -750 mV aufgenommen und ein Messpotential von -1,4 V eingestellt. Die kathodische Stromdichte

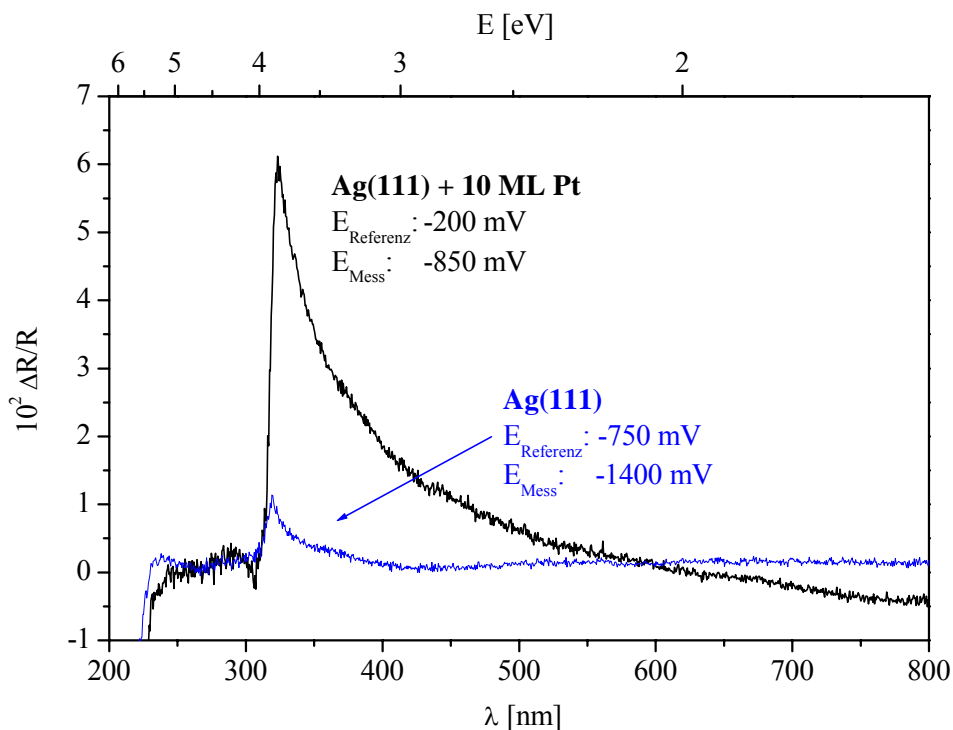


Abbildung 4-46: Elektreflexion auf Ag(111) und Ag(111) bedeckt mit 10 Monolagen Platin aus dem UHV; Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ;  $\Theta$ :  $60^\circ$ ; p-Polarisation

beträgt für beide Spektren  $-40 \mu\text{Acm}^{-2}$ . Für die Messung auf einer mit 10 Monolagen bedeckten Silberelektrode wurde dazu ein Referenzpotential von  $-200 \text{ mV}$  und Messpotential von  $-850 \text{ mV}$  eingestellt.

Die Reflektivität auf Ag(111) ändert sich unter diesen Bedingungen bei  $317 \text{ nm}$  der Wellenlänge der größten Änderung um  $1,1 \%$ . Im kurzwelligen Bereich der Interband-Übergänge wird der s-förmige Spektralverlauf weiterhin beobachtet. Die langwellige Schulter sinkt bei  $400 \text{ nm}$  auf Null ab. Bei gleichen Bedingungen beobachtet man auf der mit 10 Monolagen Platin bedeckten Elektrode eine Änderung der Reflektivität um  $6,3 \%$  bei  $323 \text{ nm}$ . Wie schon weiter oben beschrieben wird im Spektrum eine breite langwellige Schulter mit Vorzeichenwechsel, sowie ein kurzwelliger unstrukturierter Bereich beobachtet.

Die elektrochemischen Eigenschaften von im Vakuum oder im Elektrolyten abgeschiedenen Platinschichten unterscheiden sich im Bezug auf die Wasserstoffentwicklung und Wasserstoffoxidation. Die Elektroreflexion einer Ag(111) Elektrode bedeckt mit 10 Monolagen galvanisch aus dem Elektrolyten abgeschiedenen Platin in  $50 \text{ mM KClO}_4$  ist in Abb. 4-47 dargestellt. Das Referenzpotential von  $-200 \text{ mV}$  (AgCl) liegt weit kathodisch vom Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklung.

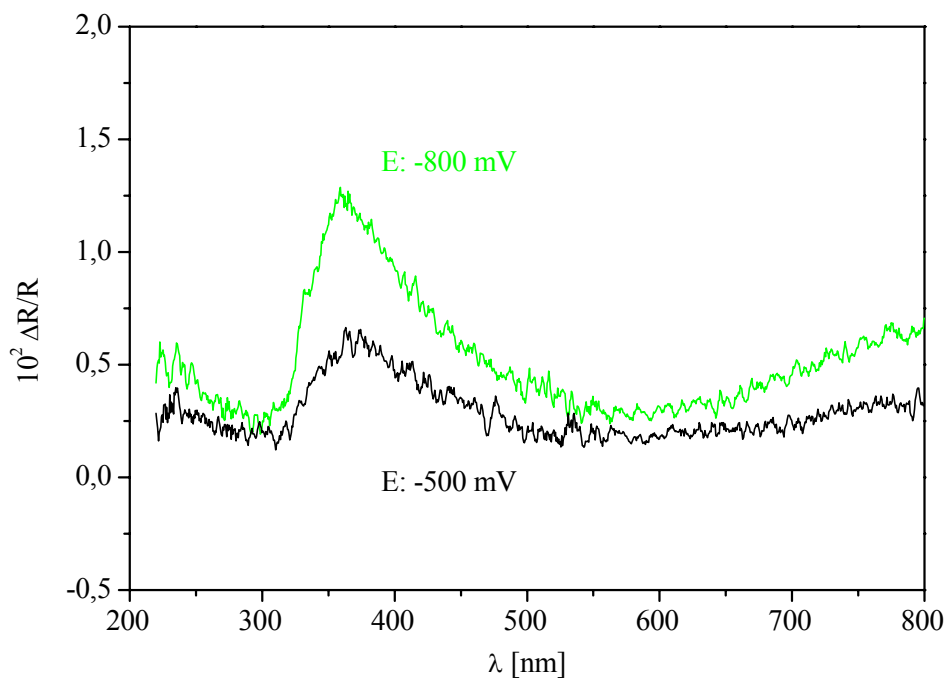


Abbildung 4-47: Elektroreflexion auf Ag(111) bedeckt mit 10 Monolagen Platin aus der Lösung; Elektrolyt:  $50 \text{ mM KClO}_4$ ; Referenzpotential:  $-200 \text{ mV}$  (AgCl);  $\Theta$ :  $60^\circ$ ; p-Polarisation



Nach einem Potentialsprung vom Referenzpotential auf -500 mV erhält man in Elektreflexionsspektren ein breites Maximum bei 363 nm. Eine breite Schulter im langwelligem Bereich ist wie bei der Elektreflexion auf aufgedampften Platinschichten zu beobachten. Bei Wellenlängen über 600 nm steigt die Reflektivität durch den Potentialsprung wieder an. Bei aufgedampften Platinschichten wird in diesem Spektralbereich ein Vorzeichenwechsel im Spektrum beobachtet. Der steile Abfall des Maximums zum kurzwelligem Bereich in der Elektreflexion bei 317 nm wird bei elektrochemisch abgeschiedenen Platinschichten nicht beobachtet.

Insgesamt zeigen die Spektren in Abb. 4-47 eine geringe Übereinstimmung mit denen auf einem reinen Silberkristall, und gleichen schon einem spektralen Verlauf der auf reinen Platinoberflächen beobachtet wird [koc66]. Diese Platinoberflächen zeigen bei Anionenadsorption und Wasserstoffentwicklung bei einem Potentialsprung zu negativeren Potentialen ein unstrukturiertes Elektreflektionsspektrum mit einem kontinuierlichen Anstieg der Reflektivität zu kürzeren Wellenlängen [koc66].

Die Änderung der Elektreflexion mit wachsender Platinschichtdicke ist in Abb. 4-48 gezeigt. Die Referenzspektren wurden bei -200 mV aufgenommen, der Potentialsprung beträgt für alle Spektren -650 mV. Bei einer elektrochemisch abgeschiedenen Platinschichtdicke von 2 Monolagen auf Ag(111) erkennt man weiter den Einsatz der Interband-Übergänge bei 314 nm, sowie eine breitbandige Schulter im langwelligem Bereich, die Plasmonanregung bei 320 nm wird nicht mehr beobachtet. Bei Wellenlängen größer 400 nm erkennt man eine Erhöhung der Reflektivität um 0,2 % relativ zur Elektreflexion von Ag(111). In diesem Spektralbereich zwischen 400 und 800 nm fällt auf Ag(111)  $\Delta R/R$  auf Null.

Wird die Schichtdicke auf 10 Monolagen erhöht, ist der Einsatz der Interband-Übergänge nicht mehr zu beobachten. Im langwelligem Bereich steigt die Reflektivität durch den Potentialsprung um bis zu 1 % gegenüber dem Spektrum des Silber-bulks, ein Verhalten das dem Platin zugeordnet werden kann. Bei 2 und 10 Monolagen Platin verschwindet das strukturierte Spektrum des reinen Silbers im kurzwelligem Bereich unterhalb der Plasma-kante. Anhand der STM Aufnahmen aus Abb. 4-38 und Abb. 4-39 ist ein Einsinken des Platins in die Silberoberfläche bei der thermischen Verdampfung und ein Aufwachsen des Platin bei der Abscheidung aus dem Elektrolyten postuliert worden.

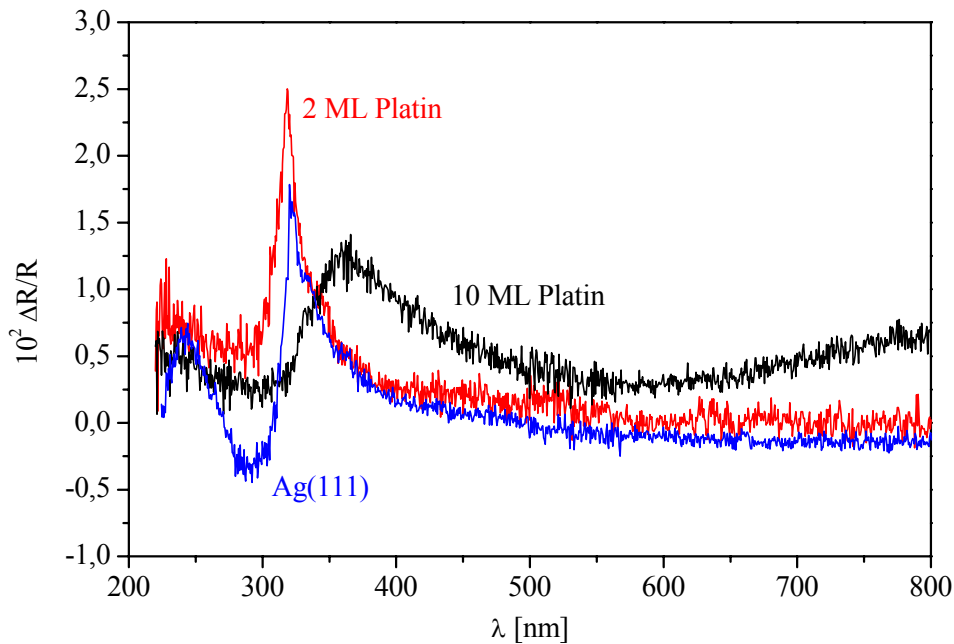


Abbildung 4-48: Elektroreflexion auf Ag(111) und einer mit Platin aus der Lösung bedeckten Ag(111)Elektrode; Elektrolyt: 50 mM  $\text{KClO}_4$ ; Referenzpotential: -200 mV (AgCl); Messpotential: -850 mV;  $\Theta$ : 60 °; p-Polarisation

Vergleicht man diesen Ansatz mit den Ergebnissen aus diesem Kapitel, wird deutlich, dass Platin aus dem UHV sofern es in der Oberfläche versinkt, die optischen Eigenschaften des Silbers geringer beeinflussen sollte. Tatsächlich wird bei einer Platinschichtdicke von 10 Monolagen, die im UHV aufgebracht wurden ein Elektroreflexionsspektrum erhalten, das dem des reinen Silbers ähnlicher ist als das einer reinen Platinoberfläche und somit Silber auf der Elektrodenoberfläche vorhanden sein muss.

Bei Platinschichten, die aus dem Elektrolyten abgeschieden wurden, findet man bei einer Schichtdicke von 10 Monolagen ein Elektroreflexionsspektrum, das dem einer reinen Platinoberfläche gleicht. Das Platin sitzt, wie in STM Aufnahmen gezeigt, auf der Oberfläche und dominiert somit die optischen Eigenschaften der Elektrode.

## 4.5 Silberschichten auf Pt(111)

### 4.5.1 Silberdeposition mittels Unterpotentialabscheidung

Die Silberabscheidung auf Platin aus einem silberkationenhaltigen Elektrolyten verläuft über zwei Mechanismen, einer Silber UPD und einer Silber OPD [wie84, oma84, gib91, rod93, zel93, tay93]. Im ersten Schritt der Ag-UPD Prozess scheiden sich 2 Monolagen Silber ( $Q_{\text{mono}}$ :  $240 \mu\text{Ccm}^{-2}$ ) auf der Platinoberfläche ab.

Die Silber-Deposition kann in 3 Schritte unterteilt werden [her01]. 0,5 Monolagen werden im Potentialbereich zwischen 0,9 V und 0,7 V (AgCl) und weitere 0,5 Monolagen im Potentialbereich zwischen 0,7 V und 0,5 V abgeschieden. Diese erste Adschicht bildet eine epitaxische, rotationskommensurate  $p(1 \times 1)$  Monolage bei  $\Theta \leq 1$ . Der Gitterparameter von Silber (2,89 Å) ist 4,3 % größer als der von Platin (2,78 Å), die Silbermonolage wird isotrop um 8,9 % komprimiert [bru94]. In der Literatur werden verschiedenen Verläufe des ersten

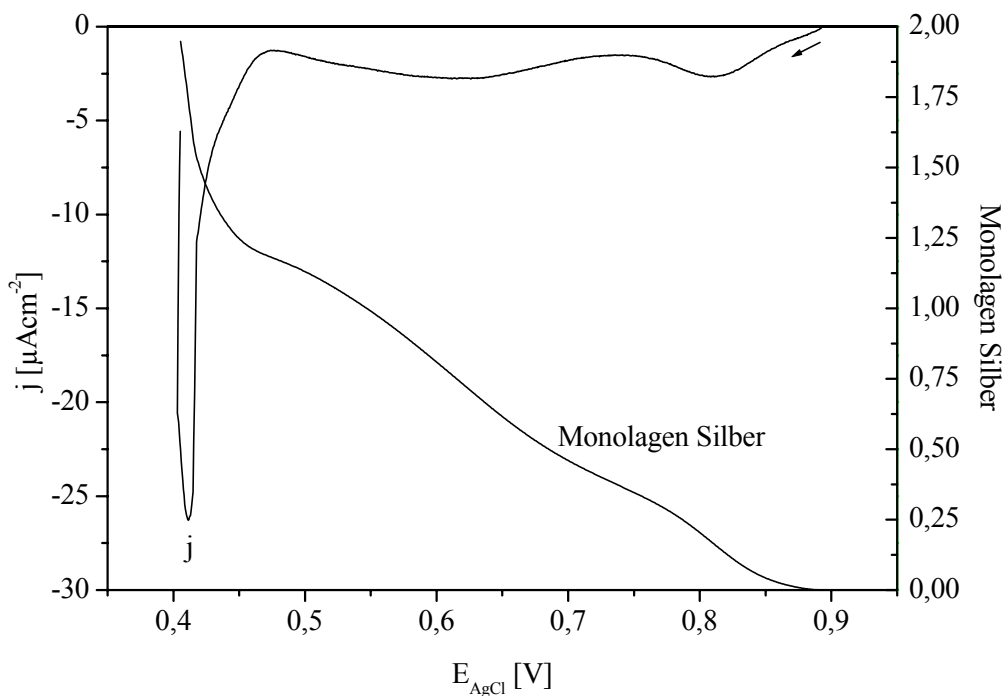


Abbildung 4-49: Silber-Unterpotentialabscheidung Pt(111); Elektrolyt: 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5 mM  $\text{AgNO}_3$ ;  $dE/dt$ : 5 mV/s

Silber-Abscheidungspeaks im Zyklovoltammogramm beschrieben. Es wird ein scharfes Maximum beschrieben, das sich beim Übergang zu positiveren Umkehrpotentialen verbreitert [zel93]. Dieser Verlauf wird in einer Reihe anderer Veröffentlichungen nur als eine Schulter beschrieben [oma84, rod93]. Diese Unterschiede können mit verschiedenen Kristallqualitäten und Sauerstoffkontaminationen beschrieben werden, besonders Sauerstoff kompliziert die UPD der ersten Monolage, da im Potentialbereich der Silberabscheidung der ersten Monolage die Sauerstoffadsorption beginnt.

Der Abscheidung der zweiten Monolage geht ein Phasenübergang von kommensurat-inkommensurat voraus [wan98, mar99]. Das Zyklovoltammogramm der kathodischen Ag-UPD in Abb. 4-49 entspricht somit einer Platin(111) Oberfläche mit leichter Sauerstoffelektrosorption aufgrund des hohen anodischen Umkehrpotentials, das jedoch essentiell ist um in den folgenden Untersuchungen eine vollständige Silberdesorption zu gewährleisten.

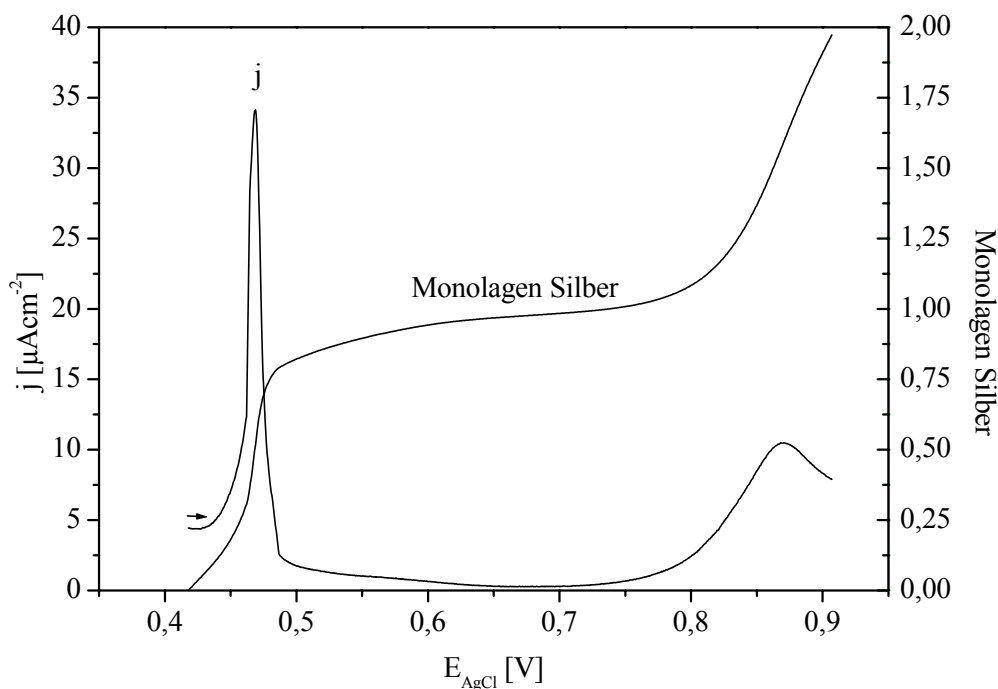


Abbildung 4-50: Oxidation der Silber-UPD auf Pt(111); Elektrolyt: 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 5 mM  $\text{AgNO}_3$ ;  $dE/dt$ : 5 mV/s

Die während der Silberoxidation fließende Ladung in Abb. 4-50 entspricht der bei der Silberreduktion fließenden, damit können andere Faraday'sche Reaktionen als die einer Ag-UPD im beobachteten Potentialbereich ausgeschlossen werden. Im ersten Strommaximum

zwischen 0,45 V und 0,5 V in Abb. 4-50 wird die zweite, obere Monolage vollständig oxidiert. Das zweite infolge der Sauerstoffadsorption breitere Maximum zwischen 0,8 V und 0,9 V entspricht der Oxidation der ersten, unteren Monolage Silber. Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften der Silber-UPD Schichten wurde nach Abscheidung beider Monolagen das Potential bei -400 mV (AgCl) konstantgehalten und die Elektrode unter Potentialkontrolle aus dem Elektrolyten gezogen, mit reichlich entionisiertem Wasser anhaftende Elektrolytreste entfernt und sofort unter Potentialkontrolle in einen Ag-Ionen freien Elektrolyten eingesetzt. Abb. 4-51 zeigt, dass nachdem die mit Silber belegte Elektrode in einen reinen 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Elektrolyten überführt wurde die Oxidation der ersten Monolage ein scharfes Maximum ausweist. Die geflossene Ladung entspricht 235  $\mu\text{Ccm}^{-2}$  und damit 98 % der theoretischen Ladung die zur Oxidation einer Monolage Silber auf einer Pt(111) Elektrode nötig ist.

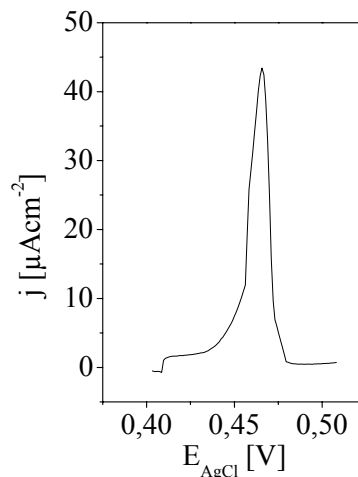


Abbildung 4-51: Oxiadtion der zweiten UPD-Monolage nach dem Elektrolytwechsel; 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt: 5 mV/s

Die Wasserstoffentwicklung auf einer mit 2 Monolagen Silber dekorierten Pt(111) Elektrode in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist in Abb. 4-52 gezeigt. Die Überspannung der Wasserstoffentwicklung steigt bedingt durch die beiden monoatomaren Silberschichten um 150 mV. Die elektrochemischen bulk Eigenschaften des Silbers werden jedoch nicht erreicht, das Einsatzpotential der HER auf Ag(111) liegt 150 mV weiter kathodisch.

Während im Zyklovoltammogramm der reinen Pt(111) Elektrode die Wasserstoff-UPD sowohl im Hinlauf wie Rücklauf beobachtet werden kann, wird sie bei einer Bedeckung mit 2 Monolagen Silber vollständig inhibiert. Die Oxidation des während der Wasserstoffentwicklung gebildeten und im Elektrolyten gelösten molekularen Wasserstoffs kann auf der reinen Platinoberfläche beobachtet werden, nach der Bedeckung mit 2 Monolagen Silber ist diese katalytische Eigenschaft nicht mehr zu beobachten. Während das elektrochemische Verhalten der beiden Silber-UPD Schichten bezüglich der H-UPD und der Wasserstoffoxidation der einer reinen Silberelektrode entspricht, ist jedoch die Überspannung der HER

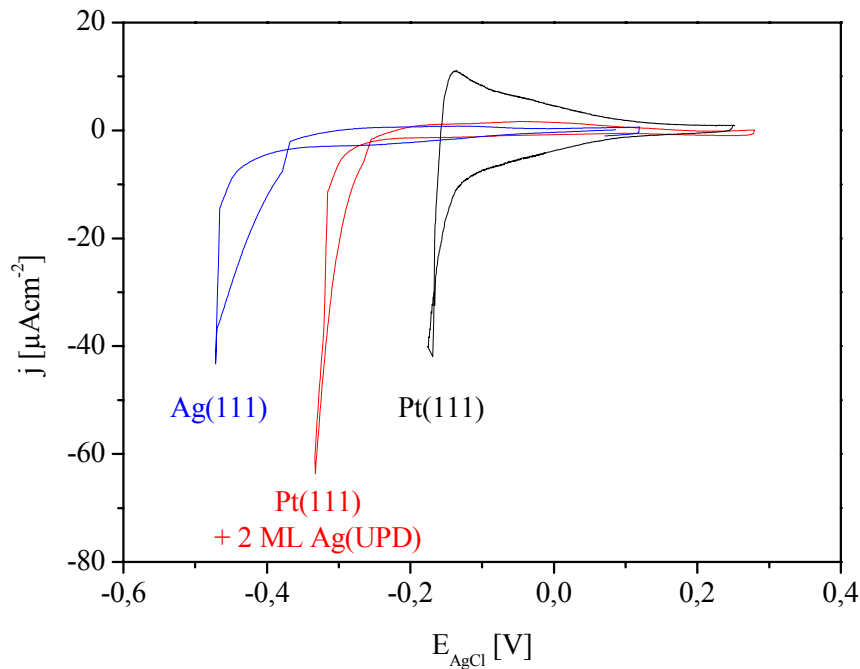


Abbildung 4-52: Wasserstoffentwicklung auf Platin(111) mit Silber-UPD bedeckt; Elektrolyt: 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

durch die Platinunterlage um 150 mV verringert. Die katalytischen Eigenschaften des Platins wirken auch durch die Silberdeckschicht.

Die Bildung einer Oberflächenlegierung wird in diesem System bereits nach einer Polarisationszeit von 5 min bei +400 mV beobachtet. Dabei tauschen Silberatome aus der ersten Silberschicht und Platinatome des Substrats in einem Platzwechselprozess die Position. Die oberste Silberschicht wird auch nach einer Polarisationszeit von einer Stunde nicht verändert [vas95]. Durch diesen Prozess halbiert sich der Abstand der obersten Platinatome zur Oberfläche, wodurch eine Reaktionskatalyse durch Platinatome verstärkt werden kann. Die Zeiten die zum Elektrolytwechsel bei der in Abb. 4-52 gezeigten Messung notwendig sind liegen in einem Bereich der ausreichend für eine Legierungsbildung ist. Die Tafelsteigung der reinen Pt(111) Elektrode liegt bei 33 mV, einem Wert der denen aus der Literatur entspricht. Auch die reine Silberoberfläche, mit einem b-Faktor von 160 mV zeigt das typische elektrochemische Verhalten einer Ag(111) Elektrode. Die Pt(111) Oberfläche bedeckt mit 2 Monolagen Platin weist einen b-Faktor von 59mV auf. Die Reaktivität dieser Oberfläche liegt somit zwischen den reinen Oberflächen. Ein Verhalten, dass bei Platinschichten auf Silber analog gefunden wird.

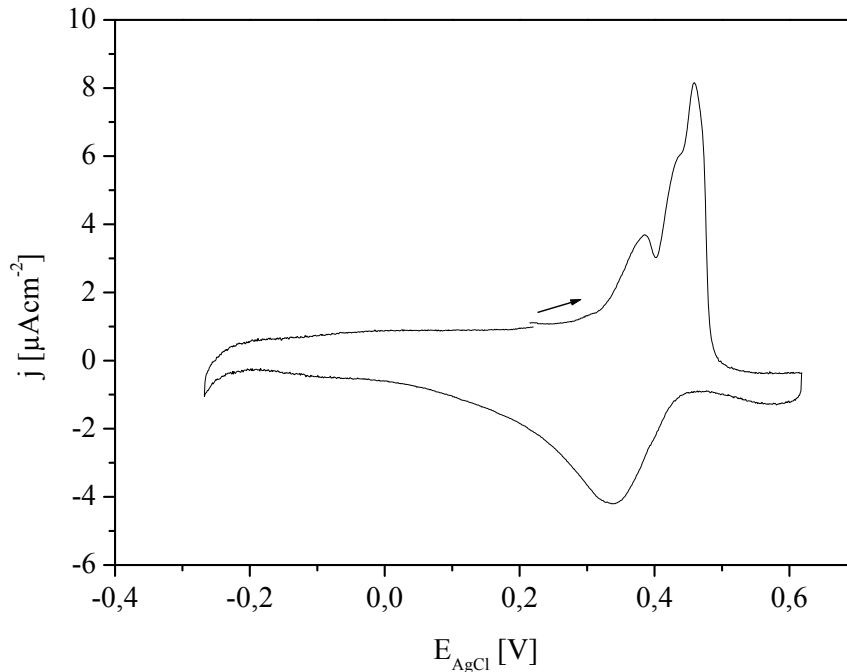


Abbildung 4-53: Oxidation der zweiten Monolage Silber der Ag-UPD auf Pt(111) in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt: 2 mV/s

Im Gegensatz zu bulk-Silber wird die zweite UPD-Silberschicht erst bei Potentialen  $E_{\text{AgCl}} > 0,4 \text{ V}$  oxidiert. Die Silberoxidation der zweiten Schicht nach der in Abb. 4-52 gezeigten HER ist in Abb. 4-53 dargestellt. Die Oxidation ist verbreitert gegenüber der Oxidation ohne vorheriger Wasserstoffentwicklung und zeigt ein zweites Maximum bei 380 mV, sowie eine Schulter bei 430 mV. Im Potentialbereich der zwischen  $210 \text{ mV} < E_{\text{AgCl}} < 490 \text{ mV}$  fließt eine Oxidationsladung von  $230 \mu\text{Ccm}^{-2}$ , das entspricht 95 % einer Silbermonolage. Im kathodischen Rücklauf werden 80 % der in Lösung gegangenen Silberkationen wieder auf der Platinelektrode adsorbiert. Erst nach 100 Zyklen zwischen -300 mV und + 490 mV wird keine Silberoxidation oder Reduktion beobachtet.

Nachdem die zweite Monolage Silber vollständig oxidiert und in den Elektrolyten diffundiert ist, ergibt sich eine Diffusionsgrenzstrom von  $3 \text{ pAcm}^{-2}$  (Elektrolytvolumen  $20 \text{ cm}^3$ ) für eine Abscheidung von Silberkationen aus der Lösung, die vernachlässigt werden kann. Die Wasserstoffentwicklung auf der nun nur noch mit einer Monolage Silber bedeckten Platinoberfläche ist in Abb. 4-54 gezeigt. Die Überspannung der Wasserstoffentwicklung fällt um 10 mV zu anodischeren Potentialen. Relativ zur reinen Pt(111) Oberfläche bleibt eine Überspannung der HER von 140 mV erhalten. Offensichtlich beeinflusst die erste Monolage

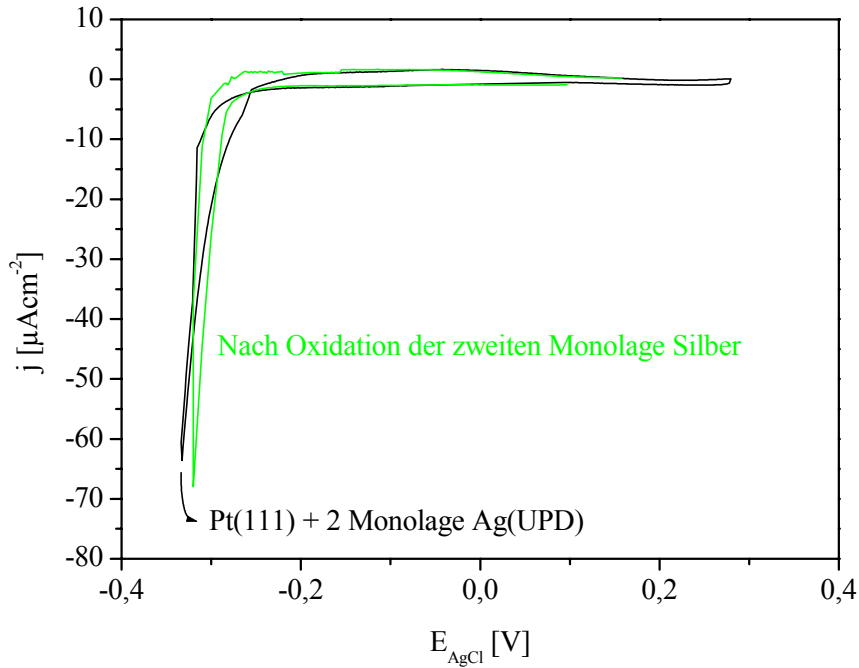


Abbildung 4-54: Wasserstoffentwicklung auf Pt(111) bedeckt mit 1 und 2 Monolagen Silber in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt 50 mV/s

der Silber-UPD-Schicht die elektrochemischen Eigenschaften maßgeblich, während die zweite Monolage die Überspannung der Wasserstoffentwicklung nur gering erhöht.

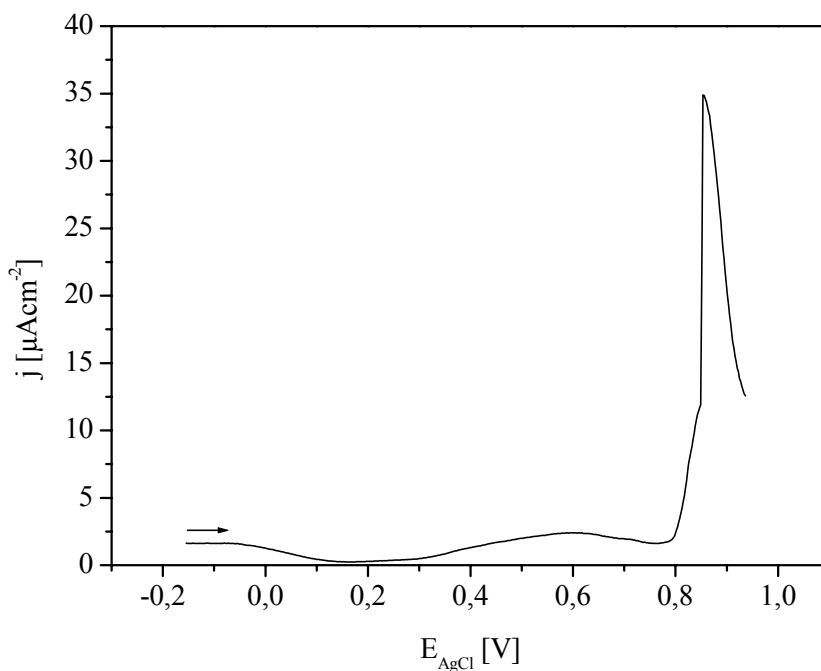


Abbildung 4-55: Oxidation der ersten Monolage Silber der Ag-UPD auf Pt(111) in 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt: 2 mV/s



Die Oxidation der ersten Monolage der Ag-UPD ist in Abb. 4-55 dargestellt. Zwischen +800 mV und 950 mV fließen bei einem Potentialvorschub von 2 mV/s  $238 \mu\text{Ccm}^{-2}$ . Die Monolage wird zu 99 % oxidiert. Im kathodischen Rücklauf adsorbieren Silberkationen aus der Lösung, daher ist eine kontinuierliche Polarisation bei +950 mV notwendig damit die Silberkationen in die Lösung diffundieren können und im kathodischen Rücklauf nicht mehr zur Adsorption zur Verfügung stehen.

Im Vergleich zur Silberoxidation in Abb. 4-50 die sehr verbreitert ist, erhält man in Abb. 4-55 ein scharfes Maximum der Silberoxidation aufgrund der wiederholten Zyklen zu negativen Potentialen während der Untersuchung der Wasserstoffentwicklung bei denen adsorbierter Sauerstoff desorbiert.

#### 4.5.2 Silberdeposition mittels Überpotentialabscheidung

Bei Potentialen kathodisch von +400 mV setzt die bulk-Silberabscheidung ein. Zur Silberdeposition wird eine geringe Überspannung mit einer Silberabscheidungsstromdichte von 15 bis  $20 \mu\text{Acm}^{-2}$  eingeregelt und diese konstantgehalten bis die gewünschte Silberschichtdicke erreicht ist. Die Platinelektrode wird unter Potentialkontrolle aus dem Elektrolyten genommen mit viel entionisiertem Wasser von Elektrolytresten gereinigt und unter Potentialkontrolle (0 V AgCl) in den silberionenfreien Elektrolyten eingesetzt. Die Ladungsmenge und Silberschichtdicke errechnet sich aus dem kathodischen Stromtransienten.

Die Wasserstoffentwicklung auf mit OPD-Silber belegten Platin(111) Kristallen ist in Abb. 4-56 dargestellt. Relativ zur Überspannungs- Erhöhung durch die Ag-UPD Monolagen steigt durch die Ag-OPD Monolagen die Überspannung nur noch gering an. Bei eine Silberschichtdicke von 12,1 Monolagen werden keine bulk-Silbereigenschaften bezüglich der HER erreicht, die Wasserstoffoxidation und UPD ist bei dieser Schichtdicke vollständig inhibiert.

Bei einer Schichtdicke von 5,3 Monolagen inhibiert die Silberschicht ebenfalls vollständig die H-UPD und die  $\text{H}_2$ -Oxidation während eine Beeinflussung des Platinssubstrates auf die Überspannung der Wasserstoffentwicklung noch beobachtet wird. Die H-UPD und die Wasserstoffoxidation des Platins reagieren offensichtlich deutlich empfindlicher auf

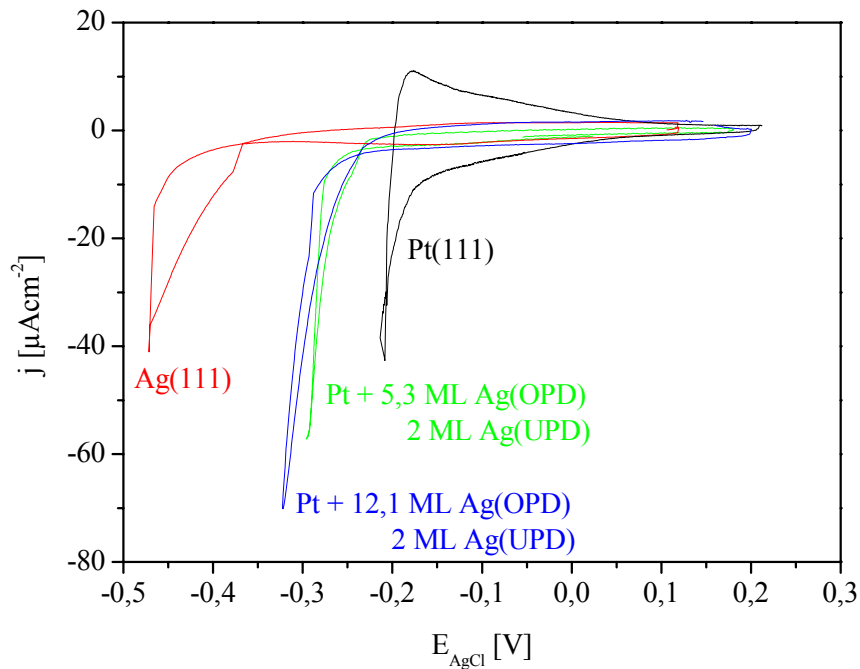


Abbildung 4-56: Wasserstoffentwicklung auf mit OPD-Ag bedecktem Pt(111);  
Elektrolyt: 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

Kontaminationen (Silber), als die katalytischen Eigenschaften bezüglich der HER. Die Oxidation der Silber-OPD-Schicht setzt 210 mV anodisch der bulk-Silberoxidation (Einsatzpotential: + 200 mV AgCl) ein. Die Oxidation der zweiten Ag-UPD Monolage wird bei Potentialen anodisch der Ag-OPD Oxidation beobachtet. Die Oxidation der Ag-OPD und Ag-UPD Schicht kann im Zyklovoltammogramm in Abb. 4-57 deutlich unterschieden werden, wobei die Oxidation der zweiten Ag-UPD-Schicht 100 mV anodischer im Vergleich zu einem reinen UPD Schichtsystem beobachtet wird.

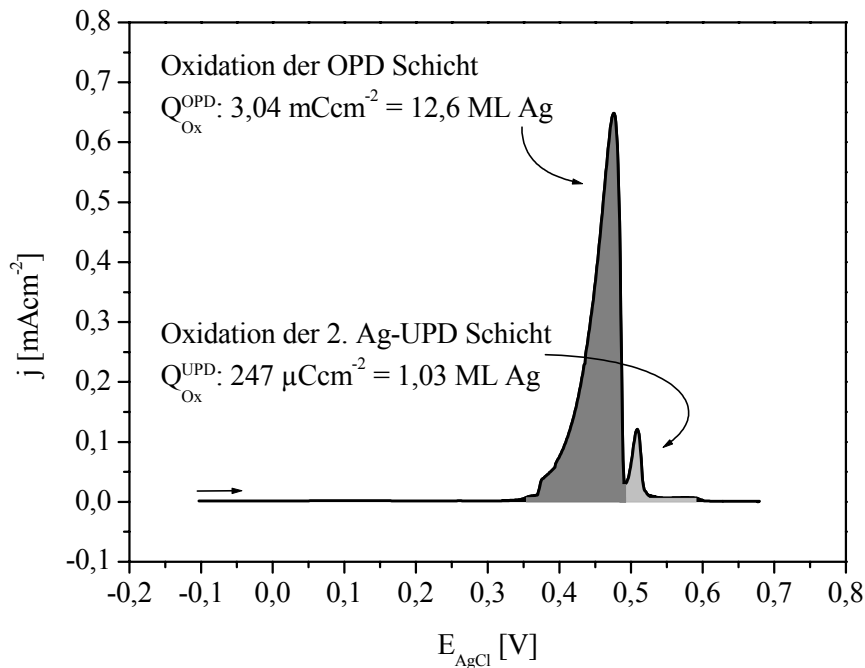


Abbildung 4-57: Oxidation der Silber-OPD und UPD Schichten auf Pt(111) in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $dE/dt$ : 5 mV/s

### 4.5.3 Silberdeposition im UHV

Die Silberdeposition im UHV erfolgte bei einem Restgasdruck  $< 5 \cdot 10^{-7}$  mbar mit einer Depositionsrate von 0,1 Monolagen / s. Nach der Beschichtung wurde der Platinkristall unter Stickstoff transportiert, und sofort unter Potentialkontrolle (0 V AgCl) in den elektrochemischen Aufbau zur Messung im hängenden Meniskus eingebaut.

Die Wasserstoffentwicklung in 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Pt(111), dass im UHV mit Silber bedampft wurde ist in Abb. 4-58 gezeigt. Bei einer Silberschichtdicke von ein und zwei Monolagen Silber, vergleichbar der Schichtdicke einer Silber UPD auf Platin, steigt die Überspannung der HER um 20 bzw. 50 mV weniger als die zwei Monolagen der Ag-UPD. Im anodischen Rücklauf wird die Oxidation des gebildeten Wasserstoffs beobachtet. Das Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklung ist aufgrund der steigenden Silberschichtdicke um 110 mV in Richtung des bulk-Silbers verschoben. Diese Silberschichtdicke ist nicht ausreichend um die elektrochemischen Eigenschaften des Ag(111) zu erreichen. Das Einsatzpotential des Silber bulks liegt weitere 170 mV kathodischer.

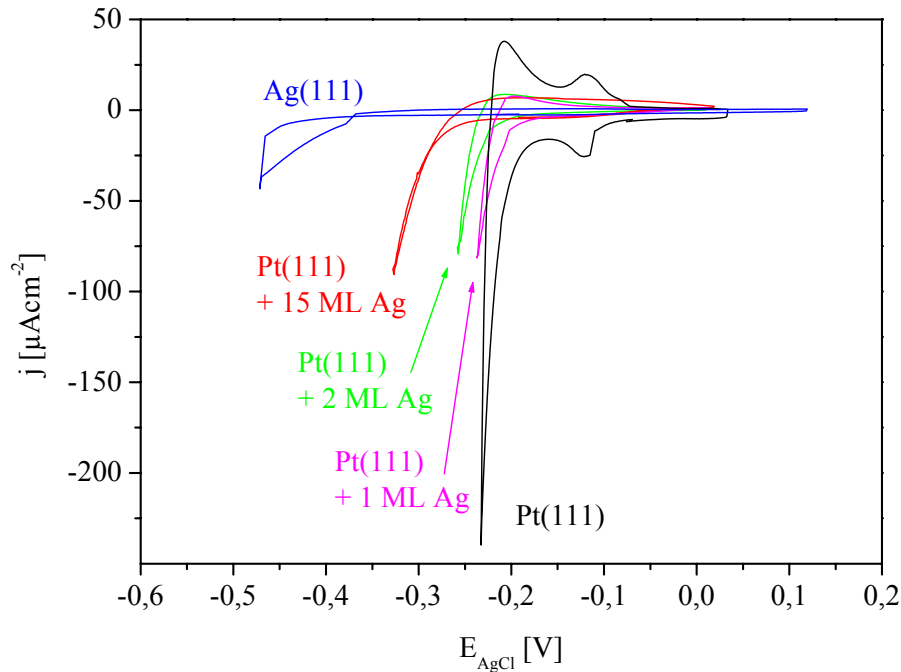


Abbildung 4-58: Wasserstoffentwicklung auf Pt(111) bedeckt mit Ag aus dem UHV; Elektrolyt: 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; dE/dt: 50 mV/s

Die Deposition von Silbermonolagen auf Pt(111) durch elektrochemische Methoden oder durch Verdampfung im UHV führt zu abweichenden elektrochemischen Verhalten. Eine Monolage Silber abgeschieden durch Ag-UPD inhibiert vollständig die Wasserstoffoxidation auf Platin, während eine im UHV aufgebraute Silbermonolage die H<sub>2</sub>-Oxidation nicht vollständig inhibiert. Beide Silberschichtdicken unterdrücken jedoch die Wasserstoff-UPD auf Pt(111) vollständig. Bei einer Schichtdickenerhöhung auf 2 Monolagen Silber steigt die Überspannung der Wasserstoffentwicklung auf UPD-Silber um 10 mV, auf UHV-Silber um 23 mV. Die Überspannung im UPD System wird nahezu vollständig durch die erste Monolage bestimmt. Die im UHV hergestellten Schichten zeigen eine größere Empfindlichkeit auf eine Schichtdickenerhöhung, möglicherweise bedingt durch eine Schichtmorphologie die nicht aus einer geschlossene Silberdeckschicht besteht. Platinatome haben weiter direkten Kontakt zum Elektrolyten daher liegt auch das absolute Einsatzpotential der HER bei UHV-Silber 85 mV anodischer als das für UPD-Silber bei gleicher Schichtdicke.

Wird die Silberschichtdicke weiter erhöht, erhält man bei einer Gesamtschichtdicke von 14 Monolagen (12 OPD + 2 UPD) für beide Schichtsysteme eine Erhöhung der Wasserstoff-Überspannung um 110 mV zum reinen Pt(111). Das Einsatzpotential der HER auf Ag(111) liegt weitere 170 mV kathodischer, beide Schichtsysteme erreichen keine elektrochemischen bulk-Silber Eigenschaften während nach einer Deposition von 15 nm Ag auf Pt Silberfilme bulk-Eigenschaften zeigen [ish51].

## 5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Einsatzpotentiale der Wasserstoffentwicklung auf Ag(111), Ag(100), Pt(111) und Au(111) bestimmt. Neben den reinen Oberflächen wurden die elektrochemischen Eigenschaften dünner Filme auf diesen Einkristallen untersucht. Dazu wurden das Verhalten der Elektroden auf pH-Wert-Änderungen sowie eines Wechsels des Anions untersucht.

Ag(111) und Ag(100) zeigen in perchlorathaltigen, sulfathaltigen und hexafluorophosphathaltigen neutralen Elektrolyten eine kristallographische Abhängigkeit des Einsatzpotentials der Wasserstoffentwicklung. Das in dieser Arbeit untersuchte System Ag(111) / Ag(100) in einem 50 mM KPF<sub>6</sub> Elektrolyten ist das bisher erste bekannte, in dem die (100) Oberfläche des Silbers das niedrigere Überpotential zur Wasserstoffentwicklung zeigt. In den beiden weiteren Elektrolyten beginnt die HER auf der (111) Oberfläche anodisch zur (100) Oberfläche. Der Vergleich der einzelnen Kristallorientierungen zeigt, dass die Überspannung der Wasserstoffentwicklung in Abhängigkeit der Anionensorte in der Reihenfolge  $\text{PF}_6^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{ClO}_4^-$  steigt.

Dünne Platinfilm im Monolagen-Bereich wurden elektrochemisch und im UHV auf Ag(111) aufgebracht. Das Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklungsreaktion fällt mit steigender Platinschichtdicke exponentiell ab. Es konnte gezeigt werden, dass die dünnen Platinschichten bis Schichtdicken von 20 Monolagen nur partiell die elektrochemischen Eigenschaften einer reinen Platinoberfläche zeigen. Die Wasserstoff-Unterpotentialabscheidung sowie die Anionenadsorption bleibt inhibiert. Dagegen wird bei einer Schichtdicken von 10 Monolagen Platin aus dem Vakuum das Einsatzpotential der Wasserstoffentwicklung einer reinen Platinoberfläche erreicht. Elektrochemisch abgeschiedene Platinschichten verringern das Überpotential des Silbersubstrats nicht so effektiv wie Schichten die im UHV aufgebracht wurden. Durch STM Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Platinatome bei einer Vakuumbeschichtung in die Silberoberfläche wandern, während elektrochemisch abgeschiedenes Platin auf der Oberfläche verbleibt. Ein Vergleich mit aufgedampften Platinschichten auf Au(111) zeigt, dass in diesem System aufgrund der geringeren Substrat / Adsorbat-Wechselwirkung das Platin auf der Oberfläche bleibt und schon bei einer Platinschichtdicke von 1,25 Monolagen die elektrochemischen Eigenschaften einer

polykristallinen Pt-Elektrode erhalten werden. Auch wird die H-UPD und die Sulfatadsorption durch das Goldsubstrat nicht inhibiert.

Elektroreflexionsspektren des Systems Platin auf Silber ergeben, dass die Methode nach der die Platinschichten aufgebracht werden, deutliche Unterschiede in den resultierenden Spektren ergeben. Aufgedampfte Platinschichten führen zu einer erhöhten Empfindlichkeit im Bereich der Plasmakante des Silbers auf Potentialänderungen. Gleichzeitig erhält man im Spektralbereich der Interband-Übergänge ein unstrukturiertes Spektrum, das im Gegensatz zu einer Ag(111) Oberfläche keine Struktur während der Wasserstoffentwicklung zeigt. Mit steigender Platinschichtdicke entsteht eine immer ausgeprägtere langwellige Schulter mit einem Vorzeichenwechsel bei 650 nm.

Die Elektroreflexion auf elektrochemisch abgeschiedenen Platinschichten zeigt nur eine geringe Potentialabhängigkeit. Im Vergleich zu im Vakuum aufgebrachten Schichten findet man nicht so ausgeprägte Maxima und die Spektren gleichen stark der Elektroreflexion auf einer reinen Platinoberfläche. Diese Ergebnis steht jedoch im Gegensatz zu den elektrochemischen Eigenschaften der galvanisch aufgebrachten Schichten. Das bedeutet, dass der Durchgriff der Schichten aus der Lösung auf die Wasserstoffentwicklung gering ist, die Elektroreflexion nahezu bulk-Platin Eigenschaften zeigt.

## 6 Anhang

### 6.1 Literaturverzeichnis

- [abe90] D. Aberdam, C. Salem, R. Durand, R. Faure, *Surf. Sci.*, 239 (1990)
- [adz74] R.R. Adzic, E. Yeager, B.D. Cahan, *J. Electrochem. Soc.*, 121 (1974) 474
- [amm95] E. Ammann, Master Thesis, Universität Bern, (1995)
- [and69] T.N. Andersen, J.L. Andersen, Eyring, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 3562
- [bad83] J.P. Badiali, J. Goodisman, M. Rosinberg, *J. Electroanal. Chem.*, 130 (1983) 31
- [bat72] V.V. Batrakov, Y. Dittrikh, A. Popov, *Elektrokhimiya*, 8(4) (1972) 640
- [bew75] A. Bewick, B. Thoms, *J. Electroanal. Chem.*, 65 (1975) 911
- [bew77] A. Bewick, B. Thoms, *J. Electroanal. Chem.*, 84 (1977) 127
- [boc93] J.O.M. Bockris, *Surface electrochemistry: a molecular level approach*, Plenum Press, New York, 1993
- [bor78] H. Bort, K. Jüttner, W.J. Lorenz, E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, 90 (1978) 413
- [bru84] G.J. Brug, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, A. Hamelin, *J. Electroanal. Chem.*, 181 (1984) 245
- [bru94] H. Brune, et. al., *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 2997
- [bud80] E. Budevski, V. Bostanov, G. Staikov, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 10 (1980) 85
- [car95] D. Carnal, P.I. Oden, U. Müller, E. Schmidt, H. Siegenthaler, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 1223
- [che82] M. Chelevayohan, C.H.B. Mee, *J. Phys. C*, 15 (1982) 2305
- [che91] J.S. Chen, T.M. Devine, D.F. Ogletree, M. Salmeron, *Surf. Sci.*, 258 (1991) 346
- [con00] B. E. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 4075
- [con52] R.E. Connick, C.R. Hurley, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 5012
- [die95] M. Dieterle, T. Will, D.M. Kolb, *Surf. Sci.*, 327 (1995) L495
- [die97] D. Diesing, H. Winkes, A. Otto, *phys. Stat. Sol.* 159 (1997) 243
- [dou99] L.M. Doubova, S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 467 (1999) 164
- [ebe99] D. Eberhardt, E. Santos, W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 461 (1999) 76
- [end99] O. Endo, H. Kondoh, T. Ohta, *Surf. Sci.*, 441 (1999) L924
- [erd30] T. Erdey-Grúz, M. Volmer, *Z. Phys. Chem.*, 150 (1930) 203-213
- [faw94] W.R. Fawcett, M. Fedurco, Z. Kovacova, *J. Electrochem. Soc.*, (1994) L30



- [fei66] J. Feinleib, *Phys. Rev. Lett.*, 16 (1966) 1200
- [fru70] A.N. Frumkin, O.A. Petrii, B. Damaskin, *J. Electroanal. Chem.*, 27 (1970) 81
- [fru75] A.N. Frumkin, O.A. Petrii, *Electrochim. Acta*, 20 (1975) 347
- [gal88] R.J. Gale, *Spectroelectrochemistry*, New York, 1988
- [gib91] N.C. Gibson, P.M. Saville, D.A. Harrington, *J. Electroanal. Chem.*, 318 (1991) 271
- [ham83] A. Hamelin, T. Vitanov, E.S. Sevastyanov, A. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1983) 225
- [ham87] A. Hamelin, M.J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 223 (1987) 171
- [ham88] A. Hamelin, L. Stoicoviciu, L.M. Doubova, S. Trasatti, *Surf. Sci.*, 201 (1988) L498
- [ham98] C.H. Hamann, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- [han68] W.N. Hansen, A. Prostack, *Phys. Rev.*, 174 (1968) 500
- [her01] E. Herrero, L.J. Buller, H.D. Abruna, *Chem. Rev.*, 101 (2001) 1897
- [hey25] J. Heyrovský, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 44 (1925) 499-513
- [hor85] V. Horten, A. Lahee, J. Toennies, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.*, 54 (1985) 2619
- [int99] *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker Inc., New York, 1999
- [ish51] K. Ishiguro, G. Kuwabara, *J. Phys. Soc. Japan*, 6 (1951) 71
- [jüz80] K. Jüttner, W.J. Lorenz, *Z. Phys. Chem. NF*, 122 (1980) 163
- [kib00] L.A. Kibler, A. Cuesta, M. Kleinert, D.M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 484 (2000) 73
- [kim92] N. Kimizuka, K. Itaya, *Farady Discuss.*, 94 (1992) 117
- [koc66] D.F.A. Koch, D.E. Scaife, *J. Electrochem. Soc.*, 113(3) (1966) 302
- [kol75] D.M. Kolb, D. Leutloff, M. Przasnyski, *Surf. Sci.*, 47 (1975) 622
- [kol77] D.M. Kolb, R. Kötz, *Surf. Sci.*, 64 (1977) 698
- [kol78] D.M. Kolb, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, New York, 1978
- [kol79] D.M. Kolb, R. Kötz, K. Yamamoto, *Surf. Sci.*, 87 (1979) 20
- [kor72] G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1972
- [kor84] A. Kornyshev, M. Partenskii, W. Schmickler, *Z. Naturforsch.*, 39a (1984) 1122
- [köt78] R. Kötz, *Dissertation*, Berlin, (1978)
- [kri70] L.I. Krishtalik, *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, 7

- (1970) 283
- [lan70] N.D. Lang, W. Kohn, *Phys. Rev. B*, 1 (1970) 4555
- [lax67] E. Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York, 1967
- [lop84] M. Lopez Teijelo, J.R. Vilche, A.J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 162 (1984) 207
- [mal88] O.R. Melroy, M.F. Toney, G.L. Borges, M.G. Samant, J.B. Kortright, P.N. Ross, L. Blum, *Phys. Rev. B*, 38 (1988) 10
- [mal89] O.R. Melroy, M.F. Toney, G.L. Borges, M.G. Samant, J.B. Kortright, P.N. Ross, L. Blum, *J. Electroanal. Chem.*, 258 (1989) 403
- [mar91] M.E. Martins, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 1617
- [mar99] N.S. Marinkovic, J.X. Wang, J.S. Marinkovic, R.R. Adzic, *J. Phys. Chem.*, 103 (1999) 139
- [mar99] C. Conway, "Interfacial Electrochemistry", Marcel Dekker Inc., New York, 1999
- [mci72] J. D. E. McIntyre, D. E. Aspnes, *Surf. Sci.*, 24 (1972) 417
- [mci73] J.D.E. McIntyre, *Surf. Sci.*, 37 (1973) 658
- [oma84] F. El Omar, R. Durand, R. Faure, *J. Electroanal. Chem.*, 160 (1984) 385
- [oma93] I.H. Omar, H.J. Pauling, K. Jüttner, *J. Electroanal. Chem.*, 140 (1993) 2187
- [ots90] I. Otsuka, T. Iwasaki, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8 (1990) 530
- [par65] R. Parson, F.G. Zobel, *J. Electroanal. Chem.*, 9 (1965) 333
- [per98] J. Perez, G.E. R., H.M. Villullas, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10931
- [rod93] J.F. Rodriguez, D.L. Taylor, H.D. Abruna, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 235
- [sam88] M.G. Samant, M.F. Toney, G.L. Borges, L. Blum, O.R. Melroy, *Surf. Sci.*, 193 (1988) L29
- [sch83] E. Schmidt, H. Siegenthaler, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 59
- [sch83a] W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, 150 (1983) 19
- [sch86] P. Schmidt, W.J. Plieth, *J. Electroanal. Chem.*, 201 (1986) 261
- [sch96] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, F. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1996
- [set87] K. Seto, A. Iannelli, B. Love, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 226 (1987) 351
- [sie78] H. Siegenthaler, K. Jüttner, E. Schmidt, W.J. Lorenz, *Electrochim. Acta*, 23 (1978) 1009
- [ste24] O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30 (1924) 508

- [taf05] J. Tafel, *Z. Phys. Chem.*, 50 (1905) 641-712
- [tak73] T. Takamura, Y. Sato, *J. Electroanal. Chem.*, 47 (1973) 245
- [tak73a] T. Takamura, Y. Sato, T. K., *J. Electroanal. Chem.*, 41 (1973) 31
- [tak74] T. Takamura, W. f., K. Takamura, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 933
- [tay93] D.L. Taylor, H.D. Abruna, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 3402
- [tra72] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, 39 (1972) 163
- [val87] G. Valette, *J. Electroanal. Chem.*, 224 (1987) 285
- [van83] C.N. van Houg, C. Hinnen, A. Rousseau, *J. Electroanal. Chem.*, 85 (1983) 149
- [vas70] S.Y. Vasina, O.A. Petrii, *Elkrokhimaya*, 6(2) (1970) 242
- [vas95] A. Vaskevich, M. Rosenblum, E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.*, 383 (1995) 167
- [vas98] A. Vaskevich, E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem.*, 442 (1998) 147
- [vel96] M.E. Vela, G. Andreasen, R.C. Salvarezza, A. Hernandez-Creus, A.J. Arvia, *Phys. Rev. B*, 53 (1996) 10217
- [vet55] K.J. Vetter, *Z. Elektrochem.*, 59 (1955) 435
- [vit82] T. Vitinov, A. Popov, E.S. Sevastyanov, *J. Electroanal. Chem.*, 142 (1982) 289
- [vit83] T. Vitinov, A. Popov, *J. Electroanal. Chem.*, 159 (1983) 437
- [vit86] T. Vitinov, A. Popov, G. Staikov, E. Budevski, W.J. Lorenz, E. Schmidt, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 981
- [wan98] J.X. Wang, N.S. Marinkovic, R.R. Adzic, B.M. Ocko, *Surf. Sci.*, 398 (1998) L291
- [wie84] A. Wieckowski, S.D. Rosasco, B.C. Schardt, J.L. Stickney, A.T. Hubbard, *Inorg. Chem.*, 23 (1984) 565
- [woo72] F. Wooten, "Optical Properties of solids", Academic Press, New York, 1972
- [zel93] P. Zelenay, M. Gamboa-Aldeco, G. Horanyi, A. Wieckowski, *J. Electroanal. Chem.*, 357 (1993) 307

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

AgCl		Silber / Silberchlorid Elektrode
dE/dt	V/s	Potentialvorschub
DR/R		Differenzielle Reflektivität
E	V	Elektrodenpotential
e	C	Elementarladung
ER		Elektroreflexion
eV	J	Elektronenvolt
HER		Hydrogen Evolution Reaction
HOR		Hydrogen Oxidation Reaction
j	$\text{Acm}^{-2}$	Stromdichte
$j_0$	$\text{Acm}^{-2}$	Austauschstromdichte
M	$\text{mol l}^{-1}$	Konzentration
$m^*$	kg	Effektive Masse des Elektrons
ML		Monolagen
OPD		Overpotential deposition
ORC		Oxidation Reduction Cycle
pzc		Point of zero charge
Q	$\text{Ccm}^{-2}$	Ladung
R	$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	Gaskonstante
rds		Rate determining step
SCE		Saturated Calomel Electrode
SHE		Standard Hydrogen Electrode
STM		Scanning Tunneling Microscope
UHV		Ultrahochvakuum
UPD		Underpotential deposition
$\alpha$		Durchtrittsfaktor
$\eta$	V	Überspannung
$\lambda$	nm	Wellenlänge
$\nu$	$\text{s}^{-1}$	Frequenz
$\sigma_0$	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	Elektrische Leitfähigkeit

$\omega$	$s^{-1}$	Kreisfrequenz
$\omega_p$	$s^{-1}$	Plasmafrequenz
$\Theta$	$^\circ$	Einfallswinkel



## **Danksagung**

Die der vorliegenden Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden am Lehrstuhl für Oberflächenwissenschaft der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf durchgeführt.

Mein Dank gilt Prof. Dr. A. Otto für die freundliche Aufnahme am Lehrstuhl, seiner ständigen Diskussionsbereitschaft und seiner Hartnäckigkeit gegenüber Gutachtern von DFG-Schwerpunktprogrammen.

Mein Dank gilt Prof. Dr. K. Schierbaum für die freundliche Übernahme des Kooreferates und seine wissenschaftlichen Denkanstöße.

Mein Dank gilt Jürgen Liebetrau, Jörg van Ommen und Manfred Faubel ohne deren tatkräftige Hilfe Aufbau, Optimierung, Instandhaltung und Reparatur zahlreicher Experimente nicht möglich gewesen wäre.

Mein Dank gilt meinen Kollegen und Freunden Guido Kritzler, Andreas Bruckbauer, Detlef Diesing, Carsten Hanewinkel, Gero Zylka, Matthias Hein, Philipp Lilie, Dominik Zerulla, Gerion Isfort für die angenehme Arbeitsatmosphäre und den wissenschaftlichen Austausch.

Mein Dank gilt Klaudia Lütjens und Beate Moser für Ihren täglichen Einsatz bei der Handhabung des universitären Verwaltungsapparates.

Mein Dank gilt Roland Krumm für die Hilfe bei der Erstellung der STM-Aufnahmen am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie II.

Mein Dank gilt meinen Eltern ohne die mir ein Studium nicht möglich gewesen wäre.

Besonderer Dank gilt meiner Frau für ihr großes Verständnis, ihre Unterstützung und das lange Warten.