



universität
uulm

Fakultät für Naturwissenschaften

Institut für Elektrochemie

Charakterisierung von Cholin-basierten *Deep Eutectic Solvents* in Kontakt mit Goldeinkristallelektroden

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades *doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.)

an der Universität Ulm

vorgelegt von

Sven Jan Zeller

Aus Memmingen

2021

Fassung 24.02.2023

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von März 2017 bis Dezember 2021 angefertigt.

Amtierender Dekan

Prof. Dr. Thorsten Bernhardt

Gutachter:

Prof. Dr. Timo Jacob (1. Gutachter)

Prof. Dr. Alexander Kühne

Tag der mündlichen Prüfung

10.01.2023

Für meine Familie

„Jeder Wissenschaftler sollte darauf achten, dass er keinen Schaden anrichtet.“

Dalai Lama (Tenzin Gyatso)

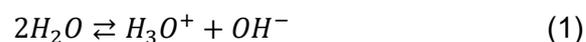
Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Nichtwässrige Elektrolyte	5
2.1.1 Ionische Flüssigkeiten	6
2.1.2 Deep Eutectic Solvents.....	6
2.2 Elektrochemische Grundlagen	10
2.2.1 Strukturelle Eigenschaften von Einkristall-Elektroden	10
2.2.2 Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt	12
2.3 Elektrochemische Messmethoden und Komponenten.....	22
2.3.1 Aufbau eines Potentiostaten.....	22
2.3.2 Zyklovoltammetrie	24
2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	27
2.4 Referenzelektroden.....	33
2.5 Kristallstrukturanalyse mit dem Laue-Verfahren	35
3 Experimenteller Teil	39
3.1 Präparation der Elektroden	39
3.1.1 Mechanisches Schleifen und Polieren	39
3.1.2 Reinigungsverfahren	46
3.1.3 Tempern.....	47
3.1.4 Präparation unterschiedlicher Referenzelektroden	48
3.2 Präparation der Elektrolyte.....	51
3.2.1 Vorbereitung der Salze und HBDs.....	51
3.2.2 Herstellung der Elektrolytlösungen	51
3.3 Verwendete Messzellen und Messmethoden	52
3.4 Verwendete Materialien	57
4 Charakterisierung der DESs & Verbesserung der Messungen	60
4.1 Au(111) in Cholinchlorid-Elektrolyten in vorhandenen Zellen	61
4.2 Verbesserung des Messaufbaus.....	69

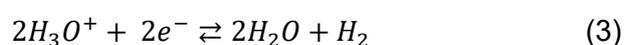
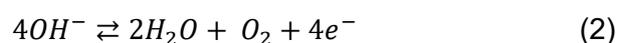
4.2.1 Aufreinigung der Elektrolytkomponenten	70
4.2.2 Wiederherstellen einer guten Qualität eines Au(111)-Einkristalls	73
4.2.3 Entwicklung stabiler Mikro-Referenzelektroden	75
4.2.3 a) Pt-Draht Pseudo-Referenzelektrode	75
4.2.3 b) Ag/AgCl-Pseudo-Referenzelektrode	79
4.2.3 c) Al/AlPO ₄ -Pseudo-Referenzelektrode	81
4.2.3 d) Mikro-Referenzelektroden	83
4.3 Elektrochemische Messungen im optimierten Aufbau	84
4.3.1 Zyklische Voltammetrie	84
4.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie	94
4.3.3 Bestimmung des Nullladungspotentials mittels Stromtransienten	101
4.4 Zusätzliche Messungen im Rahmen der Untersuchungen	104
5 Zusammenfassung und Diskussion.....	108
Literaturverzeichnis	111
Publikationsliste	117
Danksagung.....	118
Lebenslauf	120

1 Einleitung

Als Beginn der modernen Elektrochemie, lassen sich die Versuche von Luigi Galvani (1780) zur Elektrizität und Alessandro Volta (1800) zur Speicherung von elektrischer Energie bezeichnen. Luigi Galvani entdeckte, als er Froschschenkel mit Kupfer und Eisen in Kontakt brachte, dass sich die Muskeln im Froschschenkel kontrahierten, wenn das Kupfer und Eisen ebenfalls kontaktiert wurden.[1] Damit stellte Galvani zufälligerweise einen Stromkreis her und entdeckte unwissentlich den elektrischen Strom, wodurch er dem Feld der Galvanik seinen Namen gab. Im Jahr 1800 berichtete Alessandro Volta der Royal Society von seiner Entdeckung, die fortan als Voltasche Säule bekannt wurde, welche auch als die erste funktionierende Batterie der Neuzeit bezeichnet werden kann.[2] Dabei werden abwechselnd Kupferplatten und Zinkplatten aufeinander gestapelt, getrennt durch in einem Elektrolyt (beispielsweise Essigsäure oder Schwefelsäure) getränkte Leder- oder Zellstoffstücke. Bis zur heutigen Zeit gab es in der Entwicklung von Stromspeichern rasante Veränderungen, auf welche an dieser Stelle genauer eingegangen werden soll. Einer der bekanntesten Vertreter ist der Bleiakkumulator, der in Autos oder anderen mobilen Geräten zum Einsatz kommt. Er besteht aus PbO_2 und porösem Blei im geladenen Zustand, $PbSO_4$ im entladenen Zustand an beiden Elektroden und Schwefelsäure als Elektrolyt. Der Akkumulator weist eine Nennspannung von 2 V auf. Der nächste große Vertreter kommerzieller Batterien ist die Ni-Cd Batterie, in der ein alkalischer Elektrolyt auf Basis von KOH verwendet wird. Hier bilden $NiOOH$ und Cd die Elektroden, wobei durch die Zersetzungsspannung von Wasser eine Nennspannung von 1,2 V erreicht wird.[3,4] Dieser Akkumulator wurde allerdings im Jahr 2004 in der EU verboten, um die Nutzung des giftigen Cd einzuschränken. An seine Stelle trat somit der Nickel-Metallhydrid(NiMH) Akkumulator, mit einem vergleichbaren Aufbau. Dabei sind für die Nennspannung folgende Reaktionen von entscheidender Bedeutung: Durch die sogenannte Autoprotolyse des Wassers (1)



entstehen die Edukte der Elektrodenreaktionen, welche für die beiden Reaktionen zur Zersetzung des Wassers notwendig sind (2)(3).



Um diese Beschränkung der Zellspannung durch Wasser zu umgehen, wurde in den letzten Jahrzehnten verstärkt nach möglichen Batteriesystemen gesucht, die nicht mehr auf Wasser basieren. Ein großer Forschungsbereich widmet sich sogenannten ionischen Flüssigkeiten. Hierbei handelt es sich um Flüssigkeiten, die nur aus Ionen, also Kationen und Anionen, bestehen und keine Neutralteilchen, beziehungsweise Lösemittelmoleküle aufweisen.[5–8] Ionische Flüssigkeiten stellen dabei eine spezielle Kategorie innerhalb der Salzschnmelzen dar, welche genauer in Kapitel 2.1.1 beschrieben werden. Dabei gilt zu erwähnen, dass die Verwendung als Batterie-Elektrolyt nur eine von vielen Anwendungen darstellt, und beispielsweise auch die galvanische Abscheidung unedlerer Metalle, wie Nickel, Zinn oder Zink, erleichtert, da durch das wasserfreie Medium keine heftigen Nebenreaktionen (in diesem Fall H₂-Entwicklung unter Blasenbildung) im Bereich der Abscheidung stattfinden.[9–11] Der Umkehrprozess, also die Auflösung von Metallen im Elektrolyten, häufig auch als Elektropolieren bezeichnet, kann davon profitieren, wenn man sich vom wässrigen Medium entfernt, da auch hier in Anwesenheit von Wasser heftige Nebenreaktionen (in diesem Fall O₂-Entwicklung unter Blasenbildung) auftreten können.[12–14] Der Nachteil der ionischen Flüssigkeiten besteht allerdings in den hohen Kosten und dadurch, dass keine geeigneten Verfahren zur Aufreinigung vorhanden sind, da diese üblicherweise einen niedrigen Dampfdruck besitzen und somit eine klassische Aufreinigung, wie das Destillieren, schwierig bis unmöglich wird.[15,16] Auch gibt es einige Studien in Bezug auf die Umweltverträglichkeit der ionischen Flüssigkeiten, da diese bei der Zersetzung giftige Stoffe wie HF oder ähnliches freisetzen können.[17,18] Bisher werden allerdings hauptsächlich herkömmliche organische Lösemittel für den Bau kommerzieller Li-Ionen-Batterien verwendet, die im Gegenzug zu den beiden benannten wässrigen Vertretern eine Nennspannung von ca. 3,7 V erreichen und günstiger sind als ionische Flüssigkeiten.[19,20]

In diesem Zusammenhang wurde eine weitere Stoffklasse entdeckt, die thematisch verwandt zu den ionischen Flüssigkeiten ist, aber sich nicht als eine solche bezeichnen lässt. Die Rede ist hier von den sogenannten *Deep Eutectic Solvents* (DESs), die im Jahr 2003 das erste Mal von Andrew P. Abbott und Mitarbeitern erwähnt wurden.[21] Da diese Elektrolyte das Hauptaugenmerk dieser Arbeit darstellen, wird in Kapitel 2.1.2 näher darauf eingegangen. Es handelt sich hierbei um Salze, die üblicherweise mit einem Wasserstoffbrückendonator (HBD) gemischt werden, um eine Flüssigkeit zu erhalten, letzterer fungiert als Lösungsmittel. Seitdem wurden die unterschiedlichsten Anwendungen für diese Stoffklasse untersucht, dabei sind Extraktion von verschiedenen Chemikalien, Katalyse-Reaktionen oder organische Synthese nur einige Beispiele.[22–26] In dieser Arbeit liegt allerdings der Fokus auf der elektrochemischen Charakterisierung dieser DES-Systeme.

Abbildung 1 zeigt den vereinfachten schematischen Aufbau einer Alkali-Mangan Batterie. Neben den Elektroden (Zinkpulver und Braunstein) und dem Elektrolyten (in Kalilauge

getränkter Separator) sind noch weitere Komponenten im Aufbau zu sehen (Stahlbecher und Ableitnagel als Stromaufnahme, Kunststoffdichtung zur Sicherung). Die Beschreibung eines solchen Systems ist schwierig. Für eine fundierte Untersuchung von elektrochemischen Systemen ist es notwendig diese weitestgehend zu vereinfachen. Daher werden in diesen Untersuchungen einkristalline Elektroden verwendet. Die Oberfläche dieser Proben kann so präpariert werden, dass nur eine Ausrichtung die Wechselwirkung dominiert. Dafür müssen sie möglichst glatt und ohne Defekte sein und können somit besser interpretiert werden. In der vorliegenden Arbeit werden Au(111)-Einkristalle verwendet, da diese bereits häufig in grundlegenden Studien elektrochemischer Systeme eingesetzt wurden. Eine weitere Vereinfachung des Systems sieht vor, möglichst nur die wichtigen Bestandteile des Elektrolyten zu betrachten. Es sollten nur die für den Ladungstransport verantwortlichen Ionen des sogenannten Leitsalzes und die neutralen Teilchen des Lösemittels vorkommen. Somit ist eine hohe Sauberkeit wichtig, da sonst die Wechselwirkung von Fremdteilchen in der Lösung mit der Elektrodenoberfläche die eigentlichen Ergebnisse verfälschen können.[27–30] Dies ist ein weiterer Grund für die Verwendung eines Au(111)-Einkristalls, da die saubere Präparation der Elektrode ebenfalls gut dokumentiert und wenig fehleranfällig ist. [31] In elektrochemischen Grundlagenforschungen in wässrigen Systemen, der zu einem besseren Verständnis verglichen mit nicht-wässrigen Untersuchungen beiträgt.

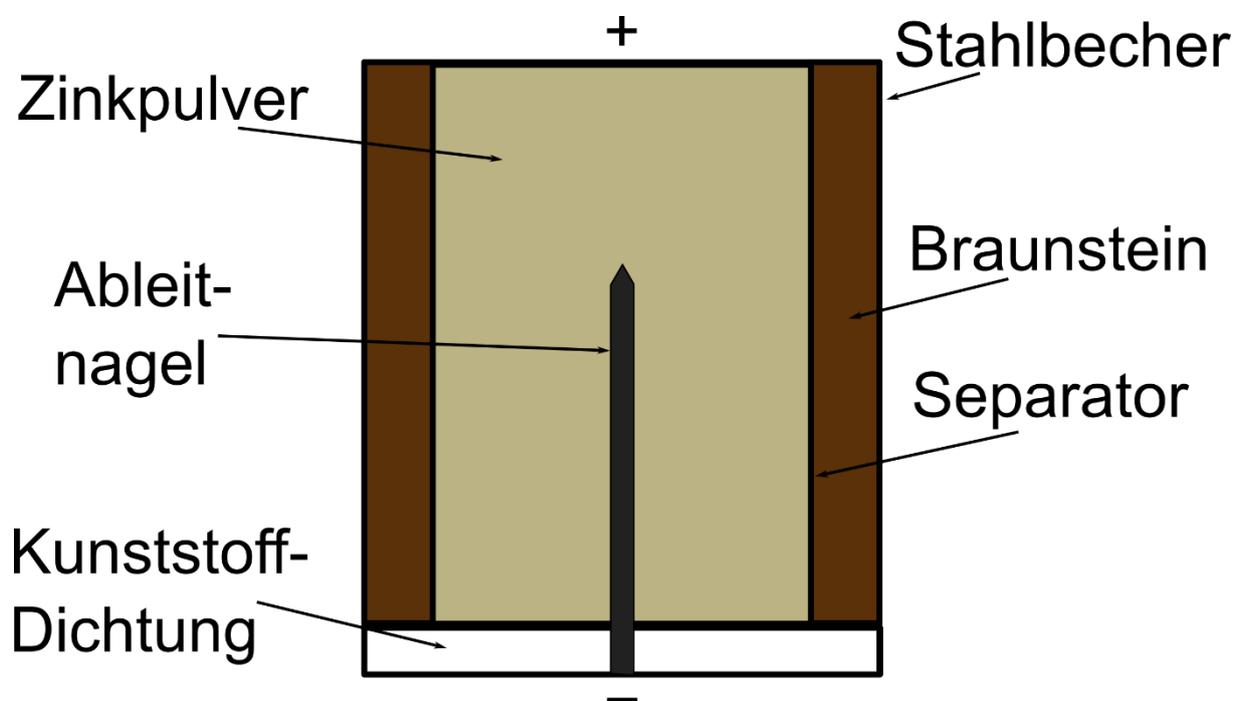


Abbildung 1: Vereinfachte schematische Darstellung einer Alkali-Mangan Batterie, mit Benennung der Bestandteile.

Eine Aufreinigung auf diesem Niveau ist in nicht-wässrigen Systemen nicht gewährleistet, da hier je nach den verwendeten Komponenten unterschiedliche Methoden verwendet werden müssen. Bei Lösungsmitteln wäre beispielsweise eine ähnliche Filterung wie im Fall des

Wassers denkbar, da hier jedoch ein Unterschied bei polaren und unpolaren Lösemitteln oder der Viskosität jedes Mal ein anderes Filtermedium bedingt, ist eine auf das eigene System abgestimmte Methode zur Aufreinigung wichtig. Auch aus diesem Grund ist die Grundlagenforschung im Bereich nicht-wässriger Medien wichtig, um den Vorsprung an Wissen in wässrigen Medien aufzuholen.

In der vorliegenden Arbeit werden nun die DESs als Elektrolyte genauer untersucht. Es lassen sich folgende Ziele formulieren:

- Aufbauen eines Qualitätsstandards für nicht wässrige Messungen, der fortan als Vergleich mit anderen Systemen dient
- Grundlegende Untersuchungen der Wechselwirkung der DESs mit Modellelektroden, da solche Untersuchungen bisher nicht erfolgt sind.
- Sicherstellen der Vergleichbarkeit durch Verwendung stabiler Referenzelektroden.

Dafür wird zuerst sichergestellt, dass die bestmögliche Qualität der Messungen erreicht werden kann, die damit als Vergleichspunkt für andere Untersuchungen dienen kann. Es wird eine neue Zelle entwickelt, ein Verfahren zur Verbesserung der Oberflächenqualität eines Au(111)-Einkristalls angewendet und eine neue Referenzelektrode für kleine Elektrolytvolumen entwickelt.[32,33]

Für die eigentlichen Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Aspekte betrachtet. Zum einen wurden zwei der am stärksten in der Literatur untersuchten DESs ausgewählt, beide basierend auf Cholinchlorid (ChCl).[21,22,34,35] Ausgehend hiervon wird der Einfluss des HBD beziehungsweise des Lösemittels auf die Prozesse an der Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt untersucht, indem ChCl mit unterschiedlichen HBDs und mit Wasser als Lösemittel vermessen wird. Hierfür werden hauptsächlich Zyklovoltammogramme aufgezeichnet, um Adsorptions- und Oberflächenprozesse einschätzen zu können.

Zum anderen werden typische Anionen, die in wässrigen Untersuchungen häufig eingesetzt werden, in Form von NO_3^- und SO_4^{2-} in ein DES überführt und untersucht.[36–38] Zusammen mit den Messungen zu ChCl wurden die Systeme mit den verschiedenen Anionen sowohl mit Zyklovoltammogrammen, als auch mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) untersucht. Des Weiteren wurden Stromeintauchtransienten bei verschiedenen Potentialen erstellt, um das Nullladungspotential zu bestimmen. Damit wurde eine Beurteilung der Messungen im Vergleich zu wässrigen Untersuchungen vorgenommen.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt sollen die wichtigsten Grundlagen, die für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind vorgestellt werden. In Kapitel 2.1 werden die Elektrolyten mit der größten Relevanz für das Thema eingeführt. Kapitel 2.2 beschäftigt sich mit den elektrochemischen Grundlagen, Kapitel 2.2.1 beschreibt die strukturellen Eigenschaften von Au(111)-Einkristallen und geht auf deren Verhalten als Elektroden ein. Kapitel 2.2.2 beschäftigt sich mit den Oberflächen-Phänomenen, die auftreten, wenn eine Elektrode in Kontakt mit einem Elektrolyten gebracht wird. In Kapitel 2.3 werden die verwendeten Messmethoden und dafür wichtige Komponenten eingeführt. Kapitel 2.4 beschäftigt sich gesondert mit dem Thema Referenzelektroden, da diese in der vorliegenden Arbeit eine besondere Rolle spielen, näheres dazu in den Kapiteln 3.1.4 und 4.2.3. Kapitel 2.5 beschreibt das Laue-Verfahren zur Kristallstrukturanalyse, das eine Technik zur Oberflächenausrichtung eines Au(111)-Einkristalls darstellt. Die Ausrichtung des Au(111)-Einkristalls ist notwendig, wenn eine Au(111)-Einkristall-Elektrode geschliffen werden muss.

2.1 Nichtwässrige Elektrolyte

Elektrolyte auf Wasserbasis sind seit Jahren der Standard in Forschung und Industrie.[36,37,39,40] Das liegt vor allem daran, dass Wasser sehr kostengünstig ist und mittlerweile sehr einfache Wege verfügbar sind, Wasser in höchster Reinheit zu erhalten. Dadurch lassen sich große Mengen eines hochreinen Elektrolyten herstellen, um Untersuchungen unter Ausschluss von Verunreinigungen durchzuführen. Für elektrochemische Systeme kann es von Interesse sein, wasserfreie Elektrolyte zu verwenden, wenn beispielsweise durch Anwesenheit von Wasser eine Einschränkung im zu untersuchenden Bereich auftritt. Zum einen können die Nebenreaktionen des Wassers, namentlich Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, die eigentlich zu untersuchende Reaktion behindern beziehungsweise überlagern, zum anderen lässt sich der Einfluss von Wasser auf elektrochemische Reaktionen gut untersuchen, indem unter Ausschluss von Wasser gearbeitet wird. Neben der Möglichkeit, anstelle von Wasser ein organisches Lösemittel für die Herstellung des Elektrolyten zu verwenden, gibt es noch das Konzept der ionischen Flüssigkeiten und der DESs. Diese werden im Folgenden näher betrachtet.

2.1.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten bestehen nur aus geladenen Teilchen (Ionen) und sind damit eine interessante Möglichkeit für einen nichtwässrigen Elektrolyten. Definitionsgemäß sind ionische Flüssigkeiten flüssig unter 100 °C und werden dadurch von herkömmlichen Salzschnmelzen abgegrenzt.[5] Hierbei wird nochmals zwischen allgemeinen ionischen Flüssigkeiten und jenen, die bereits bei Raumtemperatur flüssig sind, unterschieden. Als Beginn der Forschung zu ionischen Flüssigkeiten kann das Jahr 1914 angesehen werden, als Walden *et al.* eine Studie über die physikalischen Eigenschaften von Ethylammoniumnitrat ($T_{\text{schmelz}} = 12 \text{ °C}$) veröffentlichten.[41] Der nächste Schritt folgte erst 1951, als Hurley *et al.* bei der Forschung zur Aluminiumabscheidung Elektrolyte auf Basis von AlCl_3 mit 1-Ethylpyridiniumbromid einsetzten.[42] Diese Elektrolyte werden als erste Generation der ionischen Flüssigkeiten bezeichnet. Ein größeres Problem war dabei jedoch ihre starke Hygroskopizität (Fähigkeit, Wasser aus der Umgebung aufzunehmen).[43] Erst im Jahr 1992 wurde von Wilkes eine zweite Generation der ionischen Flüssigkeiten vorgestellt, welche komplett ohne Metallsalz gebildet wurden und aufgrund der sterisch anspruchsvollen organischen Kationen, unter anderem zusammen mit perfluorierten Anionen wie Hexafluorophosphat, hydrophobe Eigenschaften aufwiesen und damit stabil gegen Wasser waren.[6,7] Bis heute hat sich die Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten stark vergrößert, sodass es möglich ist, diese je nach erwünschter Eigenschaft auszuwählen, dies brachte den ionischen Flüssigkeiten auch den Beinamen *designer solvents* ein.[44] Zu den Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten zählen üblicherweise ein geringer Dampfdruck und hohe thermische Stabilität, so wie ein breiter Potentialbereich, in dem keine elektrolytische Zersetzung der einzelnen Komponenten stattfindet.[8,45]

2.1.2 Deep Eutectic Solvents

Der Begriff *Deep Eutectic Solvent* (DES) wurde im Zuge der Forschungen zu ionischen Flüssigkeiten das erste Mal von Abbott definiert.[21] Er beschreibt dabei eine Mischung aus Cholinchlorid (ChCl) und Harnstoff im molaren Verhältnis 1:2. Die Strukturformeln dieser chemischen Verbindungen sind in Abbildung 2 dargestellt.

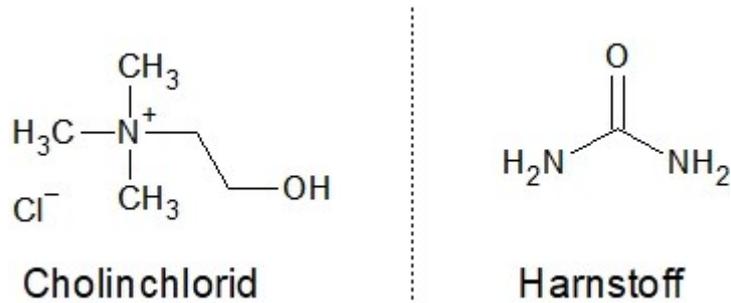


Abbildung 2: Strukturformeln von Cholinchlorid (links) und Harnstoff (rechts).

Dieses Gemisch bildet dabei ein Eutektikum mit einem Schmelzpunkt bei 12 °C. Ausgehend hiervon wurde eine Einteilung in vier unterschiedliche Klassen beziehungsweise Typen von DESs entwickelt, wie sie in Tabelle 1 aufgelistet sind.[34,46] DESs vom Typ 1 kann dabei als verwandt zu den Gemischen aus AlCl_3 und Imidazolium-Salzen (ionische Flüssigkeiten der 1. Generation) angesehen werden, jedoch können auch andere Metallchloride verwendet werden.

Tabelle 1: Einteilung der DES Typen nach Abbott et al. [34,46]

Typen	Allgemeine Formel	Beispiele
Typ 1	$\text{Kat}^+ \text{X}^- z\text{MCl}_x$	$\text{M} = \text{Zn}, \text{Sn}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$
Typ 2	$\text{Kat}^+ \text{X}^- z\text{MCl}_x y\text{H}_2\text{O}$	$\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$
Typ 3	$\text{Kat}^+ \text{X}^- z\text{RZ}$	$\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{COOH}, \text{OH}$
Typ 4	$\text{MCl}_x + \text{ZR} = \text{MCl}_{x-1}^+ \cdot \text{RZ} + \text{MCl}_{x+1}^-$	$\text{M} = \text{Al}, \text{Zn}$ und $\text{Z} = \text{CONH}_2, \text{OH}$

Da nur wenige wasserfreie Metallsalze, die zur Bildung von Typ 1 DESs verwendet werden, einen entsprechend niedrigen Schmelzpunkt erreichen, wurde auf Metallsalze mit Kristallwasser zurückgegriffen. Diese wurden bevorzugt mit ChCl gemischt, um die Typ 2 DESs zu bilden. Die Mischung von ChCl mit einem Wasserstoffbrückendonator (*hydrogen bond donor*, HBD) war der Beginn der DESs Typ 3. Diese besitzen die Vorteile, dass sie günstig, bioabbaubar und leicht zu präparieren sind. Da die elektrochemische Metallabscheidung ein wichtiger Forschungspunkt bei den DESs darstellt, wurde für die Typ 4 DESs das Cholinchlorid direkt durch entsprechende Metall-Salze ersetzt. Allgemein lassen sich DESs als Mischung einer Lewis-Base, die meistens in Form eines Salzes der Form Kat^+X^- auftritt, mit einer Lewis- oder Brønsted Säure beschreiben. Dadurch entsteht eine Gefrierpunktserniedrigung der Komponenten, die durch eine Komplexbildung der Anionen durch die Lewis- oder Brønsted Säure verursacht wird. Abbildung 3 zeigt ein typisches Schmelzdiagramm eines binären Systems zwischen den Stoffen A und B. Links in der Abbildung bei 0 ist das Verhalten der reinen Komponente A, rechts bei 1 ist das Verhalten der reinen Komponente B gezeigt. Folgt man Abbildung 3 von oben nach unten, so zeigt sich oben der Bereich der flüssigen Phase. Die Bereiche I und II stellen Mischphasen dar, bei

denen die jeweilige Überschuskomponente kristalline Anteile aufweist und unten ist der Bereich der festen Phase gezeigt. E zeigt dabei den eutektischen Punkt, an dem die Schmelzpunktniedrigung für beide Stoffe den Maximalwert erreicht.

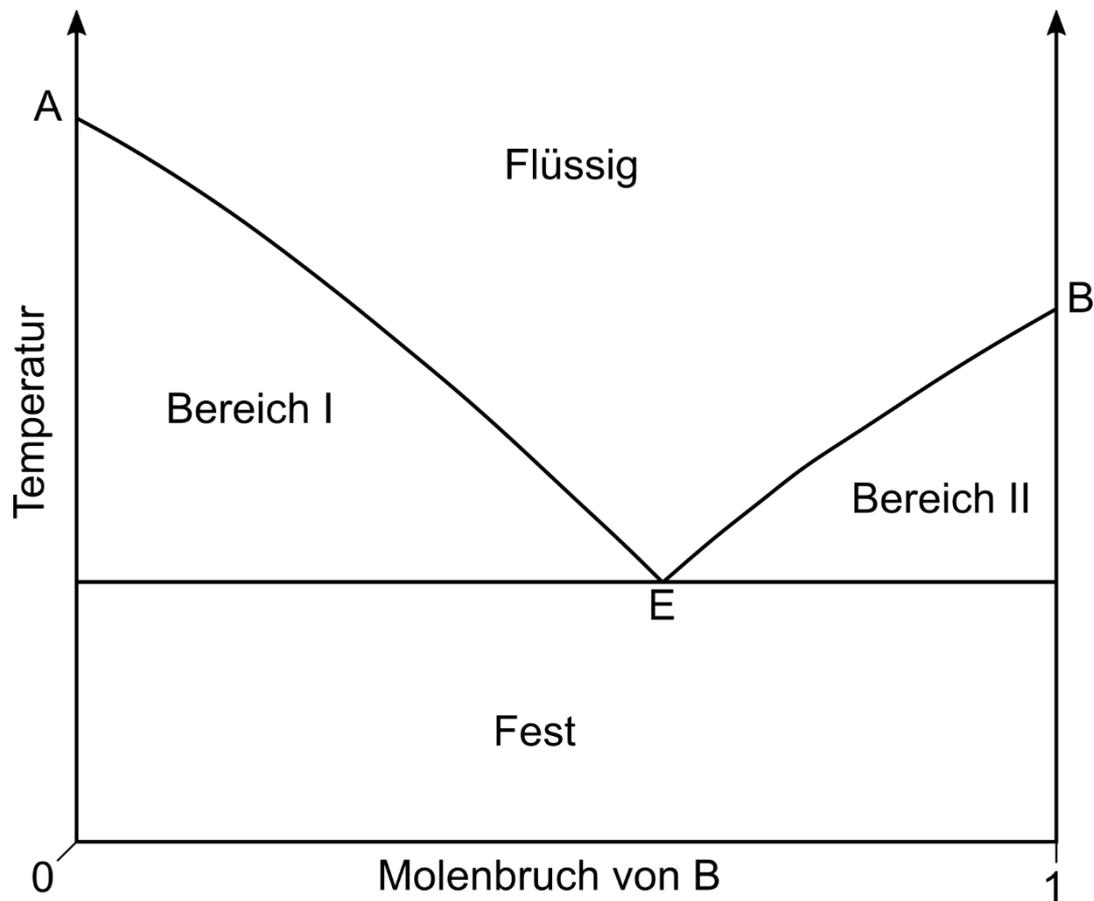


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Schmelzdiagramms eines binären Systems bestehend aus den Stoffen A und B. (nach [34,47])

Für die vorliegende Arbeit sind ausschließlich DESs des Typs 3 untersucht worden, weshalb auf diese noch näher eingegangen wird.

DESs Typ 3

Der erste näher beschriebene Vertreter der Typ 3 DESs ist das Gemisch von ChCl und Harnstoff im molaren Verhältnis 1:2 (siehe Abbildung 2). Der Schmelzpunkt der Reinstoffe liegt hier bei 302 °C (ChCl) und 133 °C (Harnstoff), der der Mischung bei 12 °C. Dieser Effekt wird der starken Wechselwirkung zwischen dem HBD und den Chlorid-Anionen des Salzes zugeschrieben.[22] Eine Untersuchung mittels Neutronenstreuung gibt den Hinweis, dass zusätzlich zu den starken Wasserstoffbrücken zwischen Harnstoff und den Chlorid-Ionen, auch die Cholin-Kationen Wasserstoffbrücken zu den Chlorid-Ionen ausbilden und so

vermutlich einen Komplex aus vier Molekülen bilden (zwei Harnstoffmoleküle, ein Cholin-Kation und ein Chlorid-Anion).[48] Nachdem diese neue Stoffklasse entdeckt wurde, sind zahlreiche Kombinationen von unterschiedlichen Salzen und HBDs untersucht worden.[22,49,50] Das Interesse an dieser Stoffklasse liegt vor allem in den vielfältigen Möglichkeiten der Anwendung. Neben den elektrochemischen Anwendungen als Elektrolyt zur Metallabscheidung oder zur Nutzung als Batterie-Elektrolyt sind beispielsweise organische Synthese, Katalysereaktionen und Extraktion von Chemikalien in DESs möglich.[22,34] Der Vorteil der DESs liegt dabei darin, dass sie wasserfrei und nicht-toxisch hergestellt werden und somit ungeeignete herkömmliche Lösemittel ersetzen können.[22,51,52] Interessant für die Anwendungen in der Elektrochemie ist die verglichen mit ionischen Flüssigkeiten einfachere Möglichkeit zur Aufreinigung. Auch die Eigenschaften der besseren Umweltverträglichkeit und die Möglichkeit Metalloxide einfach zu lösen sind interessant.[53]

2.2 Elektrochemische Grundlagen

Für das Verständnis elektrochemischer Prozesse ist es wichtig, zu verstehen, wie diese genau ablaufen. Da sich der hierfür wichtige Bereich an der Elektrodenoberfläche befindet, beziehungsweise direkt davor, befasst sich Kapitel 2.2.1 mit der Oberflächenmorphologie der Elektroden. In Kapitel 2.2.2 wird die Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt näher beschrieben, sowie das Konzept des Nullladungspotentials und die Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Feld eingeführt.

2.2.1 Strukturelle Eigenschaften von Einkristall-Elektroden

Die Eigenschaften der Oberfläche eines Festkörpers hängen immer von den Eigenschaften des Volumens des Festkörpers ab. Für eine genaue Kenntnis der Oberfläche einer Probe ist somit auch eine Kenntnis der kompletten Struktur des Körpers nötig. Eine mögliche Anordnung für Festkörper ist dabei der sogenannte Einkristall. Hierbei handelt es sich um einen Körper, der sich durch ein durchgehend einheitliches und homogenes Kristallgitter auszeichnet. Das Gitter stellt die Ordnung der Atome (beziehungsweise Moleküle oder Ionen) im Kristallsystem dar. Es lässt sich dabei durch eine Einheitszelle beschreiben, die die Wiederholungseinheit darstellt, aus der sich das Gitter in alle Raumrichtungen aufbaut. Jede Einheitszelle hat zusätzlich eine Basis, die aus der chemischen Zusammensetzung der Probe hervorgeht. Die Basis eines NaCl Einkristalls besteht zum Beispiel aus einem Na^+ -Ion und einem Cl^- -Ion, für Au hingegen ist die Basis ein Au-Atom. Die Einheitszelle und das Gitter geht auf die dichteste Anordnungsmöglichkeit der Basis zurück, auch dichteste Packung genannt. Die Einheitszelle ist dadurch definiert, dass sie die größtmögliche Symmetrie im kleinstmöglichen Volumen abbildet. Im Jahre 1848 konnte Bravais zeigen, dass sich im dreidimensionalen Fall 14 unterschiedliche Gitter bilden lassen. Bei Metallen gibt es typischerweise drei verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der Atome. Sie werden als kubisch flächenzentriert (engl. *face-centered cubic*, *fcc*), kubisch raumzentriert (engl. *body-centered cubic*, *bcc*) und hexagonal dichteste Packung (engl. *hexagonal close-packed*, *hcp*) bezeichnet. Eine Ausnahme bildet dabei Polonium, das als einziges Metall die kubisch primitive Kristallstruktur (engl. *simple cubic*) annimmt. Nachdem Gold die *fcc* Struktur aufweist, wird auf diese näher eingegangen.[54] Die Oberfläche erhält nun ihre Eigenschaften dadurch, in welcher Ausrichtung zum Gitter der „Schnitt“ durch die Oberfläche gelegt werden kann. Zur genaueren Beschreibung der Oberfläche werden die Miller-Indizes (*hkl*), benannt nach William Hallowes Miller, herangezogen. [55] Hierfür wird ein

dreidimensionales Koordinatensystem an das Kristallgitter angelegt und die Punkte ermittelt, an denen sich die Koordinatenachsen mit den Kristallflächen schneiden.[54] Die ganzzahligen Verhältnisse der reziproken Achsenabschnitte ergeben die Indizes. Abbildung 4 zeigt die drei wichtigsten Gitterebenen für fcc Einkristalle.

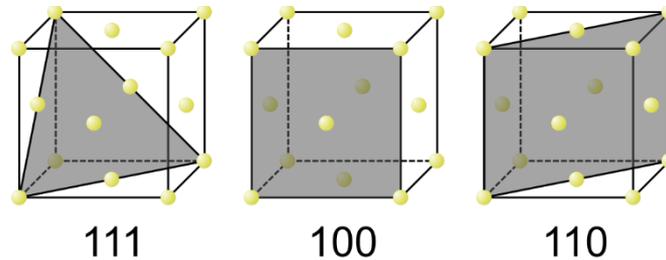


Abbildung 4: Elementarzellen mit Gitterebenen (111), (100) und (110) für fcc Kristalle.

Zusätzlich muss beachtet werden, dass ein realer Einkristall keine ideale Oberfläche aufweist, da eine unendliche Ausdehnung unmöglich zu erreichen ist. Es können unterschiedliche Strukturen entstehen, welche in Abbildung 5 schematisch dargestellt sind.[54] Eine Terrasse zeigt dabei einen Abschnitt, der einer idealen Oberfläche entspricht, bei dem eine periodische Anordnung der Einheitszellen innerhalb der Terrasse beobachtet werden kann. Eine Stufenkante beschreibt den Übergang zwischen zwei Terrassen, wobei auch die Seite der Stufenkante einen eigenen Oberflächenabschnitt darstellt. Eine Kinke ist ein Knick in einer Stufenkante, der die Bindungssituation in der Oberfläche noch einmal anders erscheinen lässt.

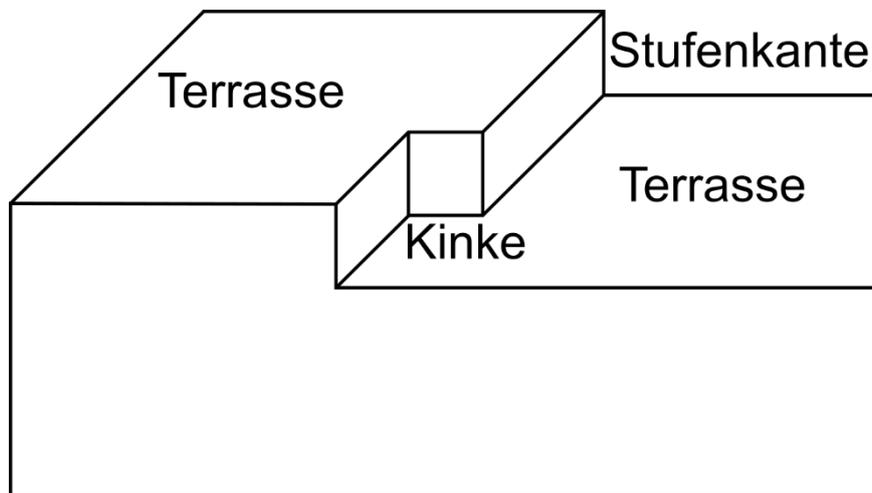


Abbildung 5: Schematische Darstellung einer Oberfläche mit Terrassen, Stufenkanten und Kinken. (nach [54])

Ein zusätzliches Oberflächenphänomen ist die Oberflächenrekonstruktion. Dabei besitzen die Atome an der Oberfläche eine andere Anordnung als im Inneren des Körpers. Typischerweise entsteht dadurch eine geringere Oberflächenenergie, verglichen mit einer nicht rekonstruierten Oberfläche.[31,56] Somit ist die Rekonstruktion ein kinetischer Prozess,

der allerdings eine Aktivierungsenergie aufweist und somit nur durch Brechen von Atombindungen und einer damit einhergehenden erhöhten Beweglichkeit der Atome an der Oberfläche möglich ist.[57] Wird dem Metall Wärme zugeführt, so kann sich die Oberflächenrekonstruktion ausbilden, im Fall von Au(111) ergibt sich eine $\sqrt{3} \times 22$ -Struktur. Dadurch befinden sich in der obersten Schicht mehr Atome als in der darunter liegenden, was eine leicht unebene Struktur zur Folge hat (dieses Verhalten ist bei Au(100) und Au(110) Oberflächen noch stärker ausgeprägt). Solche Phänomene können auch in elektrochemischer Umgebung beobachtet werden.[56] Nimmt man nun das Nullladungspotential (siehe Kapitel 2.2.2 c)) als Bezugspunkt, können für Au mehrere Beobachtungen angestellt werden. Zum einen ist die durch Erhöhung der Temperatur herbeigeführte Rekonstruktion unter Potentialkontrolle am Nullladungspotential stabil. Zum anderen wird positiv des Nullladungspotentials die Rekonstruktion aufgehoben. Dabei bildet sich in der Ebene wieder eine 1×1 -Struktur, die dem Kristallgitter des Au-Einkristalls entspricht. Die Ursache ist der energetisch günstigere Zustand für die Adsorption von Anionen, die bei diesen Potentialen auftritt. Die überzähligen Atome aus der $\sqrt{3} \times 22$ -Struktur werden dabei aus der Schicht an die Oberfläche gedrückt, wobei Au-Inseln entstehen. Defekte in der Oberfläche begünstigen diesen Effekt, da sich an diesen Stellen die Au-Atome leichter aus der obersten Schicht herausdrücken lassen. Negativ des Nullladungspotentials ist es möglich, die Rekonstruktion der Oberfläche erneut zu bilden, da hier keine Anionen adsorbieren und zusätzlich die Aktivierungsenergie für die Bildung der rekonstruierten Oberfläche ausreichend herabgesenkt ist.[31,57]

2.2.2 Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt

Das folgende Kapitel geht auf den Einfluss der Teilchen aus der flüssigen Phase ein. Dafür wurde die Grenzschicht zwischen Elektrodenmaterialien und wässrigen Elektrolytlösungen in der Vergangenheit bereits vielfach untersucht und mehrere Erklärungsansätze geboten. Angefangen wurde dies durch Hermann von Helmholtz [58] mit einer Beschreibung einer unbeweglichen Grenzschicht, Louis Georges Gouy [59] und Sydney Chapman [60] beschrieben ein eher diffuses System. Otto Stern [61] vereinte beide Modelle und David C. Grahame [62] modifizierte dieses noch einmal. Für ionische Flüssigkeiten wurde ein anderes System entwickelt, da hier die bisherigen Annahmen keine Anwendung finden, v.a. im Bezug auf stark verdünnte Lösungen. Für die Untersuchung der Ionen in Kontakt mit einer geladenen Oberfläche ist die Kenntnis des Nullladungspotentials, das hier ebenfalls erklärt wird. Notwendigerweise wird zuletzt auf die Bewegung geladener Teilchen im elektrischen

Feld eingegangen, da sich diese erst zur Oberfläche bewegen müssen, bevor eine Adsorption untersucht werden kann.

Klassische Modelle der elektrochemischen Doppelschicht

Zum besseren Verständnis der nachfolgend aufgeführten Doppelschicht-Modelle, ist es wichtig bestimmte Potentialen einzuführen. Abbildung 6 zeigt eine Darstellung der elektrischen Potentiale anhand einer kugelförmigen geladenen festen Phase im Vakuum. Durch an der Phasengrenze wirkende Kräfte entsteht eine Dipolschicht an der Oberfläche der festen Phase, aufgrund der unterschiedlichen Potentiale der Phase und des Vakuums. Dabei erzeugen überschüssige Ladungsträger in den beiden Medien ein elektrisches Feld, wodurch das äußere elektrische Potential ψ , auch Volta Potential genannt, erzeugt wird.

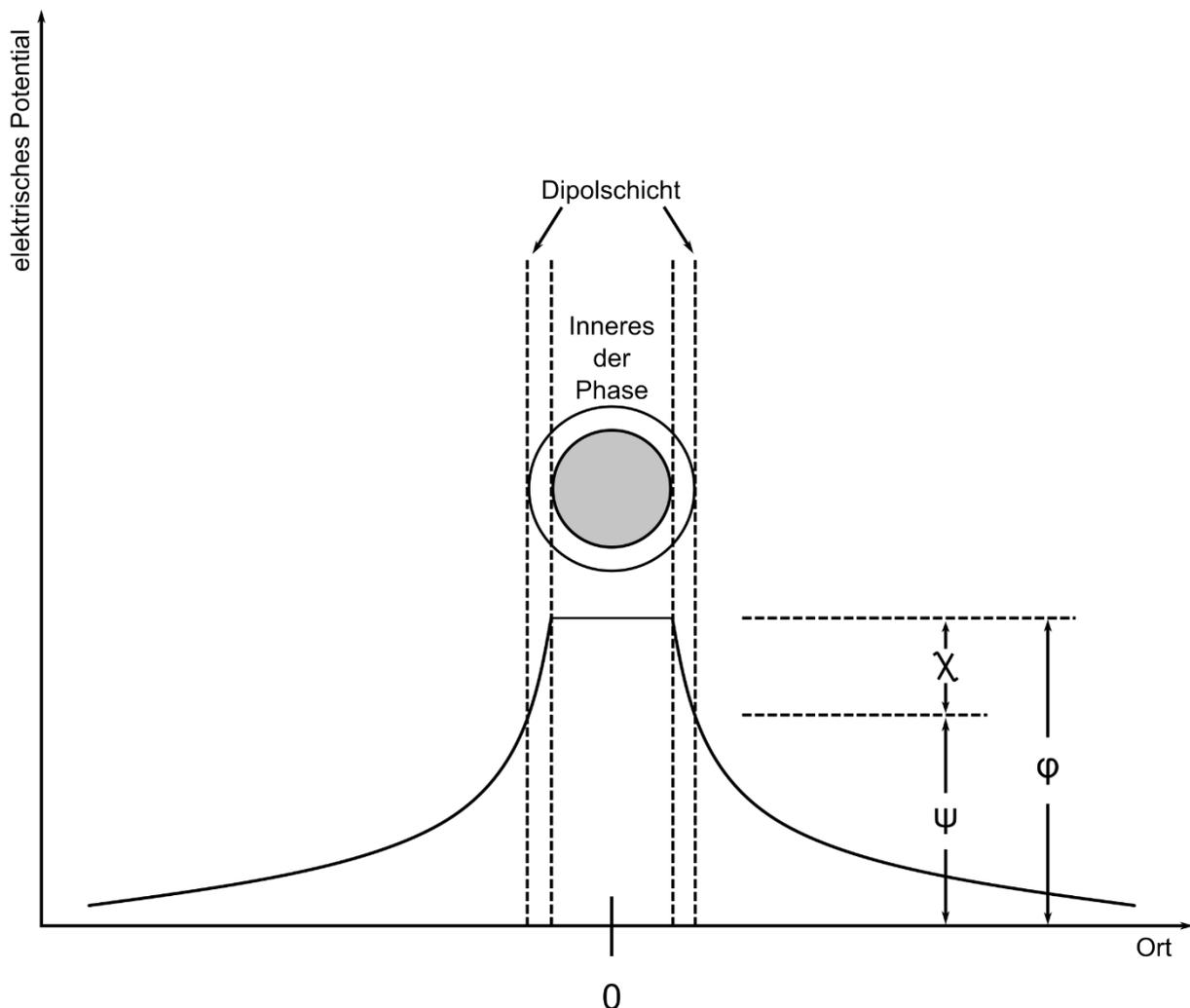


Abbildung 6: Schematische Darstellung der elektrischen Potentiale χ , ψ und ϕ (nach [47])

Die gegenüberliegenden Ladungsträger werden dann als Doppelschicht bezeichnet. Das Oberflächenpotential χ entsteht durch die Wechselwirkung der Dipolschicht auf der Festkörperoberfläche mit dem Inneren der festen Phase und das innere Potential φ , auch Galvani-Potential genannt, wird durch die Arbeit bestimmt, die benötigt wird, ein geladenes Teilchen aus dem Vakuum in die feste Phase zu bringen.[47] Ein Zusammenhang der Potentiale ist in Formel (4) gegeben:

$$\varphi = \chi + \psi \quad (4)$$

Wird ein elektrochemisches System untersucht, so ist durch Messung nur das äußere Potential zugänglich, da die anderen beiden Potentiale einen Punkt in unterschiedlichen Medien repräsentieren. Das eine Medium ist hierbei die Elektrode, das andere der Elektrolyt. Um zurück zu den Modellen zu kommen, schauen wir nun auf das Modell von Helmholtz. Dabei kann man die Doppelschicht zur Vereinfachung als Kondensator betrachten. Bei Kontakt der Elektrode mit dem Elektrolyten sammeln sich nun auf der Oberfläche der Elektrode Ionen an, die von Ionen mit gegensätzlicher Ladung aus dem Elektrolyten in einer starren Anordnung kompensiert werden.[47] Diese Ionen aus der Lösung sind dabei von einer Hydrathülle umgeben. Betrachtet man nun den Potentialverlauf zwischen beiden Medien (Galvani-Spannung $\Delta\varphi$) lässt sich die Kapazität C wie folgt darstellen, da man die Änderung als linear ansieht

$$C = \frac{Q}{\Delta\varphi} \quad (5)$$

wobei Q repräsentiert die Ladung. Folgt man der weiteren Annahme, die Doppelschicht kann mit einem Plattenkondensator verglichen werden, ergibt sich daraus:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad (6)$$

dabei ist ε_0 die elektrische Feldkonstante, ε_r die Dielektrizitätskonstante A die Elektrodenoberfläche und d der Abstand zwischen den Schichten. Kombiniert man nun (5) mit (6), so erhält man:

$$\Delta\varphi = \frac{Qd}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A} \quad (7)$$

Der gesamte Zusammenhang der Helmholtz Doppelschicht ist in Abbildung 7 dargestellt. Dabei steht φ_F für das Potential innerhalb der Elektrode und φ_L für das Potential im Elektrolyten.

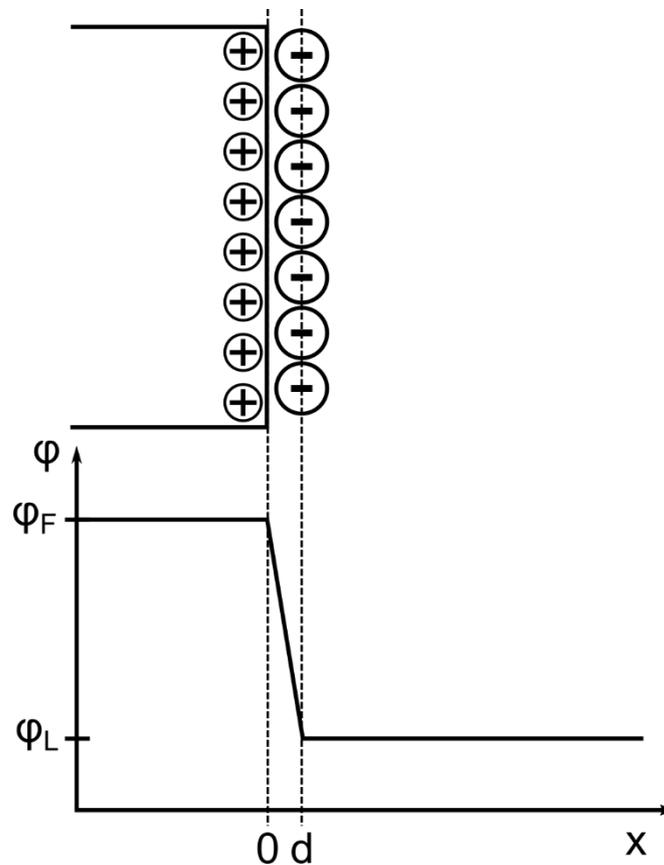


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Doppelschicht nach Helmholtz mit angedeutetem Potentialverlauf, φ_F steht für das Potential innerhalb der Elektrode und φ_L für das Potential im Elektrolyten. (nach [47])

In diesem Modell fehlt die thermische Bewegung der Ionen und des Lösungsmittels. Diese eher statistische Verteilung wurde von Gouy und Chapman in ihrer Theorie stärker berücksichtigt, was einen exponentiellen Verlauf des Potentials in der Doppelschicht zur Folge hat. Allerdings wurde hier die Annahme getroffen, bei den Ionen handle es sich um Punktladungen, wodurch eine beliebige Annäherung an die Elektrodenoberfläche möglich wird. Dieses Modell spricht dabei von einer diffusen Doppelschicht. Da nun allerdings beide Modelle zu vereinfacht sind, hat Stern diese beiden Modelle vereint. Es gilt zu beachten, dass dieses Modell vor allem für Systeme mit einer niedrigen Elektrolytkonzentration geeignet ist. [47] Eine Darstellung des Stern Modells findet sich in Abbildung 8. Hierbei kommt zu dem linearen Potentialverlauf $\Delta\varphi_{starr}$ vom Inneren der Elektrode (φ_F) zur äußeren Helmholtz-Schicht ($\varphi_{\text{ä.H.}}$, von $0 - d$) der in Formel (7) beschrieben wird, ein diffuser, exponentieller Potentialverlauf. Dabei entspricht die Dicke der diffusen Schicht $\beta - d$ und der Potentialabfall innerhalb der diffusen Schicht wird als ζ -Potential bezeichnet. Der Verlauf kann anhand folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\beta = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I} \right)^{1/2} \quad (8)$$

mit der Ionenstärke I

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (9)$$

Dabei sind z_i die Ladungszahl und c_i Konzentration der Ionensorte.[47]

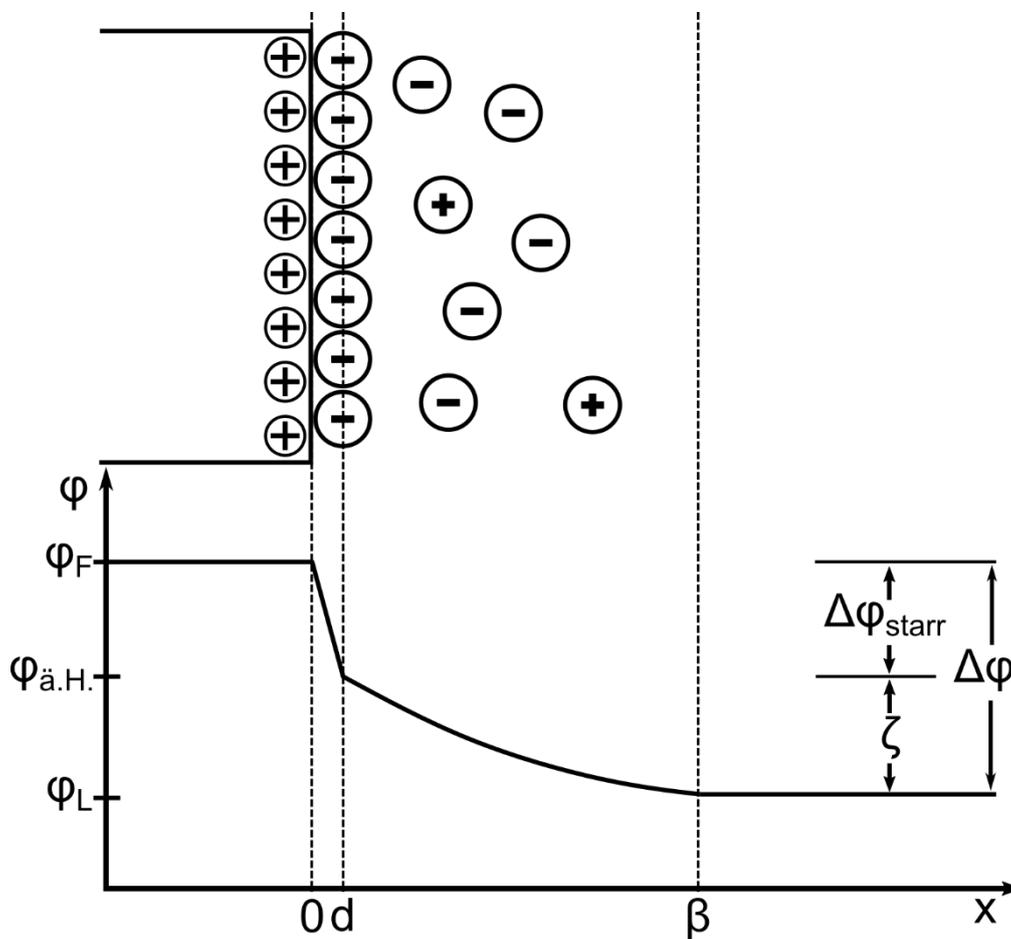


Abbildung 8: Darstellung des Doppelschicht-Modells nach Stern, das nach der starren Helmholtz-Schicht noch eine diffuse Gouy-Chapman-Schicht anschließt, φ_F steht für das Potential innerhalb der Elektrode, $\varphi_{\text{ä.H.}}$ für das Potential am Ende der starren Schicht und φ_L für das Potential im Elektrolyten. (nach[47])

Doppelschicht-Modell für ionische Flüssigkeiten

Für ionische Flüssigkeiten sind die bisherigen Modelle für die Doppelschicht nicht anwendbar. Zum einen ist die Konzentration an Ladungsträgern viel höher, sodass nicht von einem niedrig konzentrierten System ausgegangen werden kann. Zum anderen sind hier keine Lösungsmittelmoleküle vorhanden, die eine Solvatisierung hervorrufen könnten.

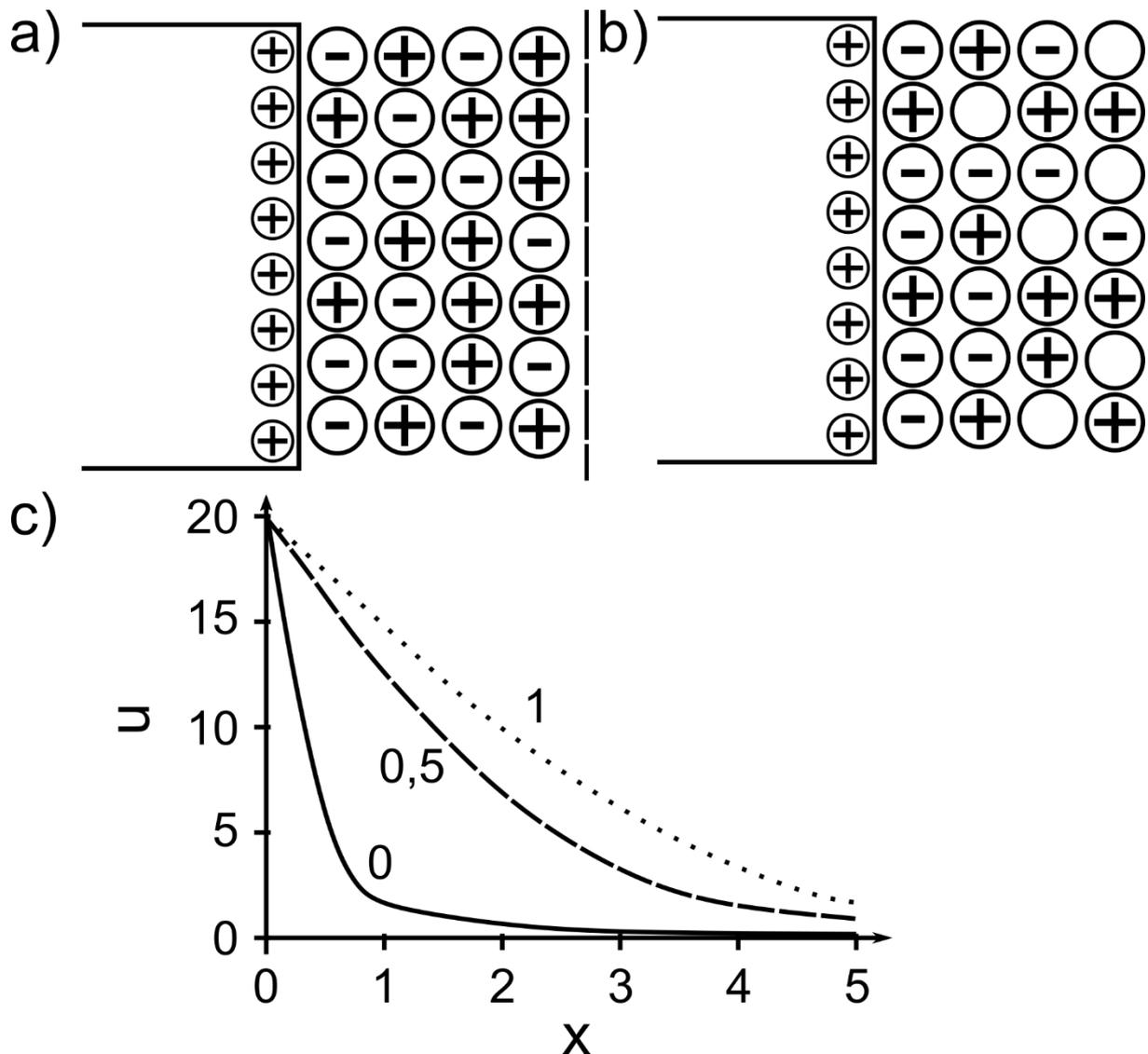


Abbildung 9: Darstellung des Doppelschicht-Modells für ionische Flüssigkeiten. a) zeigt den Fall für die maximale Packung an Ionen in der Nähe der Elektrode. b) zeigt eine geringere Packung der Ionen mit freien Plätzen. c) zeigt den Potentialverlauf für ein hohes Oberflächenpotential (u_0) von 20 und unterschiedlicher Packung der Ionen (1 steht dabei für die maximale Packung und 0 für den Grenzfall stark verdünnter Lösungen). (nach [63,64])

Abbildung 9 zeigt ein Modell, das hauptsächlich von Alexei A. Kornyshev geprägt wurde. Die Grundlage bilden dabei Berechnungen mit der Molekularfeldtheorie und die Entwicklung eines Gittergas-Modells für hochkonzentrierte Elektrolyte.[63,64] Dabei wird der Bereich vor der Elektrode mit einem gemittelten elektrischen Feld beschrieben und vereinfacht ein Gitter

vor einer ideal polarisierten Elektrode aufgespannt. Abbildung 9a) zeigt dabei den Fall, wenn alle Gitterplätze mit Ionen besetzt sind, die leeren Kugeln in Abbildung 9b) stellen leere Gitterplätze dar. Der Potentialverlauf auf Abbildung 9c) kann unter Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Ionen und mit Hilfe der Poisson-Gleichung wie folgt dargestellt werden:

$$C = C_0 \frac{\cosh\left(\frac{u_0}{2}\right)}{1 + 2\gamma \sinh^2\left(\frac{u_0}{2}\right)} \sqrt{\frac{2\gamma \sinh^2\left(\frac{u_0}{2}\right)}{\ln\left[1 + 2\gamma \sinh^2\left(\frac{u_0}{2}\right)\right]}} \quad (10)$$

Dabei ist C die differentielle Doppelschichtkapazität, C_0 stellt die Gouy-Chapman Kapazität mit

$$C_0 = \frac{\epsilon}{4\pi L_D} \quad (11)$$

dar, wobei L_D die Debye-Länge und ϵ mittlere Dielektrizitätskonstante beschreibt, γ ist der Packungsparameter und c_{max} steht für die maximale Ionenkonzentration

$$\gamma = 2 \frac{c_0}{c_{max}} \quad (12)$$

und u_0 ein dimensionsloses Elektrodenpotential bei $x = 0$

$$u_0 = \frac{e_0 \varphi}{k_B T} \quad (13)$$

Eine weitere Studie an der Fedorov *et al.* gearbeitet hatten zeigt, dass die experimentellen Daten mit der Theorie von Kornyshev vereinbar sind und mit molekulardynamischen Simulationen nachvollzogen werden können. Dabei hat die Struktur der Kationen und Anionen einen starken Einfluss auf die Doppelschicht.[65]

Das Nullladungspotential

Für Untersuchungen der Doppelschicht ist auch ein Verständnis für das Nullladungspotential (engl. *potential of zero charge*, pzc) wichtig. Dabei tritt eine weitere Beziehung zwischen Elektrode und Elektrolyt in Erscheinung, die Elektrokapillarität. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist die Oberflächenspannung σ , die sich in Abhängigkeit des anliegenden Potentials E über die Lippmann Gleichung beschreiben lässt:[66]

$$\frac{d\sigma}{dE} = -q \quad (14)$$

Leitet man die Lippmann Gleichung ab, erhält man einen Ausdruck für die Kapazität:

$$\frac{d^2\sigma}{dE^2} = -\frac{dq}{dE} = -\frac{C}{A} \quad (15)$$

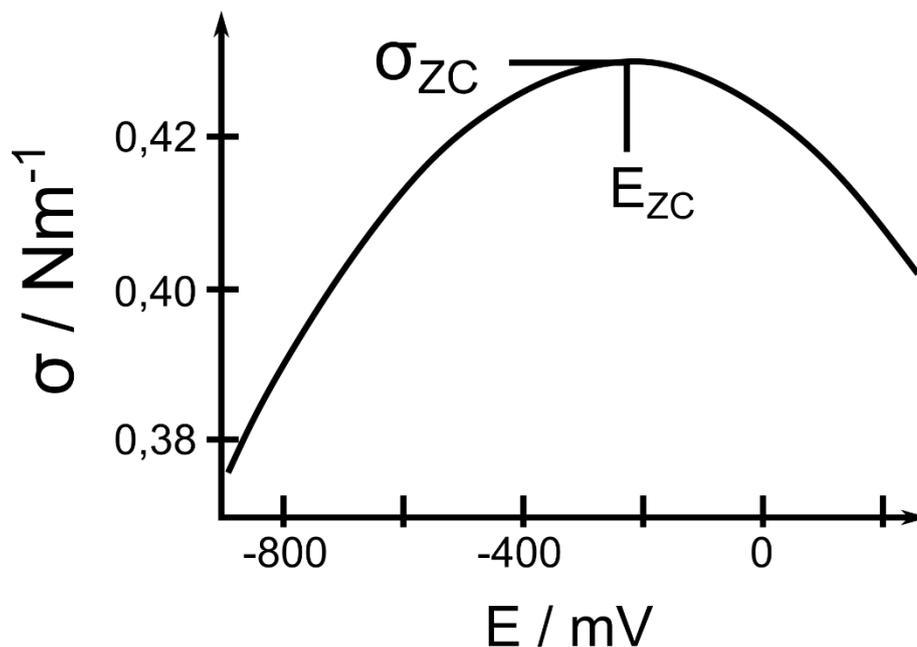


Abbildung 10: Einfache Kurve für die Elektrokapillarität an einer Quecksilber-Elektrode. (nach [66])

Nimmt man eine konstante Kapazität an, erhält der Graph der Oberflächenspannung gegen das anliegende Potential die Form einer Parabel, welche in Abbildung 10 dargestellt ist und sich mit folgender Formel beschreiben lässt

$$\sigma = \sigma_{\text{ZC}} - \frac{C}{2A}(E_{\text{ZC}} - E)^2 \quad (16)$$

hierbei steht A für die Fläche der Grenzschicht, σ_{zc} für die Oberflächenspannung am pzc und E_{zc} für das Potential am pzc. Bleibt man beim Modell eines Plattenkondensators, so würde er an diesem Punkt ungeladen vorliegen. Mit anderen Worten: An diesem Punkt ist keine Überschussladung vorhanden. Dabei kann das pzc in das *potential of zero free charge* (pzfc) und das *potential of zero total charge* (pztc) unterteilt werden. Das pzfc beschäftigt sich mit der tatsächlichen Überschussladungsdichte an der Elektrodenoberfläche, während das pztc freie und (chemisch) gebundene Ionen beinhaltet und somit eine Überschussladungsdichte des gesamten Systems widerspiegelt. Folglich sind die beiden Werte voneinander verschieden.[67,68] Das Beispiel aus Formel (16) und Abbildung 10 ist dabei üblicherweise dem pzfc zuzuordnen, vorausgesetzt die Quecksilberelektrode befindet sich in einem Elektrolyten der keine spezifische Adsorption auf der Elektrode aufweist. Das pztc lässt sich dagegen mit elektrochemischen Methoden bestimmen, nämlich durch die Ladung die benötigt wird um eine Doppelschicht zu bilden (Immersions-Messungen), beziehungsweise eine Doppelschicht aufzulösen (CO-Austausch an Platinmetallen).[68–71]

Bewegung geladener Teilchen im elektrischen Feld

Ein wichtiger Aspekt bei elektrochemischen Untersuchungen stellt auch die Bewegung der Ionen im Elektrolyten dar. Diese wird von unterschiedlichen Aspekten beeinflusst und zeigt sich somit auch unter gewissen Voraussetzungen in einer Messung. Dabei gilt für ein elektrisches Feld:

$$E = \frac{U}{l} \quad (17)$$

wobei E die Feldstärke, U den Potentialabfall zwischen zwei Elektroden und l den Abstand zwischen diesen beiden Elektroden darstellt.[47] Befindet sich nun ein Ion in diesem Feld, so wirkt darauf eine Kraft, die in Formel (26) beschrieben ist.

$$|\vec{F}_E| = z_i e |\vec{E}| \quad (18)$$

Dabei ist z_i die Ladungszahl des Ions und e die Elementarladung.[47] Im Falle einer Flüssigkeit tritt entsprechend eine Reibungskraft auf, die sich mit dem Stokesschen Gesetz (24) beschreiben lässt.

$$|\vec{F}_R| = 6\pi r_i \eta |\vec{v}_i| \quad (19)$$

Hierbei ist r_i der Radius des Ions, η die Viskosität des Lösungsmittels und \vec{v}_i ist die Geschwindigkeit des Ions.[47] Setzt man nun die Kräfte aus (18) und (19) gleich, so erhält man für die Geschwindigkeit den Ausdruck:

$$|\vec{v}_i| = \frac{z_i e |\vec{E}|}{6\pi r_i \eta} \quad (20)$$

Somit kann eine stoffspezifische Größe erhalten werden: Die elektrische Beweglichkeit der Ionen (24).[47]

$$u_i = \frac{|\vec{v}_i|}{|\vec{E}|} = \frac{z_i e}{6\pi r_i \eta} \quad (21)$$

Da die elektrische Beweglichkeit der Ionen in einer Messung nicht zugänglich ist, muss eine andere Größe betrachtet werden. Die Bewegung der Ionen steht in direktem Zusammenhang mit den übertragenen Elektronen, somit kann darüber ein Zusammenhang formuliert werden. Der Gesamtstrom eines Systems, das je eine Sorte Kationen und eine Sorte Anionen besitzt, lässt sich wie in Formel (24) zusammenfassen.[47]

$$I = \frac{Q}{t} = FA(v^+ cz^+ v^+ + v^- c|z|^- v^-) \quad (22)$$

Dabei steht A für den Querschnitt der betrachteten Messzelle, v für die Anzahl der Ionen pro Formeleinheit und z für die Ladung der Ionen pro Formeleinheit. Zusammen mit Formel (17) ergibt sich:

$$I = \frac{FA}{l} (v^+ cz^+ v^+ + v^- c|z|^- v^-) U \quad (23)$$

Mit dem Ohmschen Gesetz $U = RI$ und dem spezifischen Widerstand $\varrho = R \frac{A}{l}$ lässt sich die elektrische Leitfähigkeit beschreiben:[47]

$$\kappa = \frac{1}{\varrho} = Fc(v^+ cz^+ u^+ + v^- c|z|^- u^-) \quad (24)$$

Damit zeigt sich, dass die Bewegung der Ionen im elektrischen Feld neben der Abhängigkeit von dem elektrischen Feld, das aus dem anliegenden Potentialunterschied resultiert, auch von der Konzentration der Ionen sowie der Viskosität des gewählten Elektrolyten abhängt.

2.3 Elektrochemische Messmethoden und Komponenten

Die folgenden Kapitel sollen die Geräte und verwendeten Methoden, sowie wichtige Komponenten, näher erläutern. In Kapitel 2.3.1 wird der Aufbau eines Potentiostaten beschrieben, der das Hauptinstrument eines Elektrochemikers darstellt. Kapitel 2.3.2 beschäftigt sich mit der Zyklovoltammetrie, bei der ein Überblick über alle im System stattfindenden Prozesse gesammelt werden kann, beispielsweise Adsorptionsprozesse oder Redox-Reaktionen. Kapitel 2.3.3 gibt einen Einblick in die elektrochemische Impedanzspektroskopie, die technisches Verständnis von elektrischen Schaltkreisen mit einem elektrochemischen System verbindet.

2.3.1 Aufbau eines Potentiostaten

Die Basis für fast jegliche elektrochemische Messung bildet der Potentiostat. Die wichtigsten Bauteile sollen im Folgenden erläutert werden. Die Grundlage eines Potentiostaten ist der Operationsverstärker, der in Abbildung 11 skizziert ist. Ein Operationsverstärker beruht auf dem Prinzip einer integrierten Verstärkerschaltung. Aus Abbildung 11 geht dabei hervor, dass es zwei unterschiedliche Signal-Eingänge und einen Signal-Ausgang gibt (die Anschlüsse der Versorgungsspannung wurden zur Vereinfachung weggelassen).

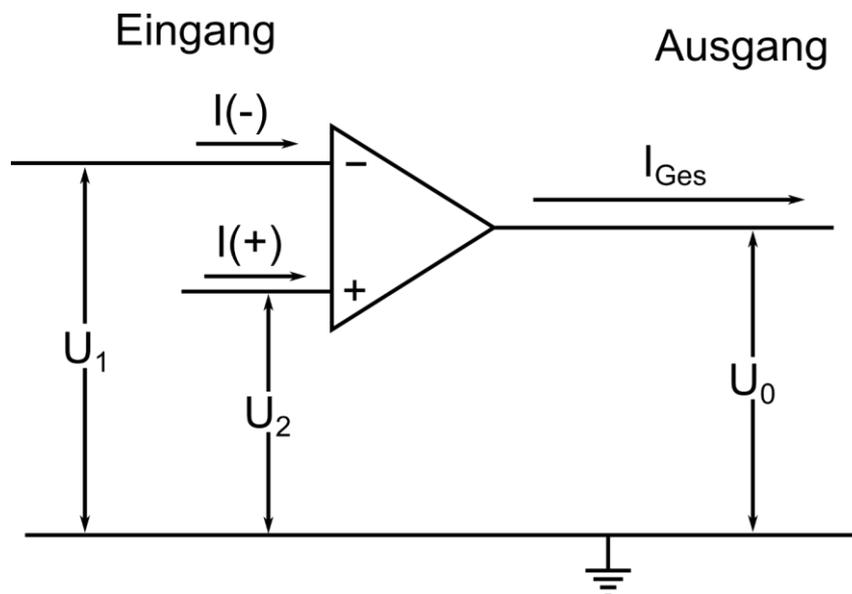


Abbildung 11: Schaltbild eines Operationsverstärkers, + deutet dabei den direkten Eingang, - den invertierenden Eingang an. Die Funktionsweise ist die Verstärkung von $|U_1 - U_2|$. (nach [72])

Der Operationsverstärker gibt somit als Ausgangssignal die invertierte Spannungsdifferenz beider Eingänge ab und verstärkt diese. Dabei sollten die beiden Eingangssignale sowohl möglichst genau bei der Einstellung der Eingangsspannungen sein, als auch keinen Stromabfall im Operationsverstärker verursachen. Zusätzlich sollte die Signalverstärkung möglichst unendlich hoch sein. In anderen Worten: Die Eingangsimpedanz sollte unendlich hoch sein und die Ausgangsimpedanz einen Wert von 0Ω erreichen. Für den resultierenden Strom ergibt sich folgende Formel:

$$I_{Ges} = \frac{1}{2}(I(+)) + I(-) \quad (25)$$

Der Operationsverstärker lässt je nach Schaltung unterschiedliche Funktionen zu. In Abbildung 12 sind drei der wichtigsten Funktionen dargestellt.[72] Abbildung 12a) zeigt einen Spannungsfolger, Abbildung 12b) einen Invertierer und Abbildung 12c) einen Stromfolger.

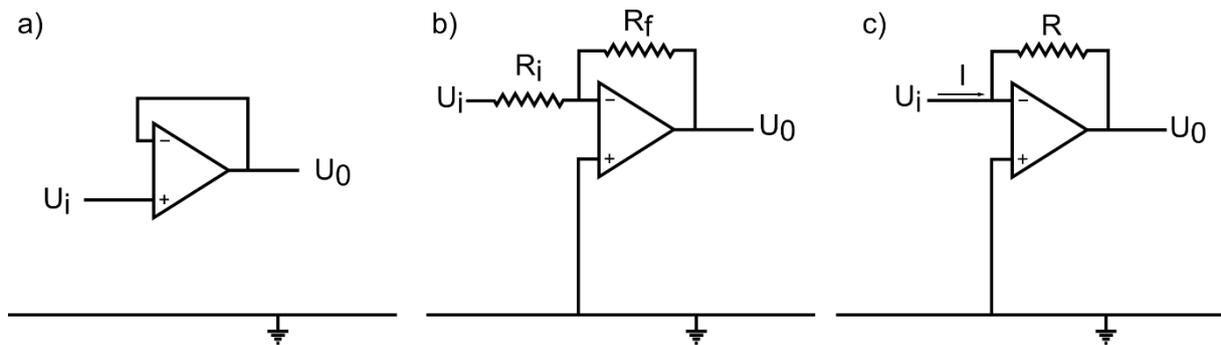


Abbildung 12: Schaltbilder elektrischer Bauteile auf Basis des Operationsverstärkers. a) Spannungsfolger, b) Invertierer und c) Stromfolger. (nach [72])

Diese Bauteile werden verwendet, um eine elektrochemische Zelle zu steuern oder auszulesen, wobei folgende Zusammenhänge gelten:

$$a) U_0 = U_i \quad (26)$$

$$b) U_0 = - \frac{R_f}{R_i} U_i \quad (27)$$

$$c) U_0 = U_i + IR \quad (28)$$

Setzt man diese Komponenten in einem Schaltkreis zusammen, kann man einen einfachen Potentiostaten bauen, der eine elektrochemische Zelle steuern kann. Ein solcher Schaltkreis ist in Abbildung 13 dargestellt. Hier ist erkennbar, dass der Spannungsfolger an der Referenzelektrode angeschlossen wird, um die Messung der anliegenden Spannung an der Arbeitselektrode zu ermöglichen. Der Stromfolger ist an die Arbeitselektrode angeschlossen,

da hier der Stromverlauf nachverfolgt wird und die eigentlichen Untersuchungen der Grenzschicht unternommen werden. Die Gegenelektrode ist am Invertierer angeschlossen und wird verwendet, um den Stromfluss und die anliegende Spannung zu kontrollieren, beziehungsweise einzustellen.

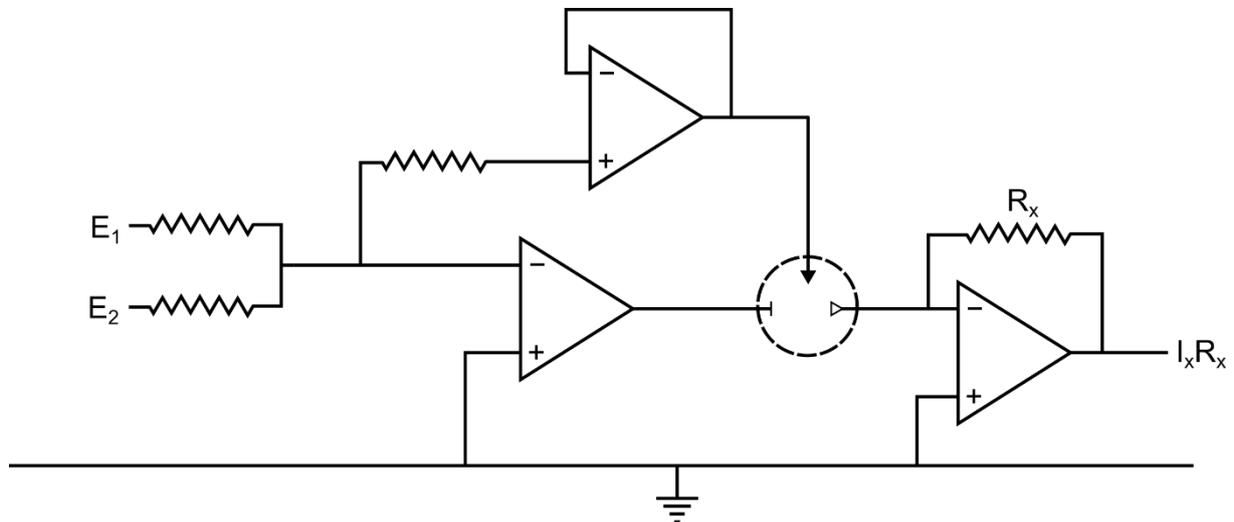


Abbildung 13: Darstellung eines einfachen Potentiostaten. Gestrichelt ist der Bereich der elektrochemischen Zelle angedeutet, mit \blacktriangleright für die Referenz-Elektrode, \triangleleft für die Gegenelektrode und \triangleright für die Arbeitselektrode.

Mit einem Potentiostaten erschließen sich unterschiedliche Methoden, um ein elektrochemisches System zu untersuchen. Die wichtigsten Methoden für diese Arbeit sind die Zyklovoltammetrie oder zyklische Voltammetrie (engl. *cyclic voltammetry*, CV) und die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).[73,74]

2.3.2 Zyklovoltammetrie

Mit der Zyklovoltammetrie können thermodynamische und kinetische Parameter bestimmt werden, wie sie beispielsweise bei Adsorptionsprozessen oder Metallabscheidung auftreten. In der Grundlagenforschung im Bereich der Elektrochemie wird oft im Dreielektrodenaufbau gearbeitet, bestehend aus Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Referenzelektrode, der bereits in Abbildung 13 angedeutet wurde. Dabei ist die Potentialdifferenz der Arbeitselektrode zur Referenzelektrode der eine Messwert und der an der Arbeitselektrode gemessene Strom der andere Messwert. Dieser Strom wird auf die Fläche der Arbeitselektrode normiert, um die erhaltenen Messwerte quantifizieren zu können. Die Gegenelektrode wird benötigt, um den entsprechenden Gegenwert des Stromflusses zu liefern. Dabei kann der Potentiostat das Potential an der Arbeitselektrode zwischen zwei Umkehrpotentialen zyklisch verändern (Abbildung 14). Der resultierende Strom kann gegen

das Potential aufgetragen werden, wodurch die Form einer Strom-Spannungskurve erhalten wird. Eine solche ist beispielhaft in Abbildung 15 für das System Au in 0,5 M KF und 5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ gezeigt. Die Vorschubgeschwindigkeit (= Scangeschwindigkeit) gibt an, wie schnell der Messbereich abgetastet wird. In dieser Arbeit liegt sie in einem Bereich von 10 mV s^{-1} bis 100 mV s^{-1} , wobei auch größere und kleinere Werte gewählt werden können.[72]

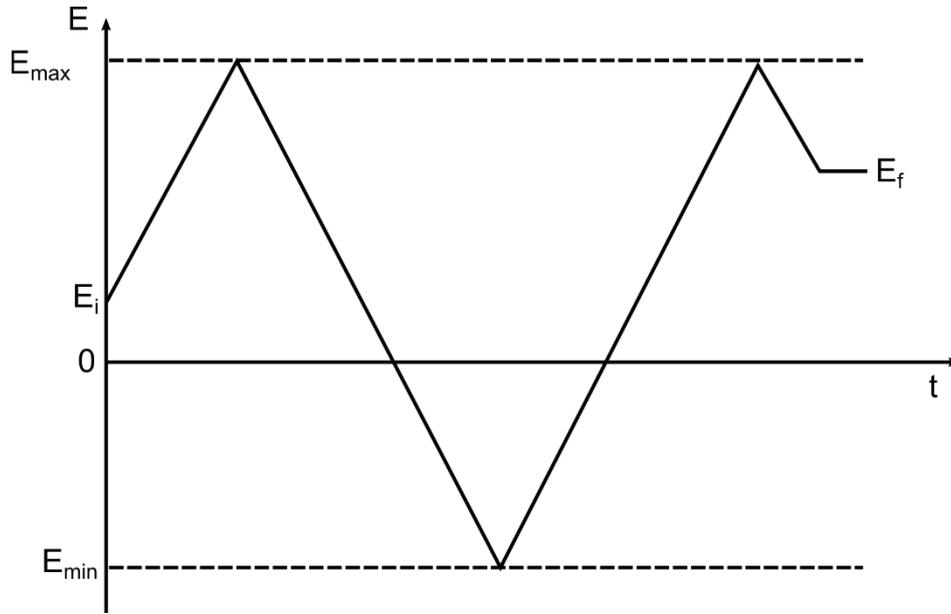


Abbildung 14: Typischer Verlauf des Potentials (E) in Abhängigkeit zur Messzeit (t) zwischen den Potentialgrenzen E_{\min} und E_{\max} . (nach[72])

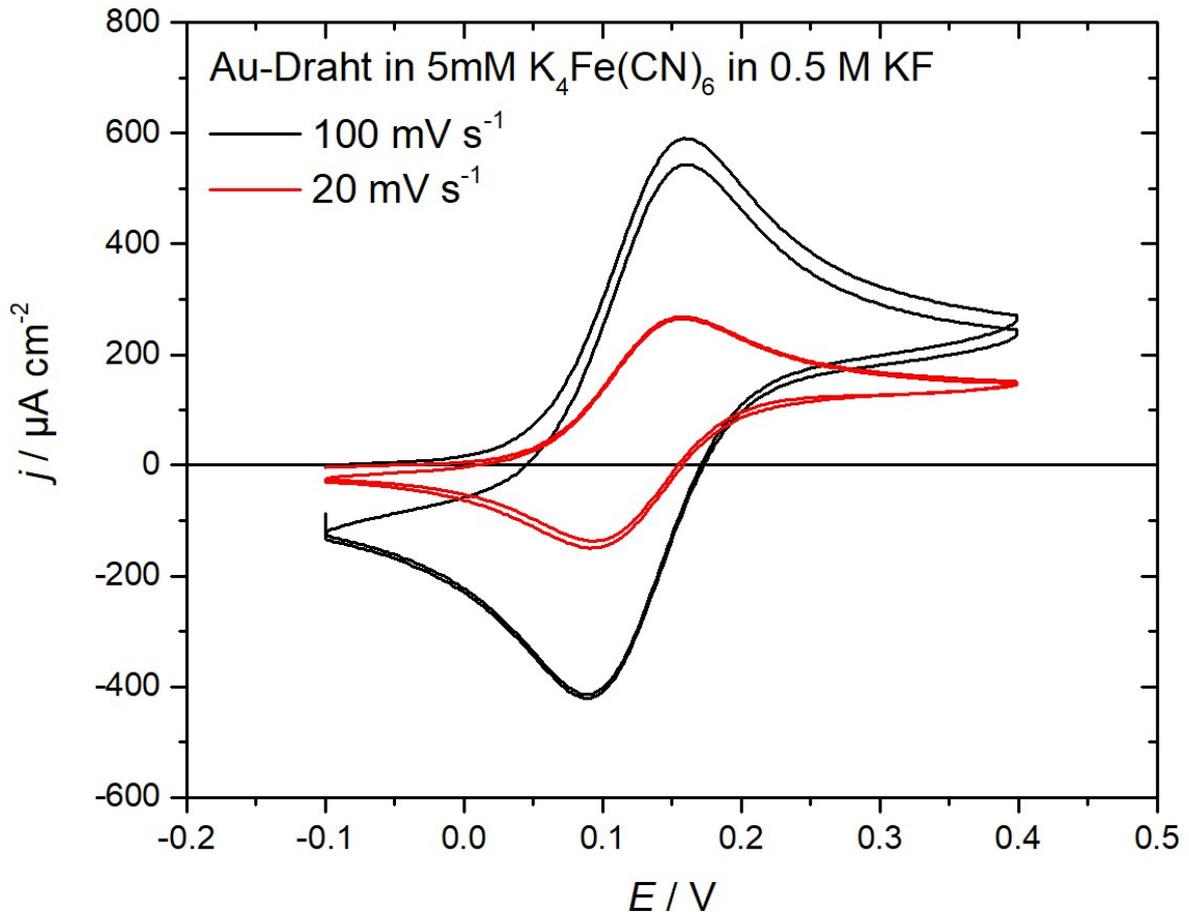


Abbildung 15: Strom-Spannungskurve eines Au-Drahtes in Kontakt mit einer wässrigen Lösung von 5 mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in 0.5 M KF.

Die Stromdichte j setzt sich dabei wie folgt zusammen:

$$j = j_c + j_f = C_d \frac{dE}{dt} + j_f = vC_d + j_f \quad (29)$$

wobei j_c für die kapazitiven Anteile der Stromdichte stehen und j_f für die faradayschen Ströme. Letztere entstehen bei einem Elektronentransfer zwischen Elektrode und Elektrolyt. C_d steht für die Kapazität der elektrischen Doppelschicht und v für die Vorschubgeschwindigkeit. Bei reinen kapazitiven Strömen lässt sich also die Doppelschichtkapazität näherungsweise aus der Stromdichte berechnen. Zusätzlich liefert die Integration der Stromdichte die Ladungsdichte:[47,66]

$$q = \int_{E_{min}}^{E_{max}} \frac{j}{v} dE \quad (30)$$

2.3.3 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Neben der zyklischen Voltammetrie ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. *electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) eine der wichtigsten Methoden, um Vorgänge in der elektrischen Doppelschicht zu untersuchen.[72,74–76] Die EIS baut dabei auf dem Prinzip der Impedanz aus traditionellen elektrischen Bauteilen auf und folgt somit im einfachsten Fall dem Ohm'schen Gesetz(31):

$$U = RI \quad (31)$$

mit U als Spannung in V, R dem Widerstand in Ω und I dem Strom in A. Während man ein äußeres Potential konstant hält, wird dieses bei der EIS mit einem Anregungssignal, das eine frequenzabhängige Funktion (32) darstellt, überlagert.

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (32)$$

Dabei gilt für die Kreisfrequenz ω :

$$\omega = 2\pi f \quad (33)$$

wobei f die Frequenz darstellt. Durch diese Störung des Systems lassen sich kinetische Parameter, wie Ladungstransport oder Massentransport, aber auch die Kapazität der Doppelschicht ermitteln. Bei der Messung ist mit heutigen Instrumenten ein Bereich von 10^{-5} bis 10^7 Hz möglich. Dabei sollte man allerdings die Limitierung durch die eigentlichen elektrochemischen Aspekte des Systems nicht außer Acht lassen. Niedrige Frequenzen bedeuten eine lange Messdauer, 10^{-5} Hz bedeutet etwa 28 h für einen einzelnen Messpunkt und ist damit für eine Interpretation uninteressant, da ein System häufig nicht über diesen Zeitraum komplett stabil bleibt. Bei höheren Frequenzen ab 100 kHz beginnt der Aufbau Einfluss auf die Messung zu nehmen, da ab hier unter anderem die Induktivität der Kabel sichtbar wird.[72,77]

Die Stromantwort auf diese Störung des Systems ist ebenfalls sinusförmig (Abbildung 16a):

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi') \quad (34)$$

wobei φ' den Phasenwinkel beschreibt. Wenn sich das System linear verhält, lässt sich die Impedanz des Systems wie folgt beschreiben:

$$Z(\omega) = \frac{F\{E(t)\}}{F\{I(t)\}} = \frac{E_0}{I_0} e^{i\varphi'} = |Z| e^{i\varphi'} \quad (35)$$

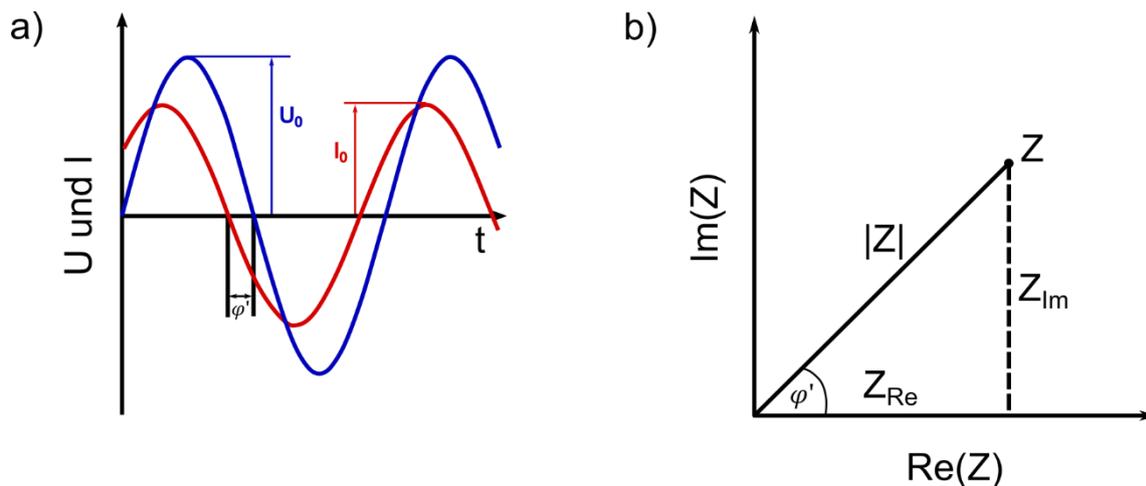


Abbildung 16: a) Anregungsspannung U (blau) und Stromantwort I (rot) gegen die Zeit t, b) Impedanz als komplexe Größe. (nach[77,78])

Nach Formel (35) lässt sich die Impedanz also mit ihrem Betrag $|Z|$ und dem Phasenwinkel φ' beschreiben. Mittels der Eulerschen Beziehung ergibt sich:

$$e^{i\varphi'} = \cos(\varphi') + i\sin(\varphi') \quad (36)$$

Somit ist die Impedanz eine komplexe Größe, wie auch in Abbildung 16b) gezeigt. Es gibt eine Komponente in Phase mit der Zellspannung, Realteil genannt (Z_{Re}) und eine zweite mit einer Verschiebung um 90° zu dieser, die Imaginärteil (Z_{Im}) genannt wird. Da die Impedanz einen Widerstand darstellt, gibt es analog zum Leitwert eines herkömmlichen Widerstandes den reziproken Wert der Impedanz, die Admittanz Y (37).[74,77]

$$Y = \frac{1}{Z} \quad (37)$$

Aufgrund der Frequenzabhängigkeit ist eine Impedanz-Analyse als spektroskopische Methode zu verstehen, ist also verwandt mit z.B. der UV-Vis-Spektroskopie. Für die Darstellung der Impedanz-Spektren gibt es mehrere Möglichkeiten, von denen zwei eine größere Bedeutung haben: Zum einen gibt es die Bode Darstellung, bei der $\log |Z|$ gegen $\log f$ und der Phasenwinkel φ' ebenfalls gegen $\log f$ aufgetragen wird, häufig auch in einem Graph (Abbildung 17c)). Zum anderen existiert die Nyquist Darstellung (auch Argand Diagramm), bei welcher eine Auftragung im komplexen Raum gewählt wird, analog zu Abbildung 16b), wobei im Normalfall $-\text{Im}(Z)$ gegen $\text{Re}(Z)$ aufgetragen wird (Abbildung 17b)). Für die Interpretation der Impedanz-Spektren wird in der Regel ein Ersatzschaltkreis erstellt, der eine elektrische Schaltung mit den Bauteilen darstellt, deren Verhalten analog im elektrochemischen System erwartet wird (Abbildung 17a)).

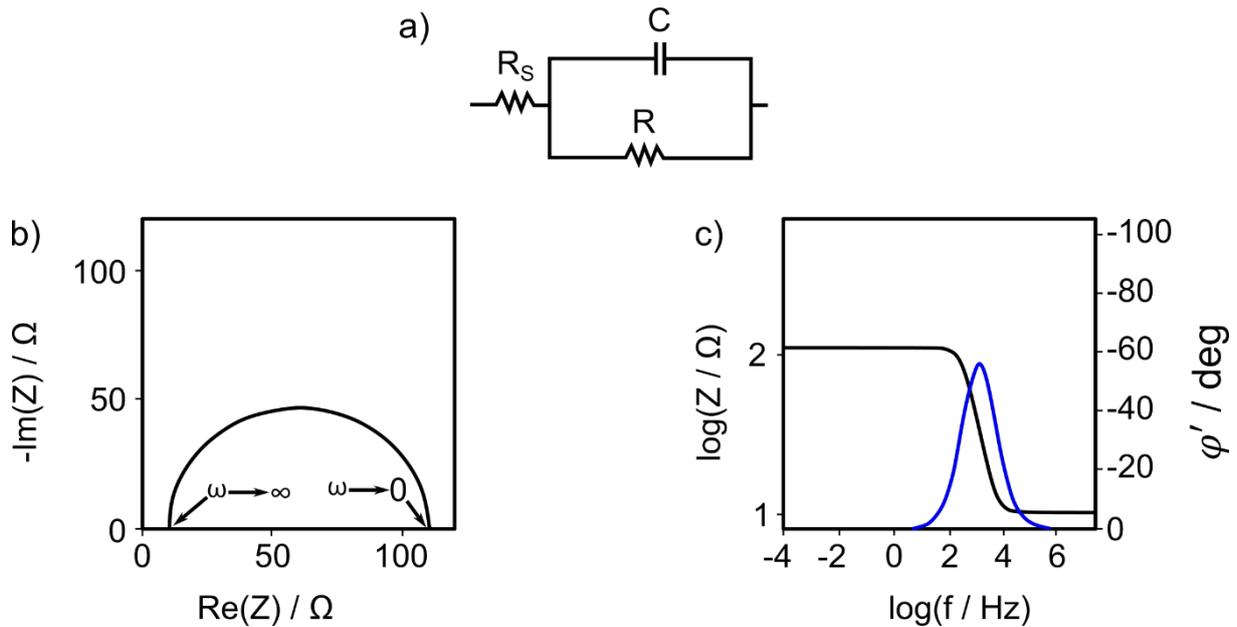


Abbildung 17: a) Ersatzschaltkreis für die Spektren in der Abbildung, b) Nyquist-Darstellung der Impedanz von a), c) Bode-Darstellung der Impedanz von a). (nach [74])

Dabei handelt es sich um Schaltkreise mit einzelnen Komponenten wie Widerständen, welche im elektrochemischen System zum Beispiel Ladungsdurchtritt, Adsorption oder *bulk*-Phasen Prozesse darstellen können. Außerdem gibt es Kondensatoren, die beispielsweise die Doppelschichtkapazität darstellen können, sogenannte Warburg-Impedanzen, die zur Erklärung von Diffusion im Elektrolyt genutzt werden und *constant-phase*-Elemente, die für nicht definierte Prozesse verwendet werden können.[74,77]

Betrachtet man den Volumenwiderstand (*solvent resistance* R_s in Abbildung 17a)) genauer, so ist dieser der Widerstand des Elektrolyten zwischen Arbeitselektrode und der Referenzelektrode. Für Grenzschichtuntersuchungen ist dieser Wert somit von geringer Bedeutung und kann im Normalfall von den Spektren subtrahiert werden. Der Ladungsdurchtrittswiderstand (*charge transfer resistance*, R_{ct}) dagegen symbolisiert den Ladungstransfer an der Elektrodenoberfläche und ist vor allem für kinetische Prozesse interessant, zu diesen zählen unter anderem Korrosionsprozesse.

Die Doppelschichtkapazität wurde bereits in Kapitel 2.2.2 behandelt und kann darüber interpretiert werden.

Mithilfe der Warburg-Impedanz wird üblicherweise eine im Elektrolyten gelöste Minoritätsspezies beschrieben, die zu oder von der Arbeitselektrode diffundiert. Für ebene Elektroden lässt sie sich wie folgt beschreiben:

$$Z(\omega) = \frac{\text{const.}}{\sqrt{i\omega}} \quad (38)$$

Diese Impedanzfunktion lässt sich üblicherweise bei niedrigen Frequenzen beobachten.

Für Adsorptionsprozesse wird meistens eine Kombination aus unterschiedlichen Bauteilen für das Ersatzschaltbild verwendet, die sowohl einen Kondensator, einen Widerstand, als auch eine Warburg-Impedanz enthalten können. Ein Widerstand bedeutet, dass die Adsorption langsam verläuft. Eine Warburg-Impedanz hingegen tritt üblicherweise auf, wenn die Adsorbatkonzentration sehr gering ist.

Das *constant-phase*-Element (CPE) ist ein empirisches Impedanz-Element ohne technisches Pendant und ist wie folgt definiert:

$$Z(\omega) = \frac{1}{T(i\omega)^n} \quad (39)$$

wobei T für den Koeffizienten des CPE steht und n der Exponent ist. Bei den Werten $n = 0; 0,5; 1$ wird das CPE entweder zum Widerstand, der Warburg-Impedanz oder einem Kondensator. Ein CPE kommt dann zum Einsatz, wenn Prozesse nicht einheitlich in der Phasengrenzschicht ablaufen, was häufig durch inhomogene Elektrodenoberflächen verursacht wird.[74,77,79] Da der Gebrauch eines CPE die Interpretation der Impedanzspektren erschwert, wurde auf die Benutzung in dieser Arbeit verzichtet.

Das bekannteste Ersatzschaltbild ist der sogenannte Randles-Schaltkreis. [74,80,81] Normalerweise wird er verwendet, um einen Ladungstransfer und dadurch bedingte Faraday-Ströme zu interpretieren. Die Reaktion an der Elektrodenoberfläche wird dabei durch einen R_{ct} und ein Warburg-Element beschrieben (Abbildung 18). Finden stattdessen nur Adsorptionsprozesse an der Elektrodenoberfläche statt, so ist der Zweig im Ersatzschaltkreis, der die Grenzschicht darstellt, eine Adsorptionsimpedanz. Dabei gilt zu beachten, dass bei niedrigen Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) die Nyquist-Darstellung eine Parallele zur y-Achse anstrebt (Abbildung 19a)).[82] Da hierdurch die Interpretation der Spektren weniger eindeutig wird, wird eine Umwandlung des Spektrums in eine komplexe Darstellung der Doppelschichtkapazität vorgenommen (Abbildung 19b)):

$$C(\omega) = \frac{1}{i\omega(Z(\omega) - R_s)} \quad (40)$$

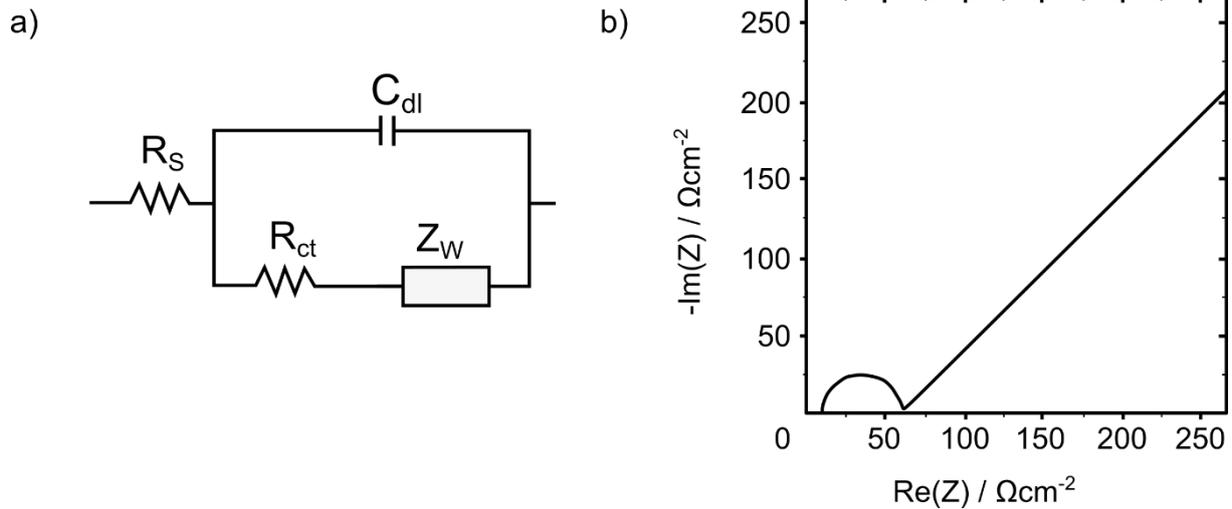


Abbildung 18: a) Ersatzschaltbild des Randles-Schaltkreises, b) Impedanz-Spektrum eines Randles-Schaltkreises. (nach [74])

Die Adsorption kann aufgrund klassischer Theorien auch wie folgt beschrieben werden: [76,83,84]

$$C(\omega) = C_{dl} + \frac{C_{ad}}{1 + \sigma_{ad} C_{ad} \sqrt{i\omega} + R_{ad} C_{ad} i\omega} \quad (41)$$

dabei sind R_{ad} und der Koeffizient der Warburg-Impedanz σ_{ad} Größen der Kinetik der Adsorption.

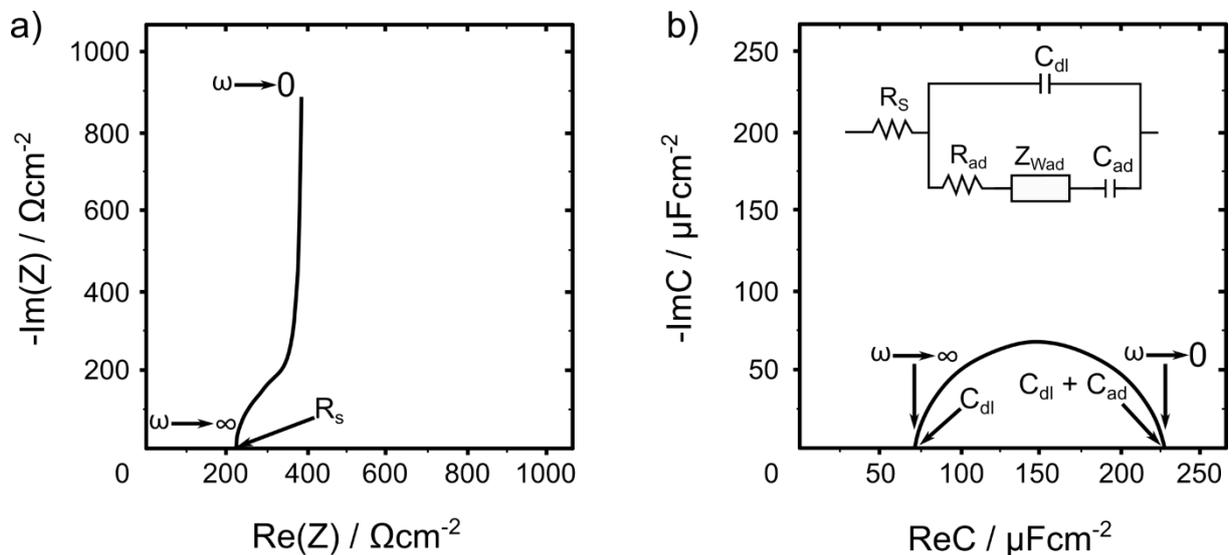


Abbildung 19: a) Nyquist-Darstellung einer Adsorptions-Impedanz, b) Transformierte Nyquist-Darstellung der Kapazität einer Adsorption mit Ersatzschaltkreis. (nach[77,78])

Liegt ein reiner Adsorptionsvorgang vor, so nimmt die Nyquist-Auftragung der Kapazität einen Halbkreis an, wie in Abbildung 19b) angedeutet, und ähnelt damit wieder der Form einer üblichen komplexen Auftragung der Impedanz, wie in Abbildung 17b) gezeigt. Dadurch

lassen sich auch gewisse Größen der Kapazität wie C_{dl} und C_{ad} an der x-Achse ablesen. Für die Auswertung solcher Kurven muss zuerst der passende Ersatzschaltkreis ermittelt werden. Das kann beispielsweise durch Erstellen einer Kurve, die möglichst deckungsgleich mit den Messwerten ist, erreicht werden. Aus dieser Kurve können nun Werte wie beispielsweise Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden.[82] Der Vorgang zur Erstellung der Kurve beruht auf der Minimierung folgender Summe:

$$\sum_i \frac{(Z_{i,m} - Z_{i,c})^2}{W_i^2} \quad (42)$$

Dabei stehen die Indices m für die gemessenen und c für die berechneten Impedanz-Werte. W_i ist der Gewichtungsfaktor des i-ten Datenpunktes. Da sich die relative Genauigkeit der Datenpunkte über den Verlauf des Spektrums üblicherweise nicht verändert, wird zumeist $W_i = Z_{i,c}$ gesetzt und man spricht von *modulus weighting*. [82] Dadurch lässt sich Formel (42) in vereinfachter Weise wie folgt darstellen:

$$\sum_i \frac{(Z_{i,m} - Z_{i,c})^2}{Z_i^2} = \sum_i \left(\frac{Z_{i,m} - Z_{i,c}}{Z_i} \right)^2 \quad (43)$$

Für die Minimierung der Summe kann ein Algorithmus verwendet werden, wie beispielsweise der Levenberg-Marquardt-Algorithmus.[85] Typischerweise werden die Bereiche hoher Frequenzen des Spektrums zur Ermittlung von R_s verwendet. Dadurch lässt sich der Beitrag der Elektrolytlösung von dem der Grenzschicht trennen, womit sich die Kapazität der Doppelschicht bestimmen lässt. Allgemein ist für eine klassische Impedanz-Messung ein stationärer Zustand wichtig. Deshalb sollte vor jeder Messung einige Zeit gewartet werden, um einen solchen Zustand einzustellen. Zur Überprüfung der Messpunkte wird die sogenannte Kramers-Kronig-Relation verwendet.[86] Mit dieser Methode können Verzerrungen und Abweichungen in den Messwerten erkannt werden und der Frequenz-Bereich zur Auswertung angepasst werden. Trotz der Tatsache, dass die EIS eine weit verbreitete Messmethode darstellt, ist eine genaue Kenntnis über das zu untersuchende System für die Auswahl eines geeigneten Ersatzschaltkreises von höchster Wichtigkeit.

2.4 Referenzelektroden

In den vorherigen Kapiteln ist der Begriff der Referenzelektrode bereits mehrfach gefallen. Diese ist wichtig, um das Potential an der Arbeitselektrode bestimmen zu können. Dabei gilt zu beachten, dass, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, eine direkte Messung des Potentialunterschieds zwischen der Elektrode und Elektrolyt nicht möglich ist. Eine Referenzelektrode fungiert nun als Bezugspunkt und ermöglicht so eine Messung des Potentials. Es ist also eine wichtige Voraussetzung, dass die Referenz-Elektrode äußerst stabil im gewählten Elektrolyten ist, damit die Messung zuverlässig durchgeführt werden kann. Um zu verstehen, wie eine stabile Elektrode aufgebaut ist, ist es hilfreich, die allgemeinen Prozesse von Elektroden in Elektrolyt-Kontakt näher zu betrachten. Dafür sehen wir uns ein typisches Beispiel für eine einfache elektrochemische Zelle an: das Daniell-Element.[47]

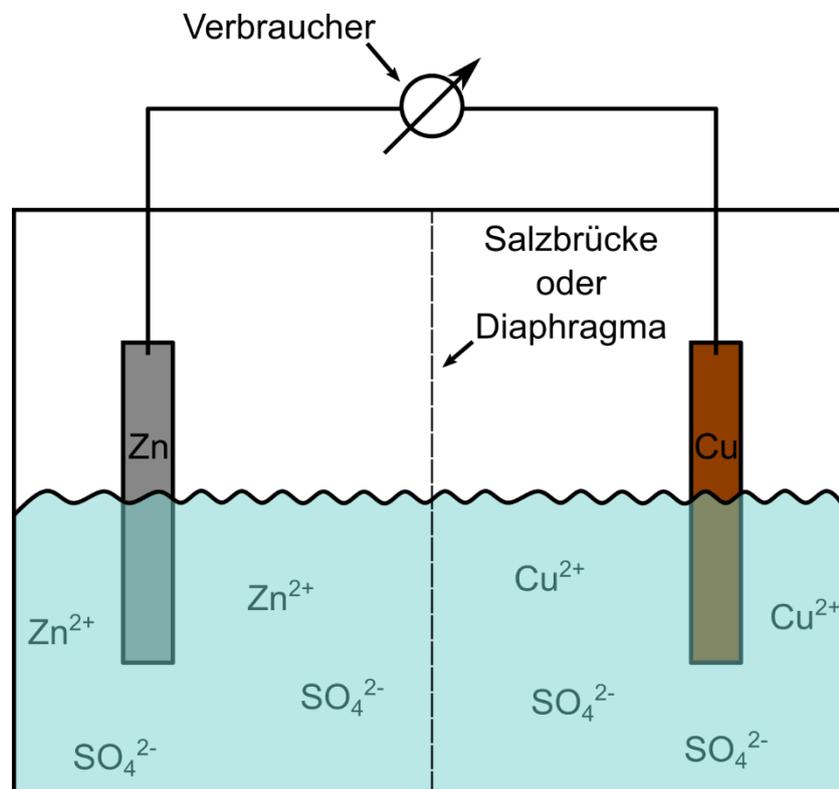
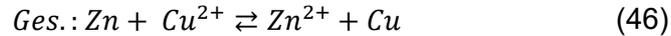


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Daniell-Elements. Auf der linken Seite taucht eine Zn-Elektrode in eine $ZnSO_4$ -Lösung auf der rechten Seite eine Cu-Elektrode in eine $CuSO_4$ -Lösung.

In Abbildung 20 ist ein solches Daniell-Element dargestellt. Dabei taucht auf der linken Seite eine Zn-Elektrode in eine $ZnSO_4$ -Lösung und auf der rechten Seite eine Cu-Elektrode in eine $CuSO_4$ -Lösung. Beide Lösungen sind über eine Salzbrücke oder ein Diaphragma miteinander verbunden, damit ein Austausch der SO_4^{2-} -Ionen ermöglicht wird. Die beiden

Elektroden werden über einen Verbraucher verbunden, um den Stromfluss zwischen den Elektroden zu ermöglichen. [47] Dabei finden kontinuierlich folgende Reaktionen statt:



Die Zn-Elektrode gibt also Elektronen ab und es gehen Zn^{2+} -Ionen in Lösung (Oxidation) und die Cu-Elektrode nimmt Elektronen auf und es scheiden sich Cu^{2+} -Ionen als metallisches Cu ab. Da dies ein kontinuierlicher Prozess ist, wird dieser ablaufen bis entweder alles Cu aus der Lösung aufgebraucht ist oder bis sich die Zn-Elektrode vollständig aufgelöst hat. Somit stellt sich in diesem System auch kein stabiler Zustand ein.

Aus thermodynamischer Sicht nennt man einen stabilen Zustand Gleichgewichtszustand, der mittels der freien Standard-Reaktionsenthalpie ΔG^0 und Standard-Zellspannung E^0 wie folgt definiert werden kann:

$$\Delta G^0 = -zFE^0 \quad (47)$$

Mit der Definition des chemischen Potentials

$$\Delta G = \sum_i v_i \mu_i^0 + RT \sum_i v_i \ln a_i \quad (48)$$

lässt sich die Nernstsche Gleichung formulieren:[47]

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i} \quad (49)$$

Die Nernst-Gleichung kann verwendet werden, um die reversible Zellspannung einer Elektrode und damit den Bezugspunkt zu bestimmen. Da das Standardelektrodenpotential nicht absolut gemessen werden kann, wurde die elektrochemische Spannungsreihe bestimmt, in der verschiedene Redox-Reaktionen und ihre zugehörigen Elektrodenpotentiale aufgelistet sind. Dabei wurde die Standardwasserstoffelektrode als Bezugspunkt definiert (Abbildung 21a)).[47,87] Hierbei handelt es sich um ein platinisiertes Platinblech, das in einer Säure mit einer H^+ -Ionenaktivität von 1 eintaucht und mit einem konstanten Strom an Wasserstoffgas bei Standarddruck (1 bar) umspült wird. Da dieser Aufbau unter Laborbedingungen nur schwer aufrechterhalten werden kann, benutzt man als Referenzelektroden häufig Elektroden 2. Art (siehe Abbildung 21b) am Beispiel einer Ag/AgCl-Elektrode). Diese haben im Gegensatz zu herkömmlichen Elektroden, die auch

Elektroden 1. Art genannt werden, einen Bodensatz eines schwerlöslichen Salzes, das aus den Kationen des Elektrodenmaterials gebildet werden kann. Dadurch ist ein praktisch unendlicher Vorrat der Kationen vorhanden und die reversible Zellspannung der Elektrode hängt nur noch von der Konzentration der Anionen in Lösung ab, die üblicherweise nicht an den stattfindenden Reaktionen teilnehmen (mit Ausnahme von Adsorptionsprozessen).

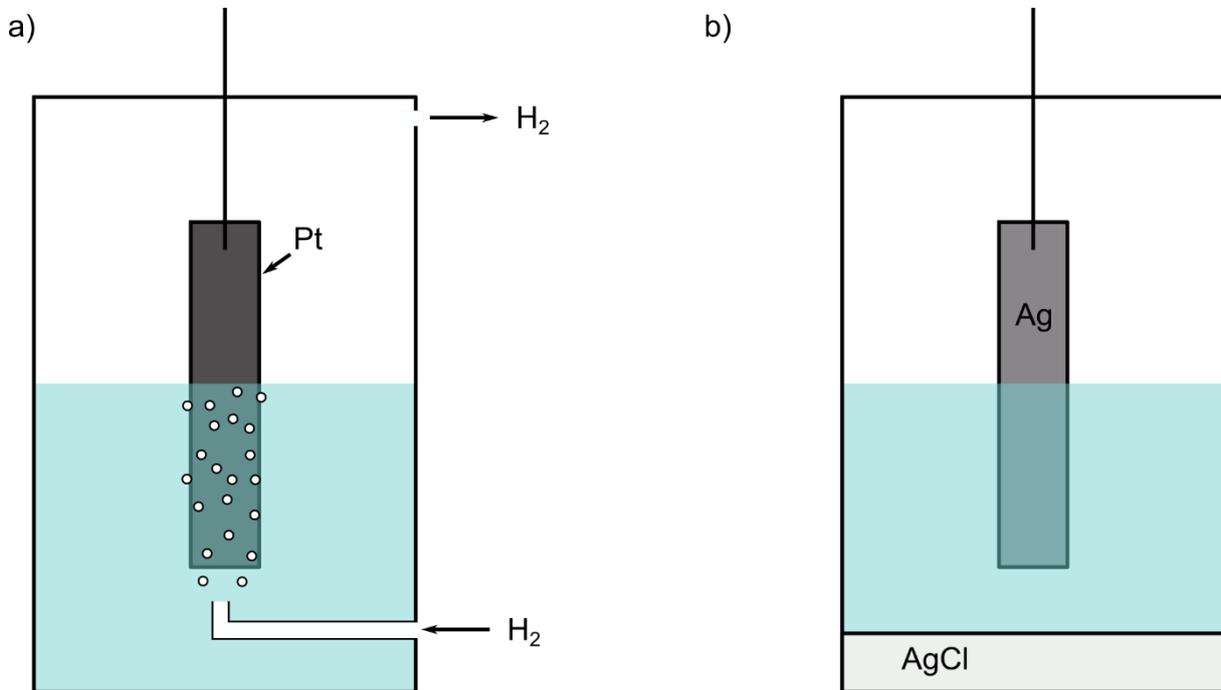


Abbildung 21: Schematische Darstellung einer a) Standardwasserstoffelektrode und b) einer Ag/AgCl-Elektrode.

2.5 Kristallstrukturanalyse mit dem Laue-Verfahren

Zuletzt soll noch darauf eingegangen werden, wie die Qualität eines Einkristalls bewertet und die Ausrichtung der Oberfläche bestimmt werden kann. Für die Kristallstrukturanalyse werden üblicherweise Verfahren auf Basis der Röntgenbeugung verwendet. Dazu ist es notwendig, erst einmal Röntgenstrahlen zu erzeugen. Dabei werden beispielsweise Elektronen in einer Röntgenröhre auf eine Metallanode beschleunigt und durch das starke Abbremsen der Elektronen eine charakteristische Röntgenstrahlung erzeugt. Ein daraus resultierendes Spektrum ist am Beispiel des Molybdäns in Abbildung 22 zu sehen. Es werden Beschleunigungsspannungen im Bereich von 10 – 100 kV benötigt, damit eine entsprechende Röntgenstrahlung erzeugt werden kann. Ein Zusammenhang zwischen Beschleunigungsspannung und der Wellenlänge der resultierenden Röntgenstrahlen lässt sich wie folgt beschreiben:

$$h\nu_{max} = \frac{hc}{\lambda_{min}} = eU \quad (50)$$

mit dem Planckschen Wirkungsquantum h , der Lichtgeschwindigkeit c , der höchsten Frequenz produzierter Röntgenstrahlen ν_{max} (welche die kürzeste Wellenlänge λ_{min} besitzen) und der Elementarladung e .

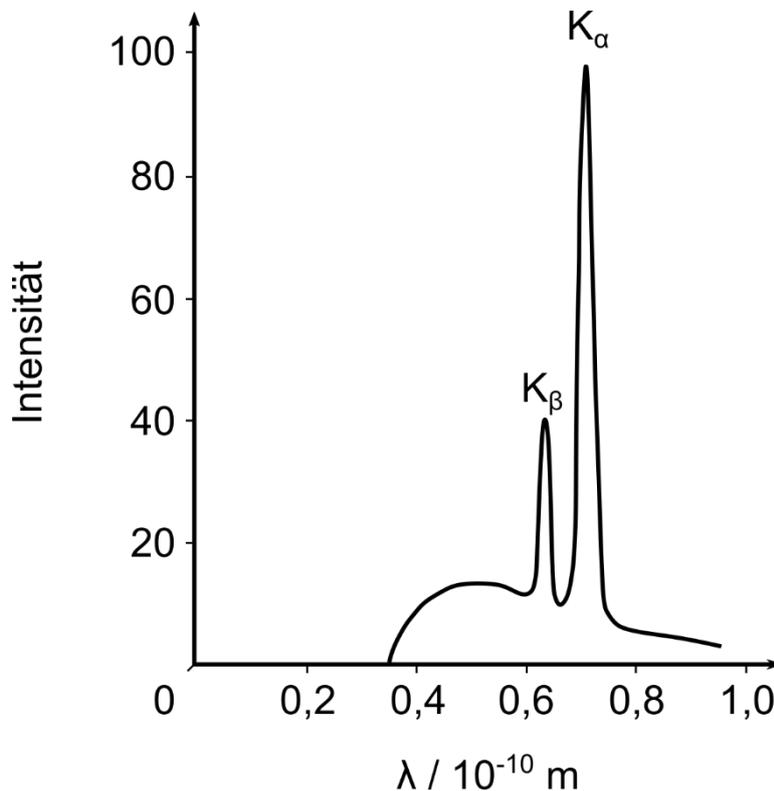


Abbildung 22: Bremspektrum mit charakteristischen Linien einer Mo-Röntgenanode. (nach[47])

Setzt man die Werte der Konstanten ein, so erhält man:

$$\lambda_{min} = \frac{1239,8}{U} \quad (51)$$

In diesem Fall erhält man den Wert für λ_{min} in nm.[88] Dabei besteht die resultierende Röntgenstrahlung meistens aus zwei unterschiedlichen Komponenten. Zum einen gibt es die sogenannte Bremsstrahlung, auch als Weißlicht bezeichnet, welche man mit Schwarzkörperstrahlung assoziiert.[47] Zum anderen gibt es charakteristische Banden im Spektrum, die dann auftreten, wenn der Elektronenstrahl genug Energie besitzt um Elektronen aus einer der Schalen zu schlagen. Fällt dann ein Elektron aus einer höheren Schale in das erzeugte Loch, entsteht aus der freiwerdenden Energie die charakteristische Strahlung, die monochromatisch ist und für jedes Element zugeordnet werden kann.[88] Trifft die

Röntgenstrahlung nun auf einen kristallinen Körper, so kann diese am Kristallgitter gebeugt oder reflektiert werden. Dabei gilt die Bragg-Gleichung:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (52)$$

mit dem Streuwinkel θ und der Ordnung des Beugungsreflexes n . In Abbildung 23 ist die Beugung an zwei parallelen Ebenen in einem Kristallgitter dargestellt. Sind die beiden im Abstand d zueinander, so ist die Röntgenstrahlung nach der Reflexion in Phase und werden nicht ausgelöscht, solange gilt:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (53)$$

für kubische Kristall-Systeme mit der Gitterkonstante a und den Millerschen Indices h, k und l . [88,89]

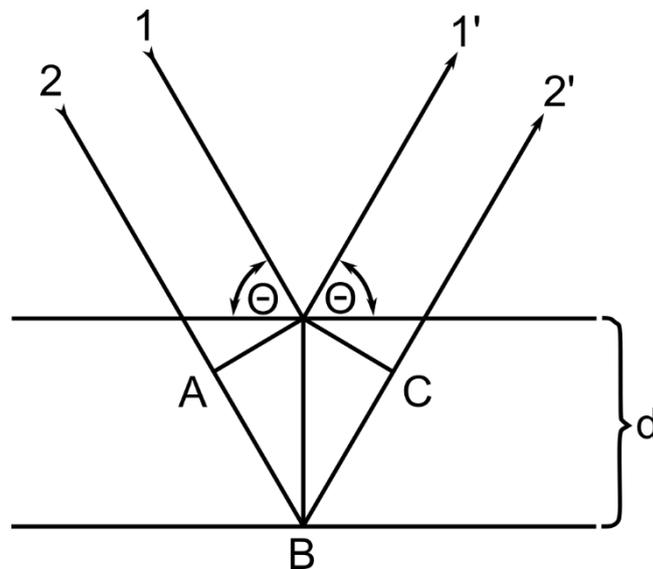


Abbildung 23: Darstellung der Reflexion. (nach [88,89])

Mit der Kenntnis der Gleichungen (52) und (53) lassen sich die sichtbaren Punkte im Röntgendiffraktogramm bestimmen, da die Intensität der Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge variiert (Abbildung 22). Der kleinste Abstand zwischen den Ebenen, der unterschieden werden kann, gibt somit die Auflösung an. Für kubische Kristall-Systeme gilt dafür:

$$h^2 + k^2 + l^2 < \left(\frac{2a}{\lambda_{min}}\right)^2 \quad (54)$$

Daraus folgt auch ein Mindestwinkel der Streuung:

$$\sin\theta_{min} = \frac{\lambda_{min}}{2a} \quad (55)$$

Wird nun ein Kristall senkrecht zu einem Röntgenstrahl ausgerichtet, können die Reflexe, die einer entsprechenden Gitterebene zugeordnet werden können, als Punkt in einer Laue-Aufnahme erhalten werden. Da der Winkel θ und der Abstand d fixiert sind, werden alle Ordnungen einer Ebene (die (222)-Ebene entspricht der Ordnung $n = 2$ der (111)-Ebene) überlagert und ergeben somit einen Reflex. Die Symmetrie der Laue-Aufnahme entspricht dabei der Symmetrie des Kristallgitters und lässt somit die Ausrichtung einer Ebene im Kristallgitter zu.

3 Experimenteller Teil

Im folgenden Kapitel wird die Präparation der in dieser Arbeit verwendeten Elektroden und Elektrolyte näher beschrieben. Kapitel 3.1 erläutert die Behandlung der Elektroden vor und nach jeder Messung. Kapitel 3.2 beschäftigt sich mit der Präparation der Elektrolytlösungen und der Vorbehandlung der einzelnen Komponenten. In Kapitel 3.3 werden die verwendeten Messzellen gezeigt. Es werden die zu Beginn der Arbeit bereits vorhandenen Messzellen und die neu entwickelte Messzelle gegenüber gestellt. Zusätzlich wird die experimentelle Durchführung der elektrochemischen Messungen dargelegt. In Kapitel 3.4 sind alle wichtigen Materialien aufgeführt, die im Laufe der Arbeit verwendet wurden.

3.1 Präparation der Elektroden

Dieses Kapitel beschreibt die Behandlung der verwendeten Elektroden vor und nach jeder Messung erklärt. Kapitel 3.1.1 beschreibt dabei eine einmalige Behandlung für einen angeschmolzenen Au(111)-Einkristall. Es wird die Ausrichtung auf die (111)-Ebene sowie das Schleifen und Polieren der Oberfläche erklärt. Kapitel 3.1.2 beschreibt unterschiedliche Verfahren zur Reinigung der Elektroden. In Kapitel 3.1.3 wird der Vorgang des Temperns erklärt. Hierbei wird der Au(111)-Einkristall erhitzt, damit eine höhere Uniformität der Oberfläche erreicht wird. Kapitel 3.1.4 beschäftigt sich gesondert mit der Präparation der Referenzelektroden, da diese eine wichtige Rolle für die Stabilität der Messungen spielen.

3.1.1 Mechanisches Schleifen und Polieren

Um die Oberfläche einer Metallelektrode makroskopisch zu glätten, wird diese durch Schleifen und anschließendes Polieren bearbeitet. Dieser Vorgang erfolgt in dieser Arbeit mit einer Schleifmaschine der Firma Leica (Leica EM TXP siehe Abbildung 27). Die Apparatur ermöglicht sowohl die Betrachtung der Oberfläche mit bis zu 50-facher Vergrößerung während des gesamten Vorgangs, als auch die automatisierte Bearbeitung der Proben in einzelnen Schritten. Vor dem mechanischen Schleifen und Polieren muss der Au(111)-Einkristall richtig ausgerichtet und fixiert werden.

Ausrichtung mittels Laue Verfahren

Die Ausrichtung der Oberfläche wurde mittels der Laue-Rückstreuungsmethode durchgeführt. Das dafür verwendete Laue Spektrometer ist ein System der Firma Multiwire Laboratories (Installation durch Prof. Dr. Erb, TUM/Laue-Camera GmbH) und ist in Abbildung 24 dargestellt. Abbildung 24a) zeigt das Laue Spektrometer und Abbildung 24b) eine schematische Darstellung der einzelnen Bestandteile. Diese sind von rechts nach links der Darstellung folgend:

- ein Schutzschirm 1, der direkt hinter der Probe platziert ist, um ein unkontrolliertes Austreten von Röntgenstrahlen zu vermeiden,
- ein Goniometer 2, das für die Ausrichtung des Au(111)-Einkristalls verwendet wird,
- ein Goniometerkopf 3, der für die Aufnahme der Probe verwendet wird,
- die Probe 4, in einem speziellen Halter 8 (Design von Fabian Schütt, Uni Ulm)
- ein Kollimator 5, der die Ausrichtung und Fokussierung des Röntgenstrahls vornimmt
- ein Röntgendetektor 6, der die rückgestreuten Röntgenphotonen detektiert
- und eine Röntgenquelle 7, die die Röntgenphotonen erzeugt.

Für die Ausrichtung wird der Au(111)-Einkristall auf dem Goniometerkopf befestigt. Dafür wurde ein speziell entwickelter Halter 8 verwendet, mit dem der Au(111)-Einkristall am Draht, der zur Halterung verwendet wird, festgeklemmt werden kann. Der Goniometerkopf wird dann in das Goniometer eingesetzt und vor dem Kollimator in Position gebracht. Der Kollimator befindet sich in der Mitte des Röntgendetektors und dahinter befindet sich die Röntgenquelle. Von der Röntgenquelle aus wird der Röntgenstrahl durch den Kollimator geschickt, im Kollimator gebündelt und auf die Probe gerichtet. Für Röntgenstrahlen, die an der Probe vorbei gehen, ist der Schutzschirm eingebaut, damit keine zusätzliche Streuung auftritt. Sobald der Au(111)-Einkristall in den Röntgenstrahl bewegt wurde, kann mit dem Goniometer die eigentliche Ausrichtung durchgeführt werden. Das Besondere an diesem Spektrometer ist dabei, dass die Veränderung im Laue-Spektrum in Echtzeit verfolgt werden kann.

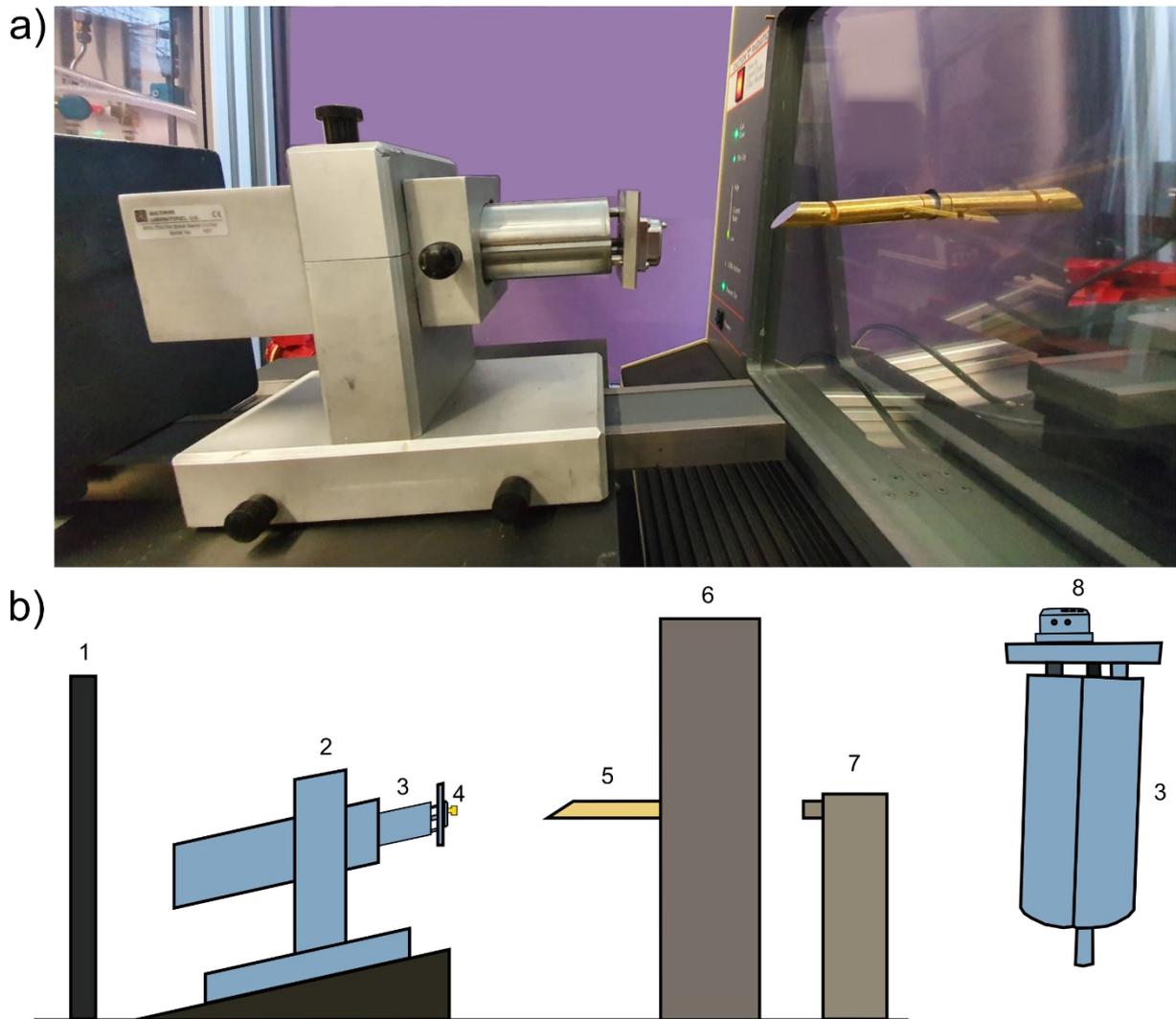


Abbildung 24: a) Laue Spektrometer der Firma Multiwire Laboratories b) schematische Darstellung des Spektrometers, die einzelnen Bestandteile sind im Text näher erklärt.

Abbildung 25a) zeigt ein Bild des Au(111)-Einkristalls im Goniometerkopf. Das Fadenkreuz dient dabei zur Veranschaulichung, wo sich der Röntgenstrahl befindet. Wird ein Spiegelkollimator verwendet, kann man somit während der Ausrichtung immer nachverfolgen, wo sich die Probe befindet und den Strahl direkt neu ausrichten. In Abbildung 25b) ist das erhaltene Laue-Spektrogramm gezeigt, in der die Ausrichtung zu der (111) Ebene sichtbar ist. Während der Messung können die hier sichtbaren Punkte nachverfolgt werden. Der Au-Einkristall wird dann mit dem Goniometer entgegen dem Röntgenstrahl gekippt, bis ein Spektrum wie in Abbildung 25b) erhalten wird. Der Reflex, der der (111) Ebene zugeordnet werden kann, befindet sich hier in der Mitte des Bildes und ist durch den Röntgenstrahl überdeckt. Ist der Au-Einkristall ausgerichtet, kann eine Laue Aufnahme mit längerer Belichtungszeit aufgenommen werden, um die Reflexe zu verstärken.

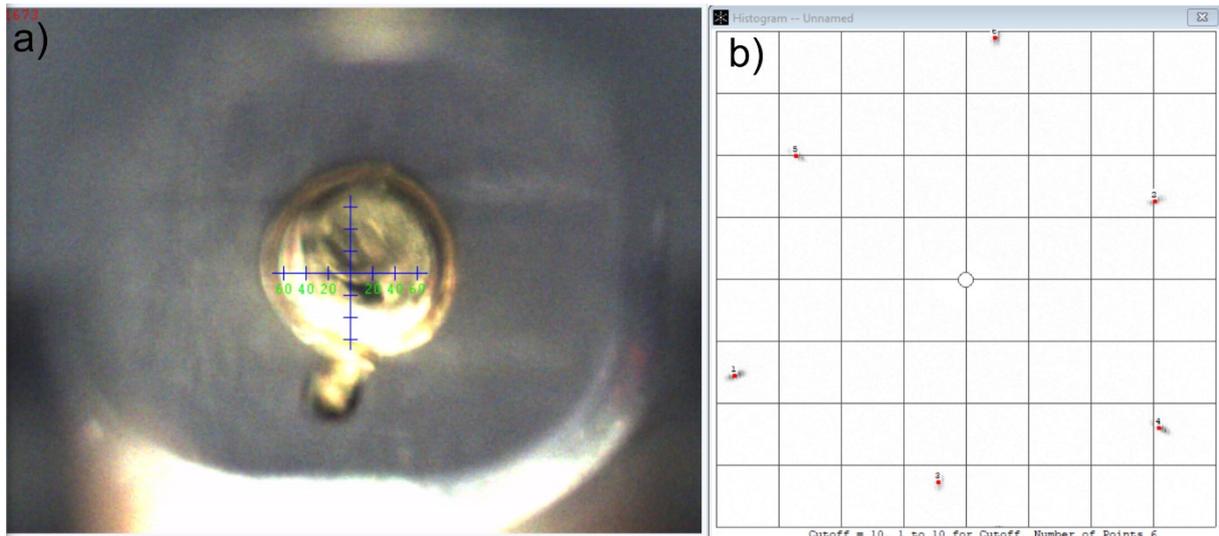


Abbildung 25: Ausrichtung des Au-Einkristalls im Laue Spektrometer, a) zeigt ein Bild des Au-Einkristalls, mit einem Fadenkreuz zur Veranschaulichung der Position des Röntgenstrahls und b) das resultierende Laue Spektrum.

In Abbildung 26 ist gezeigt, wie die Ausrichtung mit dem Laue-Spektrometer durchgeführt wird. Abbildung 26 a) zeigt noch einmal das erhaltene Spektrum. Bei der Ausrichtung wird zuerst die Symmetrie der Ebenen um die (111)-Ebene gesucht und dann die (111)-Ebene in die Mitte des Röntgenstrahls bewegt. Zur Auswertung eines Spektrums werden die Reflexe markiert (rote Punkte und kleine Ziffern in Abbildung 26a)) und dann werden die vom Programm berechneten Positionen der einzelnen Gitterebenen des Au-Einkristalls bestimmt (dafür sollte im Vorhinein die Gitterkonstante im Programm eingetragen werden). In Abbildung 26b) ist die stereografische Projektion der Kristallebenen gezeigt. Wählt man die gewünschte Ebene aus, so lässt sich mit dem Fenster aus Abbildung 26c) die Verkippung des Au-Einkristalls bezüglich der gewünschten Ebene bestimmen. In der Regel wird eine Verkippung $< 0,05^\circ$ in jede Richtung angestrebt, um eine möglichst gut geordnete Oberfläche nach dem Schleifprozess zu erhalten. Ist die Ausrichtung abgeschlossen, so wird der Goniometerkopf aus dem Goniometer herausgenommen und die Mechanik mit der Fixierungsschraube in der ermittelten Ausrichtung gesichert. Danach wird der Au-Einkristall in eine Schicht aus Epoxidharz eingegossen, damit ein sauberes Schleifergebnis erzielt werden kann. Dafür wird ein kurzer Klebestreifen um den Halter geklebt, um eine Gussform zu erhalten (Abbildung 26d)). Dies ist vor allem wichtig, da der Au-Einkristall nur mit einem Draht im Probenhalter befestigt ist und somit von den Kräften, die beim Schleifvorgang wirken, bewegt werden kann.

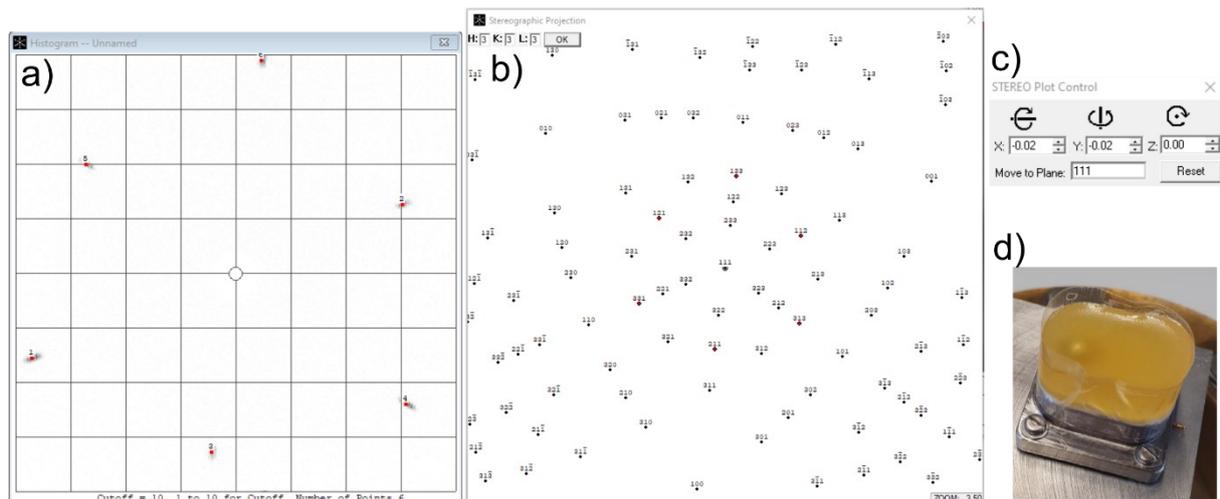


Abbildung 26: a) Laue Spektrum aus Abbildung 25, b) stereografische Projektion der Kristallebenen im Messprogramm und c) Abweichung der Kristallobersfläche von der errechneten Position der (111)-Ebene d) zeigt den in Harz eingegossenen Au-Einkristall mit einem Klebestreifen als Gussform.

Regenerieren der Oberfläche

Abbildung 27 zeigt den schematischen Aufbau der verwendeten Schleifmaschine. Die einzelnen Bestandteile sind dabei:

- ein Okular 1 für das eingebaute Mikroskop
- eine Mikroskop-Linse 2, die auf die Probe ausgerichtet werden kann
- eine drehende Schleifscheibe 3
- die Probenaufnahme 4 (durch einen Umbau kann hier der Goniometerkopf aus Abbildung 24 verwendet werden)
- eine manuelle Führung der Schleifscheibe 5

Ist der Au-Einkristall mitsamt des Goniometerkopfes gegenüber der Schleifscheibe fixiert, wird diese über die Probe bewegt, entweder manuell über die Führung oder automatisch. Zunächst wird die Probe plan geschliffen oder mit einer Diamantsäge zurechtgeschnitten. Danach wird sie in mehreren Schritten mit Schleifpapieren unterschiedlicher Körnung geschliffen.

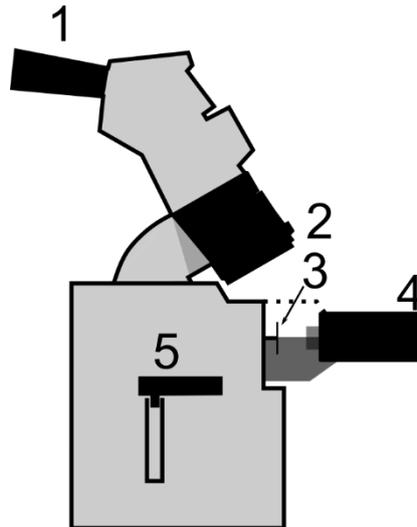


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Leica EM TXP, mit eingebautem Mikroskop, der Schleifvorrichtung und der Probenaufnahme.

Die einzelnen Schritte des Schleifens und Polierens des in Harz eingeschlossenen Kristalls werden dann, wie von Jerkiewicz et al. (Queens University, Kanada) beschrieben, durchgeführt.[33] Abbildung 28 zeigt den Stand des Schleifprozesses anhand von a) einer Aufnahme während des Schleifprozesses und b) am Ende des Schleifprozesses.

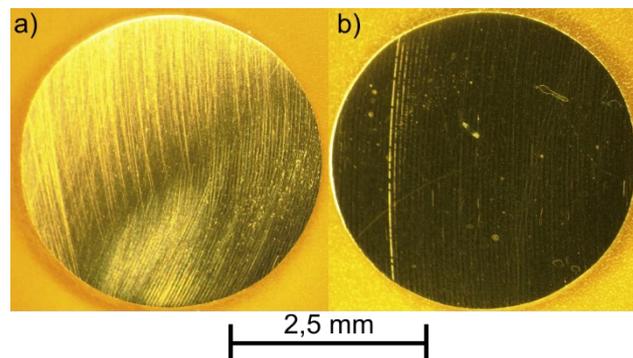


Abbildung 28: Nachverfolgung der Schleifprozesses des Au(111)-Einkristalls. a) Nach den ersten Schleifschritten mit deutlichen Kratzern in der Oberfläche, b) am Ende des Schleifprozesses mit deutlich reduzierten Kratzern. Skala in der unteren Bildmitte zur Veranschaulichung der Vergrößerung.

Nachdem die Oberfläche von sichtbaren Kratzern weitestgehend befreit wurde, muss der Au(111)-Einkristall wieder aus dem Harz herausgelöst werden. Da hierbei keine Gewalt angewendet werden darf, da sonst der Au(111)-Einkristall im schlimmsten Fall gestaucht werden kann, wurde der Halter mit dem Au(111)-Einkristall von dem Goniometerkopf abgeschraubt und in Aceton eingelegt. Nach ca. 1 h wurde der Halter wieder aus dem Aceton genommen und das aufgeweichte Harz vorsichtig mit einer Pinzette vom Au(111)-Einkristall entfernt. Nach Herausnehmen aus dem Halter wurde der Au(111)-Einkristall mit Reinstwasser gesäubert. Abbildung 29 zeigt den Au(111)-Einkristall, nachdem er aus dem Halter genommen wurde.

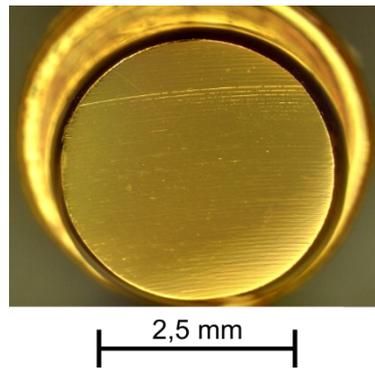


Abbildung 29: Au(111)-Einkristall nach Einlegen in Aceton und anschließender Reinigung mit Reinstwasser. Das Harz wurde rückstandslos entfernt.

Anschließend wurde der Au(111)-Einkristall im Ofen getempert. Dieser Schritt erfolgt dabei länger als nach einer Messung, da beim Schleifen die Oberfläche auch stärker beansprucht wurde als es bei einer normalen Messung der Fall ist. Nach 48 h wurde der Au(111)-Einkristall erneut im Mikroskop kontrolliert, wie in Abbildung 30 zu sehen ist.

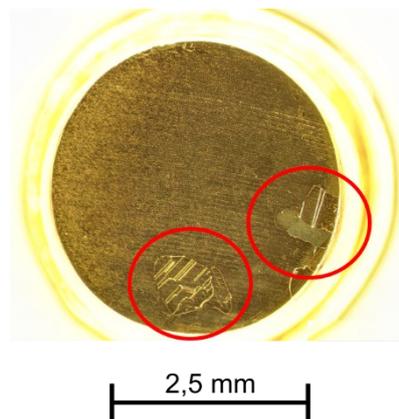


Abbildung 30: Au(111) nach 48 h tempern bei 960 °C.

Optisch gesehen sind die meisten Kratzer zwar weiterhin erkennbar, allerdings lässt dies noch kein endgültiges Urteil über den Zustand des Au(111)-Einkristalls auf der Nanometer-Skala zu. Es zeigen sich nun zwei größere Kristallite in der Oberfläche (rote Kreise). Diese stammen höchstwahrscheinlich vom vorherigen Anschmelzen des Au(111)-Einkristalls. Diese sind erst nach dem Tempern sichtbar, da die Oberfläche direkt nach dem Schleifen noch einen polykristallinen Charakter hat und erst durch das Tempern wieder einkristallin angeordnet ist. Durch ein Laue-Spektrum der Oberfläche mit einem Kollimator für eine 0,5 mm Messfläche ließ sich jedoch ermitteln, dass es sich hierbei um verdrehte (111) Oberflächen handelt (siehe Abbildung 31). Die Qualität in elektrochemischen Messungen gegenüber dem vorherigen Zustand konnte somit dennoch deutlich verbessert werden.

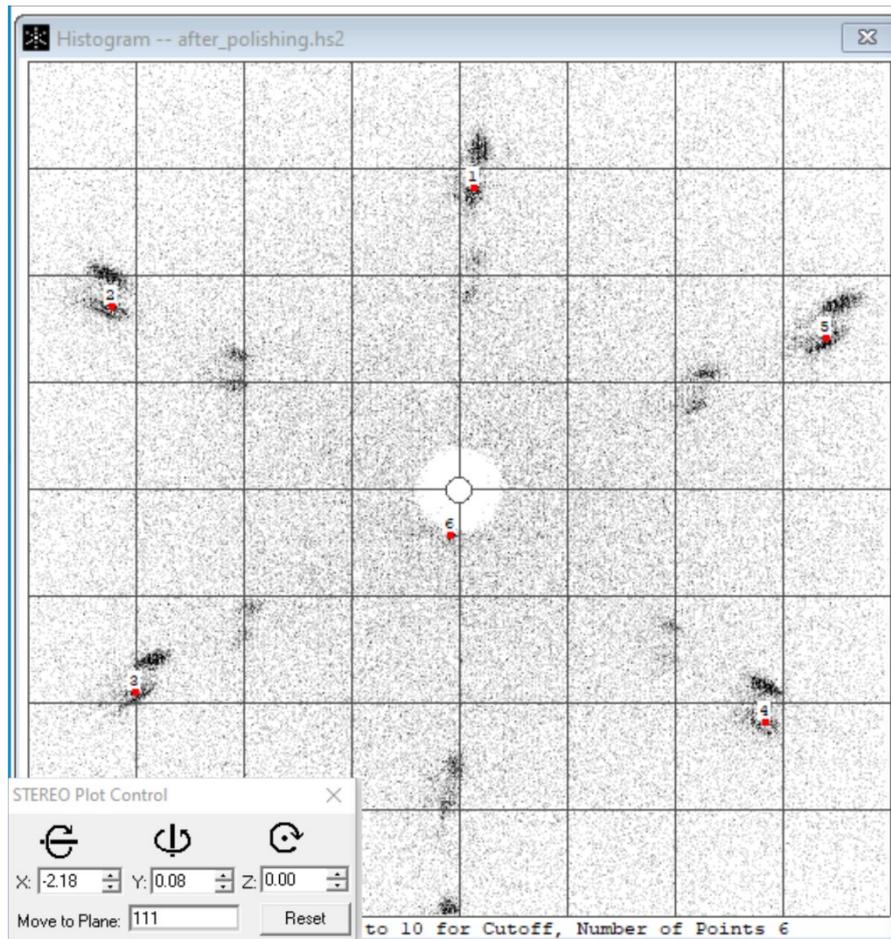


Abbildung 31: Laue Aufnahme eines Kristallits in der Oberfläche des Au(111)-Einkristalls.

3.1.2 Reinigungsverfahren

Unabhängig von der makroskopischen Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche ist auch vor einer Messung auf die Sauberkeit der Oberfläche zu achten. Eine Möglichkeit besteht darin, die Elektrode in Säure einzulegen, beziehungsweise zu tauchen (in dieser Arbeit in HNO_3 oder HCl , für 30 min bis mehrere Stunden). Die Hauptverunreinigungen, die auf diese Art und Weise entfernt werden können, sind organische Verunreinigungen beziehungsweise oberflächliche Oxide. Nach dem Einlegen muss die Elektrode sorgfältig mit Reinstwasser abgespült werden, um Reste der Säure zu entfernen. Durch Abspülen mit Aceton oder Ethanol lassen sich Lösemittelreste sowohl unpolarer als auch polarer Natur entfernen.

Liegen allerdings Verunreinigungen vor, die sich nicht nach längerer Zeit in Säure auflösen lassen, so kann der Au(111)-Einkristall elektropoliert werden, um die obersten Schichten der Metallelektrode zu oxidieren und diese mitsamt den Verunreinigungen abzulösen. Dabei wird der Au(111)-Einkristall in 0,1 M H_2SO_4 getaucht und es wird eine Netzspannung von 5 V gegen einen Graphitstab angelegt. Die dabei entstandene Au-Oxidschicht wird anschließend

mit 1M HCl aufgelöst. Dieser Schritt sollte jedoch nur verwendet werden, wenn keine andere Möglichkeit besteht, da hierdurch bei falscher Anwendung die Oberfläche des Au(111)-Einkristalls stark aufgeraut werden kann, wenn beim Oxidationsvorgang beispielsweise eine zu heftige Blasenbildung auftritt.

3.1.3 Tempern

Um eine Elektrode für eine Untersuchung vorzubereiten, wird sie in der Regel vor dem Einsatz getempert. Das bedeutet die Temperatur der Elektrode wird nahe dem Schmelzpunkt des Materials gehalten, sodass die obersten Atomlagen mobil werden. Um den Effekt positiv zu beeinflussen, kann dieser Schritt durch eine geeignete Atmosphäre (Vakuum oder beispielsweise Schutzgas mit wenigen vol% H₂-Gas) unterstützt werden. Dadurch kann sich die Oberfläche wieder glätten und bei Materialien wie Au auch thermisch rekonstruieren. Für Au-Elektroden wird dieser Vorgang typischerweise in einem Muffelofen bei 960 °C über Nacht durchgeführt.

Als alternative Methoden den Au(111)-Einkristall zu tempern, stehen das Flammentempere oder induktives Tempern zur Verfügung. Beim Flammentempere wird der Au(111)-Einkristall in eine Bunsenbrenner Flamme gehalten und bis zur Rotglut erhitzt. Sobald dies erreicht ist, wird der Au(111)-Einkristall für mindestens fünf Minuten auf dieser Temperatur gehalten, indem er vorsichtig aus der Flamme genommen wird und langsam wieder durch die Flamme bewegt wird. Nach Beenden des Tempervorgangs wird der Au(111)-Einkristall unter einem N₂-Gasstrom abgekühlt.

Beim induktiven Tempern wird mit Hilfe einer wassergekühlten Kupferspule ein induktives Feld erzeugt, wodurch elektrisch leitende Materialien erhitzt werden können. Wird die verwendete Frequenz zur Erzeugung des induktiven Feldes verändert, so kann die Temperatur sehr genau eingestellt werden. Zur Kontrolle der Temperatur wird ein Infrarot-Thermometer (IMPAC Infrared Thermometer IGAR 12-LO) verwendet. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass hier unter Inertatmosphäre gearbeitet werden kann, indem der Au(111)-Einkristall in einem Glasgefäß platziert wird, das mit N₂ geflutet werden kann. Dadurch kann eine Aufrauhung oxidationsempfindlicher Einkristalle beim Tempervorgang vermieden werden. [90]

3.1.4 Präparation unterschiedlicher Referenzelektroden

Im Laufe dieser Arbeit wurden unterschiedliche Referenzelektroden eingesetzt. Dabei handelt es sich um einen Platindraht (Kapitel 4.1, 4.2.1, 4.2.3 a) und 4.4), einen mit AgCl beschichteten Silberdraht (4.2.3 b)), einen mit AlPO_4 beschichteten Aluminiumdraht (4.2.3 c)) und eine eigens in Zusammenarbeit mit Fabian Schütt (Uni Ulm) und Maximilian Eckl (Uni Ulm) entwickelte Mikro-Referenzelektroden (4.2.3d) und 4.3). Die Präparation soll an dieser Stelle kurz erklärt werden, die verwendeten Materialien können in 3.4 nachgeschlagen werden.

- Eine verwendete Referenzelektrode ist ein Platindraht ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$, Länge = 20 mm). Dieser wurde vor Gebrauch entsprechend der verwendeten Messzelle in Form gebogen und in der H_2 -Flamme ca. 1 min zum Glühen gebracht. Sobald der Draht Raumtemperatur erreicht hatte, wurde er direkt in die Messzelle überführt. Vorteile dieser Elektrode liegen in der geringen Größe (aufgrund der zeitintensiven Präparation der Elektrolyte wird ein geringes Volumen verwendet) und der schnellen Präparation vor jeder Messung, sowie der einfachen Art der Lagerung. Ein Nachteil ist jedoch, dass aufgrund des direkten Kontakts dieser Referenzelektrode zum untersuchten Elektrolyten jede Veränderung im System auch eine Verschiebung des Referenzpotentials verursachen kann.
- Bei der Präparation der Ag/AgCl-Referenz wurde ein Silberdraht ($\varnothing = 0,5 \text{ mm}$, Länge = 20 mm) in einer 0,1 M HCl-Lösung für 3 min bei 10 V (Gegenelektrode Graphitstab mit $\varnothing = 3 \text{ mm}$ und 5 cm Eintauchtiefe) oxidiert, sodass sich ein weißer Beschlag bildet. Hierbei ist die Annahme, dass sich mit der AgCl Beschichtung ein Redox-Paar ähnlich einer kommerziellen Ag/AgCl-Elektrode einstellt. Diese Elektrode erfüllt ebenfalls die Anforderungen an die Größe und wurde bereits in anderen Untersuchungen verwendet.[71,77,91,92] Allerdings wurde bei der Verwendung dieser Elektrode festgestellt, dass die AgCl-Schicht in verwendeten Elektrolyten dieser Arbeit löslich ist und damit verworfen. (siehe Kapitel 4.2.3 b))
- Für die Al/ AlPO_4 Referenz wurde der Al-Draht zuerst für 5 min in KOH geätzt, um die Oxidschicht von der Oberfläche zu entfernen. Nach sorgfältigem Waschen des Drahtes mit Reinstwasser wurde der Draht für weitere 5 min in H_3PO_4 eingelegt, sodass sich eine AlPO_4 -Beschichtung bildet. Die Annahme ist, dass die Beschichtung zu einem Redox-Paar führt und ein stabiles Potential zur Messung entsteht. Zusätzlich soll die Phosphatbeschichtung eine Rückbildung der Oxidschicht auf der Drahtoberfläche verhindern. Da sich Aluminiumoxid oder -phosphat schlecht

beziehungsweise nicht in den in dieser Arbeit verwendeten Elektrolyten löst, wurde die Elektrode ausgewählt.

- Die letzte Art von Referenz-Elektroden, die eingesetzt wurden, sind selbst konstruierte Mikroreferenz-Elektroden.[32] Für diese wurden zwei unterschiedliche Versionen entwickelt, eine auf Basis einer Glaskapillare und eine auf Basis eines Chemikalien-resistenten Kunststoffes (PVDF), der mit einem 3D-Drucker gedruckt werden kann. Vor der Verwendung wurden alle Einzelteile sorgfältig gereinigt. Die Bestandteile aus Glas und PVDF wurden in Carosche Säure eingelegt und wie die Magnesia-Stäbchen drei Mal in Reinstwasser ausgekocht. Die Drähte wurden vorsichtig abgeschliffen und ausgiebig mit Reinstwasser gereinigt. Alle restlichen Teile wurden gründlich mit Isopropanol, Aceton und Reinstwasser gereinigt. Die Einzelteile in Abbildung 32a) sind dabei die Glaskapillare mit Glasfritte 1, zwei unterschiedliche Teflon-Schrumpfschläuche 2 und 4, ein Metall-Draht mit einem Durchmesser von 1 mm 6, eine Metallschraube der Größe M2x10 3, ein Kabelschuh für den 1 mm Draht ohne Isolierung 7 und eine Lötöse mit einem 90° Winkel 5. Um den Draht an der Schraube befestigen zu können, muss der untere Teil der Schraube rundherum abgeschliffen werden, um eine Form zu erhalten, wie sie in 8 angedeutet ist. Danach kann der Metall-Draht mit der Schraube über den Kabelschuh verbunden werden, in dem er auf beide mit einer Crimpzange gepresst wird. Die Schraube wird anschließend durch die Lötöse gesteckt, damit diese später als Kontakt zum Potentiostaten genutzt werden kann. Um einen Kontakt der Verbindung zwischen Draht und Schraube zu der Elektrolytlösung der Referenzelektrode zu verhindern, wird der kleinere Teflon-Schrumpfschlauch ($\varnothing = 2 \text{ mm}$) über den Kabelschuh gezogen und erwärmt, um ihn an dieser Stelle zu fixieren. Das Ergebnis ist in 9 dargestellt. Um nun den Draht in der Glaskapillare befestigen zu können, muss der andere Teflon-Schrumpfschlauch ($\varnothing = 4,7 \text{ mm}$) in die offene Seite der Kapillare gesteckt werden und über den Rand gestülpt werden. Nun muss auch dieser Schrumpfschlauch vorsichtig erhitzt werden, um an der Glaskapillare befestigt zu werden, damit er als Gewinde für die Schraube dienen kann 10. Zuletzt wird der Elektrolyt mit Hilfe einer Spritze und einer dünnen Kanüle in die Glaskapillare eingefüllt und der Draht in die Kapillare eingesetzt. Die Schraube kann dann im Teflon-Schrumpfschlauch der Glas-Kapillare festgezogen werden und die Referenzelektrode ist fertiggestellt 11. Abbildung 32b) zeigt die Einzelteile und die Schritte für den Aufbau einer Mikro-Referenzelektrode aus PVDF. Ein Gehäuse aus PVDF mit einer Kapillare mit einem Durchmesser von 4 mm 5 und einem Deckel 1, ein Metalldraht 4, ein Magnesia-Stäbchen 2 und ein Schrumpfschlauch 3. Im Gegensatz zu der Glasfritte wird bei dieser Referenzelektrode ein Magnesia-

Stäbchen als Diaphragma verwendet. Damit die Mikro-Referenzelektrode dicht ist, wird das Magnesia-Stäbchen im unteren Ende der PVDF-Kapillare eingeschoben 6 und mit einem chemikalienstabilen Epoxidharz eingeklebt 7. Das Loch im PVDF-Deckel hat einen identischen Durchmesser wie der Draht, damit nach Einschieben des Drahtes 9 ein dichter Sitz gewährleistet werden kann. Als nächstes wird der Elektrolyt eingefüllt, allerdings muss der Deckel nur aufgesetzt werden, danach der Schrumpfschlauch 8 über die Verbindung zwischen PVDF-Kapillare und Deckel geschoben werden und vorsichtig erhitzt werden, um die Referenzelektrode zu verschließen 10. Hier muss darauf geachtet werden, dass die Erhitzung schnell erfolgt, damit sich der Elektrolyt im Inneren der Referenzelektrode nicht zu sehr aufheizt. Für diese Arbeit wurden zwei unterschiedliche Mikro-Referenzelektroden verwendet, eine Cu-Referenzelektrode mit dem Elektrolyten 0,1 M CuCl_2 in ChCl und TFAcA (1:2,25) und eine Ag-Referenzelektrode mit einem Elektrolyten bestehend aus mit AgCl gesättigter 1 M $\text{KCl}_{(\text{aq})}$. Letztere wurde für Messungen im wässrigen Medium verwendet.

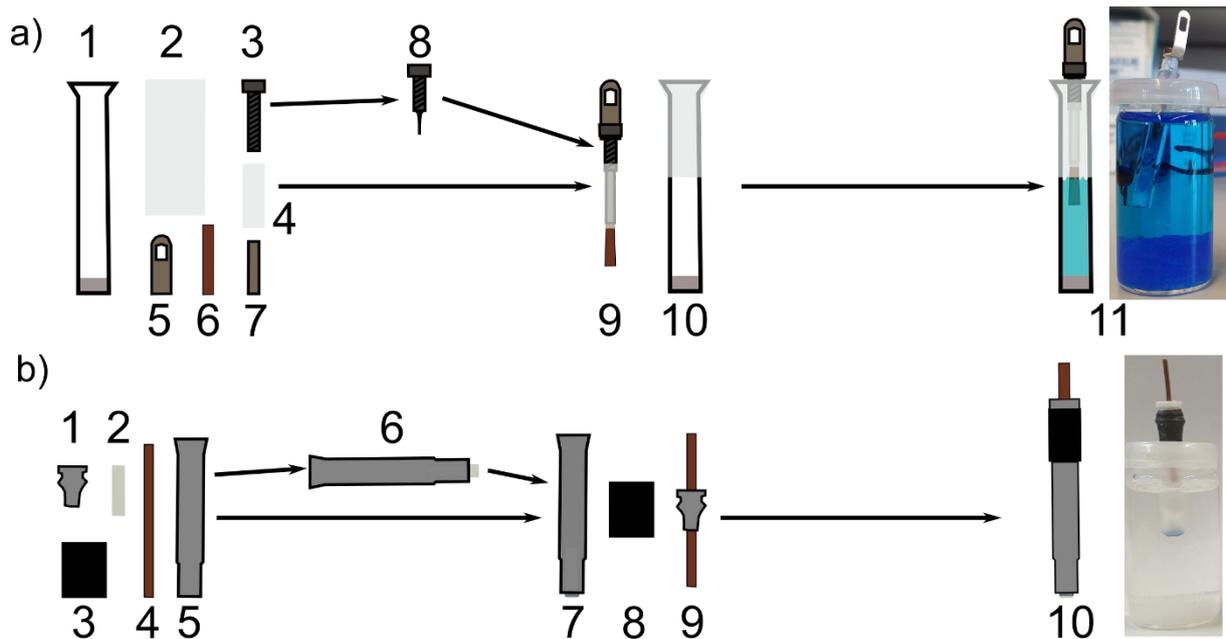


Abbildung 32: Schematische Darstellung des Zusammenbaus einer a) Mikro-Referenzelektrode aus Glas und b) Mikro-Referenzelektrode aus PVDF, eine Erklärung der Teile und Schritte ist im Text gegeben.

3.2 Präparation der Elektrolyte

Im folgenden Kapitel wird die Aufreinigung sowie die Präparation der Elektrolyte erläutert.

3.2.1 Vorbereitung der Salze und HBDs

Alle festen Komponenten für die Verwendung als DESs wurden vor Verwendung noch aufgereinigt. Dabei gibt es einen Unterschied zwischen Salzen und HBDs, da sich diese in ihrem jeweiligen Dampfdruck unterscheiden.

ChNO_3 und Ch_2SO_4 wurden über Zugabe der entsprechenden Säuren (HNO_3 beziehungsweise H_2SO_4) zu einer wässrigen ChOH Lösung, wie in der Literatur beschrieben, hergestellt.[93,94] Die Cholin-basierten Salze (ChCl , ChNO_3 , Ch_2SO_4) wurden vor Gebrauch mindestens 2-mal aus Ethanol umkristallisiert. Dafür wurden sie bei $80 - 85\text{ °C}$ unter Rückfluss in Ethanol gelöst. Ein paar Tropfen Reinstwasser wurden hinzugegeben, um sicherzustellen, dass alle Verunreinigungen in Lösung sind, bevor der Kristallisationsvorgang eingeleitet wurde.

Die HBDs (Harnstoff, TFAcA) wurden in einer Sublime aufgereinigt. Dafür wird der Stoff in einer Glasröhre vorgelegt, über der ein Kühlfinger platziert wird. Anschließend wird mittels Unterdruck (ca. $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar) und Erhitzen auf $60 - 80\text{ °C}$ die Sublimation des Stoffes eingeleitet und eine Kondensation des Stoffes am mit Fließwasser gekühlten Kühlfinger (ca. $10 - 15\text{ °C}$) genutzt. Ethylenglykol (EG) als bei Raumtemperatur flüssiger Bestandteil wurde ohne weitere Aufreinigung verwendet.

3.2.2 Herstellung der Elektrolytlösungen

In einer Glasröhre mit Glasolive werden die Elektrolytlösungen durch Mischen der einzelnen Komponenten im eutektischen Verhältnis (z.B. ChCl und Harnstoff Molverhältnis 1:2) und nachfolgendem Erhitzen auf $60 - 80\text{ °C}$ unter ständigem Rühren bis eine klare Flüssigkeit erhalten wird, hergestellt. Nach Abkühlen der Flüssigkeit auf Raumtemperatur werden die Elektrolyte noch für mindestens 2 h mittels einer Schlenkapparatur bei $10^{-2} - 10^{-3}$ mbar evakuiert, um zu vermeiden, dass sich O_2 oder H_2O im System gelöst befindet. Danach werden die Elektrolyte entweder evakuiert oder unter N_2 Atmosphäre in die Glovebox überführt.

3.3 Verwendete Messzellen und Messmethoden

Im Folgenden werden die verwendeten Messzellen und die Durchführung der Messmethoden erklärt.

Impedanz-Zelle

Eine Zelle, die in dieser Arbeit verwendet wurde, wird im Folgenden als Impedanz-Zelle bezeichnet. Diese wurde bereits in früheren Arbeiten in dieser Arbeitsgruppe verwendet und ist für Impedanzspektroskopie optimiert.[77,78,91] Dafür ist der Aufbau der Arbeits- und Gegenelektrode zueinander sehr wichtig.[72] Zum einen ist ein geringer Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode nötig, damit das zu untersuchende System davon nur wenig beeinflusst wird. Dies wird durch einen geringen Abstand zwischen den beiden Elektroden realisiert. Zum anderen sorgt eine parallele Anordnung dafür, dass die elektrischen Feldlinien geradlinig verlaufen und Effekte einer Streuimpedanz werden verringert. Zusätzlich ist die Größe der Gegenelektrode wichtig, da diese dazu benötigt wird, den Stromfluss an der Arbeitselektrode konstant zu halten. Eine größere Oberfläche bedeutet dabei, dass mehr Elektronen durch Polarisierung der Elektrode aufgenommen beziehungsweise abgegeben werden können und unerwünschte Nebenreaktionen, die entgegengesetzt zur untersuchten Reaktion stattfinden, reduziert werden. Die einzelnen Komponenten der Zelle sind in Abbildung 33 zu sehen (angelehnt an die Zeichnung aus [77]). Dabei gilt zu beachten, dass sich der Aufbau in drei Teile aufteilen lässt. Eine dünnere Platte wird parallel auf einen größeren Block geschraubt und zwischen diesen beiden Teilen befindet sich der Zellkörper aus PCTFE (Kel-F®). In Abbildung 33a) ist der obere, dünnere Teil der Messzelle schematisch dargestellt. An diesem wird eine Au-Folie als Gegenelektrode mit der Messzelle festgeklemmt, welche anschließend mit PCTFE-Schrauben befestigt wird. Die Metallplatte (Edelstahl) dient dabei als Kontakt zur Gegenelektrode. Abbildung 33b) zeigt den unteren Teil der Messzelle, bei dem auf den Metallblock (Edelstahl) die Arbeitselektrode (meistens in Form eines Au(111)-Einkristalls mit 12 mm Durchmesser) gelegt wird, auf den der obere Teil der Zelle aufgelegt und mit Schrauben fixiert wird. Abbildung 33c) zeigt einen Querschnitt der aufgebauten Messzelle, mit den Positionen der einzelnen Elektroden. In Abbildung 33d) sieht man den eigentlichen Zellkörper, in welchem mittig ein Draht als Referenzelektrode befestigt werden kann. Der Elektrolyt wird über ein kleines Loch neben der Referenzelektrode zugegeben. Das Innenvolumen der Zelle beträgt dabei $0,3 \text{ cm}^3$. Ein Nachteil dieser Zelle besteht darin, dass nur dünne Drähte als Referenz-Elektroden verwendbar sind und somit keine herkömmlichen

Referenzelektroden, die einen eigenen Elektrodenraum für die Referenzelektrode besitzen, eingesetzt werden können. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass die Arbeitselektrode mit einer Gummidichtung (PTFE) festgeklemmt wird. Dadurch können sogenannte Kriechströme zwischen der Dichtung und der Arbeitselektrode entstehen, die bei einer Messung die Ergebnisse verfälschen können.

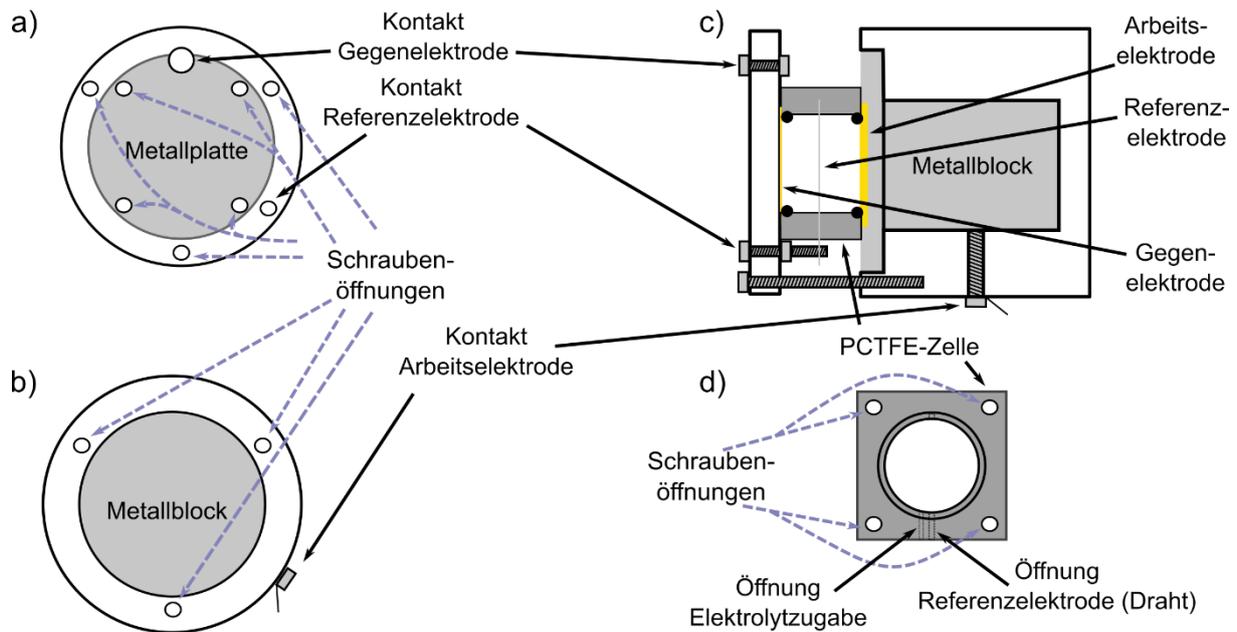


Abbildung 33: Darstellung der Impedanz-Messzelle. a) obere Kontaktplatte, b) unterer zylindrischer Block, c) Querschnitt der aufgebauten Messzelle und d) eigentlicher Zellkörper. (nach [77])

Elektrochemische Messzelle für Immersionsexperimente

Eine zweite Messzelle wurde hauptsächlich für sogenannte Immersionsmessungen verwendet, die für die Bestimmung des Nullladungspotentials dienen. Abbildung 34 zeigt den Aufbau dieser Messzelle.

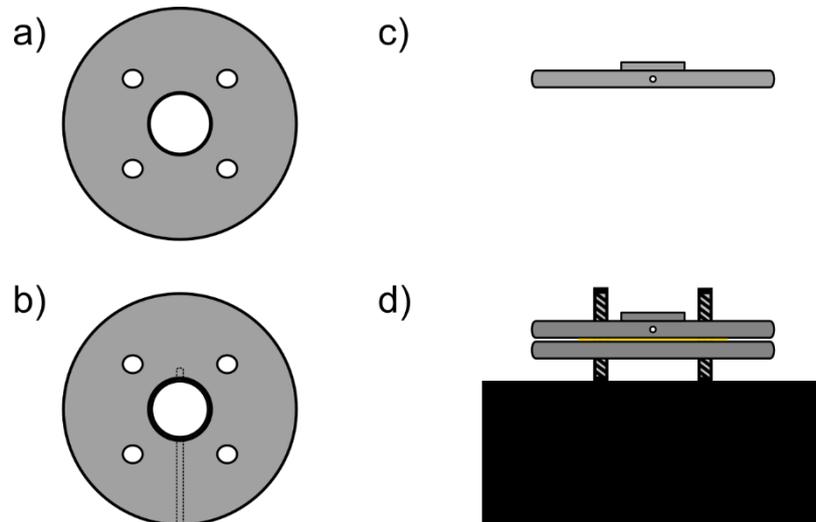


Abbildung 34: Darstellung der Messzelle für Immersionsmessungen. a) unterer Teil der Messzelle, b) Draufsicht auf den oberen Teil der Messzelle, c) Seitenansicht auf den oberen Teil der Messzelle und d) aufgebaute Zelle auf Standfuß, mit eingeklemmter Gegenelektrode.

In Abbildung 34a) ist der untere Teil der Messzelle dargestellt, der auf den Standfuß gelegt und auf dem die Gegenelektrode platziert wird. In Abbildung 34b) und Abbildung 34c) ist der obere Teil zu sehen, der über der Gegenelektrode platziert wird. Sind beide Teile wie in Abbildung 34d) übereinander auf dem Standfuß platziert, fixiert man beides mit Hilfe von Schraubmuttern. Das kleine Loch an der Seite der Messzelle ist für eine Referenz-Elektrode in Form eines Drahtes vorgesehen. Die Zelle ist dabei nach oben offen, somit kann die Arbeitselektrode von oben in die Zelle getaucht werden, und in hängender Meniskuskonfiguration gemessen werden. Diese Messzelle hat den Vorteil, dass hierbei eine Kontaktierung der Arbeitselektrode unter Potentialkontrolle möglich ist. Dies ist für die Messung von Eintauchstromtransienten unerlässlich. Allerdings ist auch hier nur ein Draht als Referenzelektrode verwendbar und zusätzlich ist die offene Art der Zelle anfälliger für Verunreinigungen aus der Umgebung. In der Glovebox wären das neben Staub beispielsweise Lösemittel aus der Gasphase.

Entwicklung einer neuen Messzelle für kleine Elektrolytvolumina

Um die genannten Probleme der bisherigen Messzellen zu beheben (siehe nachfolgende Auflistung), wurde im Rahmen der Arbeit zusammen mit Fabian Schütt (Uni Ulm) und Maximilian Eckl (Uni Ulm) eine neue Messzelle entwickelt.[32] Die Anforderungen an die Messzelle sind dabei:

- Die Gegenelektrode sollte im besten Fall eine größere Fläche aufweisen als die Arbeitselektrode.
- Eine stabilere Referenzelektrode, in Form einer Mikro-Referenzelektrode sollte verwendbar sein.
- Die Arbeitselektrode sollte in einer hängenden Meniskuskonfiguration verwendet werden können.
- Die Messzelle sollte gegen äußere Verunreinigungen geschützt sein.

In Abbildung 35 ist eine neue Messzelle, die diesen Anforderungen entspricht, dargestellt. Dabei sind zwei hauptsächliche Unterschiede zu der Messzelle aus Abbildung 34 zu nennen. Zum einen ist der gesamte Aufbau in einer Glasröhre installiert, die mit Schraubverbindungen an beiden Enden verschlossen werden kann. Der Boden der Glasröhre hat 4 Schrauben, an denen die eigentliche Messzelle befestigt werden kann. Ebenfalls sind die Anschlüsse für die Referenz- und die Gegenelektrode mit Kabeln am unteren Ende durchgeführt. Die eigentliche Messzelle besteht dabei wieder aus zwei Teilen, zwischen denen die Gegenelektrode eingeklemmt wird. In Abbildung 35b) lässt sich dabei erkennen, dass ein Draht zur Kontaktierung der Gegenelektrode in die eingelassenen Rillen des unteren Teils des Zellkörpers eingesetzt werden kann. Der obere Teil des Zellkörpers besitzt einen zusätzlichen Aufbau, in dem eine Mikro-Referenzelektrode befestigt werden kann. Im oberen Schraubdeckel der Glasröhre ist ein Loch eingelassen, durch das die Arbeitselektrode mit einem Elektrodenhalter hindurchgeführt werden kann. Auf diese Weise ist während der Messung die eigentliche Messzelle vor Staub oder anderen Verunreinigungen von außen geschützt und ermöglicht außerdem eine Kontaktierung der Arbeitselektrode in der hängenden Meniskuskonfiguration. Die Arbeitselektrode kann von oben in den Elektrolyten getaucht werden. Als Gegenelektrode wird in der Regel eine Graphitscheibe verwendet und die Referenzelektrode kann mit einer Halterung in der Messzelle fixiert werden. Der komplette Aufbau ist dabei in einer verschraubbaren Glasröhre verkapselt.

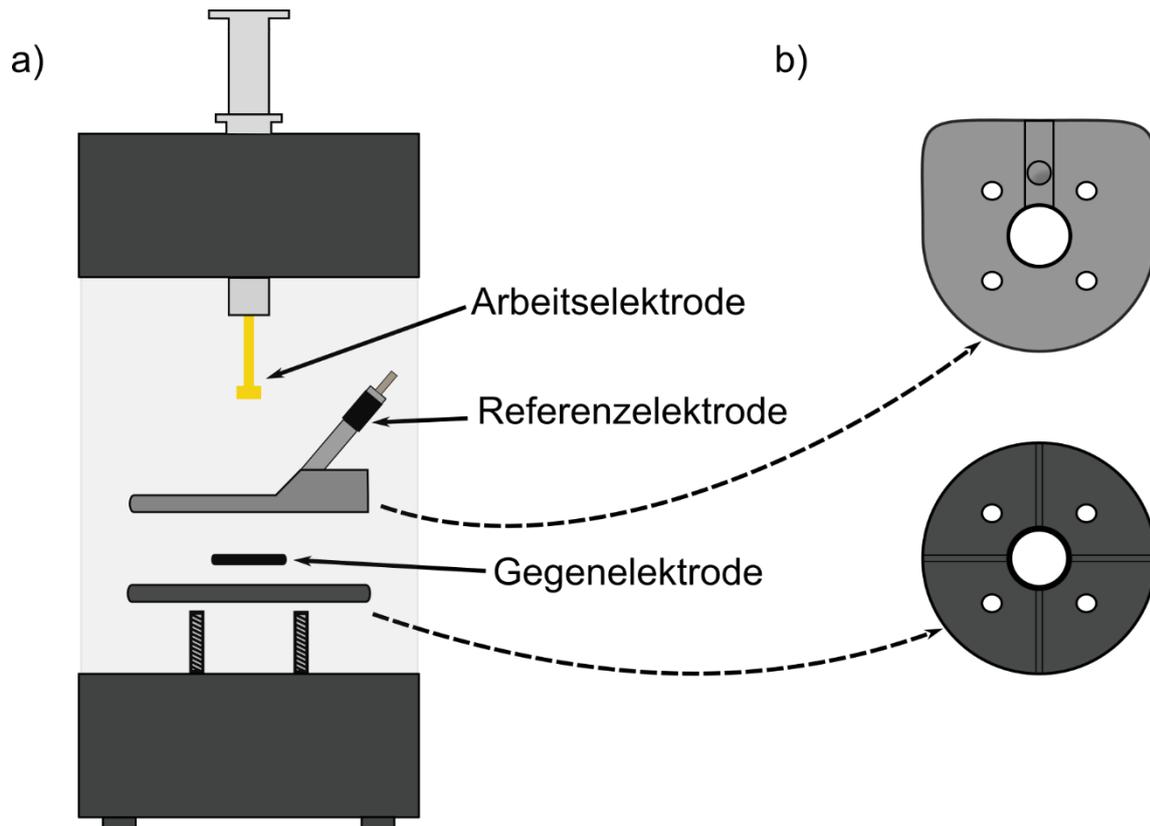


Abbildung 35: Schematische Darstellung der neuen Messzelle. a) zeigt alle Komponenten in der Seitenansicht, b) zeigt den unteren und den oberen Teil der Messzelle in der Draufsicht.

Experimentelle Durchführung der elektrochemischen Messungen

Alle Messungen in wasserfreien Medien wurden in einer Glovebox (MBraun, LABStar) unter einer N_2 -Atmosphäre durchgeführt. In der Glovebox wurde ein IM 6 Potentiostat der Firma Zahner Elektrik verwendet.

Für die Impedanzmessungen wurde zuerst am erwünschten Potential gewartet (typischerweise so lange wie die eigentliche Messung dauert, allerdings mindestens für 10 min) bevor die Messung gestartet wurde. Als Anregungsamplitude der Wechselspannung wurden 2,5 mV gewählt, der Frequenzbereich wurde zwischen 100 kHz und 100 mHz gewählt.

Vor jeder Immersionsmessung wurde der verwendete Au(111)-Einkristall frisch in der Flamme getempert, um eine Temperatur-induzierte rekonstruierte Oberfläche zu erhalten. Danach wurde der Au(111)-Einkristall in die Glovebox überführt und unter Potentialkontrolle beim erwünschten Potential in den Elektrolyten getaucht.

Für die Messungen im wässrigen Medium wurde ein Sp-300 Potentiostat der Firma BioLogic verwendet. Es wurde die gleiche Messzelle wie bei Messungen in der Glovebox eingesetzt, siehe Abbildung 35. Um dennoch eine möglichst O₂-freie Messung zu gewährleisten, wurde der Innenraum der Glasröhre mindestens 1 h vor jeder Messung mit N₂ geflutet und der Elektrolyt ebenfalls mit N₂ angereichert, um gelöstes O₂ aus der Flüssigkeit zu verdrängen.

3.4 Verwendete Materialien

In Tabelle 2 sind die verwendeten Arbeitselektroden aufgelistet und Tabelle 3 beinhaltet die Chemikalien zur Herstellung der verwendeten Elektrolyte. Tabelle 4 listet die Gase auf, die innerhalb der Arbeit verwendet wurden und Tabelle 5 beinhaltet die wichtigsten sonstigen verwendeten Chemikalien.

Tabelle 2: Verwendete Arbeitselektroden

Material	Art	Abmessung	Hersteller
Au	Au(111)-Einkristall	12 x 2 mm	MaTeCK, Jülich
Au	Au(111)-Einkristall	4 x 2 mm	MaTeCK, Jülich
HOPG	ZYA	12 x 2 mm	Veeco Instruments inc. USA

Tabelle 3: Bestandteile der Elektrolyte

Chemikalie	Reinheit	Verwendungszweck	Hersteller
Cholinchlorid	>98%	DES Salz	Alfa Aesar, Kandel
Cholinhydroxid 46% in wässriger Lösung	-	Herstellung DES Salze	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Harnstoff	99%	DES HBD	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Ethylenglykol	99,8%	DES HBD	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Trifluoracetamid	97%	DES HBD	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Reinstwasser	18,2 MΩ cm ⁻¹ bei 25 °C, < 3 ppb TOC	DES HBD	Sartorius, Göttingen (Sartorius Arium 611 UV Wasserauf-

reinigungssystem)

Tabelle 4: Verwendete Gase

Chemikalie	Reinheit	Verwendungszweck	Hersteller
Wasserstoff H ₂	N 5.0	Flammentemporn	MTI Industriegase, Neu-Ulm
Stickstoff N ₂	N 5.0	Schutzgas	MTI Industriegase, Neu-Ulm
Propan	-	Flammentemporn	MTI Industriegase, Neu-Ulm

Tabelle 5: Verwendete sonstige Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Verwendungszweck	Hersteller
Ethanol	>99,9%	Reinigung und Lösemittel	VWR, Bruchsal
Aceton	>99%	Reinigung	VWR, Bruchsal
Isopropanol	>98%	Reinigung	VWR, Bruchsal
Salpetersäure 65%	Emsure ®	Reinigung, Herstellung von DES-Salzen	Merck, Darmstadt
Salzsäure	Suprapure ®	Reinigung, Chloridschicht für Drähte	Merck, Darmstadt
KCl	99,999% Suprapure ®	Mikroreferenz Bodensatz	Merck, Darmstadt
CuCl ₂	>99% wasserfrei	Mikroreferenz Salz	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Schwefelsäure	>95%, technisch	Reinigung	VWR, Bruchsal
H ₂ O ₂	30% zur Synthese	Reinigung (Carosche Säure)	VWR, Bruchsal
KOH	99,99%	Referenz-Draht ätzen	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Phosphorsäure	85 Gew.-%	Referenz-Draht beschichten	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
1 mm Cu-Draht	4N8	Kontakt Mikro-Referenzelektrode	MaTeCK, Jülich
1 mm Ag-Draht	5N	Kontakt Mikro-	MaTeCK, Jülich

			Referenzelektrode	
0,5 mm Pt-Draht	99,99%		Referenzelektrode	MaTecK, Jülich
0,5 mm Al-Draht	99,95%		Referenzelektrode	MaTecK, Jülich
0,5 mm Au-Folie	99,99%		Gegenelektrode	Götze, Berlin
Grafitstab $\varnothing = 3$ mm und $\varnothing = 12$ mm	-		Gegenelektrode (12 mm), Elektropolieren (3 mm)	Goodfellow, Hamburg
Ferrocen	98%		Stabilitätsmessungen	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Acetonitril, wasserfrei	>99,95%		Stabilitätsmessungen	VWR, Bruchsal
TBAPF ₆	98%		Stabilitätsmessungen	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Gummiring aus PTFE (Isolast [®])	-		Abdichtung Messzellen	der SAHLBERG, Feldkirchen
Magnesiastäbchen	-		Mikro- Referenzelektroden Bestandteil	VWR, Bruchsal
PVDF Filament	-		Mikro- Referenzelektroden Bestandteil, Zellen	Arkema, Düsseldorf
PTFE- Schrumpfschlauch	-		Mikro- Referenzelektroden Bestandteil	Bohlender, Grünsfeld
Schrumpfschlauch	-		Mikro- Referenzelektroden Bestandteil	Conrad, Hirschau

4 Charakterisierung der DESs & Verbesserung der Messungen

Das folgende Kapitel befasst sich damit, den Einfluss der vorgenommenen Veränderungen im Versuchsaufbau auf die Messungen zu untersuchen. Es werden die Form der Messkurve der Zyklovoltammogramme oder die Kramer-Kronig-Relation der EIS-Spektren beurteilt. Hierfür werden ausgewählte Daten herangezogen, um die Probleme während der Untersuchungen aufzuzeigen und das Resultat der vorgenommenen Veränderungen darzustellen. Alle Messungen wurden mehrfach mit qualitativ vergleichbaren Ergebnissen durchgeführt. (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) und (iii) ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) wurden als Benchmark Systeme für diese Arbeit verwendet. ChCl und Harnstoff beziehungsweise ChCl und EG wurden ausgewählt, da diese zu den prominentesten Vertretern der DESs gehören.[21,22,35] ChCl und TFAcA wurde untersucht, da hier interessante Eigenschaften bezüglich der Gefrierpunktserniedrigung in der Literatur berichtet wurden.[22] In Kapitel 4.1 wird in den Messzellen, die zu Beginn der Arbeit im Institut vorhanden waren, jedes System charakterisiert. Für die Messungen in Kapitel 4.2 werden sowohl alle Elektrolytkomponenten als auch alle Komponenten des Aufbaus verbessert und der Effekt jeweils an den drei Benchmark Systemen überprüft. Für Kapitel 4.2.1 werden die Ausgangsstoffe der Elektrolytlösungen aufgereinigt, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Kapitel 4.2.2 beschreibt die Probleme, die nach Anschmelzen des Au-Einkristalls auftreten und zeigt den Einfluss des Schleifens wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, auf elektrochemische Messungen. In Kapitel 4.2.3 wird die fehlende Stabilität von Draht-Referenzelektroden in den in dieser Arbeit verwendeten Systemen dargestellt und mit der Stabilität der Mikroreferenzelektroden, die in Kapitel 3.1.4 beschrieben sind, gegenübergestellt. In Kapitel 4.3 werden die aufgereinigten Elektrolyte, der neu geschliffene Au(111)-Einkristall und die Mikroreferenzelektroden in der neu entwickelten elektrochemischen Messzelle vermessen, die in Kapitel 3.3 beschrieben ist. Das Ziel ist die Untersuchung der Grenzschicht zwischen einer Au(111)-Oberfläche und DESs, im Besonderen das Adsorptionsverhalten auf der Oberfläche. Außerdem wird in Kapitel 4.3 das Verhalten der Anionen in DESs untersucht, indem neben Cl^- auch NO_3^- und SO_4^{2-} als Anionen untersucht werden. Im Hinblick auf mögliche Anwendungen für DESs wurde in Kapitel 4.4 das System Au(111) in ChClO_4 und EG (Molverhältnis 1:2) untersucht. In wässrigen Systemen tritt keine spezifische Adsorption der ClO_4^- -Anionen auf und somit können andere untersuchte Prozesse wie beispielsweise Katalyse-Reaktionen untersucht werden, ohne durch die Adsorptionsprozesse überdeckt zu werden. Außerdem wurde stark geordnetes Graphit, kurz HOPG (engl.: *highly oriented pyrolytic graphite*) in (i) ChCl und EG

(Molverhältnis 1:2), (ii) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), (iii) ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) und (iv) ChNO₃ und EG (Molverhältnis 1:2) in der Impedanz-Zelle (Kapitel 3.3) als Arbeitselektrode verwendet. Es wird das Verhalten der DESs auf einer Kohlenstoffelektrode genauer untersucht, da diese ähnlicher den in Batteriesystemen verwendeten Elektroden ist. Hierfür wäre ein breiter Potentialbereich notwendig, in dem Elektrode und Elektrolyt keine Zersetzungsreaktionen zeigen.

4.1 Au(111) in Cholinchlorid-Elektrolyten in vorhandenen Zellen

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Eigenschaften von Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff, (ii) ChCl und EG und (iii) ChCl und TFAcA, gemessen in den Zellen, die zu Beginn der Arbeit zur Verfügung standen, der Impedanz-Zelle (Beschrieben in Kapitel 3.3) beziehungsweise der Messzelle für Immersionsexperimente (Kapitel 3.3). Basierend auf aktuellen Forschungsergebnissen werden in diesem Kapitel, wie größtenteils in der Literatur beschrieben, die Elektrolyten ohne weitere Aufreinigung verwendet.[21,22,52]

Zyklische Voltammetrie in einer Impedanz-Zelle

Die Au(111)-Elektrode ($\varnothing = 12$ mm) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) und (iii) ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,25) wurde mittels Zyklovoltammetrie bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mV s^{-1} in einer Impedanz-Zelle (Kapitel 3.3) untersucht. In der Zelle wurde als Referenzelektrode ein Pt-Draht und als Gegenelektrode eine Au-Folie verwendet. Es wurde jeweils ein größerer Potentialbereich, der die Zersetzung des Elektrolyten, beziehungsweise die Oxidation der Au-Oberfläche enthält und ein kleinerer Potentialbereich, in dem nur Oberflächenprozessen ablaufen sollten, untersucht.

In Abbildung 36 sind die Ergebnisse für Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) gezeigt, wobei Abbildung 36a) den größeren Potentialbereich und Abbildung 36b) den kleineren zeigt. Bei ca. $-1,1$ V gegen Pt beginnt die Zersetzung des Elektrolyten und bei ca. $0,35$ V gegen Pt die Oxidation der Au-Elektrode. Letzteres wird nach Umkehren der Scanrichtung mit einer Au-Reduktion zwischen $0,3$ V und $0,1$ V gegen Pt begleitet. Der Bereich dazwischen zeigt bei ca. 0 V ein Stromsignal, das durch die Messung in Abbildung 36b) genauer betrachtet werden soll. Hier fällt schon bei ca. $-0,4$ V gegen Pt ein Prozess auf, der der Aufhebung der rekonstruierten Au-Oberfläche, eingeleitet durch eine Adsorption der

Cl⁻-Ionen, zugeordnet wird. Bei ca. -0,2 V befindet sich ein weiterer Prozess, der einer Umlagerung der Adsorbat-Struktur auf der Oberfläche zugeordnet wird. Bei der Umlagerung wechseln die Cl⁻-Ionen von einer ungeordneten zu einer ($p \times \sqrt{3}$)-Struktur, dadurch ist eine stärkere Bedeckung der Oberfläche möglich. Diese Prozesse wurden in wässrigen Untersuchungen in Signalen im Zyklovoltammogramm gefunden und durch *in-situ* STM Aufnahmen, *in-situ* Röntgenbeugung und *ex-situ* Elektronenbeugung bestätigt.[36,95–97] Das Verhältnis zwischen den Signalen der Prozesse und dem Grundsignal lässt auf eine deutliche, nicht näher bekannte Verunreinigung im System schließen.

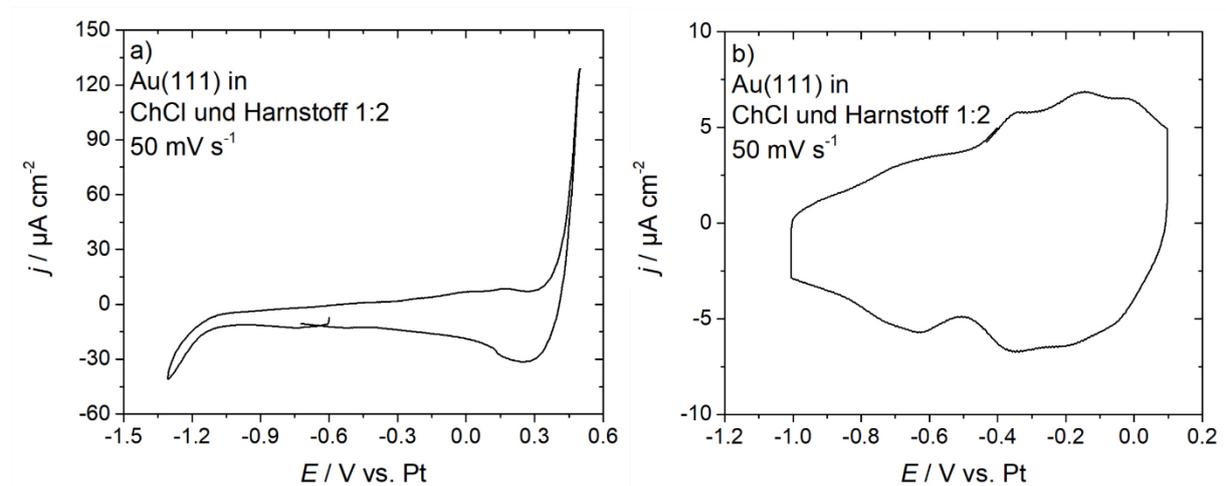


Abbildung 36: Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und Harnstoff (1:2) aufgenommen mit 50 mV s⁻¹. a) typischer Potentialbereich ähnlich Literaturstellen[34,98], b) kleinerer Potentialbereich.

Abbildung 37a) zeigt ein Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) (ähnlicher Potentialbereich wie in Abbildung 36a)). Bei ca. 0,5 V gegen Pt findet die Au-Oxidation statt, bei ca. -1 V gegen Pt wird der Elektrolyt zersetzt. Dazwischen lassen sich zwei Prozesse erkennen. Bei ca. 0,1 V gegen die Pt-Referenz in positiver Scan-Richtung zeigt sich ein Stromsignal, mit einem möglichen dazugehörigen Gegensignal im negativen Scan bei ca. -0,05 V gegen Pt. Diese Signale werden der Aufhebung der thermischen rekonstruierten Oberfläche und anschließender Adsorption der Cl⁻-Ionen aus dem Elektrolyten, beziehungsweise der entsprechenden Gegenreaktion, also der Desorption von Cl⁻-Ionen und elektrochemische Rekonstruktion der Oberfläche, zugeordnet. Das zweite Stromsignalpaar tritt bei 0,3 V gegen Pt auf und wurde dem Phänomen der Umlagerung der Chlorid-Adsorbatschicht von einer ungeordneten Struktur zu einer ($p \times \sqrt{3}$)-Struktur, mit höherer Bedeckung in der geordneten Struktur, zugeordnet.[36,95,96] In Abbildung 37b) sind diese Vorgänge in einem kleineren Potentialbereich gezeigt.

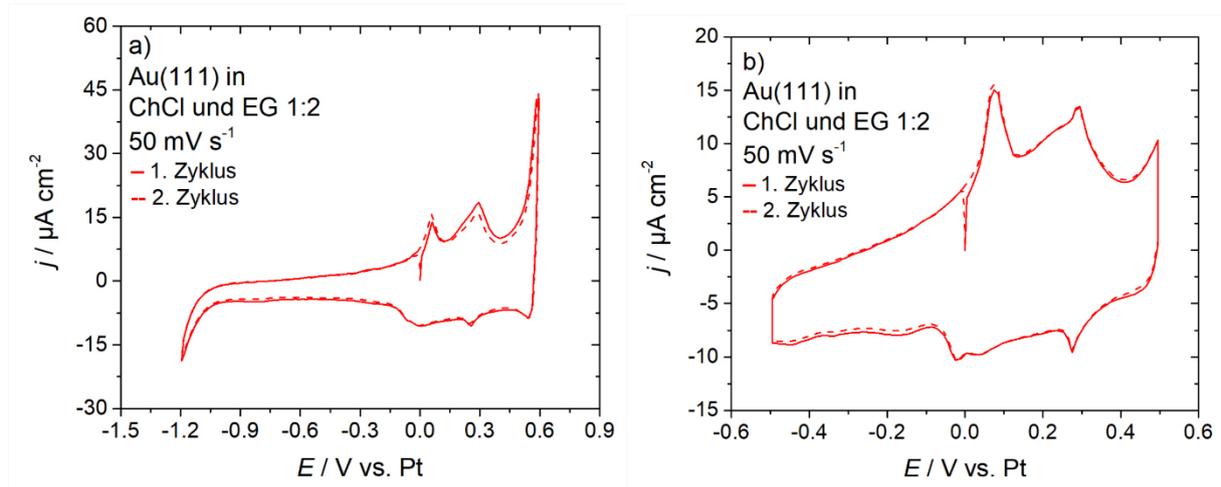


Abbildung 37: Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und EG (1:2) aufgenommen mit 50 mV s^{-1} . a) größerer Potentialbereich b) kleinerer Potentialbereich.

In Abbildung 38 sind Zyklovoltammogramme von Au(111) in ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,25) mit unterschiedlichen Potentialgrenzen dargestellt. Abbildung 38a) zeigt ein größeres Potentialfenster, das bei ca. $0,2 \text{ V}$ durch die Au-Oxidation und bei ca. $-0,5 \text{ V}$ durch die Elektrolyt-Zersetzung begrenzt wird. Dazwischen ist in positiver Scanrichtung ein breiteres Stromsignal zwischen $-0,1 \text{ V}$ und $0,1 \text{ V}$ gegen Pt und in negativer Scanrichtung ein Stromsignal bei ca. 0 V gegen Pt zu sehen. In Abbildung 38b) sind die Prozesse in einem kleineren Potentialfenster dargestellt. Bei ca. $-0,1 \text{ V}$ gegen Pt in positiver Scanrichtung wird der Prozess der Aufhebung der rekonstruierten Au-Oberfläche und der Cl-Ionen Adsorption vermutet. Das zweite Stromsignal bei ca. $0,1 \text{ V}$ gegen Pt wird der Umlagerung der Adsorbatstruktur der Cl-Ionen und somit höherer Bedeckung der Elektrode zugeordnet.[38,95,96] In negativer Scanrichtung ist bei ca. 0 V gegen Pt ein Stromsignal zu sehen, das für die Umordnung der Adsorbatstruktur der Cl-Ionen zu einer ungeordneten Struktur und der Desorption der überzähligen Cl-Ionen gewertet wird. Das Gegensignal zum Stromsignal bei $-0,1 \text{ V}$ in positiver Scanrichtung kann allerdings nicht eindeutig zugeordnet werden.

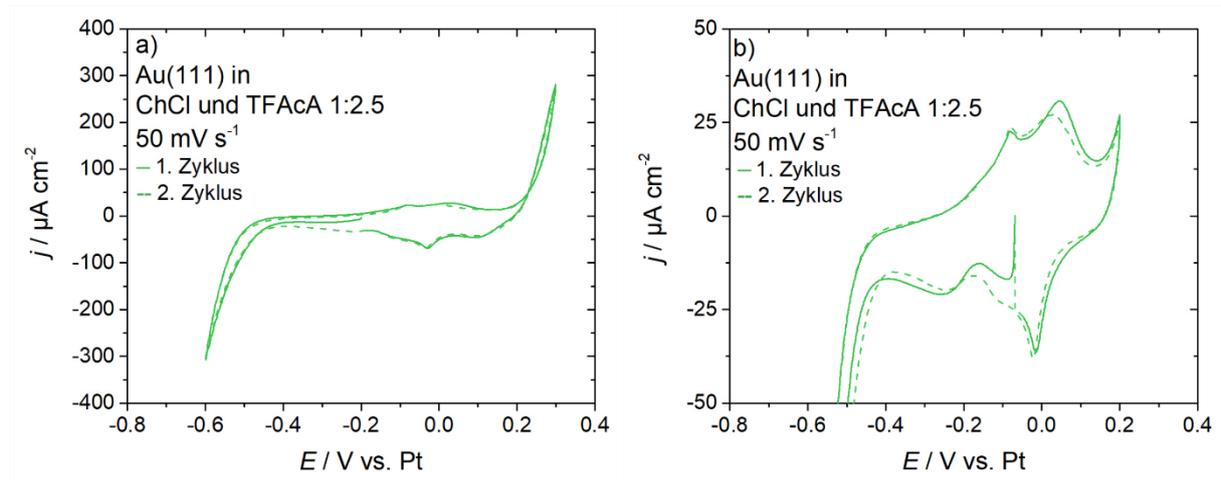


Abbildung 38: Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und TFAcA (1:2,5) aufgenommen mit 50 mV s^{-1} . a) größerer Potentialbereich b) Potentialbereich ohne Au-Oxidation.

Abbildung 39 zeigt die zyklischen Voltammogramme von Au(111) in den verschiedenen Elektrolyten im Vergleich zueinander: ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) ist in schwarz, ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) in rot und ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) in grün dargestellt. Das Stabilitätsfenster und die Position der Fenster gegen Pt unterscheiden sich stark, wie Abbildung 39 verdeutlicht. Basierend auf diesen Ergebnissen kann dem System Au(111) in ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) das kleinste und Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) das größte stabile Potentialfenster zugeordnet werden. Allerdings lassen sich Oberflächenprozesse, die bei Au-Elektroden in Kontakt mit Cl-Ionen erwartet werden können, im System Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) kaum erkennen. Dies deutet entweder auf einen Einfluss des HBD auf das Potentialfenster oder eine unterschiedliche Menge an Verunreinigungen in den Elektrolyten hin. Die möglichen Ursachen werden in den nachfolgenden Kapiteln näher untersucht.

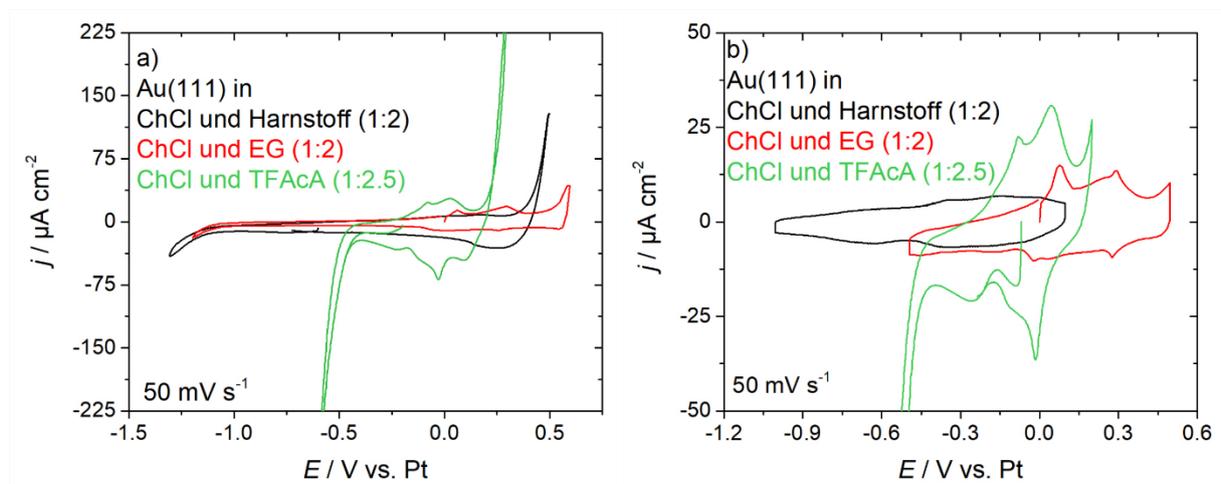


Abbildung 39: Vergleich der Zyklovoltammogramme von Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff, (ii) ChCl und EG und (iii) ChCl und TFAcA. a) größerer Potentialbereich, b) kleiner Potentialbereich.

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Zum besseren Verständnis der Wechselwirkung zwischen den Elektrolyten und Au-Elektroden wurden zur Aufklärung der Adsorptionsphänomene Au(111) in (i) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) und (ii) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) mittels EIS (siehe Kapitel 2.3.3) untersucht. Die Eigenschaften wurden in einer Impedanz-Zelle (Kapitel 3.3) gemessen. In der Zelle wurde ein Pt-Draht als Referenzelektrode und eine Au-Folie als Gegenelektrode verwendet.

Abbildung 40 zeigt die Kramers-Kronig-Relation einer Messung des Systems Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) bei -0,2 V gegen Pt (siehe Abbildung 37). Es zeigt sich eine geringe Störfrequenz. Dies ist wichtig für die Bewertung eines Impedanzspektrums, da eine höhere Störfrequenz, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, auf Probleme in der Messung hindeutet.

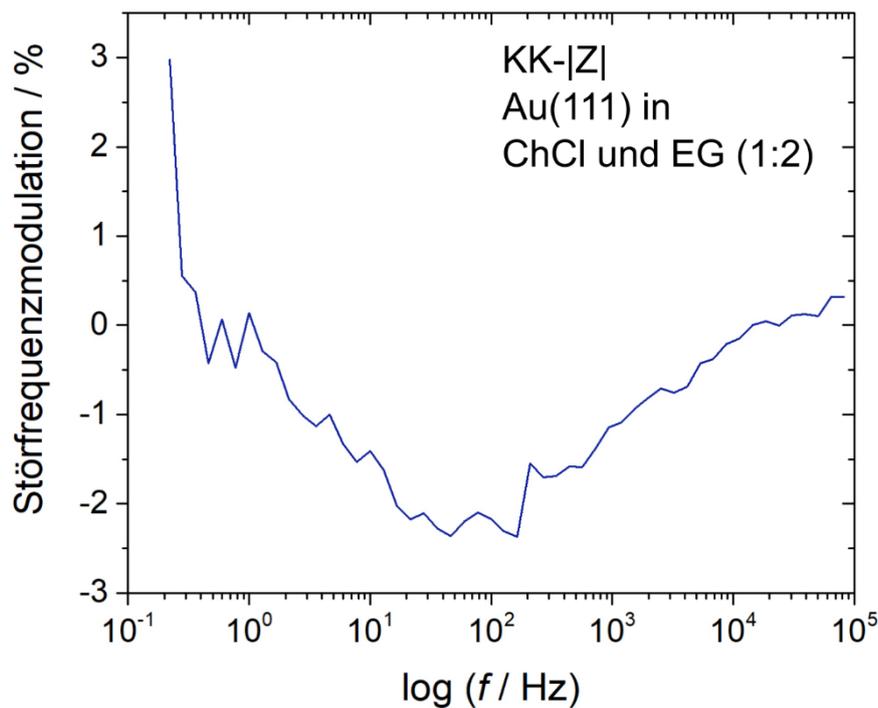


Abbildung 40: Kramers-Kronig-Relation der Impedanzmessung Au(111) in ChCl und EG (1:2) bei -0,2 V gegen Pt.

In Abbildung 41a) sind die Impedanzdaten von Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) bei -0,2 V gegen Pt, mit einer Anregungsspannung von 2,5 mV und in einem Frequenzbereich von 1 Hz – 100 kHz aufgenommen und zusammen mit der Fit-Kurve aufgetragen. Zur Bestimmung der berechneten Kurve wurde der Schaltkreis aus Abbildung 41b) verwendet. Es lassen sich aus den Daten eine Doppelschichtkapazität von $13 \mu\text{F cm}^{-2}$ und ein Elektrolytwiderstand von $30 \Omega \text{ cm}^2$ ermitteln. Dieser steht im Zusammenhang mit

dem Abstand der Arbeitselektrode zur Referenzelektrode, der Geometrie der verwendeten Zelle und der Leitfähigkeit des Elektrolyten.[74] Für die Adsorptionskapazität lässt sich ein Wert von $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ ermitteln und für den Adsorptionswiderstand ergeben sich $20 \Omega \text{ cm}^2$. Allerdings erkennt man in Abbildung 41a) auch, dass die berechnete Kurve nicht exakt deckungsgleich mit den gemessenen Werten ist. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass sich im Halbkreisförmigen Bereich der Messung ein zweiter Vorgang befindet, der nicht mit der Messung selbst zusammenhängt, sondern aus der Verwendung einer nicht stabilen Referenzelektrode resultiert. Die genaueren Probleme der Pt-Draht-Referenz werden in Kapitel 4.2.3 näher beleuchtet.

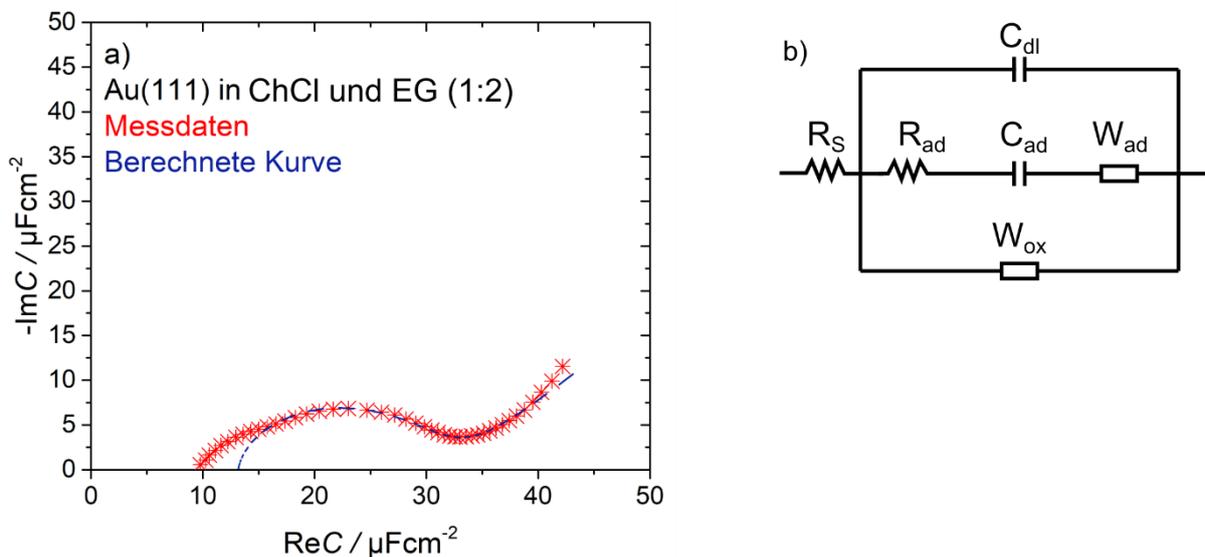


Abbildung 41: a) Impedanzmessdaten von Au(111) in ChCl und EG (1:2) aufgenommen mit 2,5 mV Anregungsspannung. Messbereich von 1 Hz – 100 kHz. und berechnete Kurve zu der KK-Relation aus Abbildung 40, b) Ersatzschaltkreis für den Fit aus a).

Abbildung 42 zeigt die Kramers-Kronig-Relation einer Messung des Systems Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) bei -0,5 V gegen Pt. Es zeigt sich in der Messung eine sehr hohe Störfrequenz, wodurch das Fitten der Messdaten zu keinem aussagekräftigen Ergebnis führt. Eine weitere Auswertung wurde daher nicht durchgeführt. Nach der Messung wurde außerdem festgestellt, dass der gesamte Elektrolyt während der Messung auskristallisiert war. Aufgrund dieses Verhaltens wurden keine weiteren Untersuchungen der Systeme mit EIS durchgeführt, um zuerst eine Lösung des Problems zu finden.

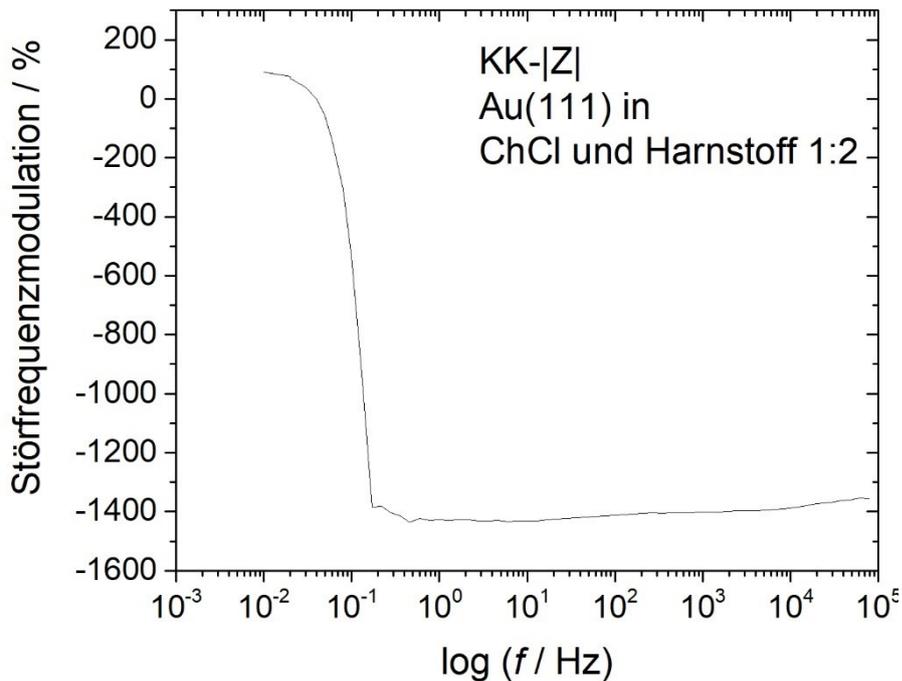


Abbildung 42: Kramers-Kronig-Relation der Impedanzmessung Au(111) in ChCl und Harnstoff (1:2).

Zyklische Voltammetrie in der Messzelle für Immersionsexperimente

Ein mögliches Problem wurde vermutlich durch die verwendete Messzelle verursacht, da hierbei die Arbeitselektrode nicht wie in wässrigen Untersuchungen üblich in hängender Meniskuskonfiguration verwendet werden kann. Deshalb wurde eine andere Zelle, die zu Beginn der Arbeit vorhanden war, für die Untersuchung von Au (111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) verwendet. Die Messzelle für Immersionsexperimente (siehe Kapitel 3.3). Zusätzlich wurde eine kleinere Au(111)-Elektrode ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) verwendet, da für die Verwendung in dieser Zelle eine andere Halterung notwendig ist. Es wurde ein Pt-Draht als Referenzelektrode und eine Au-Folie als Gegenelektrode verwendet. In Abbildung 43a) ist ein Zyklovoltammogramm gezeigt, welches mit 50 mV s^{-1} Scangeschwindigkeit aufgenommen wurde. In Abbildung 43b) ist der Vergleich mit der Messung in der Impedanz-Zelle gezeigt. Auffällig ist die Lage des elektrochemischen Fensters, das ca. $0,4 \text{ V}$ negativer liegt als in der Impedanz-Zelle. Außerdem ist die Form der Stromsignale unterschiedlich. Das Signal bei ca. $-0,3 \text{ V}$ gegen Pt in positiver Scan-Richtung ist stärker ausgeprägt. Dieses Signal wird dem Phänomen der Aufhebung der Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche mit einhergehender Adsorption von Cl-Ionen zugeordnet, welches aus wässrigen Untersuchungen bekannt ist.[38,95] Bei $-0,1 \text{ V}$ gegen Pt tritt ein kleineres Stromsignal auf, das einer Umlagerung der Adsorbatstruktur der Cl-Ionen zu einer geordneten Struktur und anschließend höherer

Bedeckung zugeordnet wird. Bei $-0,1$ V in negativer Scanrichtung wird das Stromsignal für die Umlagerung der Adsorbatstruktur zu einer ungeordneten Struktur und Desorption der überschüssigen Cl-Ionen erwartet. Das Strom-Signal bei ca. $-0,4$ V gegen Pt wird der Desorption der restlichen Cl-Ionen und dem Beginn der elektrochemisch induzierten Bildung einer rekonstruierten Oberfläche zugeordnet, allerdings ist dieses Signal nicht so stark ausgeprägt, wie das Gegensignal in positiver Scanrichtung. Ebenfalls fällt auf, dass sich mit jedem Zyklus die Stromstärke über den gesamten Bereich verringert. Dies spricht für einen kontinuierlich ablaufenden Prozess, der möglicherweise auf eine Verunreinigung im System zurückzuführen ist.

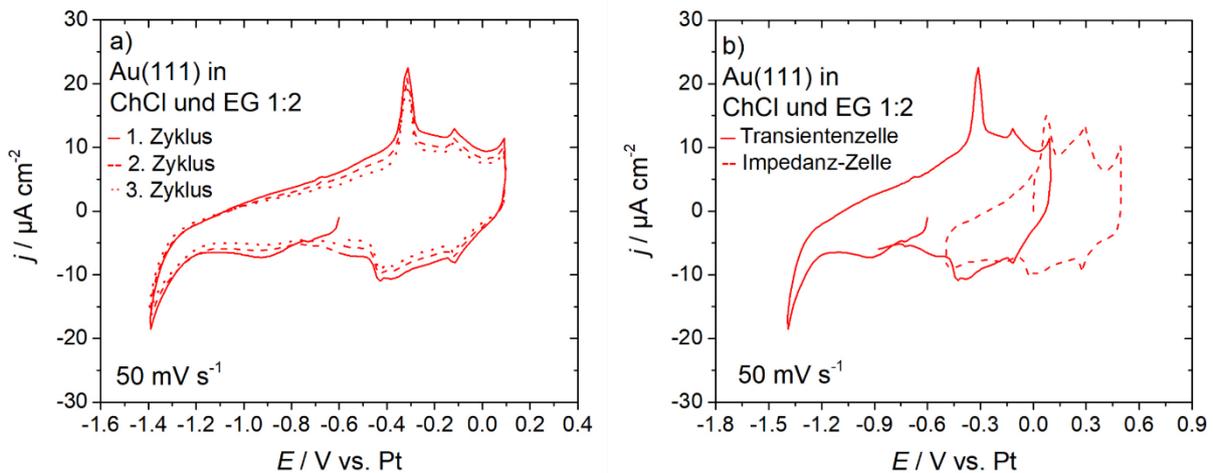


Abbildung 43: Zykovoltammogramme von Au(111) in ChCl und EG (1:2) aufgenommen mit 50 mV s^{-1} . a) Messung in der Messzelle für Immersionsexperimente und b) Vergleich zwischen den Messungen in der Impedanzzelle mit denen in der Messzelle für Immersionsexperimente.

Abbildung 43b) zeigt eine deutliche Abweichung der Lage des Potentials der Pt-Referenz. Somit wurde auch hier keine Untersuchung der weiteren Systeme durchgeführt und es wurden folgende Probleme in den Messungen festgestellt:

- Ohne Aufreinigung der Ausgangsstoffe sind Prozesse auf der Elektrodenoberfläche schwer zu beurteilen.
- Die Stabilität der Pt-Drahtreferenzelektrode variiert sehr stark zwischen einzelnen Messungen.
- Unterschiedliche Au-Elektroden führen zu stark unterschiedlichen Ergebnissen.

Zur Lösung dieser Probleme wurden folgende Schritte in Betracht gezogen:

- eine Aufreinigung der Elektrolytkomponenten vor der Herstellung der Elektrolyte durchzuführen,

- eine Überprüfung des Au(111)-Einkristalls in einem bekannten System durchzuführen, hierfür wurde 0,1 M H₂SO₄ verwendet, für das im Institut eine längere Expertise besteht [37,39,96]
- eine stabilere Referenz zu finden, die auch zwischen unterschiedlichen Messungen ein vergleichbares Potential aufrechterhält.

In Kapitel 4.2 werden die Resultate aus diesen Schritten einzeln gezeigt. Es sei anzumerken, dass die Suche nach einer stabileren Referenzelektrode auch für die Entwicklung einer neuen Messzelle notwendig war, da die vorhandenen Messzellen zu wenig Platz für ein alternatives Design der Referenzelektrode bieten.

4.2 Verbesserung des Messaufbaus

Basierend auf den Beobachtungen der Messungen aus Kapitel 4.1 wurden mehrere Probleme identifiziert, für die im Folgenden Verbesserungsvorschläge erarbeitet wurden. In Kapitel 4.2.1 wird die Sauberkeit der Elektrolyte durch geeignete Verfahren zur Aufreinigung verbessert. Dies ist ein Problem, das aus wässrigen Medien bekannt ist.[36,37] Kapitel 4.2.2 befasst sich mit der Qualität der Oberfläche des Au(111)-Einkristall, da für diese Arbeit die gesamte mit dem Elektrolyt in Kontakt stehende Oberfläche untersucht wird. Somit ist es wichtig, dass diese möglichst über den gesamten Bereich ähnliche Eigenschaften aufweist. Zur Kontrolle der Oberfläche wurden Messungen in 0,1 M H₂SO₄, einem bekannten gut untersuchten System, durchgeführt, der Au(111)-Einkristall neu ausgerichtet und geschliffen.[37,39,96] Kapitel 4.2.3 befasst sich mit der Stabilität der Referenzelektrode, da für kleine Elektrolytmengen keine geeigneten kommerziellen Elektroden verwendet werden können. Somit wurden eigene Referenzelektroden in Zusammenarbeit mit Fabian Schütt (Uni Ulm) und Maximilian Eckl (Uni Ulm) entwickelt.[32] Um diese Elektroden verwenden zu können, war allerdings ein Umbau der Messzellen erforderlich, bei dem auch auf eine Gewährleistung der Sauberkeit im Verlauf der Messungen geachtet wurde. Auch diese Zelle wurde in Zusammenarbeit mit Fabian Schütt (Uni Ulm) und Maximilian Eckl (Uni Ulm) entwickelt.

4.2.1 Aufreinigung der Elektrolytkomponenten

Die genaue Vorgehensweise zur Aufreinigung der Elektrolytkomponenten ist in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Der Einfluss, den die Aufreinigung auf die Messungen hat, wird an den Systemen Au(111) ($\varnothing = 12 \text{ mm}$) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) und ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) gezeigt. Diese wurden in der Impedanz-Zelle (beschrieben in Kapitel 3.3) mit einer Au-Folie als Gegenelektrode und einem Pt-Draht als Referenzelektrode gemessen.

Abbildung 44 zeigt die Messung von Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2). Im Vergleich zu der Messung aus Abbildung 36b) (in Abbildung 44 durch eine gestrichelte Linie dargestellt), ist zu erkennen, dass im Zyklovoltammogramm mehrere Prozesse deutlich werden. Das Stromsignal bei 0 V gegen Pt wird dem Phänomen der Aufhebung der rekonstruierten Oberfläche und anschließender Adsorption der Cl⁻-Ionen zugeordnet.[36,95,96] Danach folgen zwei weniger gut ausgeprägte Signale, die voraussichtlich mit der Umlagerung der Adsorbat-Schicht von einer ungeordneten Schicht in eine ($p \times \sqrt{3}$)-Struktur zusammenhängen könnten. Dadurch können mehr Cl⁻-Ionen auf der Oberfläche adsorbieren, wodurch das Stromsignal auftritt. An den Umkehrpunkten ist der Beginn der Au-Oxidation positiv von 0,5 V gegen Pt und die Zersetzung des Elektrolyten negativ von -1 V gegen Pt zu beobachten.

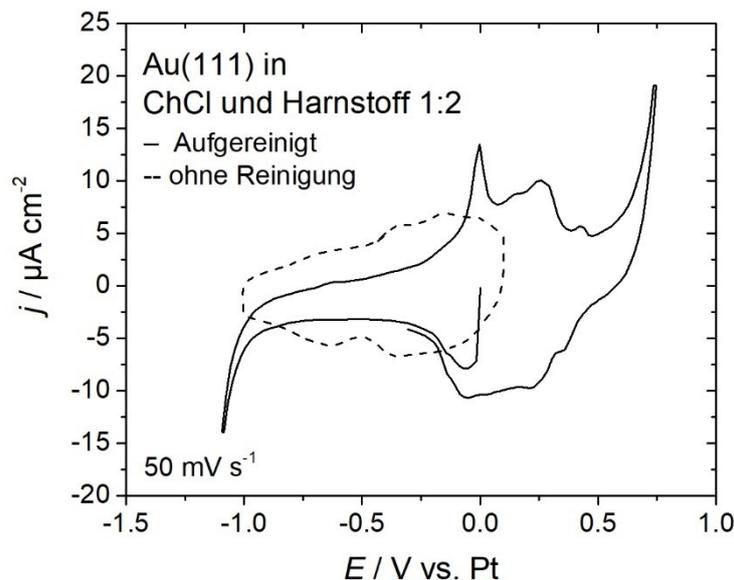


Abbildung 44: Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und Harnstoff (1:2) nach Aufreinigung der Elektrolytkomponenten, aufgenommen mit 50 mV s^{-1} . Gestrichelt ist die Messung aus Abbildung 36b) dargestellt.

In Abbildung 45 ist die Messung von Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) gezeigt. Die Form des Zyklovoltammograms weist kaum Veränderungen im Vergleich zu der Messung

aus Abbildung 37a) (dargestellt durch die gestrichelte Linie in Abbildung 45) auf. Allerdings tritt auch hier eine Verschiebung der Lage des Potentials der Pt-Referenz von ca. 0,5 V auf. Es handelt sich also um ein größeres Problem, da je nach Messtag das Gleichgewichtspotential der Referenzelektrode an einer anderen Position liegt. Dieses Problem wird in Kapitel 4.2.3 näher untersucht.

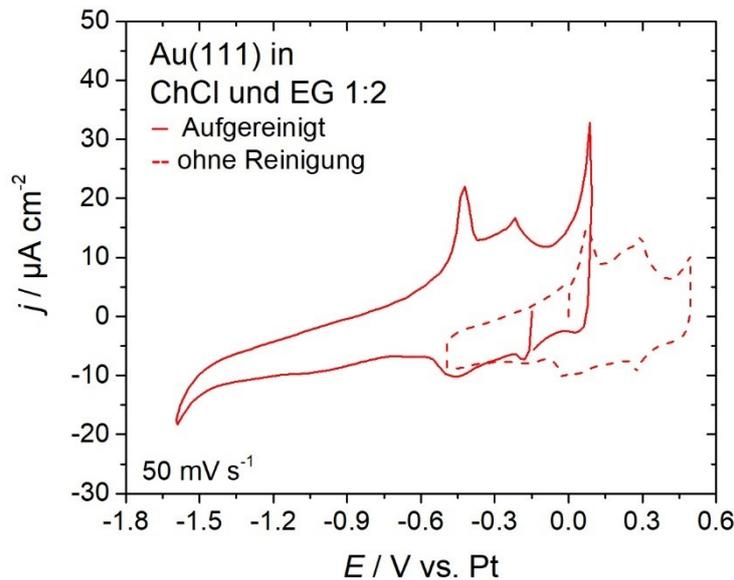


Abbildung 45: Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und EG (1:2) nach Aufreinigung der Elektrolytkomponenten, aufgenommen mit 50 mV s^{-1} . Gestrichelt ist die Messung aus Abbildung 37b) gezeigt.

Abbildung 46 zeigt ein Zyklovoltammogramm des Systems Au(111) in ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5), gestrichelt ist eine Messung vor der Aufreinigung zum Vergleich dargestellt. Durch die Aufreinigung sind besser ausgeprägte Stromsignale zu erkennen, bei ca. $-0,2 \text{ V}$ gegen Pt ist hier voraussichtlich die Aufhebung der rekonstruierten Oberfläche mit anschließender Cl-Ionen Adsorption zu sehen. Bei ca. $0,1 \text{ V}$ gegen Pt ist die Umordnung der Adsorbatstruktur zu erwarten, wenn man die Messung ebenfalls mit Erkenntnissen aus wässrigen Untersuchungen vergleicht.[38,95,96] Interessant ist hier ein Stromsignal bei ca. $-0,3 \text{ V}$ gegen Pt in positiver Scanrichtung, das bisher nicht aufgetreten ist. Dieses Signal muss einem Prozess zugeordnet werden, der bisher noch nicht beobachtet werden konnte. Hierbei könnte es sich um die Adsorption des Cholinkations handeln. In negativer Scanrichtung sind nur zwei eindeutige Stromsignale zu erkennen, bei ca. 0 V gegen Pt wird die Umlagerung der Adsorbatstruktur von einer $(p \times \sqrt{3})$ -Struktur zu einer ungeordneten Struktur erwartet. Bei ca. $-0,3 \text{ V}$ gegen Pt überlagern sich möglicherweise die Desorption der Cl-Ionen und der Cholinkationen.

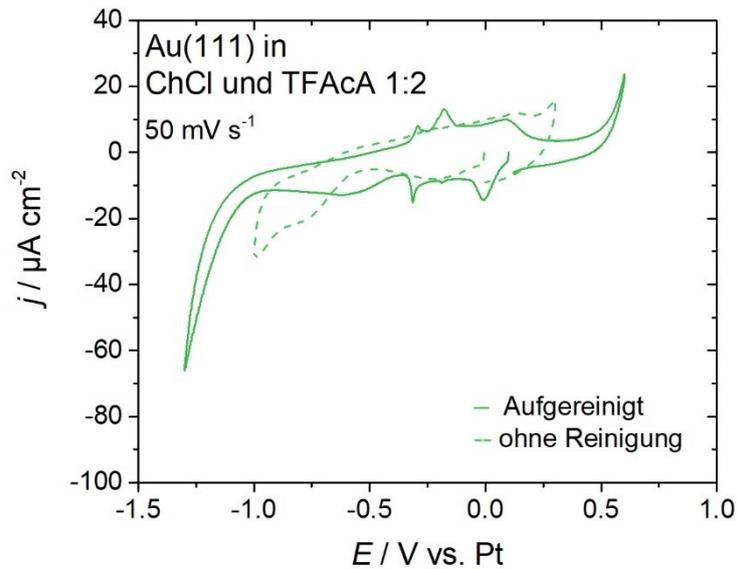


Abbildung 46: Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und TFAcA (1:2,5) nach Aufreinigung der Elektrolytkomponenten, aufgenommen mit 50 mV s^{-1} . Gestrichelt ist die Messung vor der Aufreinigung aus Abbildung 38b) zum Vergleich gezeigt.

Die Aufreinigung der Ausgangsstoffe der Elektrolyte hat eine deutliche Veränderung in den Zyklovoltammogrammen bewirkt. Es sind nun eindeutigere Signale zu erkennen, die Hinweise auf Prozesse geben, die genauer untersucht werden können. Alle folgenden Messungen wurden mit aufgereinigten Elektrolyten durchgeführt, wie es in Kapitel 3.2.1 beschrieben ist.

4.2.2 Wiederherstellen einer guten Qualität eines Au(111)-Einkristalls

Im Laufe der Untersuchungen gibt es viele Möglichkeiten, durch die der Au(111)-Einkristall (beziehungsweise Einkristalle im Allgemeinen) verändert oder beschädigt werden kann. Dazu zählen:

- Stöße an Gefäßwänden beim Probentransfer
- Elektrochemische Oxidation während oder nach einer Messung
- Schmelzen beim Tempern, falls die gewünschte Temperatur überschritten wird.

Abbildung 47 zeigt ein Zyklovoltammogramm eines Au(111)-Einkristall in 0,1 M H₂SO₄, einem System, das sich im Institut für Elektrochemie (Uni Ulm) als guter Maßstab für den Zustand der Elektrodenoberfläche etabliert hat.[37,39,56,96] Die wichtigen Stromsignale sind bei ca. 0,35 V gegen Hg/Hg₂Cl₂ (englisch *saturated calomel electrode*, SCE) und ca. 0,8 V in positiver Scanrichtung zu sehen. Diese Stromsignale treten als Reaktion auf die Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche mit anschließender Sulfat-Ionen Adsorption (0,35 V) und Umlagerung der Adsorbatstruktur auf der Oberfläche (0,8 V) auf. In negativer Scanrichtung treten die Gegensignale bei ca. 0,75 V und ca. 0,2 V gegen SCE auf. Dieser Verlauf der Messkurve wird bei einem Au(111)-Einkristall mit einer stark geordneten Oberfläche erwartet.

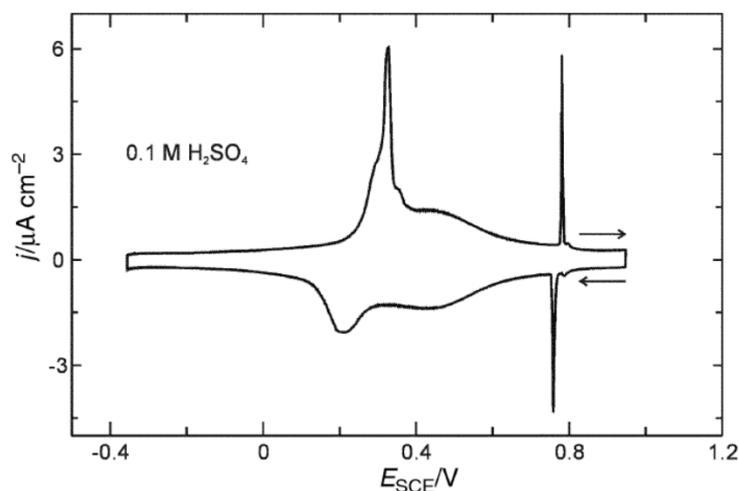


Abbildung 47: Zyklovoltammogramm eines Au(111)-Einkristalls in 0,1 M H₂SO₄ aufgenommen bei 10 mV s⁻¹, zeigt den erwarteten Verlauf der Messkurve bei einer geordneten Oberfläche. Wiederveröffentlicht mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry, von [39]; Genehmigung übermittelt durch Copyright Clearance Center, Inc [© The Owner Societies 2000](#).

Der Au(111)-Einkristall ($\varnothing = 4$ mm), der in dieser Arbeit verwendet wurde, wurde beim Tempern vor einer Messung angeschmolzen. Aus Abbildung 48a) geht hervor, dass außer den Signalen für die Au-Oxidation in positiver Scanrichtung und dem Gegensignal der Au-

Reduktion in negativer Scanrichtung nur der Beginn der H₂-Entwicklung auftritt. Um wieder eine glatte Elektrodenoberfläche zu erhalten, wurde der Au-Einkristall erneut in Richtung der (111)-Oberfläche ausgerichtet und geschliffen. Nach dem Schleifen des Au(111)-Einkristalls wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben, wurde ein Zyklovoltammogramm mit den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 48a) durchgeführt. Abbildung 48b) zeigt das Zyklovoltammogramm des Au(111)-Einkristall in 0,1 M H₂SO₄ gegen eine kommerzielle Hg/Hg₂SO₄-Referenzelektrode (engl. *mercury sulfate electrode*, MSE) bei 20 mV s⁻¹ Scangeschwindigkeit, aufgenommen von Felix M. Matzik (Uni Ulm). In positiver Scanrichtung bei ca. -0,12 V gegen MSE tritt dabei ein Stromsignal für die Aufhebung der rekonstruierten Oberfläche auf und bei ca. 0,38 V gegen MSE zeigt sich ein scharfes Stromsignal, das auf die Umlagerung der Adsorbatstruktur der Anionen auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Für jeden Vorgang gibt es ein entsprechendes Gegensignal im negativen Scan bei ca. 0,35 V und ca. -0,18 V gegen MSE. Im 2. Zyklus, der in Abbildung 48b) mit gestrichelter Linie dargestellt ist, verändert sich dabei die Form des Stromsignals bei -0,12 V, die Doppelspitze wird dabei zu einer einzelnen Spitze und der Anstieg des Signals beginnt bei leicht negativeren Potentialen.

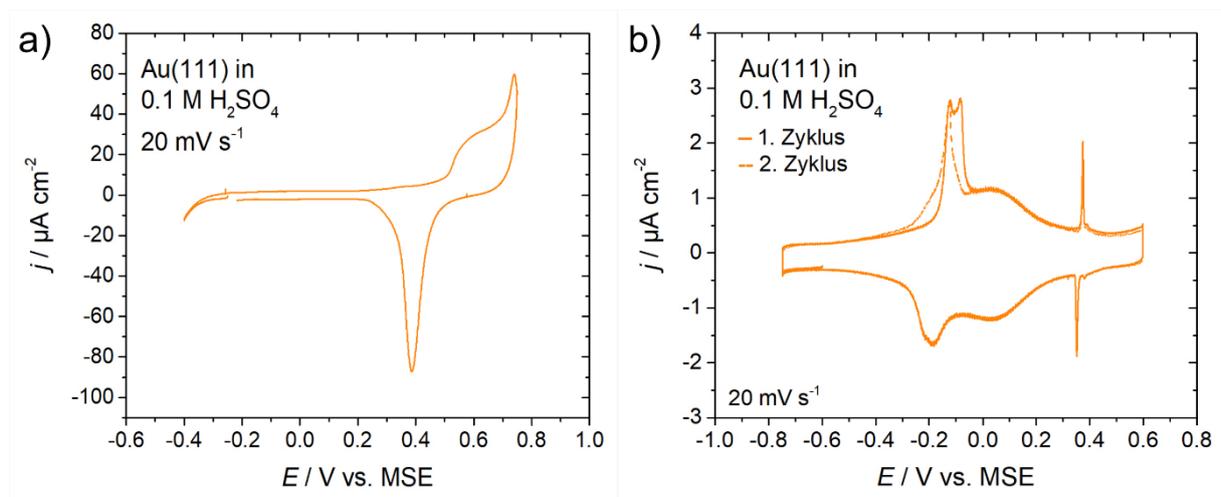


Abbildung 48: Zyklovoltammogramme von Au(111) in 0,1 M H₂SO₄, aufgenommen bei 20 mV s⁻¹ a) nach dem Anschmelzen und b) nach Schleifen und Tempern (gezeigt mit freundlicher Genehmigung von Felix M. Matzik).

Auch wenn das Zyklovoltammogramm aus Abbildung 48b) quantitativ nicht mit dem aus Abbildung 47 übereinstimmt, so haben die Kurven jedoch qualitativ einen ähnlichen Verlauf. Hauptsächlich gilt das Stromsignal bei 0,38 V als Qualitätsmerkmal, da sich aus der Höhe des Signals eine Aussage über die Uniformität der Oberfläche treffen lässt. Je höher das Signal, umso geordneter ist die Oberfläche. Somit wurde die Oberfläche des Au(111)-Einkristall als besser geordnet als vor dem Schleifvorgang gewertet und wieder bereit für weitere Messungen befunden.

4.2.3 Entwicklung stabiler Mikro-Referenzelektroden

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Suche nach einer Referenzelektrode, die ein stabiles Potential besitzt, welches in unterschiedlichen Messungen denselben Wert aufweist. In Kapitel 4.2.3 a) wird die Stabilität des Pt-Drahtes als Referenzelektrode beschrieben. In Kapitel 4.2.3 b) wird in Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) und (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) eine Ag/AgCl-Draht Referenz untersucht, da diese bereits in ionischen Flüssigkeiten als stabilere Referenzelektrode verwendet wurde.[77,78,91] in Kapitel 4.2.3 c) wird eine Al/AlPO₄-Draht Referenzelektrode gezeigt, bei der wie im Versuch mit der Ag/AgCl-Draht Referenzelektrode ein schwerlösliches Salz als Beschichtung für den Draht verwendet wird, um ein stabileres Potential zu erzeugen. In Kapitel 4.2.3 d) ist die Stabilität der eigens entwickelten Referenzelektrode gezeigt, die wie sie in Kapitel 3.1.4 beschrieben in Zusammenarbeit mit Fabian Schütt (Uni Ulm) und Maximilian Eckl (Uni Ulm) entwickelt wurde.[32]

4.2.3 a) Pt-Draht Pseudo-Referenzelektrode

Zur Veranschaulichung der Instabilität der Pt-Referenzelektrode in der Impedanzzelle (siehe Kapitel 3.3) wurde Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), (ii) Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) und (iii) ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) elektrochemisch untersucht. Dabei wurde ein Pt-Draht als Referenzelektrode und eine Au-Folie als Gegenelektrode verwendet. Es werden mehrere Messungen gezeigt, in denen sich das Referenzpotential während des Messtages verschoben hat.

Abbildung 49 zeigt zwei Zyklovoltammogramme von Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), aufgenommen im Abstand von einer Stunde. Dabei gilt zu beachten, dass nach einer Messung das Potential bei -0,4 V gehalten wurde, solange bei diesem Potential niedrige Ströme im Bereich weniger nA auftraten. Da sich die Lage des Gleichgewichtspotentials der Pt-Referenzelektrode im Laufe der Zyklovoltammogramme verschoben hat, musste das Haltepotential in positiver Richtung angepasst werden, damit kein Elektrolyt beim Warten zersetzt wurde. Nimmt man das Stromsignal, das durch die Aufhebung der Rekonstruktion der Oberfläche ausgelöst wird als Fixpunkt, so lässt sich hier eine Verschiebung des Signals von anfangs ca. -0,1 V gegen Pt auf einen Wert von ca. 0,7 V gegen Pt beobachten. Das bedeutet eine Veränderung des Potentials der Referenzelektrode von ca. 0,8 V innerhalb einer Stunde. Dieses Verhalten ist jedoch willkürlich und kann von Tag zu Tag unterschiedlich sein.

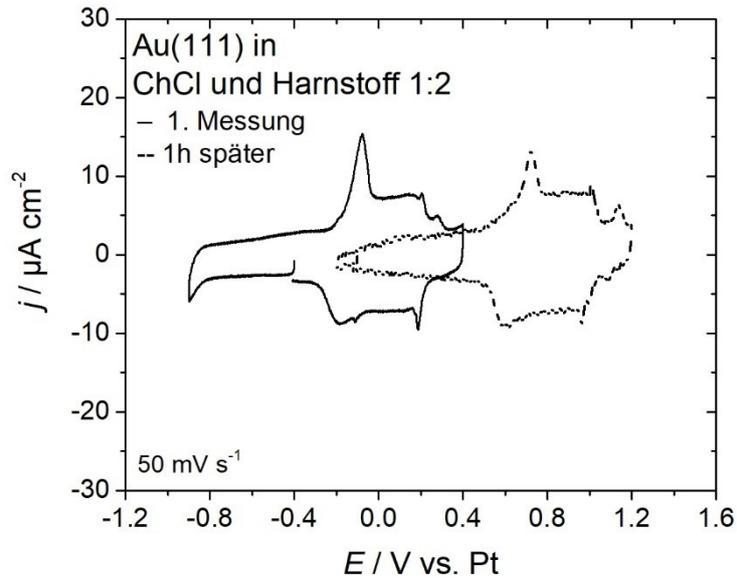


Abbildung 49: Zyklovoltammogramme zur Verdeutlichung der Veränderung des Potentials der Pt-Draht-Referenzelektrode innerhalb einer Stunde eines Messtages im System Au(111) in Kontakt mit ChCl und Harnstoff (1:2).

Abbildung 50 zeigt Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2). Hier sind 50 Zyklen eines Zyklovoltammograms gezeigt, die Vergrößerung dient der Veranschaulichung der Potentialverschiebung, die Richtung ist durch Pfeile angedeutet. Anhand des Stromsignals der Aufhebung der Rekonstruktion der Oberfläche zeigt sich hier eine Verschiebung des Signals von anfangs ca. -0,05 V gegen Pt auf ca. 0,1 V gegen Pt. Das entspricht einer Verschiebung des Signals gegenüber der Pt-Referenzelektrode von ca. 0,15 V innerhalb einer halben Stunde.

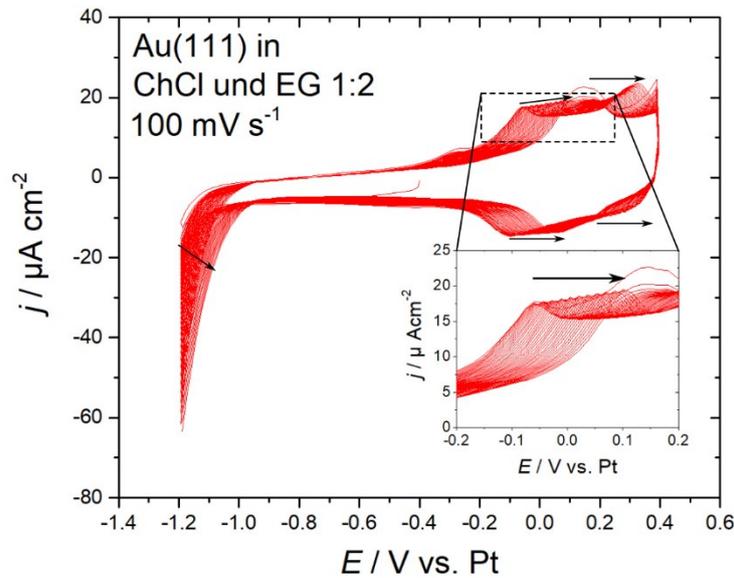


Abbildung 50: Zyklovoltammogramme zur Verdeutlichung der Veränderung des Potentials der Pt-Draht-Referenzelektrode bei kontinuierlicher Aufnahme von 50 Zyklen innerhalb einer Messung im System Au(111) in Kontakt mit ChCl und EG (1:2).

Abbildung 51 zeigt Zyklovoltammogramme von Au(111) in ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5). Die erste Messung nach dem Aufbau der Zelle ist in durchgängiger Linie gezeigt. In gestrichelten Linien ist ein Zyklovoltammogramm dargestellt, für das nach der ersten Messung das Potential für 2 min bei 0,1 V gegen Pt gehalten wurde. Hierbei kann eine Veränderung anhand des Signals bei ca. -0,22 V gegen Pt verfolgt werden. Im zweiten Zyklovoltammogramm tritt das Signal bei ca. -0,18 V auf. Das entspricht einer Verschiebung des Potentials von ca. 0,04 V innerhalb von ca. 2 min. Hier zeigt sich das Problem, dass für die Pt-Elektrode kein stabiles Redox-Gleichgewicht besteht und sich somit ein schlecht definiertes Potential einstellt. Das Redox-Gleichgewicht an der Elektrode könnte somit sowohl von der untersuchten Reaktion, als auch von stattfindenden Nebenreaktionen beeinflusst werden.[99]

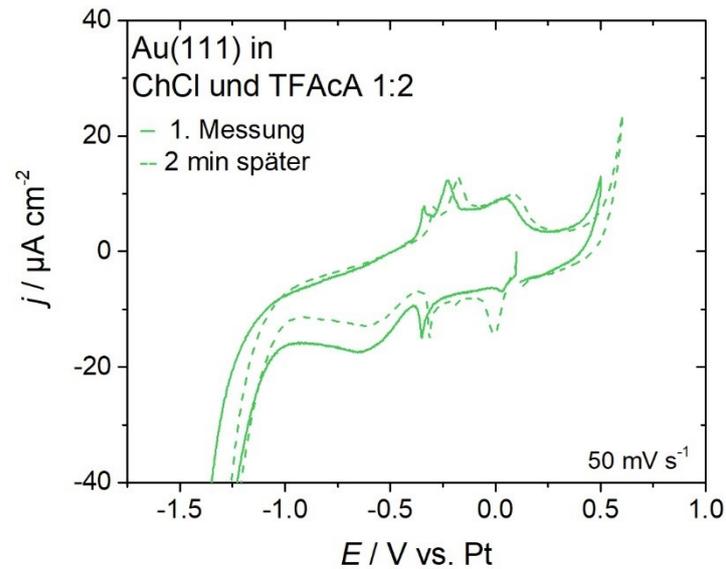


Abbildung 51: Veränderung des Potentials der Pt-Draht-Referenzelektrode innerhalb weniger Minuten im System Au(111) in Kontakt mit ChCl und TFAcA (1:2,5).

Aufgrund der Beobachtung, dass sich das Referenzpotential der Pt-Elektrode unabhängig vom Elektrolyten bei fortlaufender elektrochemischer Messung verändert, wurde nach einer stabileren Alternative gesucht. Eine Möglichkeit stellt dabei ein mit AgCl-beschichteter Ag-Draht dar(Kapitel 3.1.4), der schon in Untersuchungen in ionischen Flüssigkeiten eingesetzt wurde.[71,77,91]

4.2.3 b) Ag/AgCl-Pseudo-Referenzelektrode

Um die Stabilität des mit AgCl-beschichteten Ag-Draht als Referenzelektrode (Kapitel 3.1.4) zu untersuchen, wurden Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) und (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) in der Impedanz-Zelle (Kapitel 3.3) mit einer Au-Folie als Gegenelektrode gemessen. Dabei wurde untersucht, ob eine solche Referenz, bei der durch die Beschichtung ein stabiles Redox-Paar sichergestellt werden soll, in DES-Systemen ein stabiles Potential liefert. Eine entsprechende Referenzelektrode wurde bereits in anderen Untersuchungen in dieser Arbeitsgruppe verwendet.[71,77,78,91,92]

Abbildung 52 zeigt ein Zyklovoltammogramm des Systems Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), in gestrichelter Linie ist zum Vergleich ein Zyklovoltammogramm gegen eine Pt-Referenzelektrode dargestellt. Die Eigenschaften der Messkurve sind leicht verändert, verglichen mit der Messung aus Abbildung 44, in Abbildung 52 mit gestrichelter Linie gezeigt. Das Potential der Referenzelektrode ist stabiler, da hier fünf Zyklen hintereinander aufgenommen wurden, bei denen sich die Position des Stromsignals bei ca. -0,05 V gegen Ag/AgCl kaum verschiebt. Die Intensität des zusätzlichen Stromsignals bei ca. -0,3 V gegen Ag/AgCl nimmt nach dem ersten Zyklus stark ab. Auch die anderen Stromsignale verlieren über die Dauer der Messung an Intensität.

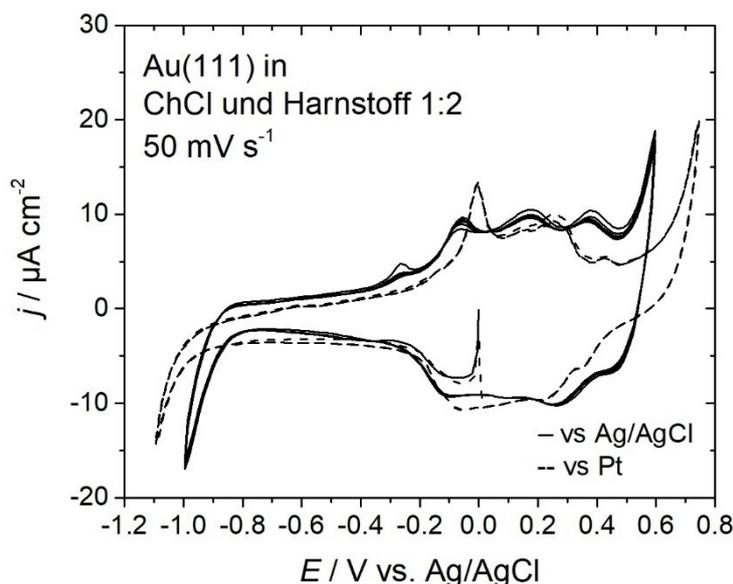


Abbildung 52: Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und Harnstoff (1:2) bei 50 mV s⁻¹ gegen Ag/AgCl-Draht, im Vergleich zur Messungen gegen einen Pt-Draht (siehe Abbildung 44).

In Abbildung 53 ist ein Zyklovoltammogramm des System Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) dargestellt. In gestrichelter Linie ist das Zyklovoltammogramm gegen eine Pt-Referenzelektrode dargestellt. Es ist ein deutlicher Unterschied des Zyklovoltammograms

zu den Zyklovoltammogrammen gegen Pt dieses Systems zu erkennen (siehe Abbildung 45). Zusätzlich zu dem Stromsignal bei -0,1 V gegen Ag/AgCl in positiver Scanrichtung, welches alle anderen Signale überdeckt, sind die Stromdichten in der Messung deutlich höher als für Adsorptionsmessungen zu erwarten wäre. Diese sind typischerweise nur bis zu Stromdichten von $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ zu erwarten.[38,76,91] Nach der Messung wurde festgestellt, dass die AgCl-Beschichtung des Drahts vollständig verschwunden war und eine Ag-Abscheidung auf dem Au(111)-Einkristall stattgefunden hat. Dadurch ist diese Referenz nicht für den Einsatz in DESs geeignet. Dieser Vorgang lässt den Schluss zu, dass sich auch in der Messung aus Abbildung 52 bereits geringe Mengen an AgCl im Elektrolyten gelöst haben und die Messung deswegen ein anderes Verhalten gezeigt hat.

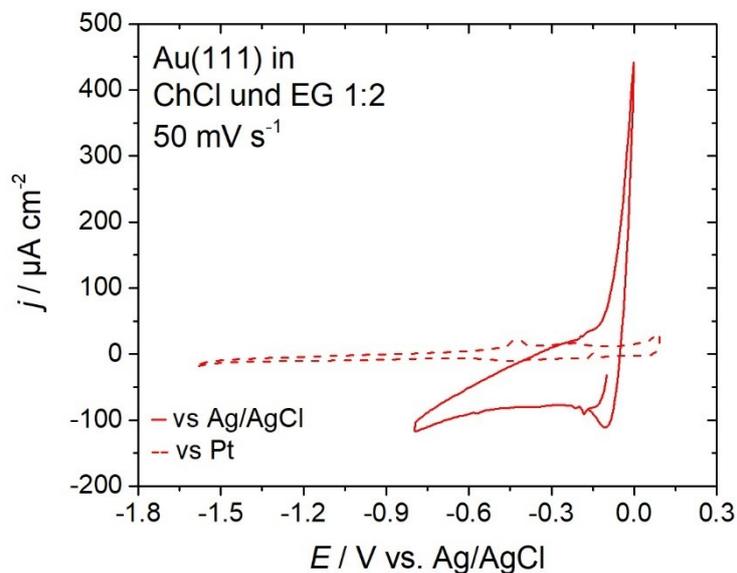


Abbildung 53: Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChCl und EG (1:2) bei 50 mV s^{-1} gegen Ag/AgCl-Draht, im Vergleich zur Messungen gegen einen Pt-Draht.

Da sich die AgCl-Beschichtung der Referenzelektrode in DESs mitunter sehr schnell auflöst, ist eine Alternative notwendig. Dafür wurde ein in DES schwerlösliches Salz gesucht, das zur Beschichtung eines Drahtes verwendet werden kann.

4.2.3 c) Al/AIPO₄-Pseudo-Referenzelektrode

Zur Verwendung in DES Elektrolyten wurde ein schwerlösliches Metallsalz ermittelt. Da sich Metallsalze und Metalloxide außergewöhnlich gut in DESs lösen lassen, fiel die Wahl auf Al als einziges Metall mit einem schwerlöslichen Metalloxid.[53] Da Aluminiumoxid allerdings eine schlechte Leitfähigkeit besitzt, wurde nach einem schwerlöslichen Al-Salz gesucht. Die Wahl fiel dabei auf AlPO₄ das in neutraler wässriger Lösung als schwerlöslich gilt.[100] Es wurde Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) und (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) in einer Impedanz-Zelle (Kapitel 3.3) mit einer Au-Folie als Gegenelektrode und einem mit AlPO₄ beschichteten Al-Draht (siehe Kapitel 3.1.4) untersucht.

Abbildung 54 zeigt Zyklovoltammogramme von Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) gegen einen mit AlPO₄-beschichteten Al-Draht als Referenz, in gestrichelter Linie ist die Messung gegen einen Pt-Draht als Referenz gezeigt. Die Stabilität des Zyklovoltammograms ist dabei ähnlich der Stabilität der Messung mit dem beschichteten Ag-Draht als Referenzelektrode. Das Stromsignal bei ca. 0,75 V gegen Al/AIPO₄ ist der Aufhebung der rekonstruierten Au-Oberfläche zuzuordnen. Auffällig sind die scharfen Stromsignale bei ca. 1,05 V im positiven Scan und bei ca 0,85 V im negativen Scan. Der Zusammenhang beider Peaks wird in Kapitel 4.3 näher beschrieben.

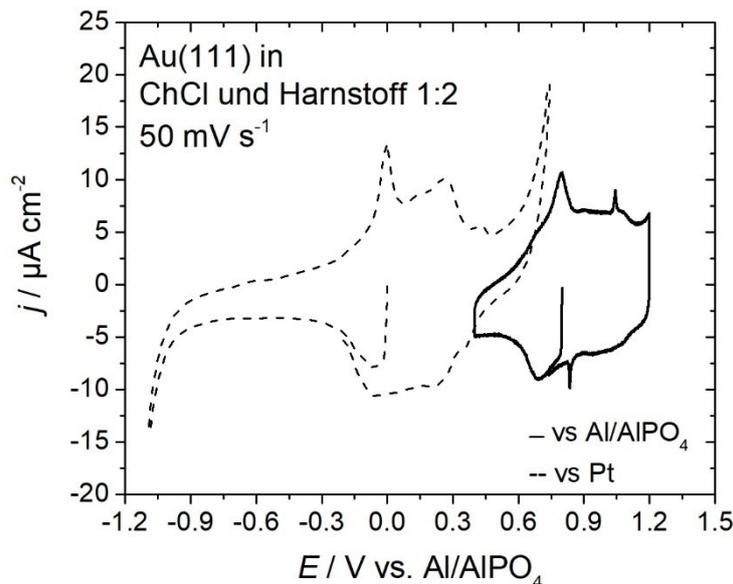


Abbildung 54: Zyklovoltammogramm des Systems Au(111) in ChCl und Harnstoff (1:2) bei 50 mV s⁻¹ gegen Al/AIPO₄-Draht, im Vergleich zur Messungen gegen einen Pt-Draht.

In Abbildung 55 ist das Zyklovoltammogramm des Systems Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) gezeigt, in gestrichelter Linie ist das gleiche System an einem anderen

Messtag zu sehen. Die Stromsignale, die vor allem die der Umordnung der Adsorbatstruktur der Cl⁻-Ionen zugeordnet werden ($E = 0,6 \text{ V}$ und $0,9 \text{ V}$), sind deutlich zu erkennen.[36,95,96] Hier sollte erwähnt werden, dass jede neu präparierte Al-Draht-Referenzelektrode zwar für sich genommen ein stabiles Potential besitzt, aber eine Abweichung gegenüber anderen Al-Draht-Elektroden aufweisen kann. Dies kann an Unterschieden in der Beschichtung liegen und macht wiederum eine Vergleichbarkeit der Zyklovoltammogramme zueinander schwieriger. Dieses Phänomen ist an den an zwei unterschiedlichen Messtagen aufgenommenen Zyklovoltammogramme in Abbildung 55 zu erkennen.

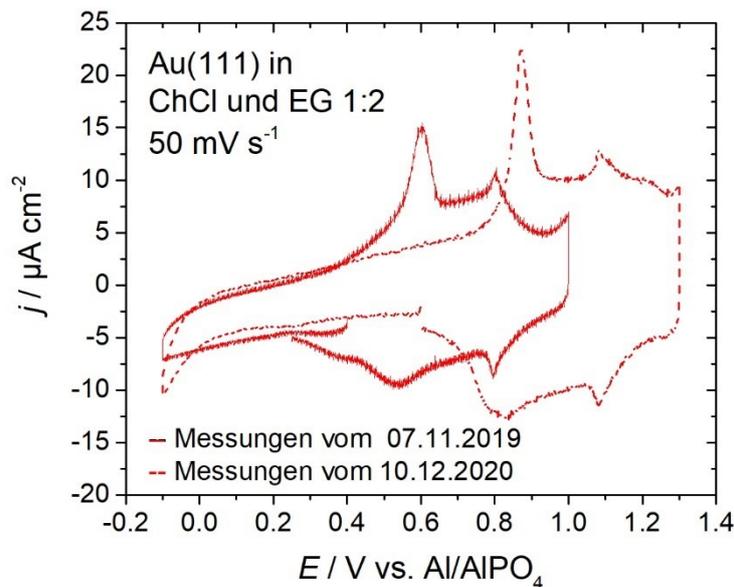


Abbildung 55: Zyklovoltammogram des Systems Au(111) in ChCl und EG (1:2) bei 50 mV s^{-1} gegen Al/AIPO₄-Draht an zwei verschiedenen Messtagen.

Das Beispiel in Abbildung 55 zeigt, dass diese Referenzelektroden keine vergleichbaren Potentiale besitzen. Deshalb wurde das Design kommerzieller Referenzelektroden genauer betrachtet.[99] Hierbei wird ein eigener Elektrolyt für die Referenzelektrode verwendet und über ein Diaphragma mit der Messzelle verbunden. Auf dieser Grundlage wurde eine andere Herangehensweise für die Entwicklung einer Referenzelektrode mit zwischen den Messungen stabilem Potential gewählt.

4.2.3 d) Mikro-Referenzelektroden

Um eine Referenzelektrode nach dem Vorbild kommerzieller Elektroden zu verwenden, wurde in Zusammenarbeit mit Maximilian Eckl (Uni Ulm) und Fabian Schütt (Uni Ulm) eine neue Art kleiner Referenzelektroden entwickelt.[32] Die technische Umsetzung ist in Kapitel 3.1.4 beschrieben.

Die Stabilität der nicht wässrigen Mikro-Referenzelektrode wurde anhand des Systems Au(111) in Ferrocen ($\text{Fe}(\text{Cp})_2$) und 0,1 M TBAPF₆ in Acetonitril untersucht. Dieses System besteht aus einem typischen organischen Basiselektrolyten mit einem häufig untersuchten Redox-Paar und eignet sich somit als Beispielsystem. [101–104] Abbildung 56a) zeigt ein Zyklovoltammogramm des Systems, bei dem der typische Verlauf des $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ Redox-Paares mit der Oxidation bei ca. 0,77 V gegen Cu/CuCl₂ und der Reduktion bei ca. 0,69 V gegen Cu/CuCl₂ gezeigt ist. Über mehrere Zyklen ändern sich die Stromdichten nicht signifikant. In Abbildung 56b) ist Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) an zwei unterschiedlichen Messtagen gegen eine Cu/CuCl₂-Mikroreferenz gezeigt, um Vergleichbarkeit der Messungen zu demonstrieren. Eine Beschreibung des Zyklovoltammograms wird in Kapitel 4.3.1 vorgenommen.

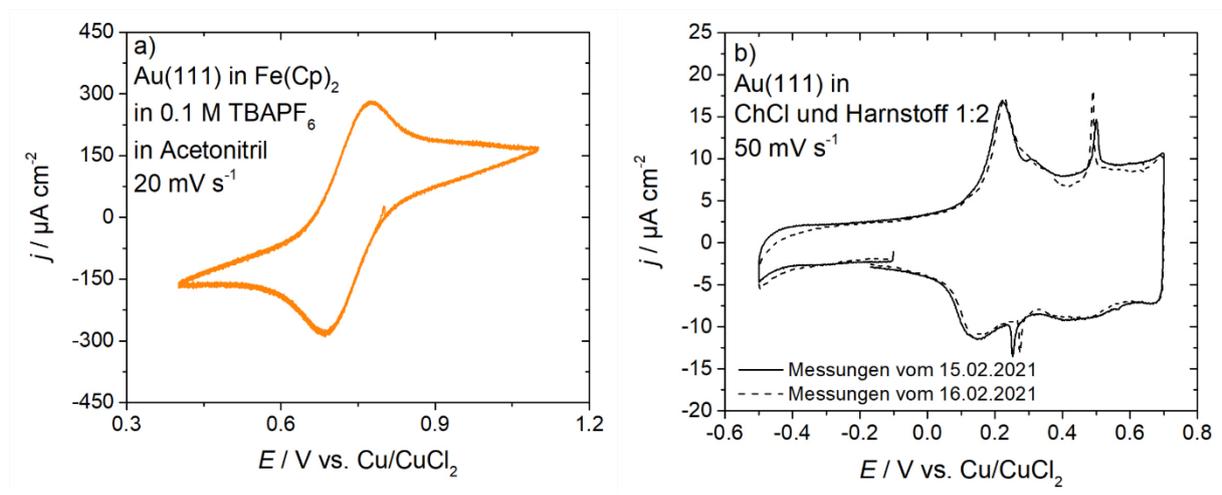


Abbildung 56: Zyklovoltammogramme von Au(111) in a) $\text{Fe}(\text{Cp})_2$ und 0,1 M TBAPF₆ in Acetonitril bei 20 mV s^{-1} gegen eine Cu/CuCl₂-Mikro-Referenzelektrode und b) ChCl und Harnstoff (1:2) bei 50 mV s^{-1} gegen eine Cu/CuCl₂-Mikro-Referenzelektrode an zwei unterschiedlichen Messtagen.

Da diese Referenzelektrode aufgrund des größeren Durchmessers nicht mehr in der bisherigen Messzelle verwendet werden kann, musste eine neue Messzelle entwickelt werden. Diese Messzelle ist in Kapitel 3.3 beschrieben.

4.3 Elektrochemische Messungen im optimierten Aufbau

Nach der Verbesserung jeder einzelnen Komponente des Aufbaus wurden die entsprechenden Messungen nochmals im verbesserten Messaufbau durchgeführt. In Kapitel 4.3.1 sind die Zyklovoltammogramme von Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) und (iii) ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) in der neuen Messzelle mit einem Graphitstab (siehe Kapitel 3.4) als Gegenelektrode und einer auf Cu/CuCl₂ basierten Mikroreferenzelektrode gezeigt. Zusätzlich wurde im gleichen Aufbau Au(111) in ChNO₃ und EG (Molverhältnis 1:2) und Ch₂SO₄ und EG (Molverhältnis 1:8) untersucht, basierend auf Anionen, die in wässrigen Untersuchungen verwendet wurden.[36,37,39,40] Au(111) in ChCl und H₂O (Molverhältnis 1:2) wurde gegen eine Ag/AgCl-basierten Mikroreferenz im ansonsten gleichen Aufbau gemessen, um einen besseren Vergleich mit wässrigen Lösungen zu erhalten. Kapitel 4.3.2 befasst sich mit der Impedanz von Au(111) in ChX und EG (X steht für die Anionen Cl⁻, NO₃⁻ oder SO₄²⁻) und des Systems ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2). Die Wechselwirkung der Bestandteile des Elektrolyten mit der Oberfläche der Au(111)-Elektrode wird genauer untersucht. Kapitel 4.3.3 befasst sich mit der Bestimmung des Nullladungspotentials der in Kapitel 4.3.2 untersuchten Systeme. Dadurch wird ein weiterer Anhaltspunkt für das Adsorptionsverhalten der unterschiedlichen Ionen auf der Elektrodenoberfläche erhalten. Ausgehend von den Erkenntnissen aus wässrigen Untersuchungen werden positiv des Nullladungspotentials eher Anionen auf der Elektrodenoberfläche und negativ des Nullladungspotentials eher Kationen erwartet.[68–70] Der allgemeine Fokus liegt in Kapitel 4.3 auf der Beschreibung des Adsorptionsverhalten der Anionen und dem Vergleich mit Erkenntnissen aus wässrigen Untersuchungen.

4.3.1 Zyklische Voltammetrie

Um die Auswirkungen der Veränderungen im Messaufbau zu beurteilen, wurde Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2), (iii) ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5), (iv) ChCl und H₂O (Molverhältnis 1:2), (v) ChNO₃ und EG (Molverhältnis 1:2) und (vi) Ch₂SO₄ und EG (Molverhältnis 1:8) in der neu entwickelten Messzelle (Kapitel 3.3) gemessen. Dabei wurde ein Au(111)-Einkristall ($\varnothing = 4$ mm, neu geschliffen) in hängender Meniskuskonfiguration als Arbeitselektrode, ein Graphitstab als Gegenelektrode und eine Mikroreferenz (Kapitel 3.1.4) verwendet. Für alle Systeme wurde

eine Cu/CuCl₂-basierten Mikroreferenzelektrode verwendet, mit Ausnahme des Systems ChCl und H₂O, das gegen eine Ag/AgCl basierte Mikroreferenzelektrode untersucht wurde.

Abbildung 57a) zeigt Zyklovoltammogramme von Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2). Im Vergleich zu den vorher beschriebenen Messungen in diesem Elektrolyten (Kapitel 4.1, 4.2.1 und 4.2.3) sind deutliche Veränderungen in den Zyklovoltammogrammen erkennbar. Das Stromsignal bei ca. 0,23 V gegen Cu/CuCl₂ in positiver Scanrichtung, das der Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zugeordnet wird, ist von einer Schulter begleitet, die höchstwahrscheinlich der Adsorption der Cl⁻-Ionen zugeordnet werden kann.[38,95,96] Ein entsprechendes, etwas breiteres Gegensignal ist in negativer Scanrichtung bei ca. 0,13 V gegen Cu/CuCl₂ zu sehen. Folgt man in positiver Scanrichtung weiter dem Potentialverlauf, zeigt sich ein scharfes Stromsignal bei ca. 0,5 V gegen Cu/CuCl₂, welches im Vergleich mit wässrigen Untersuchungen der Umlagerung der Adsorbat Struktur der Cl⁻-Ionen zugeordnet werden kann.[38,95,96] In negativer Scanrichtung ist bei ca. 0,46 V gegen Cu/CuCl₂ ein sehr schwaches Stromsignal zu erkennen und ein scharfes Stromsignal erscheint bei ca. 0,28 V gegen Cu/CuCl₂. Wählt man in positiver Scanrichtung 0,4 V als obere Potentialgrenze und misst in die Gegenrichtung, so ist das scharfe Stromsignal in negativer Scanrichtung dennoch zu beobachten (Vergrößerung in Abbildung 57b)). Da die Mischung aus ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) bei Raumtemperatur viskoser ist als Wasser, ist die Vermutung, dass der Prozess der Umlagerung der Adsorbat-Struktur auf der Au(111)-Oberfläche, mit anschließender Desorption der überschüssigen Cl⁻-Ionen, langsamer abläuft. Nach der Adsorption der Cl⁻-Ionen bei 0,3 V Cu/CuCl₂ beginnt vermutlich die Bildung der geordneten Struktur, das Stromsignal bei ca. 0,5 V im positiven Scan entspricht dem Abschluss dieser Bildung und einer einhergehenden Adsorption zusätzlicher Cl⁻-Ionen. Umgekehrt entspricht das Stromsignal bei ca. 0,28 V im negativen Scan dem Abschluss der Bildung der ungeordneten Struktur und anschließender Desorption der überschüssigen Cl⁻-Ionen, kurz vor der Desorption der restlichen Cl⁻-Ionen.

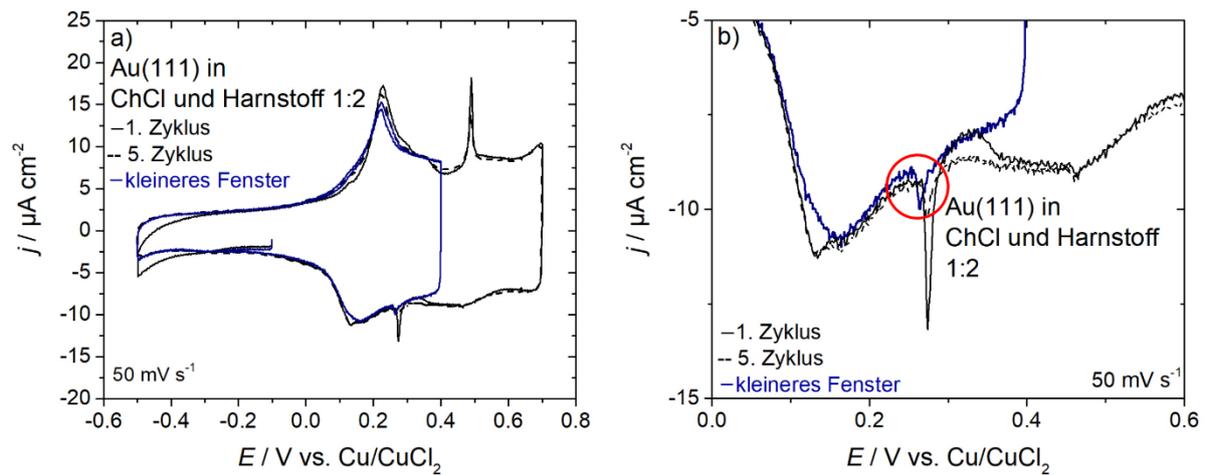


Abbildung 57: Zyklovoltammogramme von Au(111) ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) in ChCl und Harnstoff (1:2) bei 50 mV s^{-1} gegen Cu/CuCl₂-Mikro-Referenz. a) zeigt mehrere Zyklen und unterschiedliche Potentialfenster, b) zeigt eine Vergrößerung des Stromsignals bei ca. 0,28 V gegen Cu/CuCl₂.

In Abbildung 58 sind Zyklovoltammogramme von Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) gezeigt. Das Stromsignal, das im Vergleich mit wässrigen Untersuchungen der Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zugeordnet werden kann (ca. 0,23 V), tritt in positiver Scanrichtung am gleichen Potential auf, wie auch in dem Zyklovoltammogram in Abbildung 57 (verdeutlicht in Abbildung 60).[38,95,96] Auch das Gegensignal in negativer Scanrichtung bei ca. 0,14 V gegen Cu/CuCl₂ liegt in einem sehr ähnlichen Bereich. Daraus kann geschlossen werden, dass die Adsorption der Cl⁻-Anionen bei diesen Konzentrationen unabhängig vom HBD, beziehungsweise dem Lösemittel, abläuft. Das zweite Stromsignal in positiver Scanrichtung tritt bei ca. 0,45 V gegen Cu/CuCl₂ auf. In negativer Scanrichtung zeigt sich das Gegensignal bei ca. 0,44 V gegen Cu/CuCl₂. Das zweite Paar aus Stromsignalen ist der Umordnung der ungeordneten Struktur in eine ($p \times \sqrt{3}$)-Struktur, beziehungsweise umgekehrt, zuzuordnen.[38,95,96] Zusätzlich ist in Abbildung 58 im Bereich negativ von ca. 0 V zu sehen, dass der Stromverlauf in beiden Scanrichtungen nicht parallel ist. Dies könnte ein Resultat von sogenannten Kriechströmen sein, die entstehen können, wenn der Elektrolyt während der Messung einen Teil der Seitenflächen des Au(111)-Einkristalls benetzt. Allerdings wären hierfür nähere Untersuchungen nötig, wie zum Beispiel den Au(111)-Einkristall bewusst tiefer in den Elektrolyt einzutauchen und somit den Einfluss der Seitenflächen auf die Stromsignale zu untersuchen.

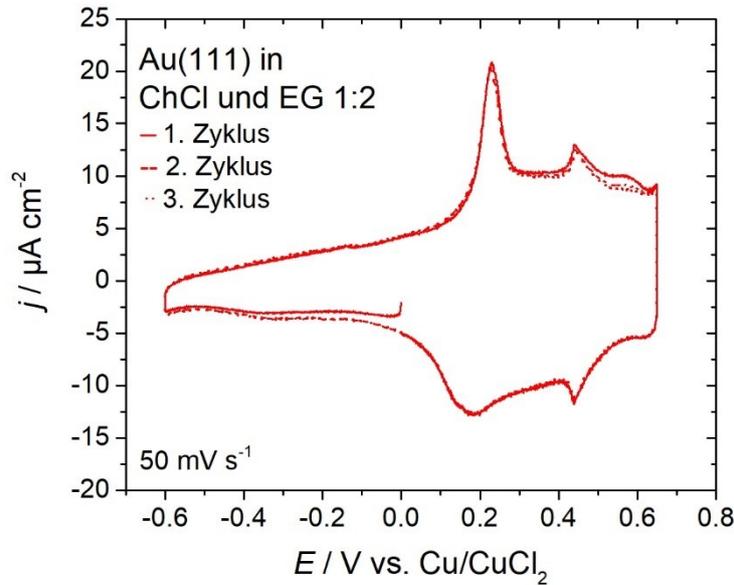


Abbildung 58: Zyklovoltammogramm von Au(111) ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) in ChCl und EG (1:2) bei 50 mV s^{-1} gegen Cu/CuCl₂-Mikro-Referenz.

Abbildung 59 zeigt das System Au(111) in ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5). Das Stromsignal in positiver Scanrichtung, das im Vergleich mit wässrigen Untersuchungen der Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zugeordnet wird liegt bei ca. 0,22 V gegen Cu/CuCl₂. [38,95,96] Das Gegensignal in negativer Scanrichtung liegt bei ca. 0,13 V gegen Cu/CuCl₂. Das Signal, das im Vergleich mit wässrigen Untersuchungen der Umordnung der Adsorbat Struktur der Cl-Ionen zugeordnet wird, tritt durch ein wenig ausgeprägtes Stromsignal bei 0,5 V in beiden Scanrichtungen auf. [38,95,96] Ein scharfes Stromsignal zeigt sich im positiven Scan bei ca. 0,11 V und im negativen Scan bei 0,1 V gegen Cu/CuCl₂ auf. Da dieser Prozess negativ der vermuteten Cl-Ionen Adsorption auftritt, ergibt sich die Vermutung, dass es sich um einen Prozess in Zusammenhang mit der Adsorption des Cholin-Kations handelt. Ähnliche Stromsignale sind bereits bei anderen organischen Ionen wie Uracil in 0,05 M Schwefelsäure, beziehungsweise 0,05 M KClO_{4(aq)}, im Zyklovoltammogramm beobachtet und durch in-situ Rastertunnelmikroskopie bestätigt worden. [105,106]

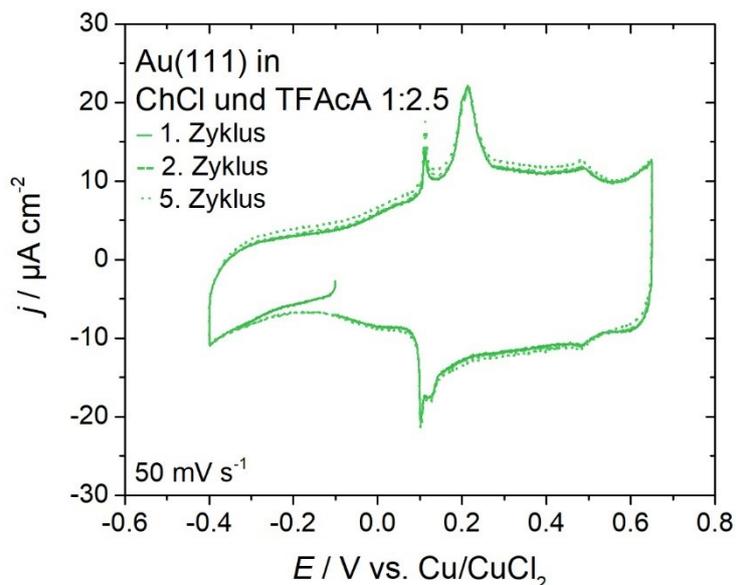


Abbildung 59: Zyklovoltammogramm des Systems Au(111) ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) in ChCl und TFAcA (1:2,5) bei 50 mV s^{-1} gegen Cu/CuCl₂-Mikro-Referenz.

Der Vergleich der einzelnen Systeme zueinander ist in Abbildung 60 gezeigt. Ebenfalls ist eine Veranschaulichung des Nullladungspotentials (siehe Kapitel 4.3.3) von Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) und (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) mit gestrichelten Linien verdeutlicht. Das positive Ende des Potentialfensters zeigt bei allen Systemen den Beginn der Au-Oxidation. Am negativen Ende des Potentialfensters sind jedoch größere Unterschiede zu sehen. Diese stehen in Zusammenhang mit den unterschiedlichen HBDs im Bereich der reduktiven Zersetzung. Im direkten Vergleich wirkt EG stabiler als die anderen beiden Systeme. TFAcA wird bei positiveren Potentialen als Harnstoff und EG zersetzt und ist demnach der instabilste HBD. In allen drei Systemen werden die Stromsignale bei 0,23 V gegen Cu/CuCl₂ der Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zugeordnet. Auch die ermittelten Nullladungspotentiale unterscheiden sich kaum. Es lässt sich annehmen, dass die Cl⁻-Ionen Adsorption unabhängig vom gewählten HBD beziehungsweise Lösemittel abläuft. Die Stromsignale, die der Umordnung der Adsorbatstruktur der Cl⁻-Ionen auf der Au(111)-Oberfläche zugeordnet werden, treten dagegen bei unterschiedlichen Potentialen auf (ca. 0,5 V für ChCl und Harnstoff, ca. 0,45 V für ChCl und EG und ca. 0,5 V für ChCl und TFAcA). Da in ChCl und EG dieses Signal negativer als in den anderen beiden Systemen beginnt, kann daraus geschlossen werden, dass die Viskosität des Elektrolyten hier eine Rolle spielen könnte, da ChCl und EG von den drei Systemen die niedrigste Viskosität aufweist.[22,107]

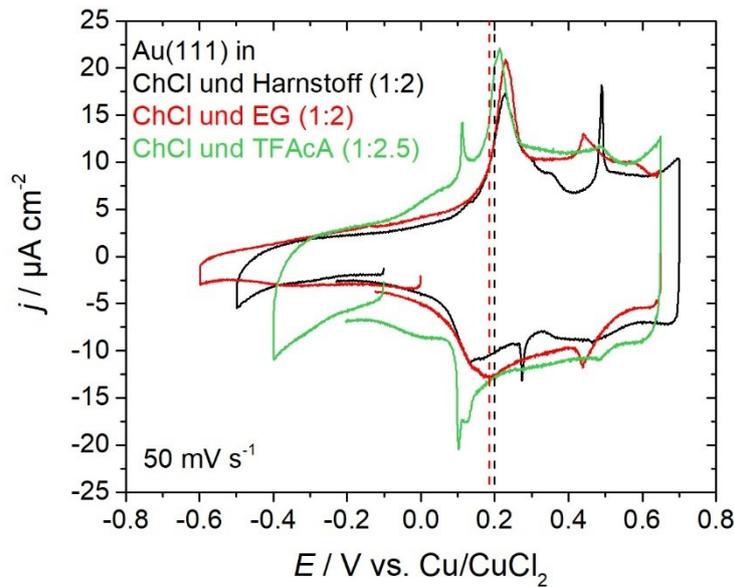


Abbildung 60: Zyklovoltammogramme von Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (1:2), (ii) ChCl und EG (1:2) und (iii) ChCl und TFAcA (1:2,5) bei 50 mV s^{-1} gegen Cu/CuCl₂-Mikro-Referenz im direkten Vergleich. Die senkrechten gestrichelten Linien deuten die Nullladungspotentiale an.

Die vorigen Zyklovoltammogramme wurden hauptsächlich mit wässrigen Untersuchungen verglichen. Um zu überprüfen, ob dieser Vergleich zulässig ist, wurde Au(111) in ChCl in wässriger Lösung (Molverhältnis 1:2) untersucht. Da nicht in der Glovebox gemessen werden kann (es darf kein Wasser in die Atmosphäre gelangen), wurde die Messzelle (siehe Kapitel 3.3) mit N₂ geflutet und der Elektrolyt mit N₂ entgast. In Abbildung 61 ist das entsprechende Zyklovoltammogramm gezeigt. Das Stromsignal, das im Vergleich mit wässrigen Untersuchungen der Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zugeordnet wird, liegt bei ca. -0,1 V und das Gegensignal bei ca. -0,18 V gegen Ag/AgCl.[38,95,96] Die Signale, die der Umlagerung der Adsorbat-Schicht zugeordnet werden, liegen bei ca. 0,1 V gegen Ag/AgCl.[38,95,96] Im Bereich negativ von -0,18 V, ist wie bei ChCl und EG beziehungsweise Harnstoff, kein Stromsignal zu erkennen. Wenn man annimmt, dass das scharfe Stromsignal bei ca. 0,1 V aus Abbildung 59 mit der Adsorption beziehungsweise Desorption des Cholinkations zusammenhängt, so ist es verwunderlich, dass es nur in Zusammenhang mit TFAcA sichtbar wird. Eine mögliche Annahme wäre, dass durch das TFAcA eine Stabilisierung des Cholinkations auf der Elektrodooberfläche stattfindet, wodurch eine Adsorption begünstigt wird. Hierfür wären weitere Untersuchungen, wie beispielsweise in-situ STM-Aufnahmen, notwendig.

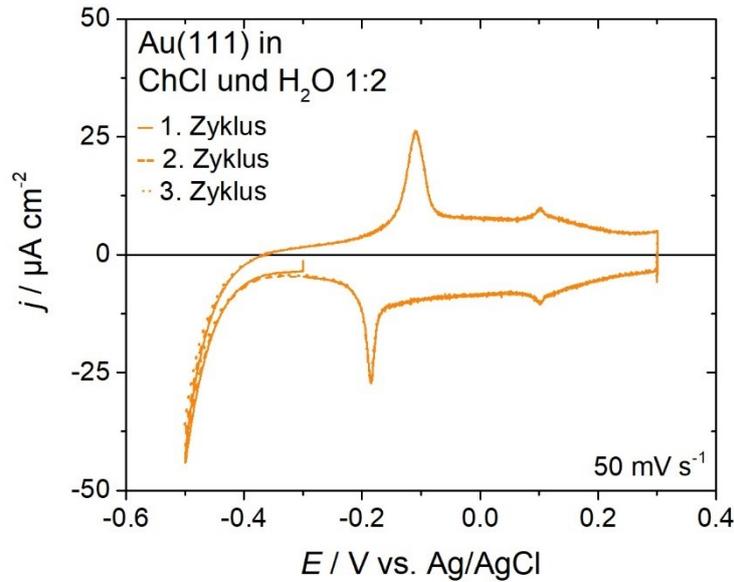


Abbildung 61: Zyklovoltammogramm des Systems Au(111) ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) in ChCl und H_2O (1:2) bei 50 mV s^{-1} gegen Ag/AgCl-Mikro-Referenz.

Zur Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der Anionen wurden Cholinnitrat und Cholinsulfat aus Cholinhydroxid, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, hergestellt und mit EG gemischt. Abbildung 62 zeigt das Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChNO_3 und EG (Molverhältnis 1:2). Im Gegensatz zu den Zyklovoltammogrammen mit ChCl und EG (siehe Abbildung 58) sind keine scharfen Stromsignale vorhanden. Aus dem Vergleich mit wässrigen Untersuchungen lässt sich erwarten, dass NO_3^- -Ionen auch in DESs nicht spezifisch auf der Au(111)-Oberfläche adsorbieren.[37,108] Stattdessen gibt es ein breiteres Stromsignal, das in positiver Scanrichtung bei ca. $0,4 \text{ V}$ gegen Cu/CuCl_2 beginnt, bei ca. $0,76 \text{ V}$ ein zusätzliches Signal zeigt und bei 1 V langsam in die Oxidation der Au(111)-Oberfläche übergeht. Über den gesamten Bereich von $0,4 \text{ V}$ bis 1 V dürfte sich die Adsorption der Nitrat-Ionen und die Aufhebung der rekonstruierten Oberfläche abspielen. In Gegenrichtung dazu zeigt sich ebenfalls ein breites Stromsignal von ca. 1 V bis wiederum $0,4 \text{ V}$, ohne zusätzliches Stromsignal, das der Desorption der NO_3^- -Ionen und der elektrochemischen Rekonstruktion der Oberfläche zugeordnet werden kann. Bei ca. $-0,1 \text{ V}$ gegen Cu/CuCl_2 beginnt ein starker Anstieg der Stromstärke in negativer Richtung, was sehr wahrscheinlich auf die beginnende Reduktion der Nitrat-Ionen zurückzuführen ist. Diese Beobachtungen zeigen Ähnlichkeit zum Verhalten von Nitrat-Ionen in wässriger Lösung.[37,108]

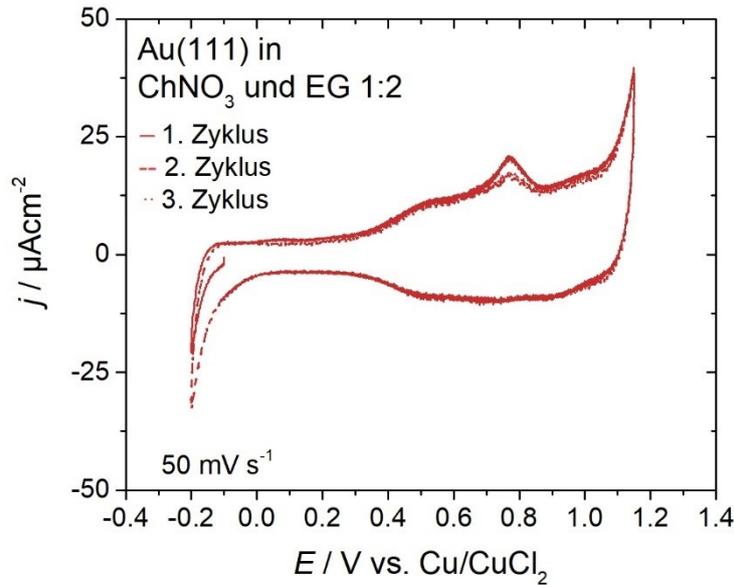


Abbildung 62: Zyklovoltammogramm von Au(111) ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) in ChNO_3 und EG (1:2) bei 50 mV s^{-1} gegen Cu/CuCl_2 -Mikro-Referenz, der zweite und dritte Zyklus sind nahezu identisch.

Abbildung 63 zeigt Zyklovoltammogramme von Au(111) in Ch_2SO_4 und EG (Molverhältnis 1:8). Das deutlich andere Verhältnis des Cholinsalzes zu HBD liegt daran, dass die Löslichkeit von Sulfaten in EG allgemein schlecht ist.[109] Das Stromsignal, das im Vergleich mit wässrigen Untersuchungen der Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche und anschließender Sulfat-Ionen Adsorption zugeordnet werden kann, tritt bei ca. $0,53 \text{ V}$ gegen Cu/CuCl_2 auf, das Gegensignal bei ca. $0,43 \text{ V}$. [37,96] Ein Stromsignal, das durch die Umordnung der Sulfat-Adsorbat-Struktur auf der Au(111) Oberfläche ausgelöst wird und aus wässrigen Untersuchungen bekannt ist, ist nicht vorhanden.[36,37,96] Die Umordnung im wässrigen Medium tritt als scharfes Stromsignal in Erscheinung, wie Abbildung 47 und Abbildung 48b) zeigen. Da sich im Zyklovoltammogramm mehrere kleine Stromsignale zeigen (positive Scanrichtung $0,3 \text{ V}$ und $0,8 \text{ V}$, negative Scanrichtung $0,8 \text{ V}$ und 0 V), die keine Interpretation zulassen, sind weitere Untersuchungen notwendig. Zur Aufklärung, ob die Umlagerung der Adsorbatstruktur auf der Au(111)-Oberfläche im Zyklovoltammogramm unentdeckt sind, könnten beispielsweise in-situ STM-Aufnahmen Hinweise geben.

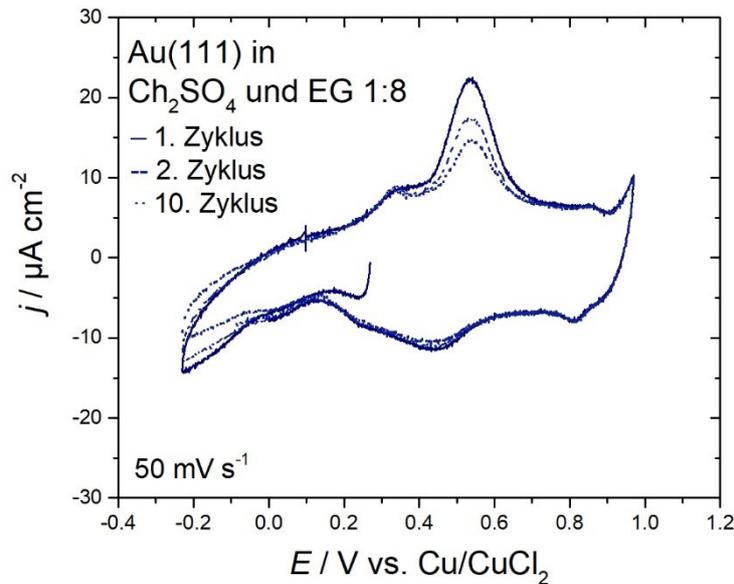


Abbildung 63: Zyklovoltammogramm des Systems Au(111) ($\varnothing = 4 \text{ mm}$) in CH_2SO_4 und EG (1:8) bei 50 mV s^{-1} gegen Cu/CuCl_2 -Mikro-Referenz.

Abbildung 64 zeigt im Vergleich die drei eben beschriebenen Systeme, die gestrichelten Linien zeigen die in Kapitel 4.3.3 ermittelten Nullladungspotentiale. Die Cl^- -Ionen adsorbieren im Vergleich bei ca. $0,22 \text{ V}$ und einem Nullladungspotential von ca. $0,185 \text{ V}$ bei den niedrigsten Potentialen auf der Au(111)-Oberfläche. Die SO_4^{2-} -Ionen adsorbieren auf der Au(111)-Oberfläche bei Potentialen von ca. $0,53 \text{ V}$ und liegen mit einem Nullladungspotential von ca. $0,385 \text{ V}$ zwischen den anderen Anionen. Die NO_3^- -Ionen adsorbieren bei ca. $0,76 \text{ V}$ auf der Au(111)-Oberfläche und weisen mit ca. $0,53 \text{ V}$ das positivste Nullladungspotential auf. Im Vergleich mit wässrigen Untersuchungen lässt sich schlussfolgern, dass die Cl^- -Ionen und die SO_4^{2-} -Ionen spezifisch und NO_3^- -Ionen schwach auf der Au(111)-Oberfläche adsorbieren.[36,39,108] Um nähere Informationen zum Adsorptionsverhalten zu erhalten, wurden von diesen Elektrode-Elektrolyt-Systemen sowohl EIS-Messungen durchgeführt als auch das Nullladungspotential bestimmt.

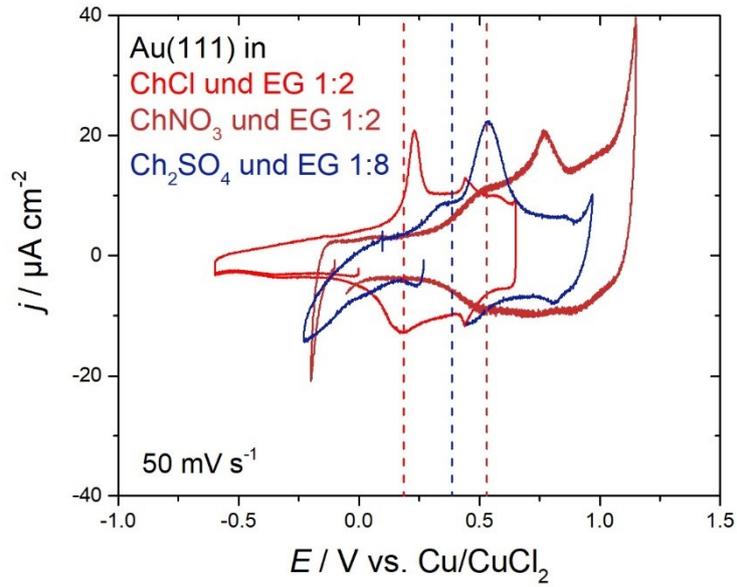


Abbildung 64: Vergleich der Zyklovoltammogramme von Au(111) in ChCl und EG (1:2), ChNO_3 und EG (1:2) und Ch_2SO_4 und EG (1:8). Die senkrechten gestrichelten Linien zeigen die Nullladungspotentiale (siehe Kapitel 4.3.3) an.

4.3.2 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Au(111) in (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2), (iii) ChNO₃ und EG (Molverhältnis 1:2) und (iv) Ch₂SO₄ und EG (Molverhältnis 1:8) wurden in der neu entwickelten Messzelle (Kapitel 3.3) in hängender Meniskuskonfiguration, einem Graphitstab als Gegenelektrode und einer Mikroreferenzelektrode (Kapitel 3.1.4) mittels EIS untersucht. Für alle Systeme wurde eine Cu/CuCl₂-basierte Mikroreferenzelektrode verwendet. Alle ermittelten Werte wurden auf die Kontaktfläche der Elektroden zum Elektrolyten normiert.

In Abbildung 65 sind die Kramers-Kronig-Relationen der EIS-Messungen des Systems Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) gezeigt. Daraus geht hervor, dass die Messungen im gewählten Bereich eine geringe Abweichung im Bereich weniger Prozent haben und somit eine Auswertung sinnvoll ist.

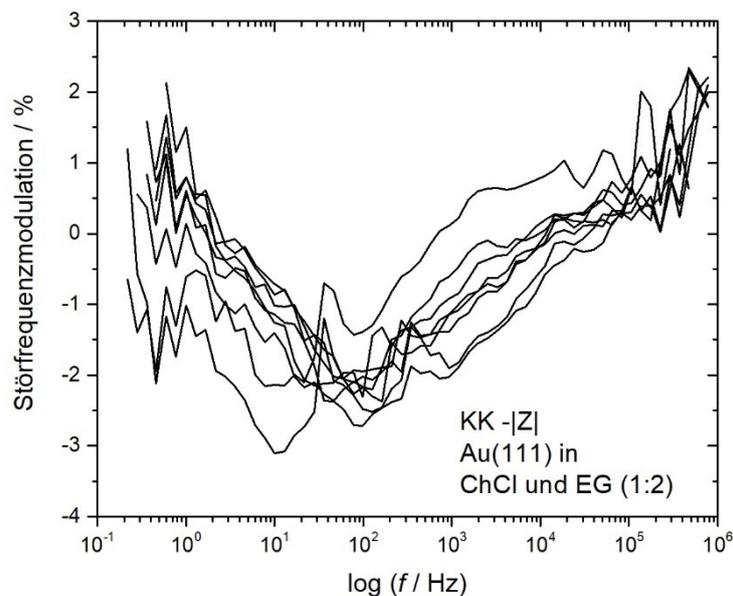


Abbildung 65: Kramers-Kronig-Relation der Impedanzmessungen von Au(111) in ChCl und EG (1:2).

Die EIS-Messungen zu den Kramers-Kronig-Relationen aus Abbildung 65 sind in Abbildung 66 dargestellt. Der verwendete Ersatzschaltkreis ist in Abbildung 66b) rechts oben gezeigt. Mit diesem konnte die beste Übereinstimmung zwischen Messwerten und berechneten Werten erzielt werden, auch wenn die Fit-Kurve nicht deckungsgleich mit den experimentellen Werten ist. Für eine Auswertung der Werte ist die Genauigkeit jedoch ausreichend. Bei der Berechnung wurde explizit auf die Verwendung eines CPE verzichtet, da dieses zwar möglicherweise die Deckung der Fit-Kurve mit den Messwerten verbessert, allerdings keine Aussagen über den physikalischen Hintergrund der Größe erlaubt. R_s steht

dabei für den Lösungsmittelwiderstand und C_{dl} symbolisiert die Doppelschichtkapazität. Der mittlere Teil mit R_{ad} , C_{ad} und W_{ad} stellt die Vorgänge bei Adsorptionsvorgängen dar und W_{ox} steht für mögliche Nebenreaktionen wie eine Oxidation, ähnlich der Vorgehensweise zur Aufstellung eines Ersatzschaltkreises für wässrige Adsorptionsuntersuchungen.[74,76] Abbildung 66a) und Abbildung 66b) zeigen die Messpunkte bei den angegebenen Potentialen (rot) und die berechneten Werte (dunkelblau, gestrichelte Linie). In Abbildung 66a) ist der Potentialbereich gezeigt, der sich negativ des Nullladungspotentials befindet und keine spezifische Adsorption von Anionen aufweisen sollte. R_s lässt sich auf ca. $30 \Omega \text{ cm}^2$ bestimmen, die Doppelschichtkapazität bleibt dabei im Bereich von $9 - 15 \mu\text{F cm}^{-2}$. Diese Werte sind auch bei den Messungen in Abbildung 66b) sehr ähnlich. Schaut man auf den Zweig im Ersatzschaltkreis, der für die Beschreibung der Adsorption verwendet wird, so lässt sich mit R_{ad} eine Einschätzung über die Energiebarriere der Adsorption treffen. Mit C_{ad} lässt sich die Bedeckung einschätzen und W_{ad} ist ein Maß für die Diffusion der Ionen zur Oberfläche. Bei den Messungen aus Abbildung 66a) zeigt sich für R_{ad} ein Wert von ca. $20 \Omega \text{ cm}^2$, für C_{ad} ein Wert von ca. $15 \mu\text{F cm}^{-2}$ und für W_{ad} ein Wert von ca. $700 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0.5}$. In b) verändern sich diese Werte auf ca. $2 \Omega \text{ cm}^2$, ca. $105 \mu\text{F cm}^{-2}$ und ca. $35 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0.5}$. Damit sinkt die Adsorptionsbarriere, die Bedeckung nimmt zu und der Diffusionswiderstand sinkt ebenfalls. Dies sind deutliche Anzeichen für ein starkes Adsorptionsverhalten, wie es von Cl-Ionen auf Au-Oberflächen aus wässrigen Untersuchungen bekannt ist. W_{ox} ist dabei ein Term zur Beschreibung des zusätzlichen Prozesses, der sich an den ersten anschließt. In den Messungen ist dieser als möglicher Beginn eines zweiten Halbkreises beziehungsweise als zusätzliche Gerade in der Messung zu erkennen. Da dieser Vorgang nicht näher bekannt ist, sind die daraus gewonnenen Werte auch wenig aussagekräftig. Die Aufklärung bedarf weiterer Untersuchungen, beispielsweise bildgebender Methoden wie in-Situ STM.

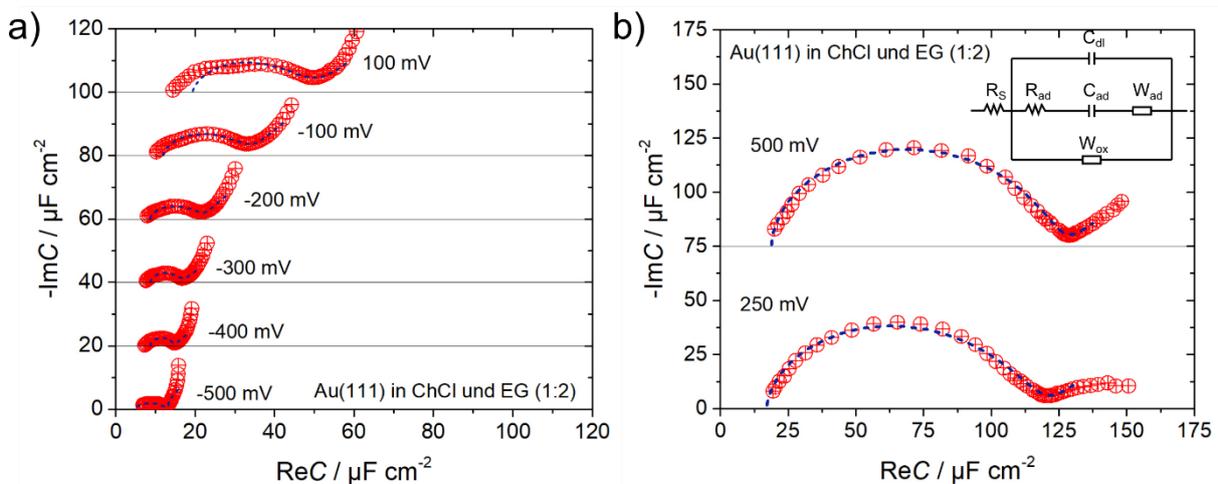


Abbildung 66: a) Impedanzmessungen des Systems Au(111) in ChCl und EG (1:2) im Bereich ohne erkennbare Stromsignale, b) Impedanzmessungen im Bereich der erkennbaren Stromsignale und verwendeter Ersatzschaltkreis zur Erstellung berechneter Daten. Alle Potentiale sind gegen Cu/CuCl₂ angegeben.

In Abbildung 67 sind die Kramers-Kronig-Relationen der EIS-Messungen von Au(111) in ChNO_3 und EG (Molverhältnis 1:2) aus Abbildung 68b) gezeigt. Auch hier sind nur Abweichungen im Bereich weniger Prozent zu erkennen.

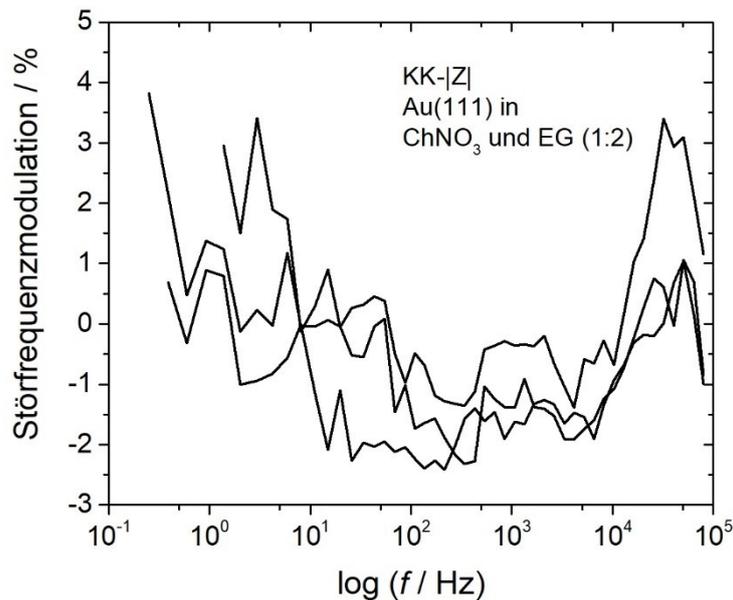


Abbildung 67: Kramers-Kronig-Relation der Impedanzmessungen von Au(111) in ChNO_3 und EG (1:2).

Abbildung 68a) zeigt den Ersatzschaltkreis, der zur Erstellung der theoretischen Kurve verwendet wurde. Dabei stehen R_s und C_{dl} für den Lösungsmittelwiderstand und die Doppelschichtkapazität. R_s lässt sich auf einen Wert von ca. $8 \Omega \text{ cm}^2$ bestimmen, C_{dl} liegt bei ca. $12 \mu\text{F cm}^{-2}$. Bei der Betrachtung der Adsorptionsvorgänge hat sich eine andere Kombination an Elementen als besser erwiesen, den Vorgang zu beschreiben. Hierbei fiel R_{ad} , wie er in Abbildung 66a) zu sehen ist, bei der Anpassung weg, da er im Fit-Vorgang eine zu große Abweichung zeigte. Der Ast besteht aus C_{ad} und W_{ad} mit Werten von ca. $9 \mu\text{F cm}^{-2}$ und ca. $1250 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0,5}$ für 0 V und 0,3 V gegen Cu/CuCl₂ beziehungsweise ca. $85 \mu\text{F cm}^{-2}$ und ca. $500 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0,5}$ für 0,6 V gegen Cu/CuCl₂. Auch hier eine höhere Bedeckung und ein geringerer Diffusionswiderstand zu erkennen, allerdings im Vergleich zu den Messungen mit ChCl schwächer ausgeprägt. W_{ox} als Term für die Beschreibung eines zusätzlichen Prozesses verwendet, der sich an den ersten Halbkreis in den Impedanzmessungen anschließt, über den allerdings zu wenige Informationen vorhanden sind. Für eine Auswertung wären nähere Untersuchungen nötig

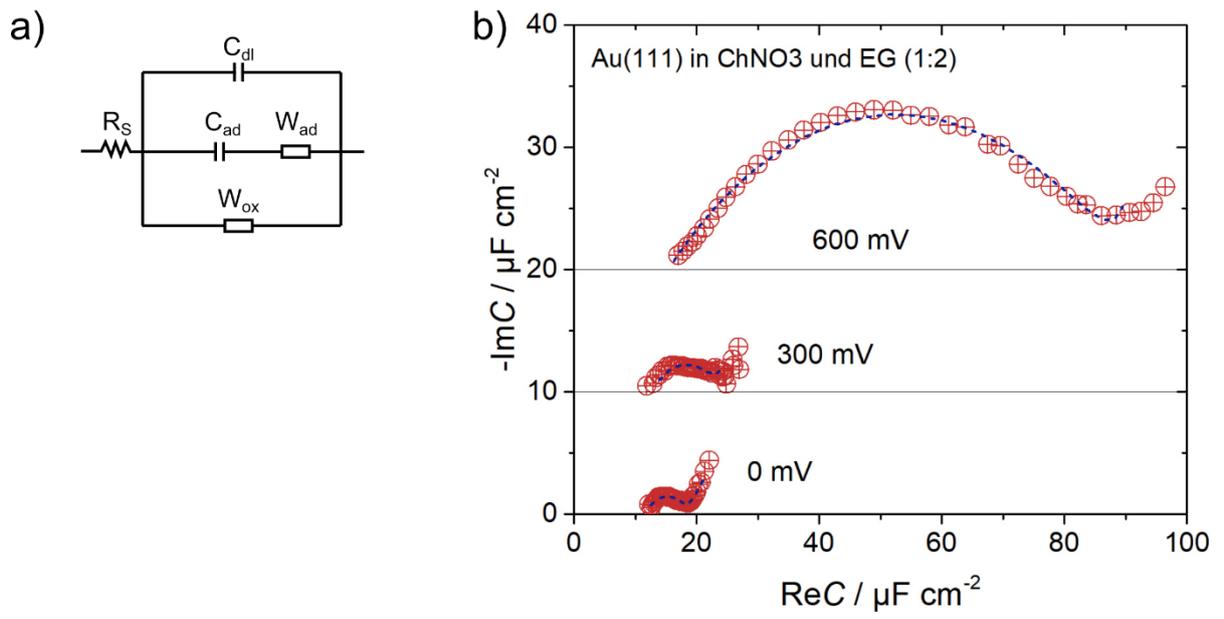


Abbildung 68: a) verwendeter Ersatzschaltkreis zur Erstellung berechneter Daten, b) Impedanzmessungen des Systems Au(111) in ChNO_3 und EG (1:2) bei 0 V, 0,3 V und 0,6 V gegen Cu/CuCl₂.

Abbildung 69 zeigt die Kramers-Kronig-Relationen der EIS-Messungen des Systems Au(111) in Ch_2SO_4 und EG (Molverhältnis 1:8), die in Abbildung 70c) dargestellt sind. Diese zeigen ebenfalls über den Großteil des Bereichs eine Abweichung von nur wenigen Prozent.

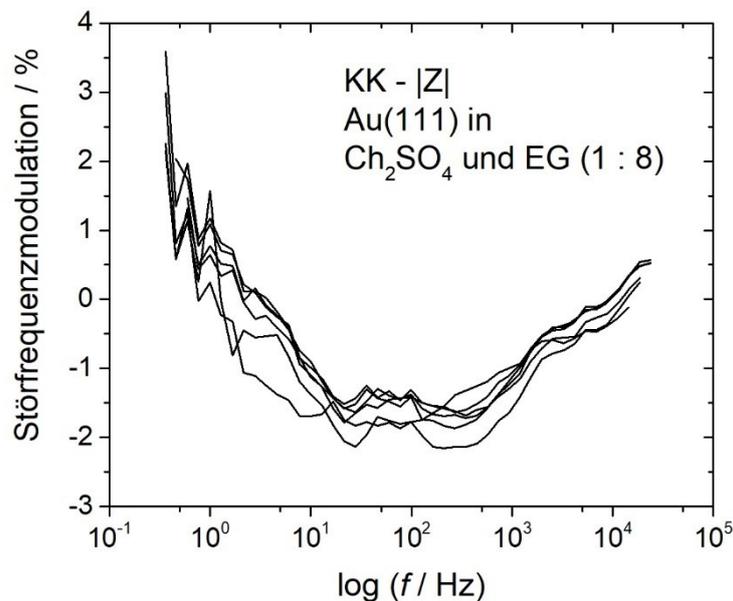


Abbildung 69: Kramers-Kronig-Relation der Impedanzmessungen von Au(111) in Ch_2SO_4 und EG (1:8).

Abbildung 70a) und b) zeigen die verwendeten Ersatzschaltkreise zur Erstellung der berechneten Werte. Für R_s lässt sich ein Wert von ca. $200 \Omega \text{ cm}^2$ ermitteln und für C_{dl} ergibt sich ein Wert von ca. $7 - 8 \mu\text{F cm}^{-2}$. Der hohe Wert für den Lösungsmittelwiderstand lässt

sich möglicherweise durch die schlechtere Löslichkeit von Sulfat-Ionen in EG erklären.[109] Für die Auswertung des Adsorptionsverhaltens haben sich zwei unterschiedliche Ersatzschaltkreise als hinreichend genau erwiesen. Im Bereich kleiner 0,3 V gegen Cu/ChCl₂ wurde eine Kombination aus R_{ad} und C_{ad} (Abbildung 70a)) eingesetzt. Im Bereich positiv davon wurden die theoretischen Kurven genauer, wenn C_{ad} aus dem Ersatzschaltkreis eliminiert wurde (Abbildung 70b)), da hier ein zu großer Fehler beim Fitten der Größe auftrat. Im Bereich negativ von 0,3 V gegen Cu/CuCl₂ bewegt sich R_{ad} im Bereich von über 100 kΩ cm² und C_{ad} liegt bei ca. 5 μF cm⁻². Im Potentialbereich größer 0,3 V sinkt R_{ad} auf bis zu 12 Ω cm² ab, was einer deutlich geringeren Adsorptionsbarriere entspricht. Auch das spricht für eine starke Adsorption der Sulfationen auf der Elektrodenoberfläche, trotz der schlechten Löslichkeit des Salzes im Elektrolyten. Hier wurde eine Kombination aus C_{ox} und W_{ox} zur Beschreibung eines zusätzlichen Vorgangs verwendet, der in den Impedanzmessungen als zusätzliche Gerade auftritt. Hier wären zur Aufklärung weitere, vor allem bildgebende Untersuchungen notwendig.

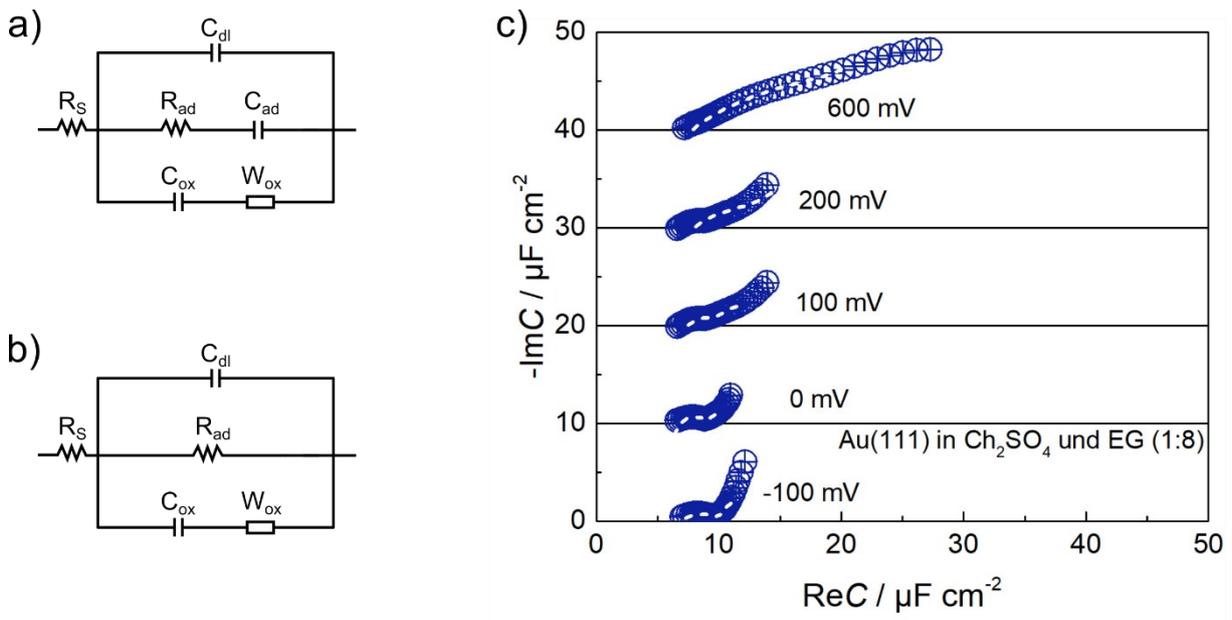


Abbildung 70: a) verwendeter Ersatzschaltkreis zur Erstellung berechneter Daten (-0,1 V – 0,2 V), b) verwendeter Ersatzschaltkreis zur Erstellung berechneter Daten (0,6 V), c) Impedanzmessungen des Systems Au(111) in Ch₂SO₄ und EG (1:2).

Der Einfluss des gewählten HBDs beziehungsweise des gewählten Lösungsmittels auf die Impedanzmessungen wurde durch EIS Messungen im System Au(111) in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) untersucht. Abbildung 71 zeigt die Kramers-Kronig-Relation der EIS-Messungen, die eine Abweichung von wenigen Prozent zeigt.

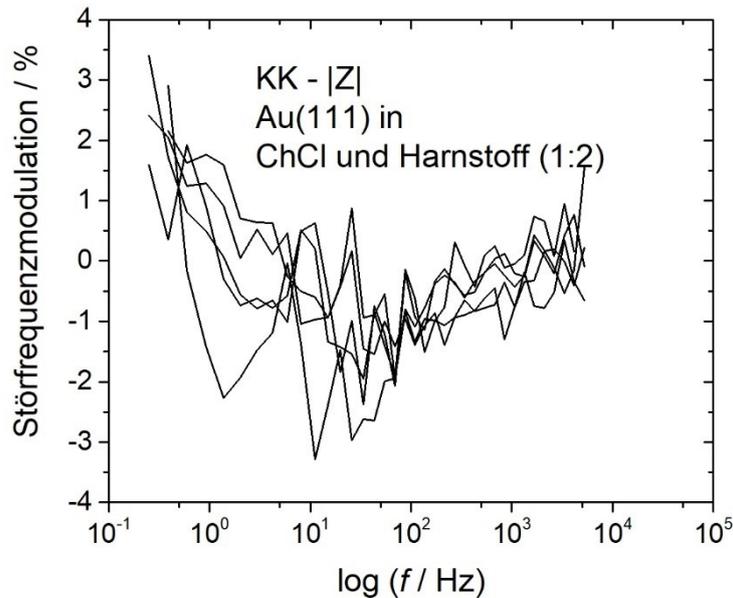


Abbildung 71: Kramers-Kronig-Relation der Impedanzmessungen von Au(111) in ChCl und Harnstoff (1:2)

In Abbildung 72b) ist der verwendete Ersatzschaltkreis als Einsatz dargestellt und die erhaltenen EIS-Spektren mit den theoretisch berechneten Kurven sind in Abbildung 72a) und b) gezeigt. Es fällt auf, dass sich hier die Impedanz als ein einzelner Halbkreis darstellt. Es deutet sich kein zweiter Halbkreis an, beziehungsweise es tritt kein zweiter nicht geklärter Prozess auf. Dadurch konnte das verwendete Ersatzschaltbild vereinfacht werden der in Abbildung 72b) abgebildet ist. Es besteht nur aus zwei Ästen und ist dem Randles Schaltkreis ähnlich. Für R_s und C_{dl} ergeben sich ca. $100 \Omega \text{ cm}^2$ und ca. $45 \mu\text{F cm}^{-2}$. Der erhöhte Lösungsmittelwiderstand lässt sich wahrscheinlich auf die höhere Viskosität des Harnstoff-Systems zurückführen. Die höhere Doppelschichtkapazität im Vergleich zum System mit EG spricht für eine stärkere Wechselwirkung zwischen Elektrode und Harnstoff, beziehungsweise einen unterstützenden Effekt von Harnstoff bei der Adsorption anderer Teile des Elektrolyten (z.B. Koadsorption). Der Wert bei $-0,1 \text{ V}$ gegen Cu/CuCl_2 zeigt einen Punkt des Zyklovoltammograms, bei dem keine spezifischen Prozesse ablaufen. Es ergibt sich für R_{ad} ein Wert von ca. $20 \Omega \text{ cm}^2$, C_{ad} ein Wert von ca. $30 \mu\text{F cm}^{-2}$ und W_{ad} ein Wert von ca. $940 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0,5}$. Bei $0,2 \text{ V}$ gegen Cu/CuCl_2 erkennt man im Zyklovoltammogramm den Prozess, der der Aufhebung der rekonstruierten Oberfläche mit anschließender Cl^- -Ionen Adsorption zugeordnet wird.[38,95,96] Die Werte für R_{ad} mit ca. $25 \Omega \text{ cm}^2$, C_{ad} mit ca. $150 \mu\text{F cm}^{-2}$ und W_{ad} $340 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0,5}$ unterstützen diese Aussage. Bei $0,4 \text{ V}$ und $0,5 \text{ V}$ gegen Cu/CuCl_2 ist eine Bedeckung der Oberfläche mit Cl^- -Ionen zu erwarten.[38,95] Werte für R_{ad} von ca. $30 \Omega \text{ cm}^2$, C_{ad} von ca. $90 \mu\text{F cm}^{-2}$ und W_{ad} von $350 \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0,5}$ unterstützen auch hier diese Annahme. Da sich hier kein zusätzlicher Prozess nach Beendigung des Halbkreises in der Impedanzmessung anschließt, liegt der Schluss nahe, dass dieser Prozess in den anderen Messungen ein Resultat des EGs darstellt. Eine mögliche Erklärung hierfür wären

Verunreinigungen, da EG als Flüssigkeit nicht aufgereinigt wurde. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass während der Messung Elektrolyten auf EG-Basis leichter die Ränder des Au(111)-Einkristalls benetzen und dadurch diese Prozesse durch Wechselwirkung des Elektrolyten mit den Seitenflächen des Au(111)-Einkristalls auftreten. Die Aufklärung dieses Verhaltens benötigt jedoch weitere Untersuchungen.

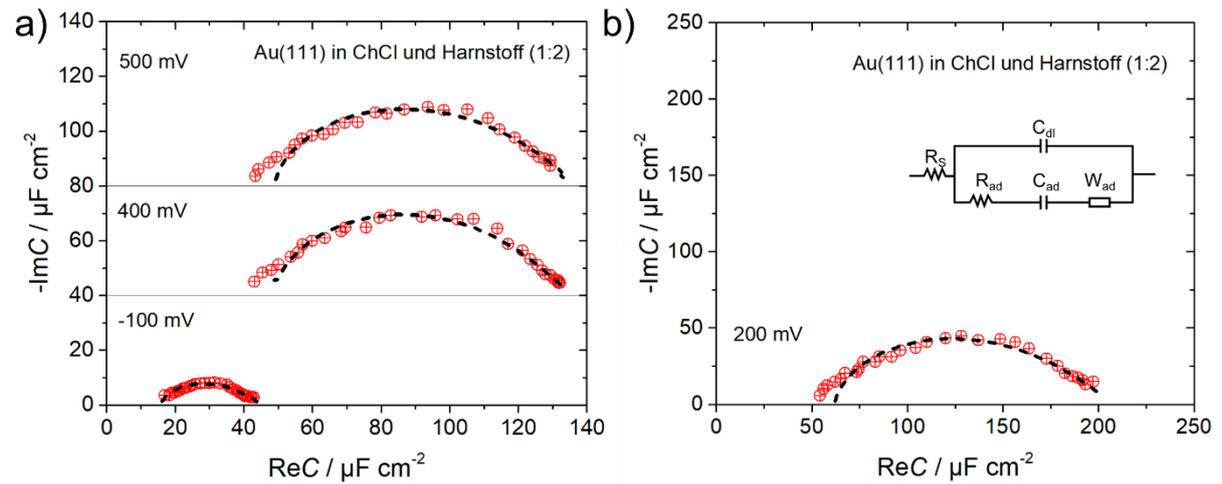


Abbildung 72: a) Impedanzmessungen des Systems Au(111) in ChCl und Harnstoff (1:2) bei -0,1 V, 0,4 V und 0,5 V gegen Cu/CuCl₂, b) Impedanzmessung bei 0,2 V gegen Cu/CuCl₂ und verwendeter Ersatzschaltkreis zur Erstellung berechneter Daten.

4.3.3 Bestimmung des Nullladungspotentials mittels Stromtransienten

Zur weiteren Untersuchung der Adsorption der Anionen wurden für mehrere Elektrolyte Eintauch-Stromtransienten bei unterschiedlichen Potentialen durchgeführt, um das Nullladungspotential zu ermitteln. Hierbei wird eine Strom-Zeit Kurve aufgezeichnet, die über den gesamten Zeitraum auf einem festen Potential gehalten wird. Positiv des Nullladungspotentials wird eine Adsorption von Anionen auf der Elektrodenoberfläche erwartet und negativ davon eine Adsorption der Kationen.

Ein solcher Eintauch-Stromtransient ist in Abbildung 73 am Beispiel von Au(111) in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) bei -150 mV gegen Cu/CuCl₂ gezeigt. Man sieht zuerst einen Stromverlauf von 0 $\mu\text{A cm}^{-2}$, da zu Beginn der Messung der Au(111)-Einkristall keinen Kontakt zum Elektrolyten aufweist. Das scharfe Stromsignal bei ca. 25 s resultiert aus dem Eintauchvorgang und danach fällt der Strom ab, bis er sich allmählich einem konstanten Wert annähert. Beträgt dieser Wert 0 $\mu\text{A cm}^{-2}$, so findet nur eine Aufladung der Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche statt. Ist dieser Wert von 0 $\mu\text{A cm}^{-2}$ verschieden, so tritt zusätzlich zur Aufladung der Doppelschicht ein Faradayscher Prozess auf, der ab diesem Zeitpunkt eine konstante Geschwindigkeit besitzt, die beispielsweise durch eine Diffusionslimitierung einsetzt.

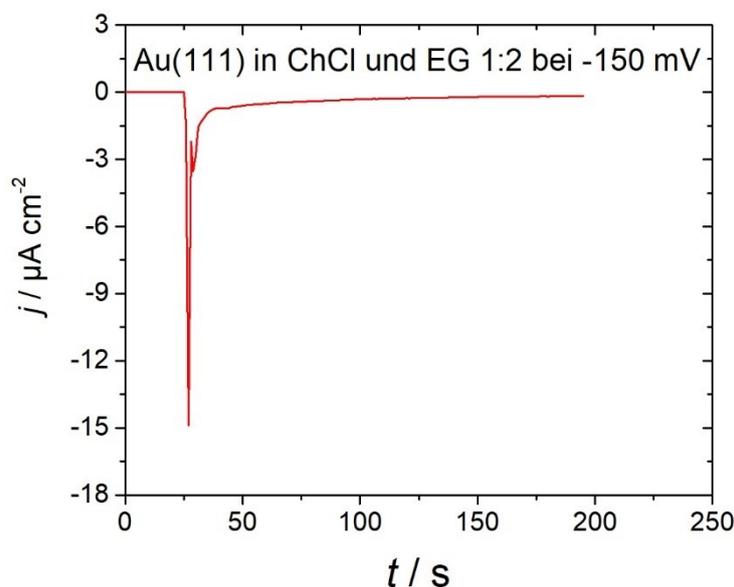


Abbildung 73: Eintauch-Stromtransient von Au(111) in ChCl und EG (1:2) bei 150 mV gegen Cu/CuCl₂.

Um die Ladung zu erhalten und das Nullladungspotential zu bestimmen, wird jeder dieser Stromtransienten integriert und man erhält daraus die entsprechenden Ladungstransienten.

Die Ladungstransienten für Au(111) in (i) ChCl und EG (1:2), (ii) ChNO₃ und EG (1:2), (iii) Ch₂SO₄ und EG (1:8) und (iv) ChCl und Harnstoff (1:2) sind in Abbildung 74 a) – d) gezeigt.

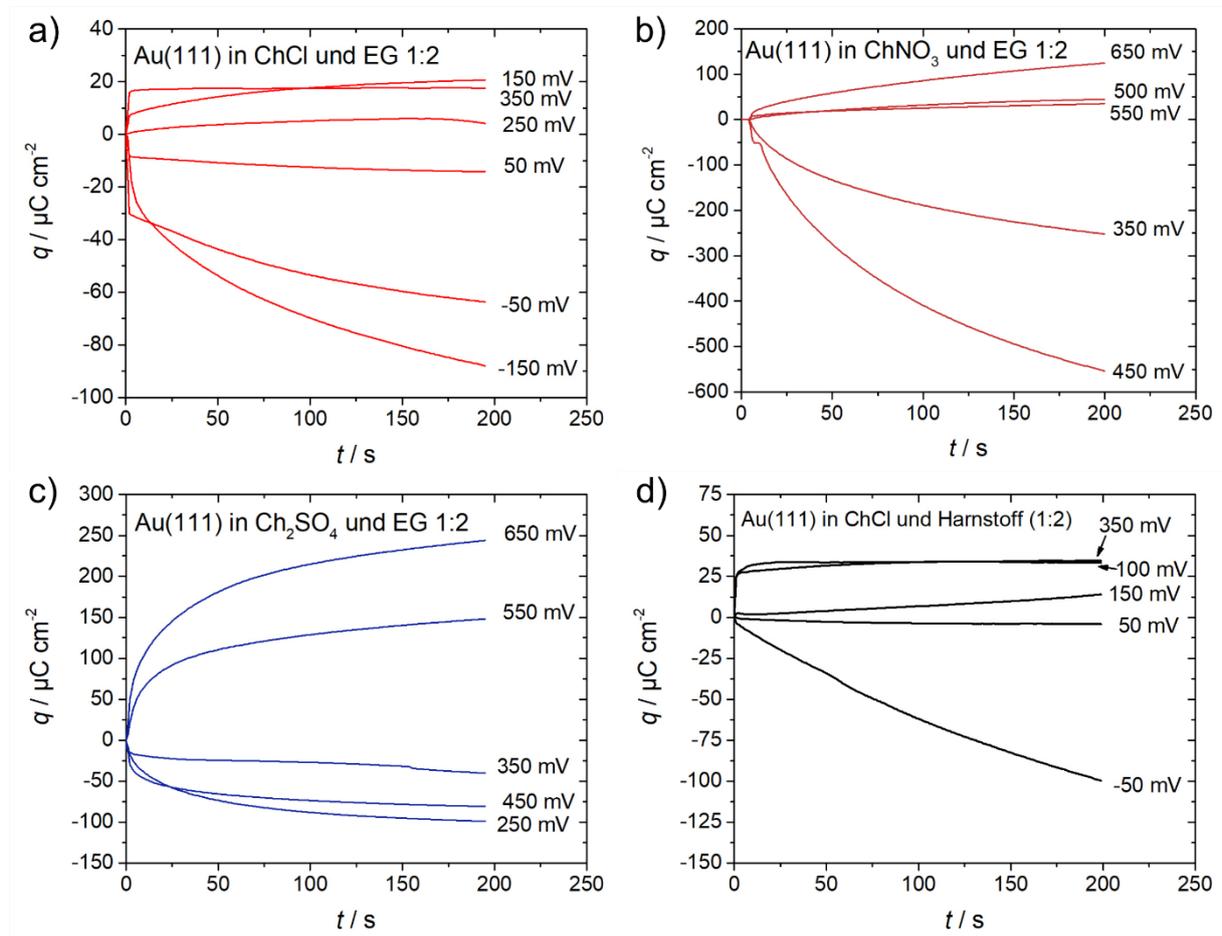


Abbildung 74: Ladungstransienten von Au(111) in a) ChCl und EG (1:2), b) ChNO₃ und EG (1:2), c) Ch₂SO₄ und EG (1:8) und d) ChCl und Harnstoff (1:2) bei verschiedenen Potentialen gegen Cu/CuCl₂.

Um Abbildung 75 zu erhalten wurde nun bei jedem Transienten nach einer Messzeit von 100 s der Wert der übertragenen Ladung ermittelt und eine lineare Regression der Punkte durchgeführt. Daraus ergeben sich für die einzelnen Systeme entsprechende Werte für das Nullladungspotential, die in Tabelle 6 aufgeführt sind.

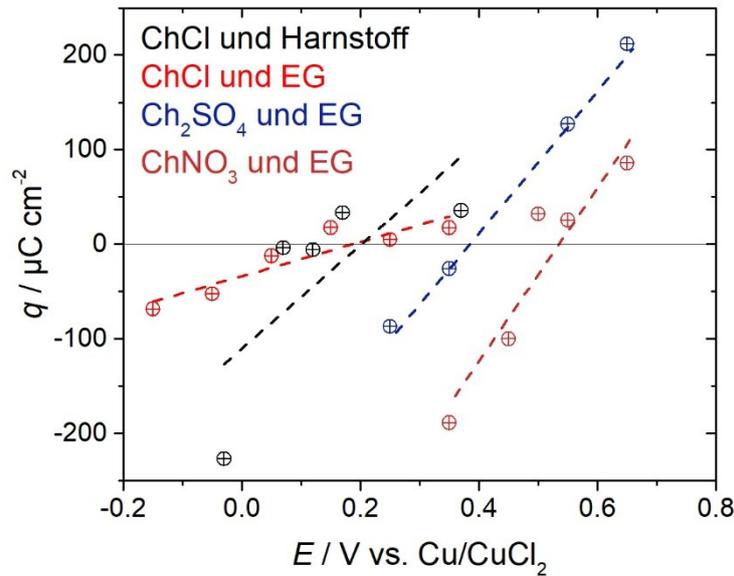


Abbildung 75: Bestimmung des Nullladungspotentials der unterschiedlichen Elektrolyte im Kontakt mit Au(111), die Punkte wurden dabei nach 100 s Messdauer genommen.

Tabelle 6: ermittelte Nullladungspotentiale der Messungen aus Abbildung 75

Elektrolyt	E_{pzc} / V gegen Cu/CuCl_2
ChCl und Harnstoff (1:2)	0,2
ChCl und EG (1:2)	0,185
Ch ₂ SO ₄ und EG (1:8)	0,385
ChNO ₃ und EG (1:2)	0,53

Vergleicht man die erhaltenen Werte der Nullladungspotentiale nun mit den vorherigen Messungen, so erkennt man bei jedem Elektrolyten, dass negativ des Nullladungspotentiales wenige bis gar keine Prozesse in den Strom-Spannungskurven zu sehen sind. Positiv der Nullladungspotentiales treten die ausgeprägten Stromsignale auf. Diese werden der Aufhebung der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zugeordnet, die mit einer Adsorption der Anionen aus der Lösung einher geht. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich tatsächlich um die genannten Prozesse handelt. Damit lassen sich auch die Vermutungen, die in den Impedanz-Spektren getroffen wurden, festigen.

4.4 Zusätzliche Messungen im Rahmen der Untersuchungen

Aus wässrigen Messungen ist ebenfalls bekannt, dass ClO_4^- -Anionen nicht spezifisch auf Au-Oberflächen adsorbieren.[38] Deshalb wurde auf der Suche nach einem nicht wässrigen System, das mit wenigen Stromsignalen geeignet für Untersuchungen von anderen Phänomenen wie beispielsweise Katalyse oder Adsorption von zugesetzten Verbindungen, ChClO_4 als Salz untersucht. ChClO_4 wurde dafür äquivalent zu ChNO_3 und Ch_2SO_4 hergestellt (siehe Kapitel 3.2.1). Abbildung 76 zeigt ein Zyklovoltammogramm von Au(111) in ChClO_4 und EG (Molverhältnis 1:2). In positiver Scanrichtung bei ca. 0,25 V gegen Cu/CuCl₂ zeigt sich ein Stromsignal, das zwei Maxima besitzt. Durch die Stromdichte des Signals lässt sich vermuten, dass es einer spezifischen Adsorption der Anionen und der Aufhebung der Rekonstruierten Au(111)-Oberfläche zugeordnet werden kann. In negativer Scanrichtung lässt sich ein breites Stromsignal erkennen, das bei ca. 0,3 V gegen Cu/CuCl₂ beginnt und bis ca. 0 V gegen Cu/CuCl₂ anhält. Hier könnte entweder die Desorption der Anionen auftreten, oder es könnte sich die Au-Reduktion des vorherigen Au-Oxidation bei ca. 0,6 – 0,7 V zeigen. In diesem Fall würde jedoch eine Hysterese vorliegen. Dieses Verhalten ähnelt dem Verhalten der Cl⁻-Anionen (vergleiche Abbildung 60). ClO_4^- -Ionen können sich langsam bei Raumtemperatur unter Bildung von Cl⁻ und O₂ zersetzen. Trotz der geringen Konzentration der auf diese Art freiwerdenden Cl⁻-Ionen ist bei den hohen Konzentrationen in DESs (ca. 8 M im Vergleich zu typischen 0,1 M in wässrigen Lösungen) der Einfluss der Cl⁻-Ionen im Elektrolyten möglicherweise schon sichtbar.

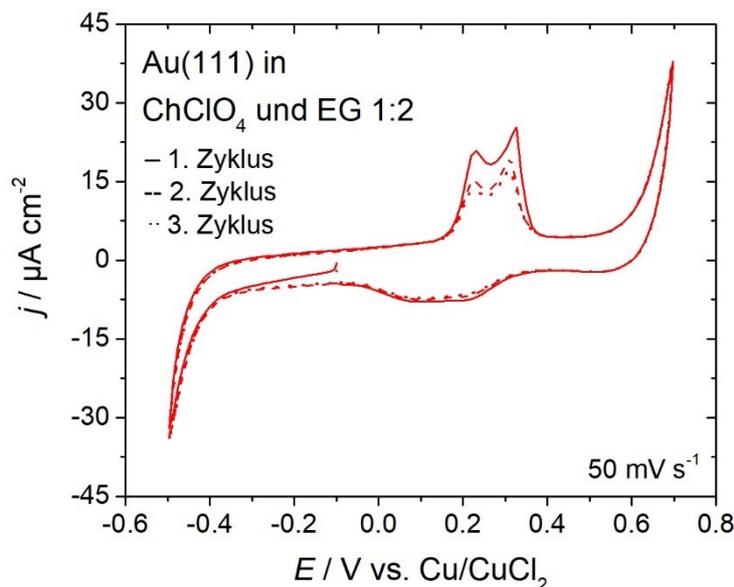


Abbildung 76: Zyklovoltammogramm des Systems Au(111) in ChClO_4 und EG (1:2), die Messung zeigt starken Cl⁻ Einfluss.

Abbildung 77 zeigt das Zyklovoltammogramm von HOPG in ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) Abbildung 77a) gegen eine Pt-Draht Referenzelektrode bei 100 mV s^{-1} Scangeschwindigkeit und Abbildung 77b) gegen eine Al/AIPO₄-Draht Referenzelektrode bei 50 mV s^{-1} Scangeschwindigkeit. Es lässt sich jeweils nur ein Stromsignal in beiden Scanrichtungen erkennen, das möglicherweise einer Cl-Ionen Adsorption beziehungsweise Desorption zugeordnet werden kann. Zur Bestätigung sind jedoch weiterführende Messungen zur Strukturaufklärung notwendig.

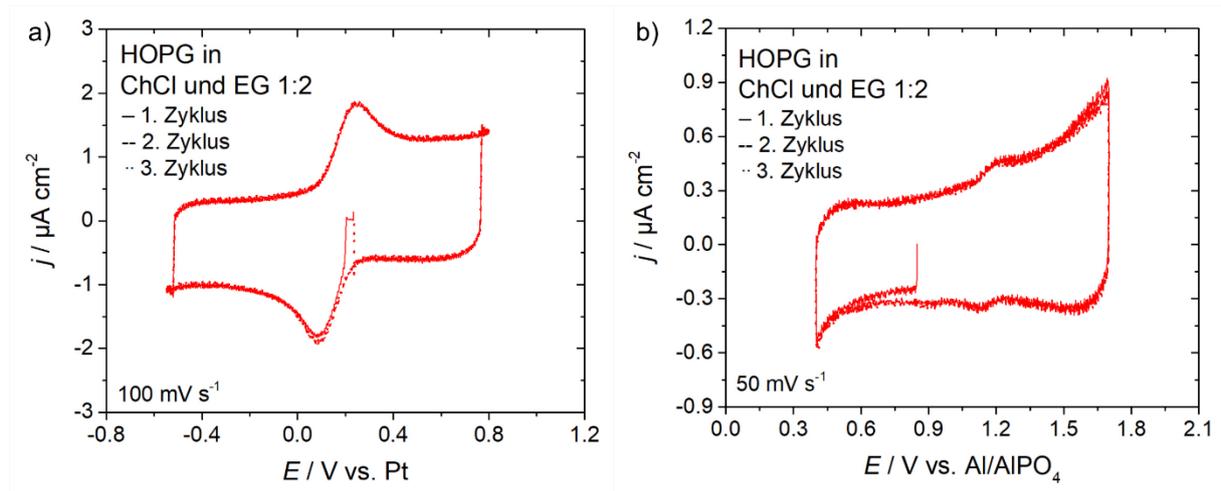


Abbildung 77: Zyklovoltammogramm von HOPG in ChCl und EG (1:2), a) gegen Pt-Draht Referenzelektrode, b) gegen Al/AIPO₄-Draht Referenzelektrode.

Abbildung 78a) zeigt ein Zyklovoltammogramm des Systems HOPG in ChNO₃ und EG (Molverhältnis 1:2) gegen eine Al/AIPO₄-Draht Referenzelektrode bei 50 mV s^{-1} Scangeschwindigkeit. Hier lassen sich keinerlei Stromsignale erkennen, mit Ausnahme der Zersetzung des Elektrolyten an beiden Umkehrpunkten des Zyklovoltammograms. Abbildung 78b) zeigt das Zyklovoltammogramm von HOPG in Kontakt mit ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) gegen eine Al/AIPO₄-Draht Referenzelektrode bei 50 mV s^{-1} Scangeschwindigkeit. Neben der Zersetzung des Elektrolyten an beiden Umkehrpunkten des Zyklovoltammograms lässt sich bei 0 V gegen Al/AIPO₄ ein Stromsignal in negativer Scanrichtung erkennen. Das Gegensignal in positiver Scanrichtung hingegen ist schwach bis nicht ausgeprägt. Hierbei könnte es sich um eine Koadsorption eines Ions mit TFAcA handeln oder möglicherweise ist hier auch ein Prozess im Zusammenhang mit den Zersetzungsprodukten des Elektrolyten zusehen, was allerdings zusätzliche Messungen (beispielsweise STM oder andere Bildgebende Methoden) zur Aufklärung benötigt.

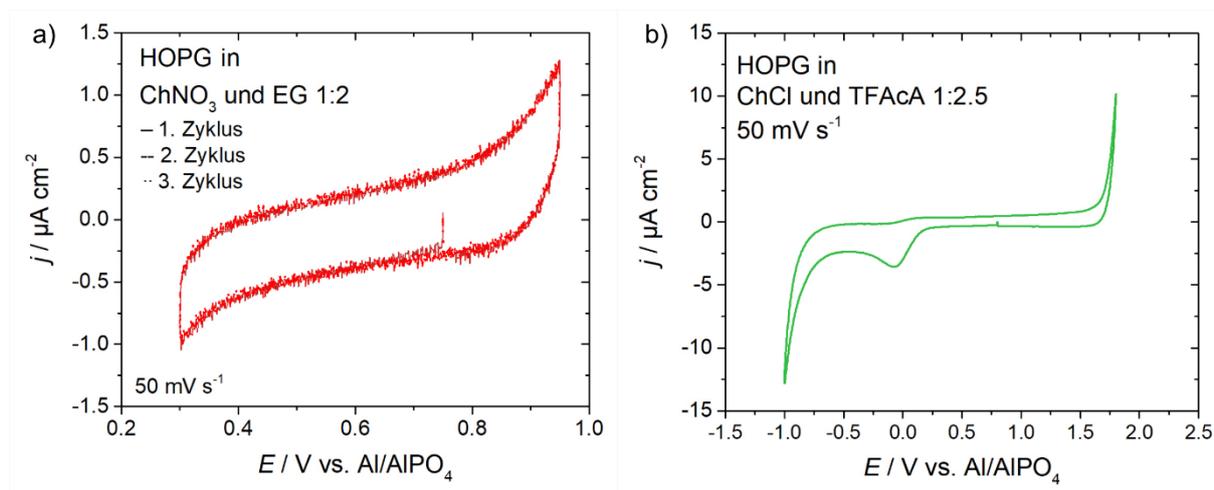


Abbildung 78: Zyklovoltammogram von HOPG in a) ChNO_3 und EG (1:2) und b) ChCl und TFAcA (1:2,5). Beide Messungen sind gegen die Al/AlPO_4 -Draht Referenzelektrode angegeben.

In Abbildung 79 zeigt ein Zyklovoltammogram des Systems HOPG im Kontakt mit ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) Abbildung 79a) gegen Pt bei 50 mV s^{-1} Scangeschwindigkeit und Abbildung 79b) gegen Al/AlPO_4 bei 100 mV s^{-1} . Dabei fällt bei ca. $0,25 \text{ V}$ gegen Pt in positiver Scanrichtung ein scharfes Stromsignal auf, das bei ca. $0,05 \text{ V}$ gegen Pt in negativer Scanrichtung ein Gegensignal aufweist. Diese Signale treten bei ca. $1,25 \text{ V}$ beziehungsweise $1,05 \text{ V}$ gegen Al/AlPO_4 ebenfalls auf, wenn auch etwas weniger scharf. Auch hier ist eine Koadsorption von Harnstoff zusammen mit einem Ion aus der Lösung denkbar. Ebenfalls ist eine Interkalation zwischen die Schichten des Graphits denkbar.[110–113] Auch hier wären weitere Untersuchungen zur Strukturaufklärung notwendig.

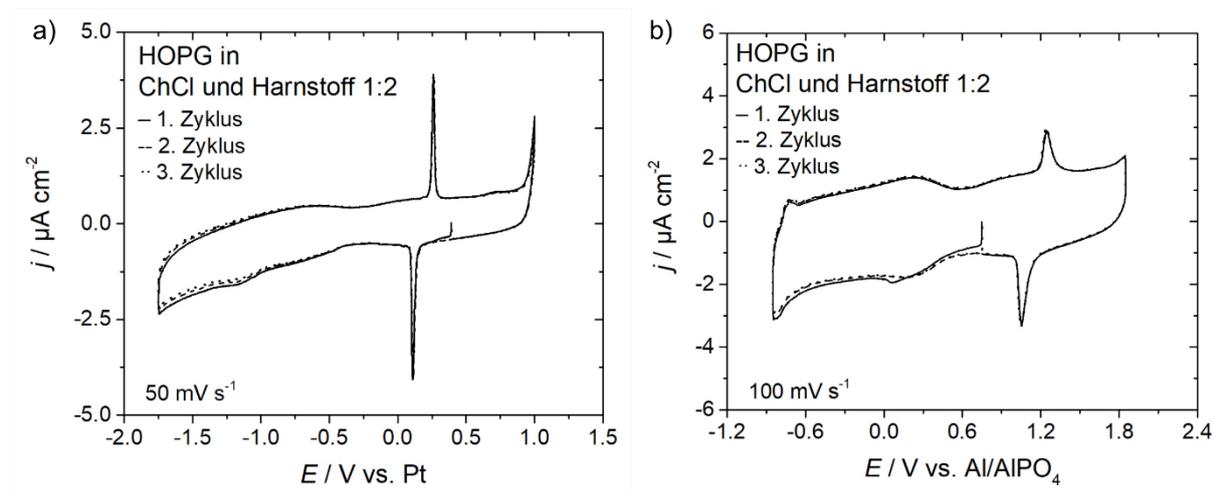


Abbildung 79: Zyklovoltammogram von HOPG in ChCl und Harnstoff (1:2), a) gegen Pt-Draht Referenzelektrode, b) gegen Al/AlPO_4 -Draht Referenzelektrode.

Die Messungen von $\text{Au}(111)$ in ChClO_4 und EG (Molverhältnis 1:2) ergeben ein eindeutiges Signal, das andere Prozesse überdecken könnte und zeigen somit ein unzureichendes Verhalten, um für die Untersuchung anderer Prozesse in DESs geeignet zu sein. Die

Messungen mit HOPG zeigen ein interessantes Verhalten. Im System HOPG in ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2) ist neben dem größten Potentialbereich, in dem keine Zersetzung auftritt (ca. 2,5 V), auch ein scharfes Stromsignal in beiden Scanrichtungen zu beobachten. Dieses System eignet sich für eine tiefergehende Untersuchung.

5 Zusammenfassung und Diskussion

Ziel dieser Arbeit war es, die Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Au(111)-Einkristallelektroden und Cholin-basierten DESs besser zu verstehen. Dabei fiel auf, dass, verglichen mit wässrigen Untersuchungen ein guter Standard für saubere, reproduzierbare Messungen in nicht-wässrigen Systemen bisher fehlt.[31,37,38] Das größte Problem stellt dabei die Referenzelektrode dar. Während für wässrige Untersuchungen bereits gute kommerzielle Lösungen für stabile Referenzelektroden erhältlich sind, die in unterschiedlichen Systemen verwendet werden können, wurde in nicht-wässrigen Untersuchungen meistens auf Draht- beziehungsweise Kohlenstoff-Pseudoreferenzelektroden zurückgegriffen.[91,114–116] Diese können zwar in bestimmten Bereichen ein relativ stabiles Referenz-Potential bieten, sind jedoch stark von Reaktionen im Elektrolyten beeinflussbar. Um dieses Problem zu beheben, wurden im Rahmen dieser Arbeit stabile Referenzelektroden für nicht-wässrige Systeme entwickelt.[32] Diese wurden nach dem Vorbild der kommerziellen wässrigen Referenzelektroden mit einer eigenen Elektrolytkammer versehen und über ein Diaphragma bestehend aus einem Magnesiastäbchen in Kontakt mit dem eigentlichen Elektrolyten gebracht. Ein weiterer Punkt ist die Notwendigkeit einer sauberen, geordneten Probenoberfläche, da bei den in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Messmethoden immer die gesamte Elektrodenoberfläche untersucht wird.[31,96] Dazu wurde ein Au-Einkristall mit (111) Orientierung mittels Röntgenrückstreuungsverfahren auf seine Ausrichtung geprüft und mit einem optimierten Schleifverfahren bearbeitet und anschließend mit einem gut untersuchten Vergleichssystem geprüft.[33,39] Um für die neu entwickelten Referenzelektroden die richtige Anordnung für elektrochemische Messungen zu gewährleisten, wurde außerdem eine neue Messzelle entworfen, die sowohl ausreichend Platz für die Benutzung einer solchen Referenzelektrode anstelle eines Drahtes bereitstellt, als auch nur ein geringes Elektrolytvolumen benötigt, um sparsam mit kostenintensiven Materialien der Elektrolytherstellung umgehen zu können.[32]

Im Anschluss wurde die Wechselwirkung unterschiedlicher Cholin-basierter DESs in Kontakt mit Au(111)-Einkristallelektroden untersucht. Hierbei wurden hauptsächlich zwei Komponenten näher untersucht die Anionen des Leitsalzes und der HBD, beziehungsweise das Lösemittel. Dafür wurden hauptsächlich Zyklovoltammogramme und elektrochemische Impedanzspektren bei verschiedenen Potentialen aufgenommen. Zur besseren Interpretation wurden zusätzlich Eintauchstromtransienten aufgenommen, um eine Einschätzung über das Nullladungspotential treffen zu können.

Als erstes wurden hierfür verschiedene DESs, die in der Literatur bereits für unterschiedliche Anwendungen untersucht wurden, ausgewählt. Dafür wurden (i) ChCl und Harnstoff (Molverhältnis 1:2), (ii) ChCl und EG (Molverhältnis 1:2) und (iii) ChCl und TFAcA (Molverhältnis 1:2,5) gegenüber gestellt und mit einer Mischung aus ChCl und Wasser (Molverhältnis 1:2) verglichen, um die Eigenschaften, die in der Literatur auf die Wasserstoffbrückenbindungen und die Verringerung des Gefrierpunktes zurückgeführt wurden, näher zu untersuchen.[21,22,117] Dabei stellte sich heraus, dass sich auch eine hoch-konzentrierte wässrige Lösung des ChCl sehr ähnlich zu den anderen Gemischen verhielt. Es konnten ähnliche Strom-Spannungs-Kurven erhalten werden, die allesamt sehr nahe am Verhalten für Cl⁻-Ionen in saurer wässriger Lösung liegen, beispielsweise 1 mM KCl in 0,1 M KClO_{4(aq)} oder 1 mM NaCl in 0,1 HClO_{4(aq)}. [38,95] Somit liegt der Schluss nahe, dass die Eigenschaften der DESs nicht von den Wasserstoffbrücken und auch nicht der Gefrierpunktserniedrigung stammen, sondern ein Produkt der hohen Konzentration an Ionen in Lösung sind. Damit wäre auch der Name DES eher irreführend und in Zukunft besser durch einen geeigneteren (z. B. hoch konzentrierte Flüssigkeiten, HKF) zu ersetzen. Um diese Vermutung weiter zu bestätigen, wurden unterschiedliche Cholin-Salze genauer untersucht, um auch hier einen Vergleich zu wässrigen Untersuchungen ziehen zu können. Es wurden neben Zyklovoltammogrammen auch elektrochemische Impedanzspektren und Eintauchstromtransienten aufgenommen und ausgewertet. Hierbei zeigte sich, dass wie in wässrigen Untersuchungen positiv des Nullladungspotentials, welches mithilfe von Eintauchstromtransienten ermittelt wurde, eine Adsorption der Anionen stattfindet. Ebenfalls sind deutliche Zeichen für eine Aufhebung der Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche zu sehen, die anhand weiterer Methoden wie in-situ STM oder Röntgenbeugung analog zu wässrigen Untersuchungen überprüft werden sollten.[95,97] Aus den Impedanzspektren geht hervor, dass in diesem Bereich eine deutlich höhere Bedeckung der Oberfläche besteht. Dieses Verhalten der stärkeren Adsorption von Anionen auf Au(111)-Oberflächen und dagegen schwächeren Adsorption von Kationen, deckt sich mit Erkenntnissen aus wässrigen Untersuchungen.[76,84]

Alles in allem lässt sich sagen, dass sich DESs zusätzlich zu den Anwendungen beispielsweise als Lösemittel für Katalyse oder organische Synthesen auch für viele Anwendungen im Bereich der Elektrochemie einsetzen lassen. So ist sowohl ein Einsatz in der Beschichtung von Oberflächen mit Metallen als auch ein Einsatz als Elektrolyt für Batterieanwendungen denkbar. Ebenfalls möglich ist der Einsatz zum elektrochemischen Polieren von Metallen, basierend auf der Fähigkeit Metalloxide gut zu lösen.[13,14]

Nachdem nun die Voraussetzungen für saubere und reproduzierbare Messungen in DESs vorhanden sind, wäre die Verwendung sensitiver Messmethoden wie

Rastertunnelmikroskopie oder hochaufgelöste Rasterkraftmikroskopie ein weiterer Schritt zur Aufklärung der Vorgänge in der Grenzschicht.

Literaturverzeichnis

1. Piccolino, M. (1997) Luigi Galvani and animal electricity: two centuries after the foundation of electrophysiology. *TINS*, **20** (10), 443–448.
2. Volta, A. (1800) XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P. R. S. *Phil. Trans. R. Soc.*, **90**, 403–431.
3. Ursua, A., Gandia, L.M., und Sanchis, P. (2012) Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proc. IEEE*, **100** (2), 410–426.
4. Marini, S., Salvi, P., Nelli, P., Pesenti, R., Villa, M., Berrettoni, M., Zangari, G., und Kiros, Y. (2012) Advanced alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta*, **82**, 384–391.
5. Wasserscheid, P., und Keim, W. (2000) Ionische Flüssigkeiten - neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse. *Angew. Chem.*, **112**, 3926–3945.
6. Wilkes, J.S., und Zaworotko, M.J. (1992) Air and Water Stable 1-Ethyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **13**, 965–967.
7. Suarez, P.A.Z., Dullius, J.E.L., Einloft, S., De Souza, R.F., und Dupont, J. (1996) The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron*, **15** (7), 1217–1219.
8. Endres, F. (2002) Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors. *ChemPhysChem*, **3**, 144–154.
9. Vanpaemel, J., Sugiura, M., Cuyppers, D., van der Veen, M.H., De Gendt, S., und Vereecken, P.M. (2014) Electrochemical Deposition of Subnanometer Ni Films on TiN. *Langmuir*, **30** (8), 2047–2053.
10. Cao, X., Xu, L., Wang, C., Li, S., Wu, D., Shi, Y., Liu, F., und Xue, X. (2020) Electrochemical Behavior and Electrodeposition of Sn Coating from Choline Chloride–Urea Deep Eutectic Solvents. *Coatings*, **10** (12), 1154.
11. Sasaki, Y., Yoshida, K., Kawasaki, T., Kuwabara, A., Ukyo, Y., und Ikuhara, Y. (2021) In situ electron microscopy analysis of electrochemical Zn deposition onto an electrode. *Journal of Power Sources*, **481**, 228831.
12. Landolt, D. (1987) Fundamental aspects of electropolishing. *Electrochimica Acta*, **32** (1), 1–11.
13. Karim, W.O., Abbott, A.P., Cihangir, S., und Ryder, K.S. (2018) Electropolishing of nickel and cobalt in deep eutectic solvents. *Transactions of the IMF*, **96** (4), 200–205.
14. Abbott, A.P., Capper, G., Swain, B.G., und Wheeler, D.A. (2005) Electropolishing of stainless steel in an ionic liquid. *Transactions of the IMF*, **83** (1), 51–53.
15. Rebelo, L.P.N., Canongia Lopes, J.N., Esperança, J.M.S.S., und Filipe, E. (2005) On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, **109** (13), 6040–6043.
16. Yoshizawa, M., Xu, W., und Angell, C.A. (2003) Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of $\Delta p K_a$ from Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (50), 15411–15419.
17. Swatloski, R.P., Holbrey, J.D., und Rogers, R.D. (2003) Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Green Chem.*, **5** (4), 361–363.
18. Stark, A., Ott, D., Kralisch, D., Kreisel, G., und Ondruschka, B. (2010) Ionic Liquids and Green Chemistry: A Lab Experiment. *J. Chem. Educ.*, **87** (2), 196–201.
19. Wakihara, M. (2001) Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **33** (4), 109–134.
20. Xie, J., und Lu, Y.-C. (2020) A retrospective on lithium-ion batteries, <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16259-9>. *Nat Commun*, **11** (1).
21. Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., und Tambyrajah, V. (2003) Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem. Commun.*, (1), 70–71.

22. Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., und Jérôme, F. (2012) Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.*, **41** (21), 7108–7146.
23. Dilauro, G., Cicco, L., Perna, F.M., Vitale, P., und Capriati, V. (2017) Solvent-catalyzed umpolung carbon sulfur bond-forming reactions by nucleophilic addition of thiolate and sulfinate ions to in situ-derived nitrosoalkenes in deep eutectic solvents. *Comptes Rendus Chimie*, **20** (6), 617–623.
24. Aydin, F., Yilmaz, E., und Soylok, M. (2017) A simple and novel deep eutectic solvent based ultrasound-assisted emulsification liquid phase microextraction method for malachite green in farmed and ornamental aquarium fish water samples. *Microchemical Journal*, **132**, 280–285.
25. Jeong, K.M., Ko, J., Zhao, J., Jin, Y., Yoo, D.E., Han, S.Y., und Lee, J. (2017) Multi-functioning deep eutectic solvents as extraction and storage media for bioactive natural products that are readily applicable to cosmetic products. *Journal of Cleaner Production*, **151**, 87–95.
26. Ilgen, F., Ott, D., Kralisch, D., Reil, C., Palmberger, A., und König, B. (2009) Conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in highly concentrated low melting mixtures. *Green Chem.*, **11** (12), 1948.
27. Ambrosi, A., und Pumera, M. (2010) Nanographite Impurities Dominate Electrochemistry of Carbon Nanotubes. *Chem. Eur. J.*, **16** (36), 10946–10949.
28. Smajic, J., Simoes, F.R.F., und Costa, P.M.F.J. (2020) How Metallic Impurities in Carbon Cathodes Affect the Electrochemistry of Aluminum Batteries. *ChemElectroChem*, **7** (23), 4810–4814.
29. Geiger, S., Cherevko, S., und Mayrhofer, K.J.J. (2015) Dissolution of Platinum in Presence of Chloride Traces. *Electrochimica Acta*, **179**, 24–31.
30. Zolfaghari, A. (2002) Elucidation of the effects of competitive adsorption of Cl⁻ and Br⁻ ions on the initial stages of Pt surface oxidation by means of electrochemical nanogravimetry. *Electrochimica Acta*, **47** (8), 1173–1187.
31. Kolb, D.M. (2001) Elektrochemische Oberflächenphysik. *Angew. Chem.*, (113), 1198–1220.
32. Schuett, F.M., Zeller, S.J., Eckl, M.J., Matzik, F.M., Heubach, M., Geng, T., Hermann, J.M., Uhl, M., Kibler, L.A., Engstfeld, A.K., und Jacob, T. (2021) Versatile 3D-Printed Micro-Reference Electrodes for Aqueous and Non-Aqueous Solutions. *Angew. Chem.*, **133**, 2–10.
33. Arulmozhi, N., und Jerkiewicz, G. (2017) Design and Development of Instrumentations for the Preparation of Platinum Single Crystals for Electrochemistry and Electrocatalysis Research. Part 2: Orientation, Cutting, and Annealing. *Electrocatalysis*, **8** (5), 399–413.
34. Smith, E.L., Abbott, A.P., und Ryder, K.S. (2014) Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chem. Rev.*, **114** (21), 11060–11082.
35. Abbott, A.P., Harris, R.C., und Ryder, K.S. (2007) Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties †. *J. Phys. Chem. B*, **111** (18), 4910–4913.
36. Lipkowski, J., Shi, Z., Chen, A., Pettinger, B., und Bilger, C. (1998) Ionic adsorption at the Au(111) electrode. *Electrochimica Acta*, **43** (19–20), 2875–2888.
37. Köntje, C., Kibler, L.A., und Kolb, D.M. (2009) Pd deposition onto Au(111) from nitrate solution. *Electrochimica Acta*, **54**, 3830–3834.
38. Shi, Z., und Lipkowski, J. (1996) Chloride adsorption at the Au(111) electrode surface. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **403** (1–2), 225–239.
39. Cuesta, A., Kleinert, M., und Kolb, D.M. (2000) The adsorption of sulfate and phosphate on Au(111) and Au(100) electrodes: an in situ STM study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (24), 5684–5690.
40. Schäfer, P.J., und Kibler, L.A. (2010) Incorporation of Pd into Au(111): enhanced electrocatalytic activity for the hydrogen evolution reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (46), 15225.
41. Walden, P. (1914) Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci (St Petersburg)*, **8**, 405–422.

42. Hurley, F.H., und Wler, T.P. (1951) The Electrodeposition of Aluminum from Nonaqueous Solutions at Room Temperature. *J. Electrochem. Soc.*, **98** (5), 207.
43. Robinson, J., und Osteryoung, R.A. (1979) An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, **101** (2), 323–327.
44. Freemantle, M. (1998) Designer solvents. *Chem. Eng. News*, **76** (13), 32–37.
45. Rogers, R.D. (2003) CHEMISTRY: Ionic Liquids--Solvents of the Future? *Science*, **302** (5646), 792–793.
46. Bernasconi, R., Panzeri, G., Accogli, A., Liberale, F., Nobili, L., und Magagnin, L. (2017) Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents, in *Progress and Developments in Ionic Liquids* (Hrsg. Handy, S.), InTech, S. 235–261.
47. Wedler, G., und Freund, H.-J. (2019) *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim.
48. Hammond, O.S., Bowron, D.T., und Edler, K.J. (2016) Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling. *Green Chem.*, **18** (9), 2736–2744.
49. Hansen, B.B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J.M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B.W., Gurkan, B., Maginn, E.J., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T.A., Baker, G.A., Tuckerman, M.E., Savinell, R.F., und Sangoro, J.R. (2021) Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chem. Rev.*, **121** (3), 1232–1285.
50. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., und Kroon, M.C. (2013) Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52** (11), 3074–3085.
51. Paradiso, V.M., Clemente, A., Summo, C., Pasqualone, A., und Caponio, F. (2016) Towards green analysis of virgin olive oil phenolic compounds: Extraction by a natural deep eutectic solvent and direct spectrophotometric detection. *Food Chemistry*, **212**, 43–47.
52. Dai, Y., van Spronsen, J., Witkamp, G.-J., Verpoorte, R., und Choi, Y.H. (2013) Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, **766**, 61–68.
53. Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L., McKenzie, K.J., und Obi, S.U. (2006) Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride. *J. Chem. Eng. Data*, **51** (4), 1280–1282.
54. Levine, I.N. (2009) *Physical chemistry*, McGraw-Hill, Boston.
55. Miller, W.H. (1839) *A Treatise on Crystallography*, Deighton, Cambridge.
56. Dakkouri, A.S., und Kolb, D.M. (1999) *Interfacial Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York.
57. Dakkouri, A. (1997) Reconstruction phenomena at gold/electrolyte interfaces: an in-situ STM study of Au(100). *Solid State Ionics*, **94** (1–4), 99–114.
58. Helmholtz, H. (1879) Studien über elektrische Grenzschichten. *Ann. Phys. Chem.*, **243** (7), 337–382.
59. Gouy, M. (1910) Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, **9** (1), 457–468.
60. Chapman, D.L. (1913) LI. *A contribution to the theory of electrocapillarity. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **25** (148), 475–481.
61. Stern, O. (1924) Zur Theorie der Elektrolytischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie*, **30**, 508–516.
62. Grahame, D.C. (1947) The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity. *Chem. Rev.*, **41** (3), 441–501.
63. Kornyshev, A.A. (2007) Double-Layer in Ionic Liquids: Paradigm Change? *J. Phys. Chem. B*, **111** (20), 5545–5557.
64. Fedorov, M.V., und Kornyshev, A.A. (2014) Ionic Liquids at Electrified Interfaces. *Chem. Rev.*, **114** (5), 2978–3036.

65. Fedorov, M.V., und Kornyshev, A.A. (2008) Ionic Liquid Near a Charged Wall: Structure and Capacitance of Electrical Double Layer. *J. Phys. Chem. B*, **112** (38), 11868–11872.
66. Oldham, K.B., Myland, J.C., und Bond, A.M. (2012) *Electrochemical Science and Technology*, John Wiley & Sons, Ltd.
67. Bard, A.J., Inzelt, G., und Scholz, F. (2012) *Electrochemical Dictionary*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
68. Climent, V., García-Araez, N., Herrero, E., und Feliu, J. (2006) Potential of zero total charge of platinum single crystals: A local approach to stepped surfaces vicinal to Pt(111). *Russ J Electrochem*, **42** (11), 1145–1160.
69. Vojislav Jendrašić (1969) IMMERSION-ELECTRODE METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE POINT OF ZERO CHARGE OF SOLID METALS. *J. Electroanal.Chem.*, (22), 157–164.
70. Clavilier, J., Albalat, R., Gómez, R., Orts, J.M., und Feliu, J.M. (1993) Displacement of adsorbed iodine on platinum single-crystal electrodes by irreversible adsorption of CO at controlled potential. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **360** (1–2), 325–335.
71. Müller, C., Vesztegom, S., Pajkossy, T., und Jacob, T. (2016) Immersion measurements of potential of zero total charge (pztc) of Au(100) in an ionic liquid. *Electrochimica Acta*, **188**, 512–515.
72. Brett, C.M.A., und Brett, A.M.O. (1993) *Electrochemistry: principles, methods, and applications*, Oxford University Press, Oxford ; New York.
73. Heinze, J. (1984) Cyclovoltammetrie — die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angew. Chem.*, **96** (11), 823–840.
74. Lasia, A. (2014) *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer New York, New York, NY.
75. Pajkossy, T., und Jurczakowski, R. (2017) Electrochemical impedance spectroscopy in interfacial studies. *Current Opinion in Electrochemistry*, **1** (1), 53–58.
76. Pajkossy, T., Wandlowski, T., und Kolb, D.M. (1996) Impedance aspects of anion adsorption on gold single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **414** (2), 209–220.
77. Müller, C.R. (2017) Elektrochemische und bildgebende Untersuchungen zur Struktur der Phasengrenzfläche zwischen ionischen Flüssigkeiten und wohldefinierten Elektrodenoberflächen, Dissertation, Universität Ulm.
78. Gnahn, M. (2012) Properties and Structure of the Electrified Gold/Ionic Liquid Interface, Dissertation, Universität Ulm.
79. Pajkossy, T. (1994) Impedance of rough capacitive electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **364** (1–2), 111–125.
80. Craven, J.E., Kinnamon, D.S., und Prasad, S. (2018) Randles Circuit Analysis Toward Investigating Interfacial Effects on Microchannel Electrodes. *IEEE Sens. Lett.*, **2** (1), 1–4.
81. Yuan, X.-Z., Song, C., Wang, H., und Zhang, J. (2010) *Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells*, Springer London, London.
82. Boukamp, B. (1986) A Nonlinear Least Squares Fit procedure for analysis of immittance data of electrochemical systems. *Solid State Ionics*, **20** (1), 31–44.
83. Ershler, B. (1947) Investigation of electrode reactions by the method of charging-curves and with the aid of alternating currents. *Discuss. Faraday Soc.*, **1**, 269.
84. Pajkossy, T. (1997) Capacitance dispersion on solid electrodes: anion adsorption studies on gold single crystal electrodes. *Solid State Ionics*, **94** (1–4), 123–129.
85. Marquardt, D.W. (1963) An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters. *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics*, **11** (2), 431–441.
86. Urquidi-Macdonald, M., Real, S., und Macdonald, D.D. (1990) APPLICATIONS OF KRAMERS-KRONIG TRANSFORMS IN THE ANALYSIS OF ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE DATA-III. STABILITY AND LINEARITY. *Electrochimica Acta*, **35** (10), 1559–1566.

87. David R. Lide (2002) *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL.
88. Cullity, B.D. (1956) *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
89. Wood, E.A. (1963) *Crystal Orientation Manual*, Columbia University Press, New York and London.
90. Bao, X., Muhler, M., Pettinger, B., Uchida, Y., Lehmpfuhl, G., Schlögl, R., und Ertl, G. (1995) The effect of water on the formation of strongly bound oxygen on silver surfaces. *Catal Lett*, **32** (1–2), 171–183.
91. Müller, C., Veszteg, S., Pajkossy, T., und Jacob, T. (2015) The interface between Au(100) and 1-butyl-3-methyl-imidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **737**, 218–225.
92. Müller, C., Németh, K., Veszteg, S., Pajkossy, T., und Jacob, T. (2016) The interface between HOPG and 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2), 916–925.
93. Blackett, E.G., und Soliday, A.J. (1956) Preparation of Choline Base and Choline Salts. United States Patent Office 2774759, filed 6. Januar 1955 und issued 18. Dezember 1956.
94. Adhikari, L., Larm, N.E., Bhawawet, N., und Baker, G.A. (2018) Rapid Microwave-Assisted Synthesis of Silver Nanoparticles in a Halide-Free Deep Eutectic Solvent. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6** (5), 5725–5731.
95. Ye, S., Ishibashi, C., und Uosaki, K. (1999) Anisotropic Dissolution of an Au(111) Electrode in Perchloric Acid Solution Containing Chloride Anion Investigated by in Situ STM The Important Role of Adsorbed Chloride Anion. *Langmuir*, **15** (3), 807–812.
96. Kolb, D. (1996) Reconstruction phenomena at metal-electrolyte interfaces. *Progress in Surface Science*, **51** (2), 109–173.
97. Magnussen, O.M., Ocko, B.M., Adzic, R.R., und Wang, J.X. (1995) X-ray diffraction studies of ordered chloride and bromide monolayers at the Au(111)-solution interface. *Phys. Rev. B*, **51** (8), 5510–5513.
98. Yue, D., Jia, Y., Yao, Y., Sun, J., und Jing, Y. (2012) Structure and electrochemical behavior of ionic liquid analogue based on choline chloride and urea. *Electrochimica Acta*, **65**, 30–36.
99. Inzelt, G., Lewenstam, A., Scholz, F., und Baucke, F.G.K. (hrsg.) (2013) *Handbook of reference electrodes*, Springer, Berlin Heidelberg.
100. Strähle, J., und Schweda, E. (2006) *Jander Blasius Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart.
101. Schlindwein, W., Kavvada, A., Latham, R., und Linford, R. (2000) Electrochemical studies of poly(vinylferrocene) films in aqueous and non-aqueous electrolyte solutions. *Polym Int*, **7**.
102. Wang, Y., Rogers, E.I., und Compton, R.G. (2010) The measurement of the diffusion coefficients of ferrocene and ferrocenium and their temperature dependence in acetonitrile using double potential step microdisk electrode chronoamperometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **648** (1), 15–19.
103. Tzierkezos, N.G. (2007) Cyclic Voltammetric Studies of Ferrocene in Nonaqueous Solvents in the Temperature Range from 248.15 to 298.15 K. *J Solution Chem*, **36** (3), 289–302.
104. Kvarnström, C., Neugebauer, H., Blomquist, S., Ahonen, H.J., Kankare, J., und Ivaska, A. (1999) In situ spectroelectrochemical characterization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Electrochimica Acta*, **44** (16), 2739–2750.
105. Wandlowski, Th., und Hölzle, M.H. (1996) Structural and Thermodynamic Aspects of Phase Transitions in Uracil Adlayers. A Chronocoulometric Study. *Langmuir*, **12** (26), 6604–6615.
106. Dretschkow, Th., Dakkouri, A.S., und Wandlowski, Th. (1997) In-Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of Uracil on Au(111) and Au(100). *Langmuir*, **13** (10), 2843–2856.

107. Shahbaz, K., Mjalli, F.S., Hashim, M.A., und AL Nashef, I.M. (2010) Using Deep Eutectic Solvents for the Removal of Glycerol from Palm Oil-Based Biodiesel. *Journal of Applied Sciences*, **10** (24), 3349–3354.
108. Walters, M.J., Garland, J.E., Pettit, C.M., Zimmerman, D.S., Marr, D.R., und Roy, D. (2001) Weak adsorption of anions on gold: measurement of partial charge transfer using Fast Fourier Transform electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **499** (1), 48–60.
109. Vener, R.E., und Thompson, A.R. (1949) Solubility and Density Isotherms for Sodium Sulfate–Ethylene Glycol–Water. *Ind. Eng. Chem.*, **41** (10), 2242–2247.
110. Foelske-Schmitz, A., Ruch, P.W., und Kötz, R. (2010) Ion intercalation into HOPG in supercapacitor electrolyte – An X-ray photoelectron spectroscopy study. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **182** (1–2), 57–62.
111. Fukutsuka, T., Yamane, F., Miyazaki, K., und Abe, T. (2016) Electrochemical Intercalation of Bis(fluorosulfonyl)amide Anion into Graphite. *J. Electrochem. Soc.*, **163** (3), A499–A503.
112. NuLi, Y., Yang, J., und Jiang, Z. (2006) Intercalation of lithium ions into bulk and powder highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67** (4), 882–886.
113. Schnyder, B., Alliata, D., Kötz, R., und Siegenthaler, H. (2001) Electrochemical intercalation of perchlorate ions in HOPG: an SFM/LFM and XPS study. *Applied Surface Science*, **173** (3–4), 221–232.
114. Wirth, C.L., Rock, R.M., Sides, P.J., und Prieve, D.C. (2011) Single and Pairwise Motion of Particles near an Ideally Polarizable Electrode. *Langmuir*, **27** (16), 9781–9791.
115. Auer, A., Ding, X., Bandarenka, A.S., und Kunze-Liebhäuser, J. (2021) The Potential of Zero Charge and the Electrochemical Interface Structure of Cu(111) in Alkaline Solutions. *J. Phys. Chem. C*, **125** (9), 5020–5028.
116. Weingarh, D., Foelske-Schmitz, A., Wokaun, A., und Kötz, R. (2012) PTFE bound activated carbon—A quasi-reference electrode for ionic liquids. *Electrochemistry Communications*, **18**, 116–118.
117. D’Agostino, C., Harris, R.C., Abbott, A.P., Gladden, L.F., und Mantle, M.D. (2011) Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (48), 21383.

Publikationsliste

Artikel

Metzler M., Thorwart A., Zeller S., Diemant T., Behm R. J., Jacob T. (2015) Electroless deposition of Au/Pt/Pd nanoparticles on *p*-Si(111) for the light-induced hydrogen evolution reaction. *Catalysis Today*, **244**, 3-9.

Daccache L., Zeller S., Jacob T. (2017) Capturing Irradiation with Nanoantennae: Plasmon-Induced Enhancement of Photoelectrolyses. *ChemPhysChem*, **18**, 1578-1585.

Cebelin M. U., Zeller S., Schick B., Kibler L. A., Jacob T., (2019) Electrodeposition of Ag onto Au(111) from Deep Eutectic Solvents. *ChemElectroChem*, **6**, 141-146.

Schuett F. M., Zeller S. J., Eckl M. J., Matzik F. M., Heubach M., Geng T., Hermann J. M., Uhl M., Kibler L. A., Engstfeld A. K., und Jacob T., (2021) Versatile 3D-Printed Micro-Reference Electrodes for Aqueous and Non-Aqueous Solutions. *Angew. Chem.*, **133**. doi.org/10.1002/anie.202105871.

Geng T., Zeller S. J., Kibler L. A., Cebelin M. U., Jacob T., (2022) Electrodeposition of Cu onto Au(111) from Deep Eutectic Solvents: Molar Ratio of Salt and Hydrogen Bond Donor, e202101283.

Zeller S. J., Geng T., Cebelin M. U., Uhl M., Kibler L. A., Jacob T., (2022) An interfacial study of Au(111) electrodes in deep eutectic solvents, e202200352.

Konferenzbeiträge

Cebelin M., Zeller S., Jacob T. (2018) Poster: Deep eutectic solvents as promising electrolytes in battery applications, 8th HIU biennial meeting, Ulm.

Danksagung

Danksagung aus Datenschutzgründen entfernt.

Lebenslauf

Sven Jan Zeller

Geboren 1989

Akademischer Werdegang

10.01.2023	Promotion zum Dr. rer. Nat. Fakultät der Naturwissenschaften, Universität Ulm
01.03.2017 – 31.12.2021	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Universität Ulm, Institut für Elektrochemie und Helmholtz Institut Ulm Betreuung innerhalb der Lehre (Laborpraktikum und Projektarbeiten)
16.03.2018 – 31.03.2018	Gastaufenthalt Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Ungarn (Dr. Tamás Pajkossy)
2014 – 2016	Masterstudium, Fachrichtung Chemie Schwerpunkte: physikalische und organische Chemie Abschluss: Master of Science, Universität Ulm
2010 – 2014	Bachelorstudium, Fachrichtung Chemie Schwerpunkt: Energietechnik Bachelor of Science, Universität Ulm

Promotion

Titel	Charakterisierung von Cholin-basierten <i>Deep Eutectic Solvents</i> in Kontakt mit Goldeinkristallelektroden
Betreuer	Prof. Dr. Timo Jacob

Abschlussarbeiten

Masterarbeit	Plasmonische Effekte von Ag Nanopartikeln auf BiVO ₄ -Photoanoden
Betreuer	Prof. Dr. Timo Jacob
Bachelorarbeit	Stromlose Metallabscheidung auf p-Si(111) und der Einfluss auf die

Betreuer

photoelektrochemische
Wasserstoffentwicklung
Prof. Dr. Timo Jacob

Schullaufbahn

26.06.2009

Allgemeine Hochschulreife

2000-2009

Kolleg der Schulbrüder Illertissen

Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich die Arbeit selbständig angefertigt habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe und die Satzung der Universität Ulm zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe.

Ich bin damit einverstanden, dass die Dissertation auch zum Zweck der Überprüfung der Einhaltung allgemein geltender wissenschaftlicher Standards benutzt wird, insbesondere auch unter Verwendung elektronischer Datenverarbeitungsprogramme.

Ulm , den

Sven Jan Zeller