

Abteilung Elektrochemie
Universität Ulm

Wasserstoffentwicklung
und
Zinkabscheidung
an Silbereinkristallelektroden

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften
der Universität Ulm

vorgelegt von
Dirk Eberhardt
aus Biberach an der Riß

Ulm 2001

Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1995 bis April 2000 in der Abteilung Elektrochemie der Universität Ulm angefertigt.

Wissenschaftlicher Betreuer: Prof. Dr. W. Schmickler

Amtierender Dekan: Prof. Dr. W. Witschel

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Schmickler
2. Gutachter: Prof. Dr. W. Witschel

Tag der Promotion: 10. Mai 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeine Grundlagen	5
2.1	Kinetik elektrochemischer Reaktionen	5
2.1.1	Elektronentransfer	5
2.1.2	Protonen- und Ionentransfer	8
2.2	Wasserstoffentwicklung	8
2.3	Metallabscheidung	9
2.4	Strukturen und Eigenschaften niedrigindizierter Silber-Oberflächen . .	10
3	Experimentelles	15
3.1	Elektrochemische Messungen	15
3.2	Verwendete Chemikalien und Lösungen	17
3.3	Elektrodenvorbehandlung	18
3.4	Datenverarbeitung	19
4	Wasserstoffentwicklung	21
4.1	Reaktionsschritte der Wasserstoffentwicklung	21
4.2	Theorie zu den Stromtransienten	23
4.2.1	Volmer-Heyrovsky-Mechanismus	24
4.2.2	Volmer-Tafel-Mechanismus	25
4.2.3	Gemischter Mechanismus	25
4.3	Literaturübersicht	25
4.3.1	Wasserstoffentwicklung an polykristallinen Metallen	26
4.3.2	Wasserstoffentwicklung an einkristallinen Metallen	26
4.3.3	Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung	28

4.3.4	Theorien zur Wasserstoffentwicklung	29
4.4	Aufnahme und Auswertung der Stromtransienten	30
4.5	Messungen in neutralen Lösungen bei Raumtemperatur	34
4.5.1	Zyklische Voltammogramme	34
4.5.2	Doppelschichtkapazitäten	36
4.6	Messungen in sauren Lösungen bei Raumtemperatur	36
4.6.1	Zyklische Voltammogramme	36
4.6.2	Doppelschichtkapazitäten	38
4.6.3	Transienten	38
4.7	Messung der Aktivierungsenergie	40
4.7.1	Ag(111)	40
4.7.2	Ag(110)	47
4.7.3	Ag(100)	53
4.8	Vergleich der niedrigindizierten Silberoberflächen	60
4.9	Vergleich mit Simulationen	64
4.10	Zusammenfassung	67
5	Zinkabscheidung	69
5.1	Die elektrochemische Metallabscheidung	69
5.1.1	Keimbildung und Wachstum	70
5.1.2	Unterpotentialabscheidung	74
5.2	Literaturübersicht	75
5.3	Zinkabscheidung	78
5.3.1	Ag(111)	78
5.3.2	Ag(100)	84
5.3.3	Ag(110)	89
5.3.4	Au(100)	91
5.3.5	Vergleich der niedrigindizierten Silberoberflächen	94
5.3.6	Zusammenfassung	95
6	Zusammenfassung und Ausblick	97
7	Conclusions	101
	Literaturverzeichnis	103

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
Liste der Publikationen	113
Danksagung	115
Lebenslauf	117

Kapitel 1

Einleitung

Als Teilgebiet der Chemie befasst sich die Elektrochemie mit chemischen Reaktionen, die an der Phasengrenze zwischen einer Elektrode und einem Elektrolyten ablaufen und dabei mit einem Ladungstransfer verbunden sind. Solche elektrochemischen Reaktionen haben eine große technologische Bedeutung. Sie treten bei der elektrochemischen Energiespeicherung (Batterien) und -wandlung (Brennstoffzellen) sowie in der Galvanotechnik (Oberflächenveredelung) auf.

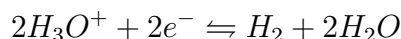
Viele elektrochemische Prozesse laufen in unmittelbarer Nähe der Oberfläche einer Elektrode ab. Daher besteht ein enger Zusammenhang zwischen der Oberflächenstruktur der Elektrode und deren Aktivität für eine bestimmte elektrochemische Reaktion. Die Aufklärung dieser Zusammenhänge ist eines der Hauptziele der modernen Elektrochemie geworden. Ermöglicht wurden Forschungen auf diesem Gebiet erst durch die Entwicklung von Methoden zur Herstellung und Präparation von einkristallinen Elektroden. Im Gegensatz zu den früher verwendeten polykristallinen Elektroden weisen Einkristalle eine genau definierte Oberflächenstruktur auf und lassen somit gezielte Aussagen über deren Einfluß auf die untersuchte elektrochemische Reaktion zu.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche elektrochemische Reaktionen an Silbereinkristallelektroden mit verschiedenen kristallografischen Orientierungen der Oberfläche untersucht. Der erste Teil der Arbeit hat die elektrochemische Wasserstoffentwicklung zum Inhalt und der zweite Teil befasst sich mit der Abscheidung von Zink.

Die Erforschung der Wasserstoffentwicklung an Metallelektroden ist eng mit der

Entwicklung der Elektrochemie verbunden. So gehen die Tafel-Gleichung und die, für die elektrochemische Kinetik wichtige, Butler-Volmer-Gleichung auf experimentelle Beobachtungen der Wasserstoffentwicklung zurück [Taf 05, Erd 30].

Für die Entwicklung von Wasserstoff an Metallelektroden in sauren Lösungen



wurden zwei unterschiedliche Mechanismen gefunden [Vet 67]. Beide beginnen mit der Volmer-Reaktion, die die Entladung und Adsorption eines Hydroniumions an der Elektrode beinhaltet. Im zweiten Schritt können entweder zwei adsorbierte Wasserstoffatome zu einem Wasserstoffmolekül rekombinieren (Tafel-Reaktion) oder es wird ein weiteres Hydroniumion bei einem bereits adsorbierten Wasserstoffatom unter Bildung eines Wasserstoffmoleküls entladen (Heyrovsky-Reaktion).

Obwohl schon seit etlichen Jahren an der Wasserstoffentwicklung geforscht wird, sind immer noch viele Fragen ungeklärt. Eines dieser Probleme betrifft die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von der Temperatur [Con 85]. Während einige Forscher an verschiedenen Metallen markante Abweichungen von der Butler-Volmer-Gleichung fanden, traten in anderen Gruppen keine Unregelmäßigkeiten auf. Auch über den Einfluß der kristallografischen Orientierung der Elektrodenoberfläche auf die Wasserstoffentwicklung gibt es keine einheitliche Meinung. In den meisten älteren Arbeiten wird berichtet, daß die Struktur der Oberfläche keinen Einfluß auf diese Reaktion ausübt [Lip 87, Gao 92, Ald 93]. Jedoch zeigen einige neuere Untersuchungen merkliche Oberflächeneffekte [Ros 96, Gon 98, Tra 99].

Genau diese beiden Fragen stehen im Mittelpunkt des ersten Teils dieser Arbeit. Es wurde der Einfluß der Temperatur und der Struktur der Oberfläche auf den ersten Schritt der elektrochemischen Wasserstoffentwicklung (Volmer-Reaktion) an den niedrigindizierten Silbereinkristalloberflächen untersucht.

Die elektrochemische Abscheidung von Metallen ist ein weiteres wichtiges Teilgebiet der Elektrochemie und hat eine große industrielle Bedeutung im Bereich der Galvanotechnik [Bud 96]. Elektrolytisch erzeugte metallische Überzüge dienen oft dem Schutz vor Korrosion oder zur Herstellung glänzender Oberflächenbeschichtungen. Eine genaue Kenntnis der Vorgänge bei der Abscheidung ist aber häufig nicht vorhanden. Oft müssen die Zusammensetzungen der galvanischen Bäder und die Abscheidebedingungen empirisch ermittelt werden. Ein Ziel der Forschung auf diesem Gebiet ist deshalb, das genaue Verständnis der einzelnen Teilschritte des

Abscheidungsverlaufs zu erhalten. Erst dadurch wird es möglich werden, die elektrochemische Abscheidung gezielt zu steuern um so die gewünschten Oberflächeneigenschaften zu erhalten.

Diesem Anliegen ist der zweite Teil dieser Arbeit gewidmet. Hierzu wurde die Abscheidung von Zink auf den niedrigindizierten Silbereinkristallobereflächen untersucht. Besondere Aufmerksamkeit galt dem Einfluß der Oberflächenstruktur des Substrats auf die Anfangsstadien der Abscheidung.

Im folgenden Kapitel wird zunächst eine allgemeine Einführung in die theoretischen Grundlagen elektrochemischer Reaktionen gegeben. Außerdem ist auch eine kurze Beschreibung der Wasserstoffentwicklung, der Metallabscheidung und der Eigenschaften der verwendeten Silbereinkristalle enthalten. Im Kapitel 3 folgt eine Erklärung der Versuchsausrüstung und der Durchführung der Experimente. Das Kapitel 4 widmet sich der Wasserstoffentwicklung an Silber. Bevor die Ergebnisse vorgestellt werden, wird noch eine etwas ausführlichere Darstellung der Theorie zur Wasserstoffentwicklung und zur Auswertung der Transienten gegeben. Die Abscheidung von Zink auf den niedrig indizierten Silberoberflächen und auf Au(100) ist Gegenstand von Kapitel 5. Auch hier wird den Experimenten eine erweiterte Einführung in die elektrochemische Metallabscheidung vorangestellt. Eine abschließende Zusammenfassung mit einem Ausblick bildet das letzte Kapitel dieser Arbeit.

Kapitel 2

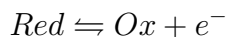
Allgemeine Grundlagen

2.1 Kinetik elektrochemischer Reaktionen

Die Geschwindigkeit, mit der eine elektrochemische Reaktion ablaufen kann, steht in engem Zusammenhang mit dem Ladungsdurchtritt an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolytlösung. In ihm werden elektronischer Stromfluß in der Elektrode und ionischer Teilchenfluß in der Lösung miteinander verbunden. Neben dem Ladungsdurchtritt können auch Diffusion und Adsorption der Ionen einen Einfluß auf die Kinetik ausüben.

2.1.1 Elektronentransfer

Zunächst soll hier eine einfache Elektronentransferreaktion in der äußeren Sphäre an einer Metallelektrode als Beispiel dienen. Bei einer Reaktion in der äußeren Sphäre ist das Ion nicht an der Elektrode adsorbiert und es treten keine Änderungen im Bindungszustand des Ions ein:



Die Reaktionsgeschwindigkeit v solch einer Reaktion setzt sich zusammen aus der Differenz der Geschwindigkeiten für die Oxidation und für die Reduktion. In der Reaktionskinetik wird von dem folgenden Ansatz ausgegangen:

$$v = k_{ox}c_{red} - k_{red}c_{ox} \quad (2.1)$$

Hierbei sind c_{red} und c_{ox} die Konzentrationen der reduzierten bzw. oxidierten Spezies. k_{ox} und k_{red} sind die Geschwindigkeitskonstanten der Oxidation bzw. Reduktion. Gemäß der üblichen Konvention trägt die Geschwindigkeit der Oxidation ein positives Vorzeichen. Die Reaktionsraten sind nach der Theorie des aktivierten Komplexes durch das Arrhenius-Gesetz gegeben:

$$k_{ox} = A \exp \left[-\frac{\Delta G_{ox}^\ddagger(\phi)}{RT} \right] \quad (2.2)$$

$$k_{red} = A \exp \left[-\frac{\Delta G_{red}^\ddagger(\phi)}{RT} \right] \quad (2.3)$$

ϕ bezeichnet das Elektrodenpotential. Bei einer phänomenologischen Behandlung des Prozesses wird angenommen, daß die freien Aktivierungsenthalpien G_{ox} und G_{red} , im Gegensatz zum präexponentiellen Faktor A , vom Elektrodenpotential abhängen. Die Aktivierungsenergie wird auf das Standardgleichgewichtspotential ϕ_{00} der Redoxreaktion bezogen und in eine Taylorreihe entwickelt. Betrachtet man lediglich die Terme erster Ordnung, erhält man für die anodische Reaktion:

$$\Delta G_{ox}^\ddagger(\phi) = \Delta G_{ox}^\ddagger(\phi_{00}) - \alpha F(\phi - \phi_{00}) \quad (2.4)$$

mit

$$\alpha = -\frac{1}{F} \left. \frac{\partial \Delta G_{ox}^\ddagger}{\partial \phi} \right|_{\phi_{00}} \quad (2.5)$$

α ist der anodische Durchtrittsfaktor, der eine dimensionslose Größe darstellt. Analog erhält man für die kathodische Reaktion:

$$\Delta G_{red}^\ddagger(\phi) = \Delta G_{red}^\ddagger(\phi_{00}) + \beta F(\phi - \phi_{00}) \quad (2.6)$$

mit

$$\beta = \frac{1}{F} \left. \frac{\partial \Delta G_{red}^\ddagger}{\partial \phi} \right|_{\phi_{00}} \quad (2.7)$$

wobei der kathodische Durchtrittsfaktor β ebenfalls positiv ist. Zusätzlich gilt für die Summe aus anodischem und kathodischem Durchtrittsfaktor:

$$\alpha + \beta = 1 \quad (2.8)$$

Mit der Stromdichte $j = Fv$ und einigen Umformungen erhält man eine einfache Form der Butler-Volmer-Gleichung für den Strom durch die Elektrode:

$$j = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha F \eta}{RT} \right) - \exp \left(-\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \right) \right] \quad (2.9)$$

mit

$$j_0 = F k_0 (c_{red})^{(1-\alpha)} (c_{ox})^\alpha \quad (2.10)$$

und

$$k_0 = A \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger(\phi_{00})}{RT} \right) \quad (2.11)$$

j_0 ist die Austauschstromdichte am Gleichgewichtspotential ϕ_0 und $\eta = \phi - \phi_0$ die Überspannung.

Gemäß der Butler-Volmer-Gleichung gehorcht die Geschwindigkeit eines Elektronentransfers in der äußeren Sphäre einem einfachen Gesetz. Sowohl die anodische, als auch die kathodische Stromdichte hängt exponentiell von der Überspannung η ab. Bei hohen Überspannungen dominiert eine der beiden Teilstromdichten und es bietet sich an $\ln|j|$ gegen die Überspannung η aufzutragen (Abb. 2.1). Man erhält eine sogenannte Tafelgerade:

$$\ln |j| = \ln j_0 + \frac{\alpha F \eta}{RT} \quad \text{für} \quad \eta \gg \frac{RT}{F} \quad (2.12)$$

$$\ln |j| = \ln j_0 - \frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT} \quad \text{für} \quad \eta \ll -\frac{RT}{F} \quad (2.13)$$

Aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der Tafelgeraden kann man den Durchtrittsfaktor α und die Austauschstromdichte j_0 bestimmen.

Für den Strom-Potentialverlauf von Reaktionen in der äußeren Sphäre, also bei Änderungen der Bindungsverhältnisse des betrachteten Ions, gibt es keine allgemeine Gesetzmäßigkeit. Je nachdem, welches System untersucht wird, gibt es verschiedene Reaktionsschritte wie z.B. Adsorption eines Reaktanden oder ein Elektronentransfer, die geschwindigkeitsbestimmend sein können. Wenn der Übergang eines Elektrons von einem Adsorbat zum Metall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, erhält man eine der Butler-Volmer-Gleichung ähnliche Beziehung. Bestimmt aber die Adsorption eines Ions die Geschwindigkeit, liegt ein Ionentransfer vor.

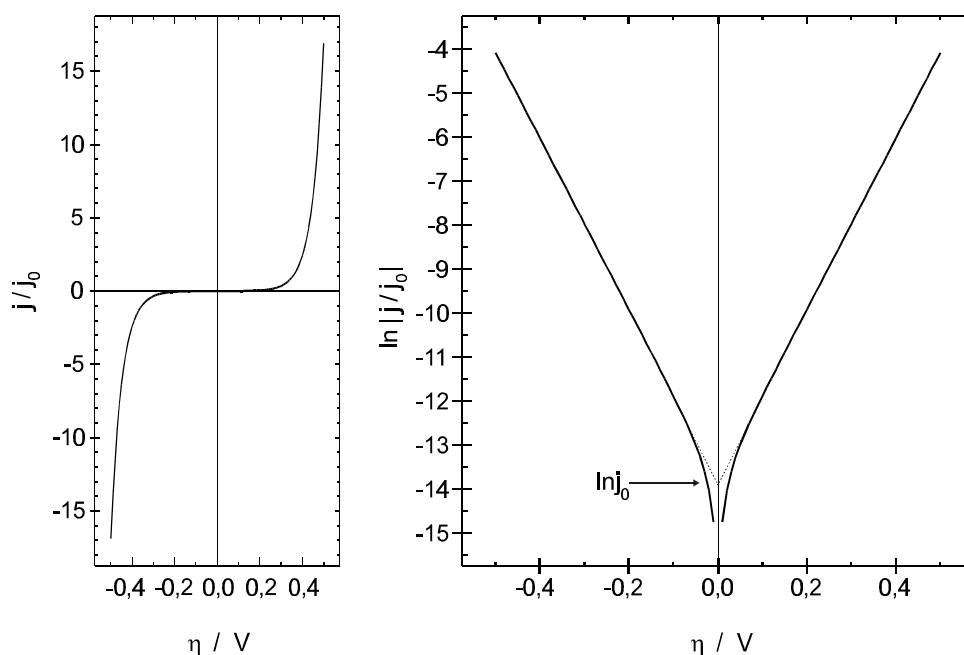


Abbildung 2.1: Strom-Potential-Verlauf nach dem Butler-Volmer-Gesetz. Die rechte Bildhälfte zeigt eine logarithmische Auftragung mit den Tafel-Geraden.

2.1.2 Protonen- und Ionentransfer

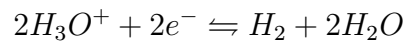
Der Transfer eines Ions aus einer Lösung an die Oberfläche einer Metallelektrode wird häufig von einer gleichzeitigen Entladung dieser Teilchen begleitet. Dabei kann das Teilchen an der Oberfläche adsorbiert oder sogar, wie bei der Metallabscheidung, in die Elektrode eingebaut werden.

Der Protonentransfer stellt wegen der starken Wechselwirkung zwischen den Protonen und den Wassermolekülen eine Besonderheit dar.

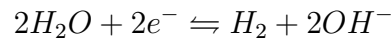
2.2 Wasserstoffentwicklung

Die Wasserstoffentwicklung gehört zu den am besten untersuchten Elektrodenvorgängen in der Elektrochemie. Doch trotz aller Bemühungen sind einige Aspekte immer noch unverstanden.

In saurem Medium läuft die Reaktion nach folgendem Schema ab:

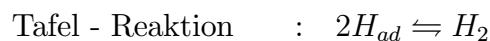
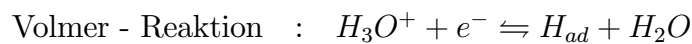


und in alkalischem Medium:

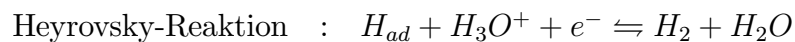
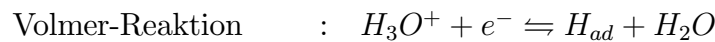


In neutralen Elektrolyten können beide Reaktionen nebeneinander auftreten.

Da in der vorliegenden Arbeit nur die Wasserstoffentwicklung in sauren Lösungen untersucht wurde, soll an dieser Stelle nur dieser Reaktionsweg näher betrachtet werden. Es wurden zwei verschiedene Mechanismen gefunden. Der erste ist der Volmer-Tafel-Mechanismus, der zwei Schritte umfaßt: einen Protonentransfer, auf den eine chemische Rekombination folgt:



Bei dem zweiten möglichen Mechanismus, dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus, ist der zweite Reaktionsschritt ebenfalls ein Ladungstransfer. Dieser wird manchmal als elektrochemische Desorption bezeichnet:



Beide Reaktionsschemata wurden an verschiedenen Systemen beobachtet.

Eine ausführliche Beschreibung der Wasserstoffentwicklung folgt im Kapitel 4.1.

2.3 Metallabscheidung

Die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus den entsprechenden Metallsalzlösungen ist ein wichtiges und sehr intensiv untersuchtes Teilgebiet der Elektrochemie. Neben der großen technologischen Bedeutung dieses Prozesses für die Galvanikindustrie lassen sich am Beispiel der elektrolytischen Metallabscheidung eine Fülle interessanter Grenzflächenphänomene exemplarisch studieren. Dazu gehören Adsorptionsvorgänge, Phasenübergänge und Keimbildung mit anschließendem zwei- oder dreidimensionalem Wachstum der Keime.

Im Gegensatz zu anderen Techniken der Metallabscheidung, wie z.B. dem Aufdampfen des Metalls auf ein bestimmtes Substrat im Vakuum, sind die Verhältnisse bei der elektrochemischen Abscheidung von Metallen wesentlich komplizierter. Die Anwesenheit von unterschiedlichen Kationen, Anionen und neutralen Molekülen, sowie der Lösungsmittelmoleküle in der Elektrolytlösung hat einen starken Einfluß auf den Ablauf der Metallabscheidung. So können beispielsweise durch Adsorption einer oder mehrerer dieser aufgeführten Spezies an der Substratoberfläche Inhibierungserscheinungen hervorgerufen werden.

Die elektrochemische Abscheidung eines Metalls M erfolgt durch Reduktion von hydratisierten Metallkationen $M_{(aq)}^{z+}$ an der Grenzfläche Metall/Elektrolytlösung bei einem Potential, das negativ vom reversiblen Gleichgewichtspotential E_{rev} liegt. Das Gleichgewichtspotential E_{rev} wird von der Nernst-Gleichung gegeben:

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[M^{z+}]}{[M]} \quad (2.14)$$

Bei der Abscheidung eines Metalls M auf einem Fremdmetall kann bereits eine Abscheidung positiv vom Nernst-Potential auftreten (Unterpotentialabscheidung) [Kol 78]. Nach der Vollendung von ein oder zwei Lagen erfolgt die weitere Abscheidung im Überpotentialbereich negativ vom Nernst-Potential (Volumenabscheidung). Zusätzlich müssen noch Keimbildungs- und Wachstumsprozesse berücksichtigt werden.

Weitergehende Betrachtungen zur elektrochemischen Metallabscheidung werden im Kapitel 5.1 gegeben.

2.4 Strukturen und Eigenschaften niedrigindizierter Silber-Oberflächen

Bereits in den 70er Jahren ging man in der Elektrochemie dazu über, anstatt der bisher verwendeten polykristallinen Materialien auch einkristalline Elektroden mit wohldefinierter Anordnung der Atome einzusetzen. Dabei wurde festgestellt, daß die Reaktivität von Oberflächen nicht nur von der Art der Oberflächenatome, sondern auch von deren räumlicher Anordnung abhängt. Besonders deutlich tritt der Einfluß der Oberflächenstruktur z.B. bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen

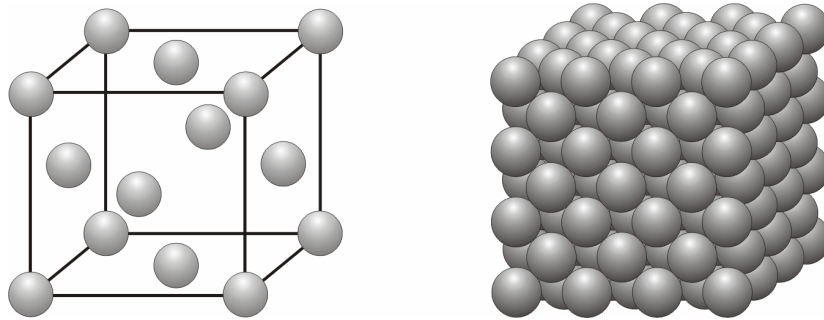


Abbildung 2.2: Modelle der Elementarzelle und eines Massivkristalls von Silber.

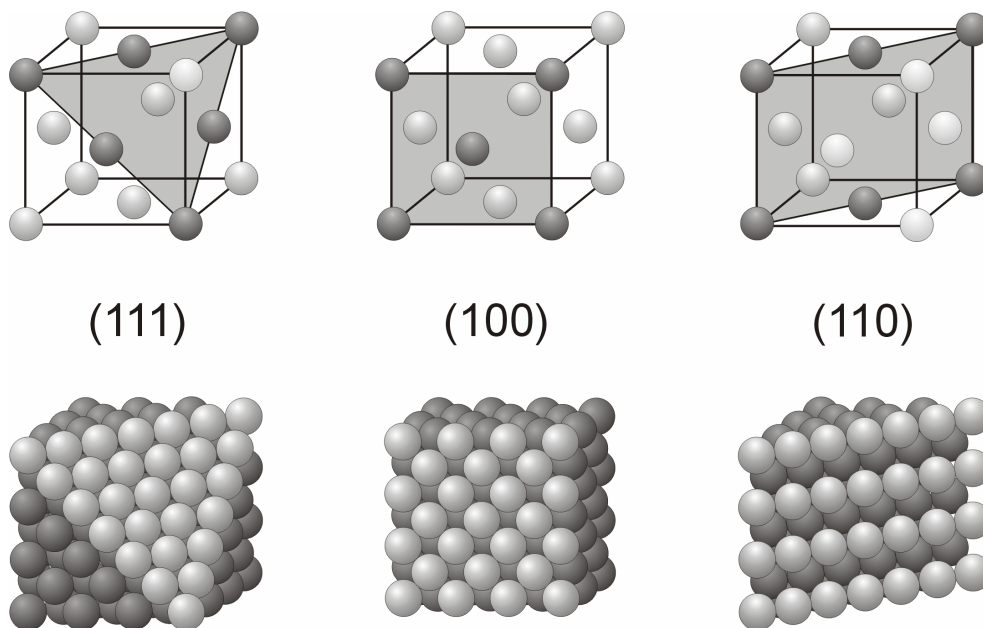


Abbildung 2.3: Modelle der niedrigindizierten Silberoberflächen.

[Bew 75] oder bei der spezifischen Adsorption von Anionen [Jov 95, Gui 95] und neutralen Molekülen [Gui 95] zu Tage.

Silber kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Packung, die oft auch als kubisch-dichteste Packung bezeichnet wird. Als Abkürzung für diese Struktur wird häufig fcc (engl. **f**ace **c**entered **c**ubic) verwendet. Der Abstand der Silber-Atome beträgt 2,889 Å und die Gitterkonstante a wurde zu 4,086 Å bestimmt. Abb. 2.2 zeigt ein Modell der entsprechenden Elementarzelle.

Die verschiedenen Oberflächenorientierungen erhält man durch Anschneiden eines Massivkristalls parallel zu den entsprechenden Gitterebenen. Die dadurch erhaltene Oberfläche wird durch die Millerschen Indizes (hkl) beschrieben [Zan 88, Pre 73]. Abb. 2.3 zeigt an einem Modell wie die Oberflächenorientierungen (111), (110) und (100) erhalten werden und wie die Atome an der Oberfläche angeordnet sind. Die (111)-Oberfläche besitzt die höchste Dichte an Oberflächenatomen. Die Packungsdichte nimmt von 90,7 % (111) über 78,5 % (100) auf 55,5 % (110) ab. Mit abnehmender Packungsdichte wird auch die Anzahl der Oberflächenatome pro Flächeneinheit geringer.

Reale Oberflächen von Einkristallen sind naturgemäß nicht perfekt. Sie besitzen eine Reihe von Inhomogenitäten wie Stufen, Leerstellen und Schraubenversetzungen [Bud 96]. Die Anzahl an Inhomogenitäten hängt unter Anderem von der Herstellung, der Vorbehandlung und der Präparation der Kristalle ab.

Die Tabelle 2.1 gibt die Austrittsarbeiten, die Nullladungspotentiale und die Oberflächenenergie der drei niedrigindizierten Silber-Oberflächen wieder. Deutlich ist der Zusammenhang mit der Dichte an Oberflächenatomen erkennbar.

Zum quantitativen Vergleich von Stromdichten und Bedeckungsgraden bei verschiedenen Oberflächenorientierungen kann das Monolagenäquivalent herangezogen werden. Dabei wird die Anzahl der Oberflächenatome mit der Anzahl der, bei einer elektrochemischen Reaktion, übertragenen Elektronen z und der Elementarladung e multipliziert. In Tabelle 2.2 sind die Anzahl der Oberflächenatome und die zugehörigen Monolagenäquivalente für einen Ein-Elektronen-Prozeß angegeben.

Tabelle 2.1: Austrittsarbeiten, Nullladungspotentiale und Oberflächenenergie der niedrigindizierten Ag-Oberflächen in Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung.

	(111)	(100)	(110)
Austrittsarbeit [eV]	4,74 [Dwe 73]	4,64 [Dwe 75]	4,52 [Dwe 75]
Nullladungspotential [V vs. SCE]	-0,695 [Val 89]	-0,865 [Val 82]	-0,975 [Val 81]
Oberflächenenergie [$\mu\text{J} / \text{cm}^2$] (theoretisch)	61,8 [Liu 91]	70,3 [Liu 91]	75,6 [Liu 91]

Tabelle 2.2: Anzahl der Oberflächenatome und zugehörige Monolagenäquivalente der niedrigindizierten Ag-Oberflächen.

	(111)	(100)	(110)
Oberflächenatome / cm^2	$1,384 \cdot 10^{15}$	$1,198 \cdot 10^{15}$	$0,847 \cdot 10^{15}$
Monolagenäquivalent ($z=1$) / μCcm^{-2}	222	192	136

Kapitel 3

Experimentelles

3.1 Elektrochemische Messungen

Die elektrochemischen Messungen wurden in einer Glaszelle mit einer Standarddreielektrodenanordnung durchgeführt (Abb. 3.1). Dabei befindet sich im Hauptraum der Zelle nur die Meßelektrode (hier der Einkristall), welche mittels der sogenannten Dipping-Technik Kontakt zur Oberfläche des Elektrolyten hat. Getrennt durch eine Glasfritte hängt die Gegenelektrode (ein Stück Platindraht) in einem Seitenkompartiment der Meßzelle. In einem weiteren Nebenraum der Meßzelle befindet sich die Referenzelektrode. Bei den meisten Messungen wurde eine gesättigte Kalomелеlektrode (SCE; $U_{rev} = +241$ mV gegen die Normalwasserstoffelektrode [Hil 61]) verwendet. Potentialangaben, falls nicht gesondert angegeben, beziehen sich auf dieses Referenzpotential. Um die Eindiffusion von Chloridionen in den Hauptraum der Zelle zu verhindern, ist der Nebenraum der Referenzelektrode durch einen geschlossenen Hahn vom Hauptraum abgetrennt. Ein dünner Lösungsfilm zwischen Hahnküken und -hülse gewährleistet einen elektrischen Kontakt. Der Spannungsabfall zwischen Meß- und Referenzelektrode wird durch eine Lugginkapillare minimiert, welche der Meßelektrode bis auf einen Abstand von 1 - 2 mm angenähert wird. Ein Potentiostat (IM5d von Zahner) regelt die an der Meßelektrode anliegende Spannung. Der Stromfluß erfolgt zwischen Meß- und Gegenelektrode, so daß die stromlos gehaltene Referenzelektrode keinen Potentialschwankungen unterliegt. Der Elektrolyt im Hauptraum der Zelle kann mit Stickstoff gespült werden. Zusätzlich ist der Hauptraum der Meßzelle mit einem temperierbaren Mantel umgeben, der

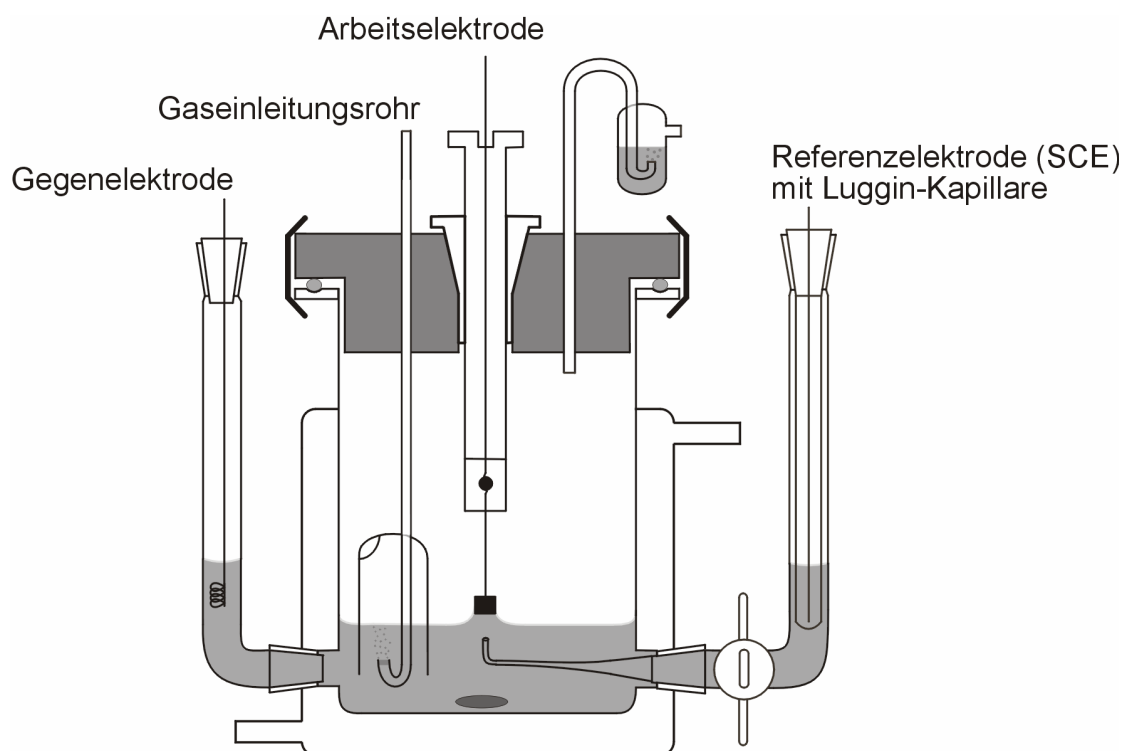


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der verwendeten elektrochemischen Zelle während einer Messung.

mit einem Kälteumwälzthermostaten F25-MP der Firma Julabo verbunden ist.

Die Zyklische Voltammetrie dient zur Charakterisierung aller Systeme. Bei diesem Verfahren wird das Potential der Meßelektrode mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit (dU/dt) zyklisch zwischen zwei Umkehrpotentialen variiert. Der hierdurch fließende Strom wird im zyklischen Voltammogramm als Ordinate gegen die Spannung aufgetragen. Die zyklische Voltammetrie ist eine quasistationäre Meßmethode. Aus dem Voltammogramm können eine Fülle von thermodynamischen und kinetischen Informationen gewonnen werden. Der gemessene Strom setzt sich additiv aus einem Faraday'schen und einem kapazitiven Anteil zusammen, wobei der kapazitive Strom durch die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht verursacht wird.

Zur Messung der Doppelschichtkapazität wird der Gleichspannung des Potentiostaten eine Wechselspannung mit kleiner Amplitude (20 Hz, 5 mV) überlagert und der resultierende Wechselstrom gemessen. Zur Berechnung der Doppelschichtkapa-

zität C dient eine einfache R-C-Reihenschaltung. Zusätzlich wird noch der Elektrolytwiderstand R erhalten. Dieses einfache Ersatzschaltbild gilt aber nur, wenn im untersuchten Potentialbereich kein Faraday'scher Prozeß stattfindet. Wie schon die Zyklische Voltammetrie dient auch hier die Doppelschichtkapazität zur Überprüfung des Zustandes der Elektrodenoberfläche und des Elektrolyten.

Stromtransienten werden durch Sprungpolarisation aufgenommen. Dazu wird bei einem Potential, bei dem der zu untersuchende Prozeß noch nicht stattfindet, bis zur Einstellung eines konstanten Stroms gewartet. Dann wird das Potential schlagartig auf den gewünschten Wert verändert und der dabei fließende Strom in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

3.2 Verwendete Chemikalien und Lösungen

In der folgenden Tabelle sind die Chemikalien aufgeführt, die bei den verschiedenen Messungen eingesetzt wurden:

Chemikalie	Reinheit	Art.-Nummer	Hersteller
HClO ₄	suprapur	517	Merck
H ₂ SO ₄	suprapur	714	Merck
HCl	suprapur	318	Merck
KClO ₄	puriss. p.a.	60441	Fluka
NaClO ₄	p.a.	6564	Merck
Na ₂ SO ₄	suprapur	6647	Merck
KCl	suprapur	4938	Merck
KJ	p.a.	5043	Merck
NaOH	suprapur	6466	Merck
Zn	puriss.	96452	Fluka
ZnO	puriss. p.a.	96479	Fluka
Zn(ClO ₄) ₂	-	40,143-9	Aldrich
ZnSO ₄	-	30,749-1	Aldrich
H ₂ O ₂	med. reinst	8600	Merck
NaCN	puriss. p. a.	71431	Fluka

Das Spülen der Elektrolytlösungen erfolgte mit Stickstoff 5.0. Zum Tempern der Silberkristalle wurde Wasserstoff 5.0 verwendet und zum Abkühlen stand Stickstoff

5.0 zur Verfügung. Beide Gase stammen entweder von der Linde AG oder von der MTI IndustrieGase AG.

Alle Lösungen wurden mit ultrareinem Wasser angesetzt. Die nötige Wasseraufbereitung geschieht in einer Milli-Q Anlage (Milli-Q plus von Millipore). Der spezifische Widerstand des so gereinigten Wassers ist $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, der pH-Wert liegt zwischen 5 und 6.

Das Kaliumperchlorat wurde zur weiteren Reinigung zweimal in Wasser umkristallisiert. Für die verdünnten Zinklösungen wurde eine Stammlösung durch Auflösen von Zn bzw. ZnO in den entsprechenden Säuren angesetzt.

Alle Glasgeräte wurden regelmäßig über Nacht in Caroscher Säure (70 Vol% konz. H_2SO_4 und 30 Vol% 30 %iges H_2O_2) eingelegt. Danach folgten mehrere Spülgänge mit Milli-Q Wasser.

3.3 Elektrodenvorbehandlung

Bei den verwendeten Elektroden handelt es sich um Silbereinkristallzylinder von 4 mm Durchmesser und 4 bis 5 mm Länge der Firma Mateck (Jülich), deren eines Ende eine (111)-, (110)- oder (100)-Orientierung der Oberfläche aufweist. Die Abweichung von der idealen Ausrichtung beträgt weniger als 1° und die Politur wurde bis auf $0,03 \mu\text{m}$ durchgeführt. Die Befestigung an dem Elektrodenhalter erfolgt mit einem dünnen Silberdraht.

Die Präparation der Silbereinkristalle erfolgt durch chemisches Ätzen und anschließendes Flammentempeln in leichter Abwandlung der Vorschrift von Bewick und Thomas [Bew 75]. Dieses Verfahren hat sich mittlerweile für verschiedene elektrochemische Untersuchungsmethoden von Silberoberflächen bewährt [Die 96]. Bei fleckenlosen, silbrig glänzenden Oberflächen wurde oft auf das chemische Ätzen verzichtet und sofort flammengetempert.

Zum chemischen Ätzen werden zwei Lösungen benötigt. Lösung 1 besteht aus einer Mischung von gleichen Volumina 21 g/l NaCN und 30 %-igem H_2O_2 . Es ist wichtig, daß diese Lösung immer frisch aus den einzelnen Komponenten bereitet wird. Lösung 2 enthält 37,5 g/l NaCN. Der Silberkristall wird für 3 Sekunden in Lösung 1 eingetaucht und dann 10 bis 15 Sekunden an Luft belassen. Dabei färbt sich der Kristall braun. Nach kurzem Eintauchen in Lösung 2 stellt sich der silbrige Glanz der Oberfläche wieder ein. Danach wird der Kristall sorgfältig

mit Wasser abgespült und mit Zellstoff getrocknet. Wenn der Kristall dann noch einen weißen Schleier oder sogar Flecken zeigt, muß das chemische Ätzen wiederholt werden. Da dieses Verfahren mit einem großen Materialabtrag verbunden ist, muß die entstandene, defektreiche Oberfläche durch Flammentempnern ausgeheilt werden.

Das Flammentempnern geschieht in einer reduzierend wirkenden Wasserstoff/Luft-Flamme. Der Kristall wird nur kurz auf leichte Rotglut erhitzt und dann sofort in einem Strom von Stickstoff abgekühlt. Dabei kann es vorkommen, daß der Kristall weiße Flecken bekommt. Diese Flecken können nur durch chemisches Ätzen wieder entfernt werden. Vermeiden lassen sich diese Flecken, wenn der Silberkristall einige Zentimeter über der Wasserstoff-Flamme getempert wird. Bei diesem Verfahren kann der Kristall auch längere Zeit auf leichte Rotglut erhitzt werden, ohne daß Flecken auftreten. Um zu Verhindern, daß der Kristall schmilzt (Schmelzpunkt von Silber: 961 °C) muß auf jeden Fall sehr vorsichtig getempert werden.

Nach dem Abkühlen in Stickstoff wird die Oberfläche mit einem Wassertropfen vor Verunreinigungen aus der Laborluft geschützt und sofort in die Messzelle transferiert.

3.4 Datenverarbeitung

Die Auswertung der Stromtransienten bei der Wasserstoffentwicklung erfolgte mit einem selbsterstellten Programm. Die Stromtransienten werden zunächst einzeln mit einem nichtlinearen Regressionsverfahren an eine Exponentialfunktion angefitet und die erhaltenen Werte in einer Datei gespeichert. Ein zweites Programm liest diese Daten wieder ein, berechnet die Stromdichten am Anfang der Transiente (bei $t=0$), führt die notwendigen Korrekturen durch (Temperaturverschiebung, Elektrowiderstand) und erstellt Tafel- bzw. Arrheniusplots. Am Ende werden die Werte der Steigungen und der Achsenabschnitte für die weitere Auswertung in eine Datei geschrieben.

Für die nichtlineare Regression der Stromtransienten standen mehrere unterschiedliche Programme zur Verfügung [Ebe 89], die einerseits auf einem mehrdimensionalen Newton-Verfahren oder dem Simplex-Verfahren basieren. Beide Verfahren beruhen auf der Minimierung des Fehlerquadrats. Um sicher zu sein, daß die Fitprogramme auch wirklich das absolute Minimum erreicht haben, werden die Anpassungen in der Regel mit verschiedenen Startwerten wiederholt. Bleibt das Er-

gebnis davon unbeeinflußt, kann davon ausgegangen werden, daß die Optimierung maximal ist.

Alle anderen Meßdaten (zyklische Voltammogramme und Transienten bei der Zinkabscheidung) wurden mit herkömmlichen kommerziellen Programmen bearbeitet und ausgewertet (z.B. Origin von Microcal).

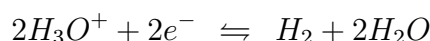
Kapitel 4

Wasserstoffentwicklung

Die kathodische Abscheidung von Wasserstoff wurde zuerst von Tafel [Taf 05] eingehend untersucht. Zur Aufklärung des Mechanismus dieser Elektrodenreaktion ist seither eine große Zahl von Untersuchungen unternommen worden, aus denen sich auch die Grundvorstellungen über elektrokinetische Vorgänge entwickelt haben. Trotzdem ist es auch in neuerer Zeit nicht gelungen, diesen sehr komplexen Mechanismus vollständig aufzuklären, was im wesentlichen damit zusammenhängt, daß dieser mit den Versuchsbedingungen, insbesondere je nach verwendetem Elektrodenmetall, erheblich variieren kann.

4.1 Reaktionsschritte der Wasserstoffentwicklung

Die Bruttoreaktion der Wasserstoffentwicklung in sauren Lösungen



läßt sich in mehrere Reaktionsschritte aufteilen:

1.) Antransport der H_3O^+ -Ionen zur Phasengrenze. Dieser Schritt ist unabhängig vom verwendeten Elektrodenmaterial und erfolgt durch den sogenannten Grotthus-Mechanismus [Atk 88, Ham 98], bei dem ein Proton von einem Wassermolekül zum Nächsten übergeht. Dieser spezielle Mechanismus führt zu einer wesentlich höheren Wanderungsgeschwindigkeit, als dies durch Diffusion der solvatisierten Protonen möglich wäre. Bei hohen Strömen führt die einsetzende Blasenbildung zusätzlich zu einer Konvektion. Wenn der Protonendonator in genügend großer Konzentration zugegen ist, kommt es zu keiner merkbaren Hemmung des Antransports,

so daß dieser Teilschritt bei der Untersuchung der Kinetik der Wasserstoffentwicklung nicht berücksichtigt werden muß.

2.) Entladung eines Protons an der Elektrodenoberfläche. Dieser Schritt beinhaltet den Übergang eines Protons aus der Solvatbindung in eine Adsorptionsbindung an der Metalloberfläche unter Einbezug eines Metallelektrons:



Diese Durchtrittsreaktion wird allgemein als Volmer-Reaktion bezeichnet. Für eine genügend große Überspannung gilt eine der Tafelschen Gleichung äquivalente Beziehung:

$$j_V = (1 - \theta) j_{V,0} \exp\left(-\frac{\beta_V F \eta}{RT}\right) = (1 - \theta) j_{V,\eta} \quad (4.2)$$

mit der Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential auf völlig unbedeckter Elektrode $j_{V,0}$, der Überspannung η und dem Bedeckungsgrad θ .

3.) Bildung von molekularem Wasserstoff auf der Metalloberfläche unter Beibehaltung einer Adsorptionsbindung. Für diesen Schritt gibt es zwei mögliche Wege:

a.) Eine Rekombination von zwei adsorbierten Wasserstoffatomen:



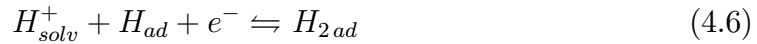
Diese sogenannte Tafel-Reaktion läßt sich mit folgender Geschwindigkeitsgleichung beschreiben:

$$v_T = k c_{H_{ad}}^2 \quad (4.4)$$

Unter Umrechnung in elektrische Einheiten und Einführung des Bedeckungsgrads θ folgt:

$$j_T = 2Fv_T = \theta^2 j_{T,0} \quad (4.5)$$

b.) Eine zweite Entladungsreaktion, bei der ein Proton an einer Stelle der Metalloberfläche, die bereits mit einem adsorbierten Wasserstoffatom besetzt ist, entladen wird und dabei direkt mit diesem Wasserstoffatom eine molekulare Bindung eingeht:



Diese, nach Heyrovsky benannte, Reaktion folgt einem der Volmer-Reaktion entsprechenden Geschwindigkeitsgesetz:

$$j_H = \theta j_{H,0} \exp\left(-\frac{\beta_H F \eta}{RT}\right) = \theta j_{H,\eta} \quad (4.7)$$

mit der Austauschstromdichte $j_{H,0}$ bei völliger Bedeckung der Oberfläche mit H_{ad} .

4.) Desorption des adsorbierten molekularen Wasserstoffs von der Metalloberfläche in die Lösung und Abtransport von der Phasengrenze. Der Abtransport von der Phasengrenze kann durch Diffusion oder konvektive Wegführung von molekular gelöstem Wasserstoff erfolgen. Da dieser Transportvorgang wegen der geringen Löslichkeit von H_2 nicht viel leisten kann, tritt bereits bei geringen Stromdichten eine Gasblasenentwicklung hinzu, die dann sehr wirkungsvoll für die rasche Wegführung des entstandenen H_2 sorgt.

4.2 Theorie zu den Stromtransienten

In dem folgenden Kapitel werden die mathematischen Grundlagen zur Auswertung der gemessenen Stromtransienten erläutert. Der Ablauf folgt den Rechnungen von Gerischer und Mehl [Ger 55].

Zur Aufnahme der Stromtransienten wird von einem Potential, bei dem noch keine Wasserstoffentwicklung stattfindet, zu einem Potential im Bereich der Wasserstoffentwicklung umgeschaltet und der dabei auftretende Strom gemessen. Dieser kathodische Strom setzt sich aus den Teilströmen der Volmer- und der Heyrovsky-Reaktion zusammen:

$$-j = j_V + j_H = j_{V,\eta} + \theta (j_{H,\eta} - j_{V,\eta}) \quad (4.8)$$

Wenn man die Rückreaktionen und eine Verarmung des Protonendonators vernachlässigen kann, so bleibt der Bedeckungsgrad θ der einzige veränderliche Parameter, der den elektrischen Strom beeinflusst. Die zeitliche Änderung des Stromes kann also aus der zeitlichen Änderung des Bedeckungsgrads berechnet werden:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{j_V - j_H - j_T}{C_H} \quad (4.9)$$

Darin ist C_H die Ladung, die einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche mit adsorbierten Wasserstoffatomen entspricht. Daraus erhält man die folgende Differentialgleichung:

$$C_H \frac{d\theta}{dt} = j_{V,\eta} - \theta (j_{V,\eta} + j_{H,\eta}) - \theta^2 j_{T,0} \quad (4.10)$$

Die allgemeine Lösung dieser Differentialgleichung lautet:

$$\theta(t) = P \frac{\exp(\lambda t) - S}{\exp(\lambda t) + S} - R \quad (4.11)$$

Wobei die folgenden Abkürzungen verwendet wurden:

$$P = \frac{\sqrt{(j_{V,\eta} + j_{H,\eta})^2 + 4 j_{V,\eta} j_{T,0}}}{2 j_{T,0}}; \quad R = \frac{j_{V,\eta} + j_{H,\eta}}{2 j_{T,0}}$$

$$\lambda = \frac{\sqrt{(j_{V,\eta} + j_{H,\eta})^2 + 4 j_{V,\eta} j_{T,0}}}{C_H}$$

$$S = \frac{\sqrt{1 + \frac{4 j_{V,\eta} j_{T,0}}{(j_{V,\eta} + j_{H,\eta})^2}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{4 j_{V,\eta} j_{T,0}}{(j_{V,\eta} + j_{H,\eta})^2}} + 1}$$

Durch Einsetzen der Beziehung (4.11) für den Bedeckungsgrad $\theta(t)$ in die Gleichung (4.8) für die Stromdichte erhält man die Stromdichte für den allgemeinen Fall:

$$j(t) = j_{V,\eta} + (j_{H,\eta} - j_{V,\eta}) \left(P \frac{\exp(\lambda t) - S}{\exp(\lambda t) + S} - R \right) \quad (4.12)$$

Zur Unterscheidung der verschiedenen Mechanismen kann ein Vergleich von Anfangswert und stationärem Wert des Stroms dienen. Dazu wird der Quotient Q eingeführt als:

$$Q = \frac{j(t = \infty)}{j(t = 0)} = 1 + \theta_\infty \left(\frac{j_{H,\eta}}{j_{V,\eta}} - 1 \right) \quad (4.13)$$

Zunächst werden die beiden Grenzfälle getrennt untersucht.

4.2.1 Volmer-Heyrovsky-Mechanismus

Beim Volmer-Heyrovsky-Mechanismus kann die Rekombinationsreaktion (4.3) vernachlässigt werden. Für den zeitlichen Verlauf des Bedeckungsgrads θ gilt:

$$\theta(t) = \frac{j_{V,\eta}}{j_{V,\eta} + j_{H,\eta}} \left[1 - \exp \left(- \frac{j_{V,\eta} + j_{H,\eta}}{C_H} t \right) \right]$$

Damit lautet der zeitliche Stromverlauf:

$$-j(t) = A + B \exp \left(- \frac{j_{V,\eta} + j_{H,\eta}}{C_H} t \right)$$

mit den Abkürzungen A und B:

$$A = \frac{2 j_{V,\eta} j_{H,\eta}}{j_{V,\eta} + j_{H,\eta}}; \quad B = j_{V,\eta} \frac{j_{V,\eta} - j_{H,\eta}}{j_{V,\eta} + j_{H,\eta}}$$

und dem Quotienten Q :

$$Q = \frac{2 j_{H,\eta}}{j_{V,\eta} + j_{H,\eta}} \quad (4.14)$$

Nach Gleichung (4.14) kann sowohl ein zeitlicher Anstieg wie auch ein zeitlicher Abfall des Stromes eintreten.

Im ersten Fall ist die Volmer-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ($j_{H,\eta} > j_{V,\eta}$). Der Stromanstieg kann maximal zu einer Verdopplung der Stromstärke führen ($Q \rightarrow 2$ für $j_{H,\eta} \gg j_{V,\eta}$). Damit liegt der Quotient Q zwischen 1 und 2 und sollte nahezu unabhängig von der angelegten Überspannung η sein.

Im anderen Fall gilt $j_{H,\eta} < j_{V,\eta}$ und die Heyrovsky-Reaktion bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Hier fällt der Strom mit der Zeit ab. Der Quotient Q ist kleiner 1 und hängt geringfügig von der Überspannung ab.

4.2.2 Volmer-Tafel-Mechanismus

Hier kann die Heyrovsky-Reaktion vernachlässigt werden. Aber im Gegensatz zum vorhergehenden Fall wird keine Vereinfachung des Strom-Zeit-Gesetzes erreicht. Auf jeden Fall nimmt hier der Strom mit der Zeit ab. Der Quotient Q ist kleiner 1 und hängt stark von der Überspannung η ab.

4.2.3 Gemischter Mechanismus

Wenn Heyrovsky- und Tafel-Reaktion mit vergleichbaren Geschwindigkeiten nebeneinander ablaufen gilt das allgemeine Strom-Zeit-Gesetz in Gleichung (4.12).

Da die Heyrovsky-Reaktion mit zunehmender Überspannung begünstigt wird, nähert man sich bei hohen Überspannungen immer dem Grenzfall des Volmer-Heyrovsky-Mechanismus an.

4.3 Literaturübersicht

Die Untersuchung der Wasserstoffentwicklung nimmt in der Geschichte der Elektrochemie eine bedeutende Rolle ein. Deshalb wird die Wasserstoffentwicklung auch in fast allen Lehrbüchern der Elektrochemie [Schm 96a, Schm 96b, Boc 70, Ham 98] behandelt.

Die elektrolytische Entwicklung von Wasserstoff wurde bereits ausgiebig an vielen verschiedenen Elektrodenmaterialien untersucht. Dabei kam eine Vielzahl von Elektrolytlösungen unter den verschiedensten Bedingungen zum Einsatz. Die folgende Übersicht befaßt sich zum Einen mit der Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Oberflächenstruktur der Elektrodenmetalle und zum Anderen mit der Temperaturabhängigkeit dieser Reaktion.

4.3.1 Wasserstoffentwicklung an polykristallinen Metallen

Von Hg und Pb bis zu den Platinmetallen variiert die Austauschstromdichte j_0 für die Wasserstoffentwicklung in einem Bereich von zehn Dekaden der Stromstärke. Bei einem logarithmischen Auftrag der Austauschstromdichte $\log j_0$ gegen die Bindungsstärke der Metall-Wasserstoff-Bindung erhält man eine sogenannte Vulkan-Kurve [Tra 72]. Die Austauschstromdichten sind bei kleinen Bindungsstärken (Hg, Pb, Ag) gering, nehmen bei mittleren Bindungsstärken (Pt) zu und bei großen Bindungsstärken (Ti, Ta) wieder ab.

Gerischer und Mehl [Ger 55] untersuchten die Wasserstoffentwicklung an Quecksilber, Silber und Kupfer in Schwefelsäure mit Hilfe von Transienten- und Wechselstrommessungen. Sie fanden, daß an Quecksilber und Silber die Volmer-Reaktion und an Kupfer die Heyrovsky-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die Reaktion folgt bei den betrachteten Metallen dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus. Außerdem stellten sie die mathematischen Grundlagen für die Auswertung der Stromtransienten auf.

Bystrov und Krishtalik [Kri 67] untersuchten die Wasserstoffentwicklung an Silber bei niedrigen Stromdichten und fanden in den Tafel-Geraden zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen. Auch sie erhielten den Volmer-Heyrovsky-Mechanismus mit der Vollmer-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.

4.3.2 Wasserstoffentwicklung an einkristallinen Metallen

Am ausführlichsten wurden die katalytisch sehr aktiven Metalle der Platin-Gruppe untersucht. Hierzu gehören vor allem die Metalle Platin und Palladium. Das besondere Interesse an den Metallen liegt wohl in deren Anwendung in Katalysatoren und Brennstoffzellen begründet. Diese Metalle zeigen zusätzlich noch eine Adsorption von Wasserstoff positiv vom Nernstpotential. Dieser stark adsorbierte Wasserstoff

zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der kristallographischen Oberflächenstruktur, ist aber an der Wasserstoffentwicklung nicht direkt beteiligt [Ros 96]. Viele früheren Veröffentlichungen zur Wasserstoffentwicklung kamen zu dem Schluß, daß diese von der kristallographischen Orientierung der Elektrodenoberfläche nicht beeinflusst wird [Lip 87, Gao 92, Ald 93]. Erst in neuerer Zeit wurde bei Platineinkristallen über eine Abhängigkeit sowohl in saurer [Ros 97, Con 98] als auch in alkalischer Lösung [Ros 96, Con 99] berichtet. Dabei wurde eine Rotierende Scheibenelektrode eingesetzt und es zeigte sich, daß die Pt(110)-Fläche die höchste Aktivität hatte. Bei der Pt(111)- und Pt(100)-Fläche kamen die Autoren zu keiner einheitlichen Reihenfolge. Auch die erhaltenen Tafel-Auftragungen unterscheiden sich deutlich voneinander.

Nach Conway et al. [Con 98, Con 99] ist bei mittleren Überspannungen die Tafel-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend. Bei hohen Überspannungen hat auch die Heyrovsky-Reaktion einen Einfluß. Bei niedrigen Überspannungen ist die Diffusion des entstandenen Wasserstoffs der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Dem zufolge werden auch keine linearen Tafel-Auftragungen erhalten. Ross et al. [Ros 96, Ros 97] fanden für die Aktivität die Reihenfolge Pt(111) < Pt(100) < Pt(110). Sie führten auch Messungen bei verschiedenen Temperaturen aus und konnten so die Reihenfolge der Aktivierungsenergien ermitteln: $\Delta H_{111}^{\#}$ (18 kJ mol⁻¹) > $\Delta H_{100}^{\#}$ (12 kJ mol⁻¹) > $\Delta H_{110}^{\#}$ (9,5 kJ mol⁻¹). Bei Pt(110) folgt die Reaktion dem Volmer-Tafel-Mechanismus mit der Tafelreaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Pt(100) ist die Heyrovsky-Reaktion und die Wasserstoffentwicklung folgt dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus und bei Pt(111) konnte der Mechanismus nicht bestimmt werden. Das unterschiedliche Verhalten wurde mit einer Hemmung der Wasserstoffentwicklung durch den stark adsorbierten Wasserstoff erklärt.

Bei den weniger katalytisch aktiven Metallen wie z.B. Gold, Silber und Kupfer liegen deutlich weniger Veröffentlichungen zur Wasserstoffentwicklung unter Verwendung von Einkristallen vor. Die erhaltenen Ergebnisse widersprechen sich zum Teil erheblich.

Bei Gold wurde eine geringe Abhängigkeit der kinetischen Daten von der kristallographischen Orientierung gefunden. Danach folgt Die Aktivität der Reihenfolge Au(111) < Au(100) < Au(110) [Ham 84, Bru 84, Wea 87]. Die Tafel-Auftragungen weisen eine Krümmung auf und die Transferkoeffizienten liegen zwischen 0,5 (hohe

Überspannungen) und 1 (kleine Überspannungen). Bei hohen Überspannungen folgt die Wasserstoffentwicklung dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus. Die Bedeckung mit adsorbiertem Wasserstoff ist sehr gering. Allerdings hängen die Ergebnisse von der Vorbehandlung der Elektroden ab und liefern bei verschiedenen experimentellen Methoden eine widersprüchliche Reihenfolge in der katalytischen Aktivität. In einer neueren Veröffentlichung gelang es Gonzalez et al. [Gon 98] mit einer speziellen Rotierenden Scheibenelektrode (HMRD, hanging meniscus rotating disk) eine ausgeprägtere Abhängigkeit von der Oberflächenorientierung zu finden. Dabei wurde für die katalytische Aktivität genau die entgegengesetzte Reihenfolge $\text{Au}(111) > \text{Au}(100) > \text{Au}(110)$ gefunden. Die katalytische Aktivität wächst hier also mit zunehmender Dichte der Oberflächenatome. Die Tafel-Auftragungen zeigen ebenfalls eine Krümmung und die Transferkoeffizienten weisen denselben Verlauf wie bei Hamelin et al. [Ham 84] auf.

An Kupfer wurde eine Abhängigkeit der Kinetik der Wasserstoffentwicklung von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche gefunden [Mar 00]. Bei hohen Überspannungen wurde die Reihenfolge $\text{Cu}(111) < \text{Cu}(100)$ für die Aktivität erhalten.

Auch über die Wasserstoffentwicklung bei Silber gibt es widersprüchliche Meldungen. Lorenz et al. [Lor 80] fanden keine Abhängigkeit der Kinetik von der kristallographischen Orientierung, während Trasatti et al. [Tra 99] bei den niedrig indizierten Silberoberflächen in Perchlorsäure signifikante Unterschiede erhielten. Hier zeigt die Aktivität die Reihenfolge $\text{Ag}(111) > \text{Ag}(100) > \text{Ag}(110)$.

4.3.3 Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung

Auch in diesem Bereich liegen schon einige Arbeiten vor. Mit wenigen Ausnahmen, wie z.B. die bereits erwähnten Untersuchungen an Platin [Ros 97], wurde die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffentwicklung meist an polykristallinen Elektroden untersucht.

An Quecksilber fanden Gileadi et al. [Gil 95] unter Verwendung einer Quecksilbertropfelektrode bei niedrigen Säurekonzentrationen einen temperaturunabhängigen Transferkoeffizienten, der in der Nähe von 0,5 liegt. Für die Aktivierungsenergie wurde in dem untersuchten Potentialbereich ein linearer Verlauf erhalten. Die Werte liegen zwischen 30 kJ mol^{-1} bei hohen Überspannungen und 60 kJ mol^{-1} bei

niedrigen Überspannungen. Sluyters et al. [Slu 69] fanden an einer Quecksilbertropfelektrode mit Hilfe von Impedanzmessungen in konzentrierter Perchlorsäure keine Abhängigkeit des Transferkoeffizienten von der Temperatur (β ca. 0,5). Die Aktivierungsenergie wurde über die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte ermittelt und betrug $81,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Aber in konzentrierter Salzsäure wurde eine lineare Abhängigkeit des Transferkoeffizienten von der Temperatur beobachtet (β liegt zwischen 0,389 bei -35°C und 0,550 bei $+72^\circ\text{C}$). Für die Aktivierungsenergie wurde ein Wert von $46,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ erhalten. Eine Abhängigkeit von der Temperatur wurde auch in konzentrierter Jodwasserstoffsäure beobachtet [Slu 69a].

Frese und Schmickler [Fre 88, Fre 88a] untersuchten die Volmer-Reaktion an Gold und Silber in konzentrierter Perchlorsäure über einen weiten Temperaturbereich und erhielten einen stark temperaturabhängigen Transferkoeffizienten. Außerdem wurde ein Modell zur Erklärung eines temperaturabhängigen Transferkoeffizienten vorgestellt. Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren konnten ebenfalls ermittelt werden. Diese nehmen mit zunehmender Überspannung zu.

Stimming et al. [Sti 86, Sti 97] untersuchten die Wasserstoff- und Deuteriumentwicklung an Silber in konzentrierter Perchlorsäure mit der Impedanzspektroskopie. Für beide Reaktionen wurde in dem betrachteten Temperaturbereich (140 K bis 228 K) ein temperaturabhängiger Transferkoeffizient gefunden. Die Transferkoeffizienten von Deuterium lagen bei etwas kleineren Werten als die von Wasserstoff. Aktivierungsenergie und präexponentieller Faktor nehmen mit steigender Überspannung zu. Auch hier sind die Werte bei Deuterium etwas kleiner. Die Reaktion folgt dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus mit der Heyrovsky-Reaktion als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.

Mit derselben Methode untersuchten Stimming et al. [Sti 85] auch die Wasserstoffentwicklung an Platin in konzentrierter Perchlorsäure. Als Mechanismus wurde der Volmer-Tafel-Mechanismus angegeben, wobei die Tafel-Reaktion die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmt.

4.3.4 Theorien zur Wasserstoffentwicklung

Pecina und Schmickler [Pec 96, Pec 97] entwickelten ein Modell für den elektrochemischen Protonentransfer an katalytisch nichtaktiven Metallen, das sich an den Grotthus-Mechanismus für den Transport von Protonen in wässrigen Lösungen an-

lehnt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist dabei der Übergang eines Protons von einem Hydroniumion in der zweiten Wasserschicht zu einem Wassermolekül in der ersten Wasserschicht vor der Elektrode. Von dort kann dann der Übergang eines Protons zur Elektrodenoberfläche erfolgen. Das Modell liefert eine mögliche Erklärung für die hohe Überspannung der Wasserstoffentwicklung an diesen Metallen und gibt einen Zusammenhang zwischen dem Nullladungspotential und der Austauschstromdichte. Aus Monte-Carlo-Simulationen konnte die Aktivierungsenergie als Funktion der Oberflächenladung berechnet werden. Die erhaltene Aktivierungsenergie liegt im Bereich zwischen 5 und 25 kJ mol⁻¹, nimmt zuerst ab und dann bei hohen negativen Oberflächenladungen wieder leicht zu.

4.4 Aufnahme und Auswertung der Stromtransienten

Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde zunächst ein zyklisches Voltammogramm zur Kontrolle von Elektrode und Elektrolytlösung aufgenommen. Oft wurde zusätzlich noch die Doppelschichtkapazität gemessen.

Als Ausgangspotential für die Transienten wurde -0,4 V gewählt. Bei diesem Potential trat auch bei höheren Temperaturen noch keine Wasserstoffentwicklung auf. Nach einer Wartezeit von bis zu 60 Sekunden wurde ein Potentialsprung in den Bereich der Wasserstoffentwicklung gestartet. Nach 0,25 bis 0,5 s erfolgte der Rücksprung zum Ausgangspotential. Danach wurde der ganze Vorgang mit geänderten Potentialen wiederholt. Der untersuchte Potentialbereich lag zwischen -0,6 V und -1,2 V mit einer Schrittweite von 25 mV. Da am Potentiostaten der Strombereich umgestellt werden mußte, wurde der gesamte Bereich in Serien von 8 bis 15 Transienten unterteilt.

Nach der letzten Serie wurde wieder ein Zyklisches Voltammogramm zur Kontrolle aufgenommen und mit dem Vorangehenden verglichen. Dieses Verfahren wurde für verschiedene Temperaturen in einem Bereich von 5 °C bis 65 °C mit einer Schrittweite von 5 °C durchgeführt.

Vor der Auswertung mußten die Daten zuerst von der Zahner IM5d auf einen handelsüblichen Personal Computer (PC) übertragen werden. Dazu diente ein kleines selbsterstelltes Programm, das die Daten im Zahner-eigenen Format einliest und

als ASCII-Datei auf eine DOS-formatierte Diskette schreibt. Das kleine Programm war nötig, weil die Zahner-Software nur 2000 Datenpunkte auf einmal als DOS-Datei speichern konnte, eine Transientenserie aber wesentlich mehr Datenpunkte enthielt.

Nach der Übertragung der Dateien auf den PC wurde zuerst die Stromdichte auf eine Elektrodenoberfläche von 1 cm^2 normiert. Für die Ermittlung der Stromdichte am Beginn einer Transiente ($t=0$), die wegen der Doppelschichtumladung nicht direkt abgelesen werden kann, wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewendet. Beide Verfahren basieren aber auf der Grundlage, daß der Stromdichte-Zeit-Verlauf mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden kann [Ger 55].

Bei dem einen Verfahren wird zuerst die nach einiger Zeit erreichte konstante Stromdichte (j_∞) von der Transiente abgezogen. Der Logarithmus der verbleibenden Stromdichte wird dann gegen die Zeit aufgetragen und sollte eine Gerade ergeben:

$$\ln(j(t) - j_\infty) = \ln A + E t \quad (4.15)$$

Durch Extrapolation der Gerade auf $t=0$ kann die Anfangsstromdichte j_0 leicht erhalten werden:

$$j_0 = j_\infty + A \quad (4.16)$$

Dies ist in Abb. 4.1 dargestellt. Dort erkennt man auch die Probleme bei diesem Verfahren. Zum Einen treten am Ende der Transiente Abweichungen vom linearen Verhalten auf, die im natürlichen Rauschen der Meßwerte und durch die Subtraktion von j_∞ mit anschließender Logarithmierung begründet sind. Zum Anderen weichen auch die Werte in den ersten 50 ms deutlich von der Geraden ab. Das deutet darauf hin, daß der Stromdichte-Zeit-Verlauf oft nicht mit einer einfachen Exponentialfunktion beschrieben werden kann. Beide Abweichungen erschweren die Ermittlung der genauen Lage der Ausgleichsgeraden.

Die zweite Methode basiert auf einem nichtlinearen Regressionsverfahren, bei dem eine geeignete Funktion direkt an die Meßdaten angepaßt wird. Im Unterschied zu der ersten Methode wird nicht nur eine einfache Exponentialfunktion für die Anpassung verwendet, sondern eine Summe aus bis zu zwei Exponentialfunktionen:

$$j(t) = j_\infty + A_1 \exp(-E_1 t) + A_2 \exp(-E_2 t) \quad (4.17)$$

Aus den erhaltenen Parametern kann dann die Anfangsstromdichte j_0 zum Zeitpunkt $t=0$ berechnet werden:

$$j_0 = j_\infty + A_1 + A_2 \quad (4.18)$$

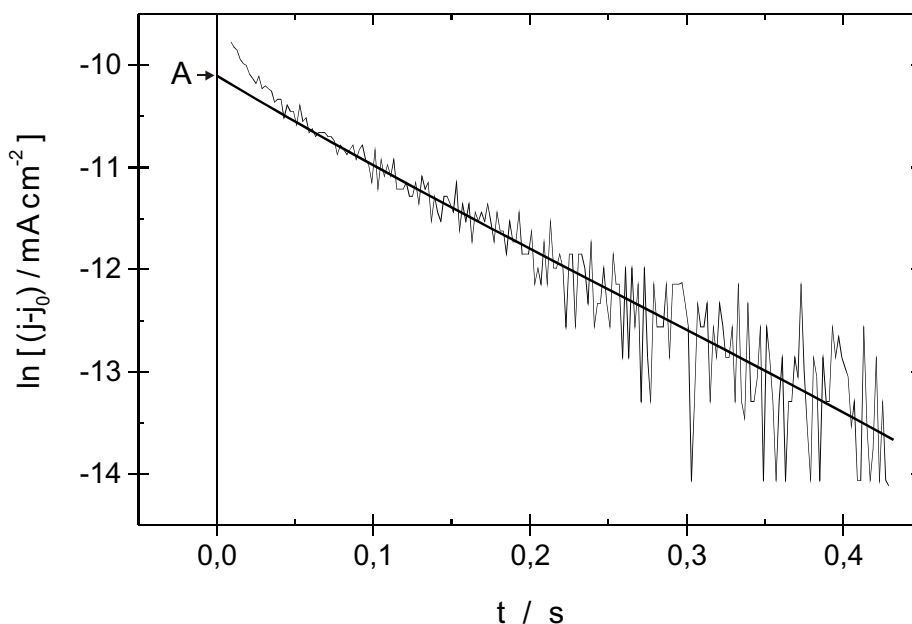


Abbildung 4.1: Beispiel für die Auswertung nach der ersten Methode.

Ein Beispiel ist in Abb. 4.2 zu sehen. Auch wenn nur der Anfangsteil der Transiente auswertbar ist, kann dieses Verfahren angewendet werden. Es muß auch nicht gewartet werden, bis ein konstanter Strom erreicht ist. Außerdem kann auch die Fitfunktion ohne großen Aufwand verändert werden. Durch die Verwendung einer Summe aus zwei Exponentialfunktionen wird auch eine bessere Anpassung in den ersten 50 ms erreicht. Diese Vorteile führten dazu, daß fast alle Transienten mit diesem Verfahren ausgewertet wurden.

Besonders bei hohen Stromdichten wurden die Potentiale um den Spannungsabfall, der wegen des ohmschen Widerstands des Elektrolyten zwischen Luggin-Kapillare und Arbeitselektrode auftritt, korrigiert. Nun konnten die ersten Tafel-Diagramme erstellt werden, indem der Logarithmus der Stromdichte gegen das Potential aufgetragen wurde. Aus der Steigung wurde der Durchtrittsfaktor berechnet. Bei Abweichungen vom linearen Verlauf wurden die Werte bei größerer Überspannung verwendet, die in der Regel das erwartete lineare Verhalten zeigten.

Zur Erstellung der Arrhenius-Diagramme war eine weitere Korrektur nötig, weil anstatt einer Standardwasserstoffelektrode eine gesättigte Kalomelektrode, die auf konstanter Temperatur gehalten wurde, als Referenz verwendet wurde. Deshalb müssen die Potentiale abhängig von der Temperatur verschoben werden. Zur Um-

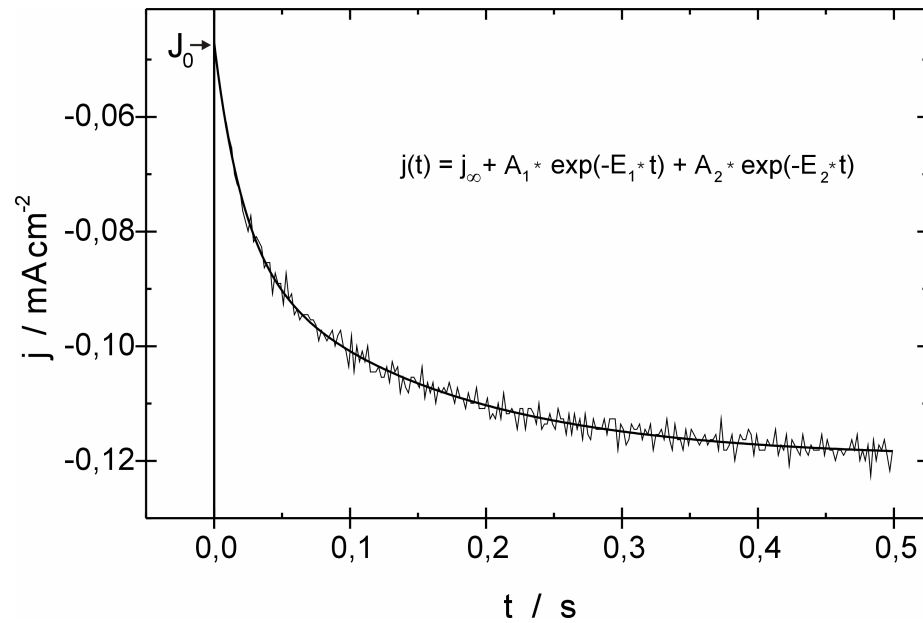


Abbildung 4.2: Beispiel für die Auswertung einer Transiente nach der zweiten Methode.

rechnung wurde der von de Bethune [Bet 59] und Hamelin [Ham 87] angegebene Temperaturkoeffizient von $0,642 \text{ mV K}^{-1}$ verwendet. Die Arrhenius-Auftragung (Logarithmus der Stromdichte gegen $1/T$ bei konstantem Potential) zeigt meist einen linearen Verlauf. Aus der Steigung der Regressionsgeraden erhält man die Aktivierungsenergie und aus dem y-Achsenabschnitt den Präexponentiellen Faktor.

4.5 Messungen in neutralen Lösungen bei Raumtemperatur

Als Grundlage für die späteren Messungen wird hier kurz das Verhalten der niedrig-indizierten Ag-Einkristalle in neutralen Elektrolyt-Lösungen bei Raumtemperatur (ca. 21 °C) vorgestellt. Als Elektrolyt wurden NaClO_4 - und Na_2SO_4 -Lösungen verwendet.

4.5.1 Zyklische Voltammogramme

Die Abb. 4.3 zeigt typische Zyklovoltammogramme der drei niedrigindizierten Ag-Oberflächen. In der 0,05 molaren KClO_4 -Lösung können die Minima an den Nullladungspotentialen noch eindeutig geortet werden. Diese liegen für Ag(111) bei -740 mV, für Ag(110) bei -900 mV und für Ag(100) bei -985 mV. Die Abweichungen zu den Angaben in der Tabelle 2.1 liegen zum einen in der höheren Konzentration der Lösung und zum anderen in der schwachen spezifischen Adsorption der Perchlorat-Anionen begründet [Val 81, Val 82, Val 89]. Bei Zyklovoltammogrammen in 0,1 molaren Lösungen von NaClO_4 (KClO_4 hat bei Raumtemperatur eine zu geringe Löslichkeit in Wasser) sind die Minima am Nullladungspotential weniger deutlich ausgebildet (Ag(100) und Ag(110)) bzw. nicht mehr sichtbar (Ag(111)). Außerdem sind die Minima geringfügig zu negativeren Potentialen hin verschoben.

Der Doppelschichtbereich wird begrenzt von der Wasserstoffentwicklung bei hohen kathodischen Potentialen und der Auflösung der Silberelektrode ab etwa +0,25 V. Die Ausbildung eines Oxid-Films wie z.B. bei Gold wird in neutralen Lösungen nicht beobachtet. Erst in alkalischen Elektrolyten findet eine Oxidbildung bei positiven Potentialen statt [Jov 99].

In den 0,1 molaren Na_2SO_4 -Lösungen erreichen die Maxima, bedingt durch die stärkere spezifische Adsorption der Sulfat-Anionen, deutlich höhere Werte und es treten keine Minima am Nullladungspotential mehr auf (Abb. 4.4).

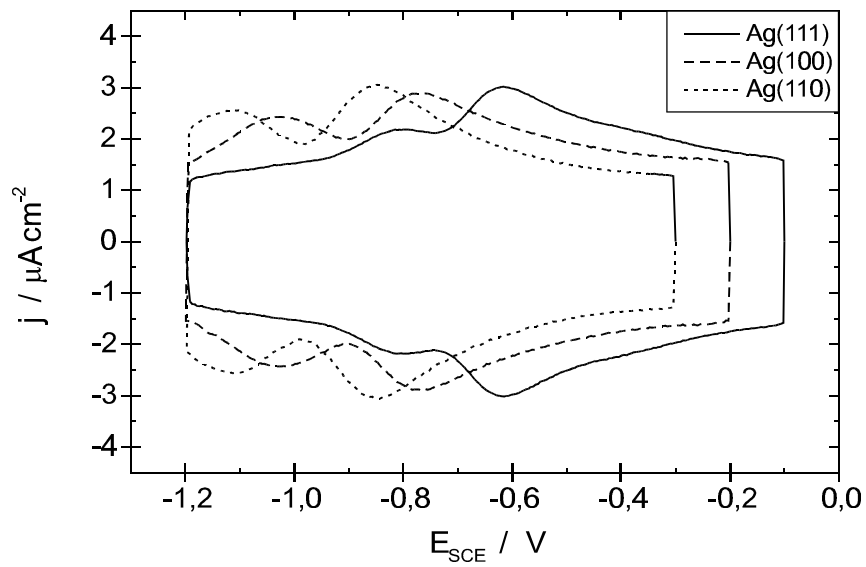


Abbildung 4.3: Zyklische Voltammogramme der niedrigindizierten Ag-Oberflächen in 0,05 M KClO_4 bei Raumtemperatur, $v=50$ mV/s.

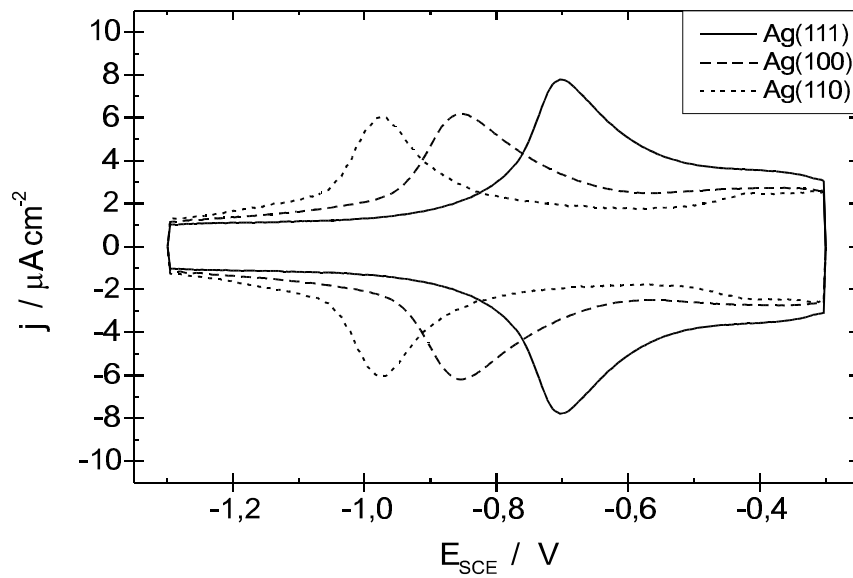


Abbildung 4.4: Zyklische Voltammogramme der niedrigindizierten Ag-Oberflächen in 0,1 M Na_2SO_4 bei Raumtemperatur, $v=50$ mV/s.

4.5.2 Doppelschichtkapazitäten

Die Kapazitäts-Potential-Kurven in Abb. 4.5 zeigen ebenfalls den Doppelschichtbereich. In der 0,05 molaren KClO_4 -Lösung sind die Minima am Nullladungspotential noch gut zu erkennen. Die Zahlenwerte der Nullladungspotentiale entsprechen erwartungsgemäß denen der Zyklovoltammogramme. Bei den 0,1 molaren NaClO_4 -Lösungen treten bei Ag(110) und Ag(100) die Minima weniger deutlich hervor und bei Ag(111) ist nur noch eine Schulter erkennbar. Auch sind die Minima im Vergleich zu der 0,05 molaren Lösung zu negativeren Potentialen hin verschoben.

Der hohe Kapazitätswert am Maximum in der 0,1 molaren Na_2SO_4 -Lösung weist wieder auf die stärkere Adsorption der Sulfat-Anionen hin (Abb. 4.6) [Whi 98]. Auch hier sind keine Minima mehr erkennbar [Pop 74].

4.6 Messungen in sauren Lösungen bei Raumtemperatur

Hier wird ein kurzer Überblick über die Messungen in sauren Lösungen bei Raumtemperatur gegeben. Als Elektrolyt kamen verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Perchlorsäure zum Einsatz. Im Vergleich zu den neutralen Lösungen fällt hier der Doppelschichtbereich aufgrund der früher einsetzenden Wasserstoffentwicklung deutlich kleiner aus.

4.6.1 Zyklische Voltammogramme

Die Abb. 4.7 zeigt zyklische Voltammogramme der drei niedrigindizierten Ag-Oberflächen in 0,1 molarer H_2SO_4 . Zwischen +0,2 V und -0,7 V liegt der Doppelschichtbereich, in dem lediglich die elektrochemische Doppelschicht umgeladen wird. Unterhalb von -0,7 V dominiert der faradaysche Strom der Wasserstoffentwicklung zunehmend den Strom-Spannungs-Verlauf. Dort sind die Unterschiede in der Stromdichte zwischen den verschiedenen Silberoberflächen gut zu erkennen. Bei vorgegebenem Potential weist Ag(111) die höchste und Ag(110) die niedrigste Stromdichte auf. Auch im Potentialbereich zwischen -0,7 und -0,9 V sind Unterschiede erkennbar. Ag(110) und Ag(100) zeigen dort eine im Vergleich zu Ag(111) leicht erhöhte Stromdichte. Diese erhöhten Stromdichten treten in Perchlorsäure-Lösungen nicht

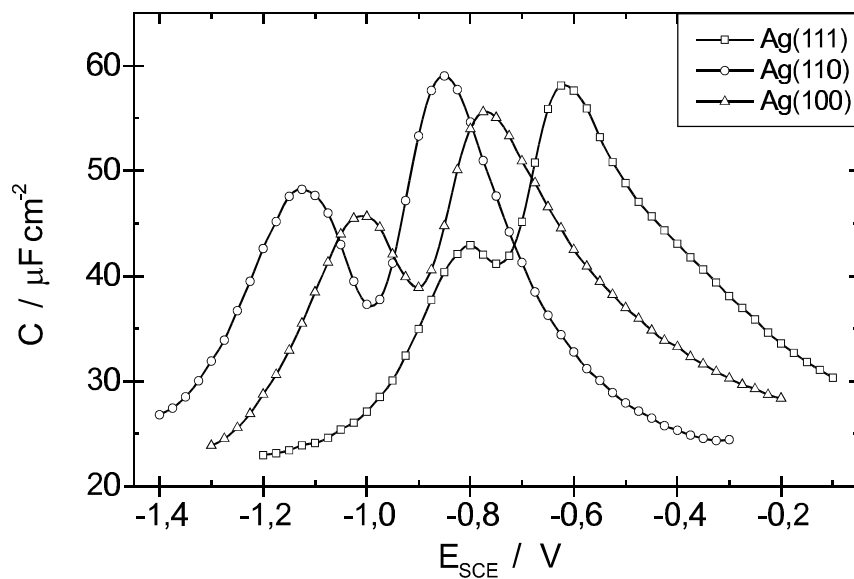


Abbildung 4.5: Doppelschichtkapazität der niedrigindizierten Ag-Oberflächen in 0,05 M KClO_4 bei Raumtemperatur.

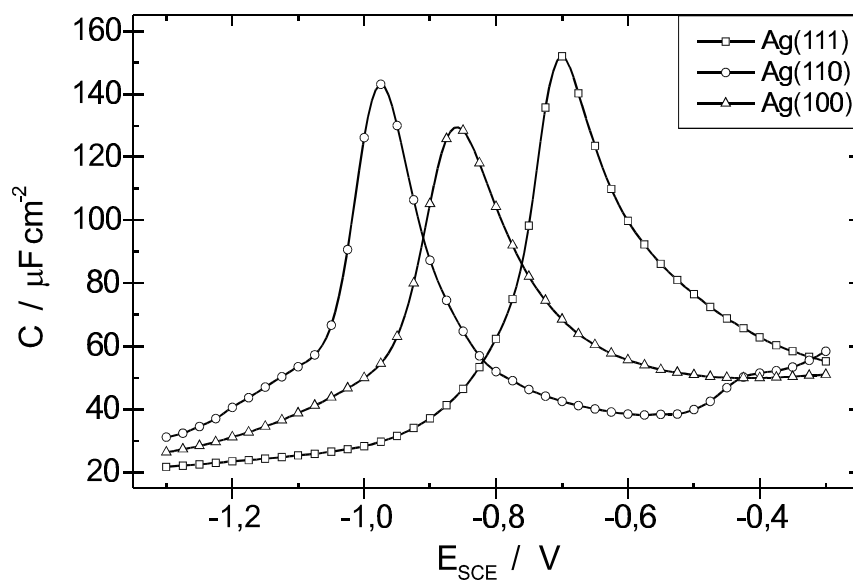


Abbildung 4.6: Doppelschichtkapazität der niedrigindizierten Ag-Oberflächen in 0,1 M Na_2SO_4 bei Raumtemperatur.

so deutlich in Erscheinung.

4.6.2 Doppelschichtkapazitäten

Die Doppelschichtkapazitäten in den sauren Lösungen unterscheiden sich nur wenig von denjenigen in neutralen Lösungen. Dies gilt sowohl für Schwefelsäure als auch für Perchlorsäure.

4.6.3 Transienten

In der Abb. 4.8 ist je eine Tafel-Auftragung der Wasserstoffentwicklung an den niedrig indizierten Silberoberflächen abgebildet. Während Ag(111) in dem gesamten untersuchten Potentialbereich einen linearen Verlauf der Stromdichte zeigt, weichen Ag(110) und Ag(100) bei Potentialen positiv von -0,95 V stark vom linearen Verlauf ab. Erst bei ausreichend negativem Potential zeigen die Stromdichten bei allen drei Oberflächen einen linearen Verlauf. In diesem linearen Bereich nehmen die Stromdichten bei konstantem Potential in der Reihenfolge Ag(110), Ag(100) und Ag(111) zu, wobei der Unterschied zu Ag(111) am größten ausfällt.

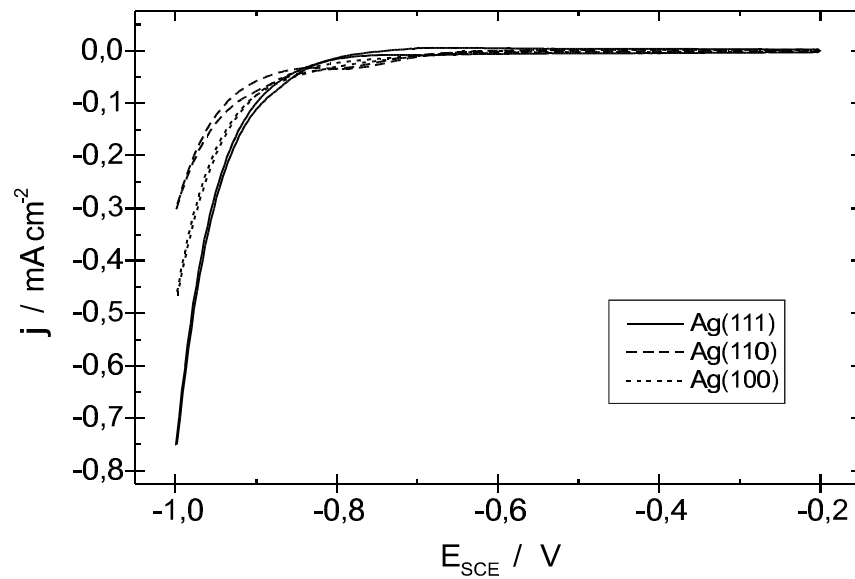


Abbildung 4.7: Zyklische Voltammogramme der niedrigindizierten Ag-Oberflächen in 0,1 M H_2SO_4 bei 25 °C.

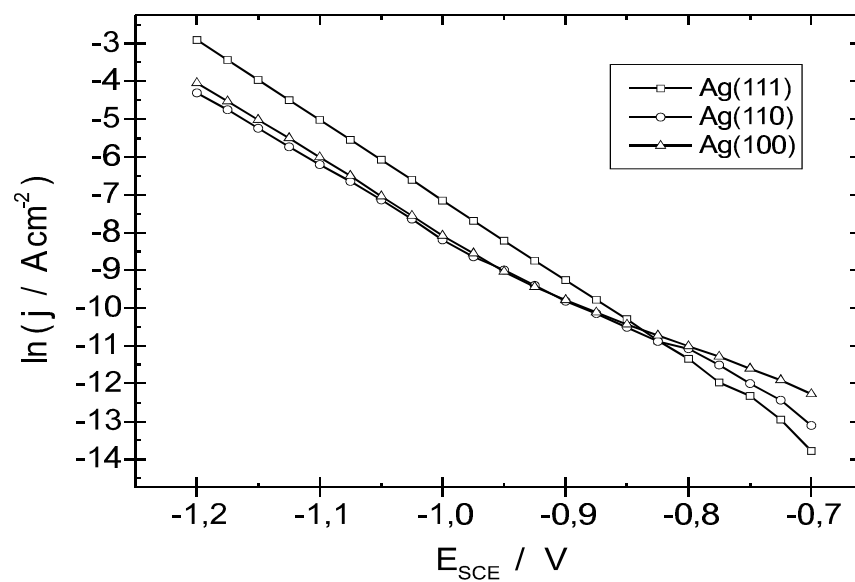


Abbildung 4.8: Logarithmische Auftragung der Stromdichten zur Zeit $t=0$ der niedrigindizierten Ag-Oberflächen; 0,1 M H_2SO_4 bei 25 °C.

4.7 Messung der Aktivierungsenergie

Im folgenden Abschnitt werden die gemessenen Transienten und die daraus erhaltenen Aktivierungsenergien vorgestellt. Die Messungen wurden überwiegend in einem Temperaturbereich zwischen 5 und 60 °C durchgeführt. Einige Messungen erfolgten auch bei tieferen bzw. bei höheren Temperaturen. Bei höheren Temperaturen verdampfen Teile des Elektrolyten, kondensieren an den kälteren Stellen der Meßzelle (z.B. Deckel und Elektrodenhalter) und tropfen wieder zurück. Dies kann mit der Zeit zu einer Verunreinigung des Elektrolyten führen. Außerdem kann durch den heruntertropfenden Elektrolyten die Seitenfläche des Kristalls benetzt werden, wodurch die Messung unbrauchbar wird. In den meisten Messungen diente verdünnte 0,1 molare Schwefel- oder Perchlorsäure als Elektrolyt.

4.7.1 Ag(111)

Die zyklischen Voltammogramme zeigen in dem verwendeten Temperaturbereich dieselbe Form wie bei Raumtemperatur. Nur der Beginn der Wasserstoffentwicklung, erkennbar an dem stark zunehmenden kathodischen Strom, verschiebt sich bei höheren Temperaturen zu weniger negativen Potentialen. Auch die Doppelschichtkapazitätskurven verändern ihre Form nicht wesentlich. Das Kapazitätsmaximum nimmt mit zunehmender Temperatur geringfügig ab und verlagert sich zu weniger kathodischen Potentialen.

Die Abb. 4.9 zeigt eine Serie von Stromtransienten, die bei einem Potentialsprung von -0,4 V zum jeweils angegebenen Potential aufgenommen wurden. Der, durch die Doppelschichtumladung verursachte, stark abfallende Strom zu Beginn der Transienten wird nicht gezeigt. Eine Auswertung dieses Teils der Transiente, aus dem die Doppelschichtkapazität berechnet werden könnte, war wegen der zu geringen zeitlichen Auflösung nicht möglich. Alle Transienten, auch diejenigen bei höheren Überspannungen, zeigen einen mit der Zeit zunehmenden Strom, der schließlich einen konstanten Wert erreicht. Einen entsprechenden zeitlichen Verlauf fanden auch Gerischer und Mehl bei ihren Messungen an polykristallinem Silber [Ger 55].

Das Hauptinteresse dieser Arbeit richtet sich auf die Volmer-Reaktion, den ersten Schritt der Wasserstoffentwicklung. Dazu wurden die Stromdichten am Beginn der Transiente (bei $t=0$) mit dem in Kapitel 4.4 angegebenen Regressionsverfahren ermittelt. Als Ausgangsfunktion für die Anpassung wurde eine Summe aus zwei einfachen Exponentialfunktionen gewählt:

$$j(t) = j_{\infty} + A_1 \exp(-E_1 t) + A_2 \exp(-E_2 t)$$

Bei kleinen Stromdichten (wenig negative Potentiale und tiefe Temperaturen) sind die gemessenen Transienten von starkem Rauschen überlagert und eine Anpassung ist meist nur mit einer einzelnen Exponentialfunktion (j_{∞} , A_1 , E_1) möglich. Wenn die gemessene Transiente nur Rauschen bei sehr kleinen Stromdichten zeigt, wurde davon ausgegangen, daß bei diesem Potential noch keine Wasserstoffentwicklung stattfindet. Zumindest ist bei diesen Potentialen keine sinnvolle Auswertung möglich. Bei höheren Stromdichten wurde in der Regel eine zufriedenstellende Anpassung erhalten.

Für drei verschiedene Temperaturen sind die, bei der Auswertung einer Messung in 0,1 M H_2SO_4 erhaltenen, Parameter j_{∞} , A_1 , E_1 , A_2 und E_2 in Abb. 4.10 in Abhängigkeit vom Potential aufgetragen. Die konstante Stromdichte j_{∞} , die nach einiger Zeit von der Transiente erreicht wird, zeigt einen, für faradaysche Prozesse typischen Verlauf. Sie nimmt mit steigender Überspannung in etwa exponentiell zu und erreicht bei höheren Temperaturen auch größere Werte. In der Gegend von -0,9 V zeigt der Verlauf einen leichten Knick, der mit zunehmender Temperatur deutlicher wird. In verdünnter HClO_4 als Elektrolyt tritt der Knick weniger und bei Anwesenheit von HCl stärker hervor. Die Parameter A_1 und A_2 haben einen ähnlichen Verlauf. Sie nehmen mit wachsender Überspannung zu und weisen beide ein Maximum bei -0,9 V auf. Das Maximum nimmt mit der Temperatur zu und ist bei A_1 schärfer als bei A_2 . Bei HClO_4 ist das Maximum erst bei höheren Temperaturen sichtbar und in HCl werden höhere Werte als in H_2SO_4 erhalten. E_1 nimmt mit zunehmender Überspannung ab und erreicht in 0,1 M H_2SO_4 einen konstanten, temperaturunabhängigen Wert von $3,5 \text{ s}^{-1}$. In HClO_4 liegt der Wert von E_1 etwas niedriger ($1,5 \text{ s}^{-1}$) und in HCl ähnlich wie in H_2SO_4 . Die stark schwankenden Werte von E_2 liegen zwischen 30 und 50 s^{-1} und zeigen wie E_1 keine eindeutige Temperaturabhängigkeit. In HClO_4 -Elektrolyten treten auch hier kleinere Werte auf (10 bis 15 s^{-1}). Der Quotient Q (Gleichung (4.13)) aus Endstrom und Anfangsstrom hat bei

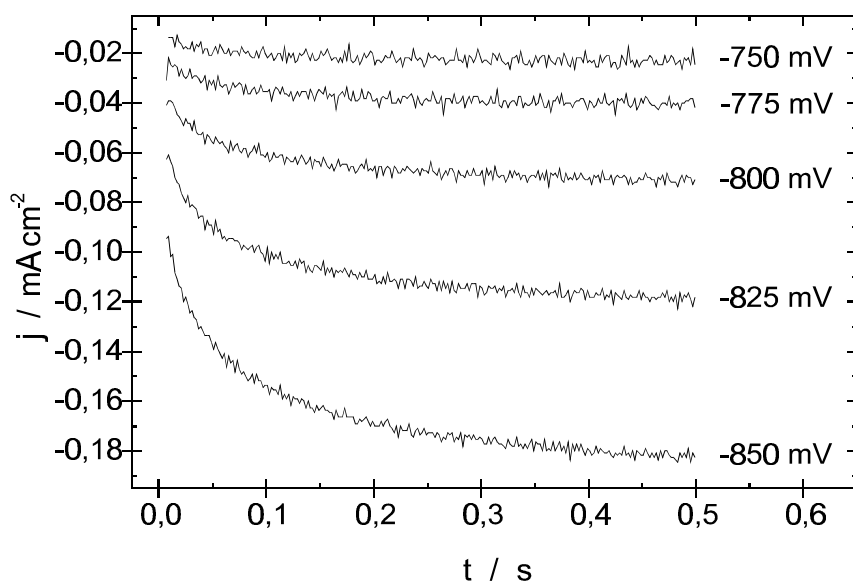


Abbildung 4.9: Serie von Stromtransienten an Ag(111) in 0,1 M H_2SO_4 bei 25 °C. Der Potentialsprung erfolgte ausgehend von -0,4 V zu den jeweils angegebenen Potentialen.

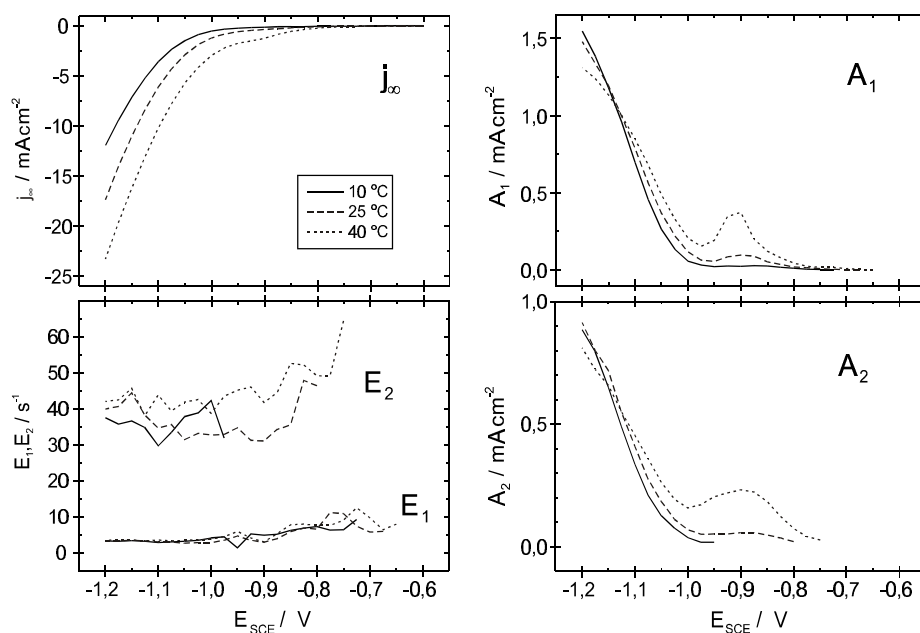


Abbildung 4.10: Serie von Parametern, wie sie bei der Auswertung der Stromtransienten erhalten werden; Ag(111) in 0,1 M H_2SO_4 .

kleinen Potentialen einen stark schwankenden Wert um 2, der sich bei negativeren Potentialen einem Wert von 1,2 annähert. Die hohen, stark schwankenden Werte bei kleinen Potentialen liegen wohl in dem Rauschen der zugehörigen Transienten und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Auswertung begründet. Der Verlauf ist unabhängig von den anwesenden Anionen (SO_4^{2-} , ClO_4^- , Cl^-).

Zur weiteren Auswertung der Volmer-Reaktion wurde der natürliche Logarithmus der Stromdichte am Anfang der Transiente (bei $t=0$) gegen das Potential aufgetragen. Abb. 4.11 zeigt eine solche Tafel-Auftragung für vier unterschiedliche Temperaturen in 0,1 M H_2SO_4 . Für die einzelnen Temperaturen ergibt sich ein über weite Potentialbereiche linearer Verlauf. Lediglich bei Potentialen positiv von -0,8 V kommt es zu Abweichungen. Auch hierfür können die Probleme mit der Auswertung der Transienten bei kleinen Stromdichten verantwortlich gemacht werden. Aus der Steigung der Tafel-Geraden kann der Durchtrittsfaktor erhalten werden (Abb. 4.12). Der Durchtrittsfaktor liegt zwischen 0,42 und 0,52 und nimmt mit der Temperatur leicht zu. Auch in HClO_4 und chloridhaltigen Elektrolyten steigen die Durchtrittsfaktoren mit der Temperatur leicht an. In HClO_4 werden geringfügig höhere Werte als in H_2SO_4 erhalten.

Wird der natürliche Logarithmus der Stromdichte bei konstantem Potential gegen $1/T$ aufgetragen, erhält man eine Arrhenius-Darstellung. Abb. 4.13 zeigt eine Serie solcher Plots bei vier verschiedenen Potentialen in 0,1 M H_2SO_4 . Ähnliche Auftragungen werden auch für Elektrolyten mit anderen Anionen (ClO_4^- und Cl^-) erhalten. In der Regel zeigen die Arrhenius-Auftragungen ein lineares Verhalten. Geringe Abweichungen vom linearen Verlauf treten gelegentlich bei höheren Temperaturen auf. Wahrscheinlich liegt das an Problemen bei der Messung, da bei hohen Temperaturen der Elektrolyt merklich verdampft und sich an den Wänden der Meßzelle niederschlägt. Möglicherweise wird dabei auch die Seitenfläche des Kristalls durch heruntertropfende Lösung benetzt. Dies würde zu einer größeren benetzten Elektrodenfläche und somit auch zu dem beobachteten größeren Strom führen. Außerdem werden in diesem Fall auch Beiträge von nicht erwünschten kristallographischen Flächen erhalten.

Aus der Arrhenius-Auftragung kann die Aktivierungsenergie E_{act} (Steigung) und der Frequenzfaktor A (Ordinatenabschnitt) entnommen werden. Beide Größen sind in Abb. 4.14 für die verschiedenen Elektrolyte dargestellt. Sowohl Aktivierungsenergie, als auch Frequenzfaktor (Präexponentieller Faktor) zeigen denselben qualitati-

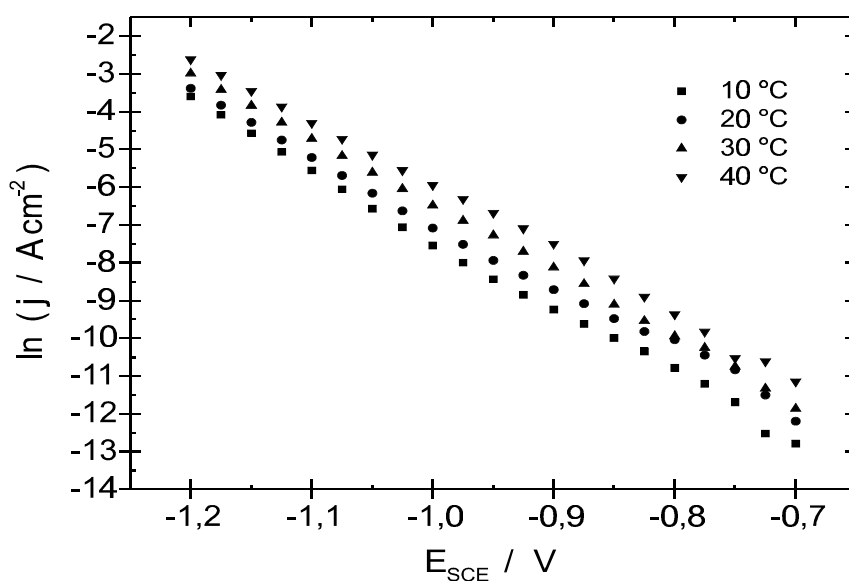


Abbildung 4.11: Tafelauftragung der Stromdichten zur Zeit $t=0$ für vier verschiedene Temperaturen; Ag(111) in 0,1 M H_2SO_4 .

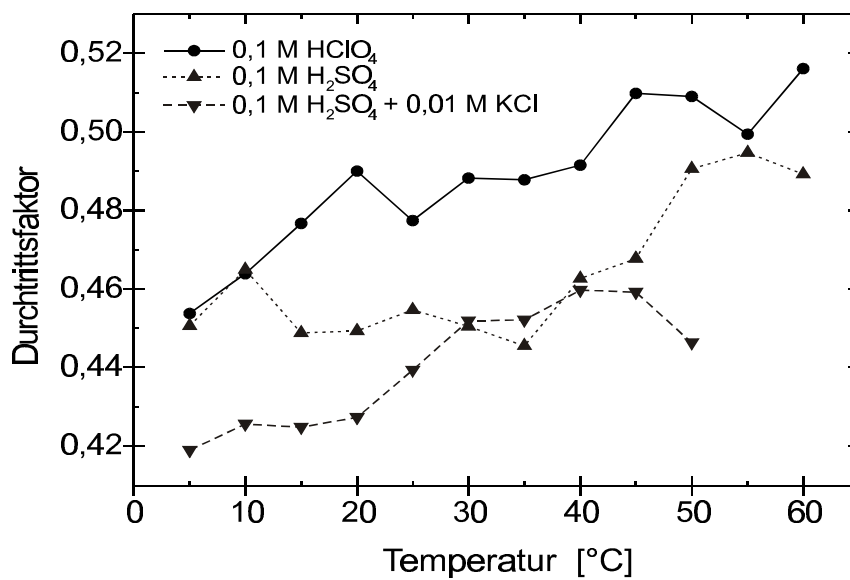


Abbildung 4.12: Durchtrittsfaktoren, die aus den Tafelauftragungen erhalten wurden; Ag(111) in 0,1 M HClO_4 , 0,1 M H_2SO_4 und 0,1 M H_2SO_4 + 0,01 M KCl.

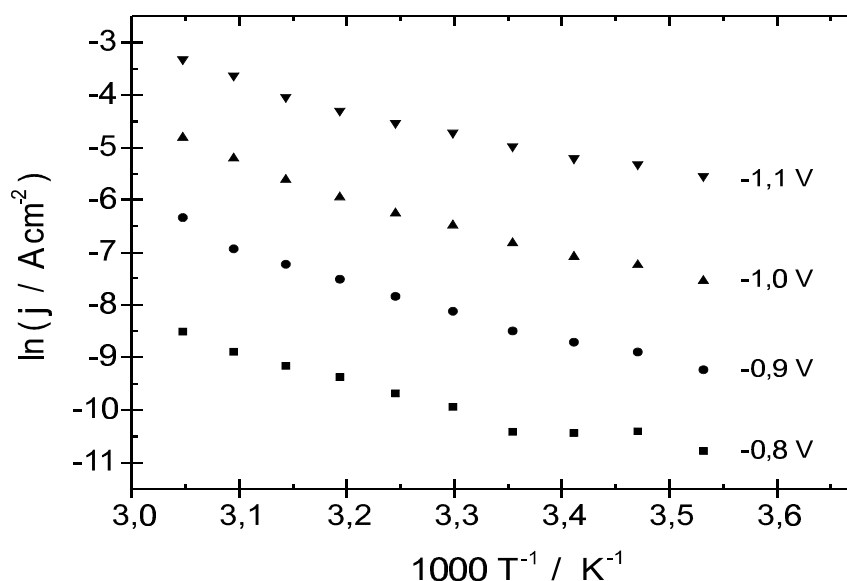


Abbildung 4.13: Arrhenius-Auftragung der Stromdichten zur Zeit $t=0$ für die angegebenen Potentiale; Ag(111) in 0,1 M H_2SO_4 .

ven Verlauf. Beide steigen zunächst an und erreichen zwischen -0,9 V und -0,95 V ein Maximum. Nach dem Maximum fallen beide Größen wieder ab. Dabei werden in chloridhaltigen Elektrolyten höhere und in $HClO_4$ niedrigere Werte als in H_2SO_4 erreicht. Beim Einsatz von Elektrolyten mit unterschiedlichen Anionen ändert sich die Lage des Maximums nur wenig. Das Butler-Volmer-Gesetz, nach dem die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Potential linear abnehmen und der Frequenzfaktor einen potentialunabhängigen Wert aufweisen sollte, wird erst bei sehr negativen Potentialen erfüllt. Der Durchtrittsfaktor, der aus der Steigung der Aktivierungsenergie bei sehr negativen Potentialen entnommen wurde, liegt in Perchlorsäure im Bereich der Werte, die auch aus den Tafel-Geraden erhaltenen wurden. Bei den anderen Elektrolyten treten etwas höhere Werte auf. Diese höheren Werte können auf den Einfluß durch das Maximum zurückgeführt werden.

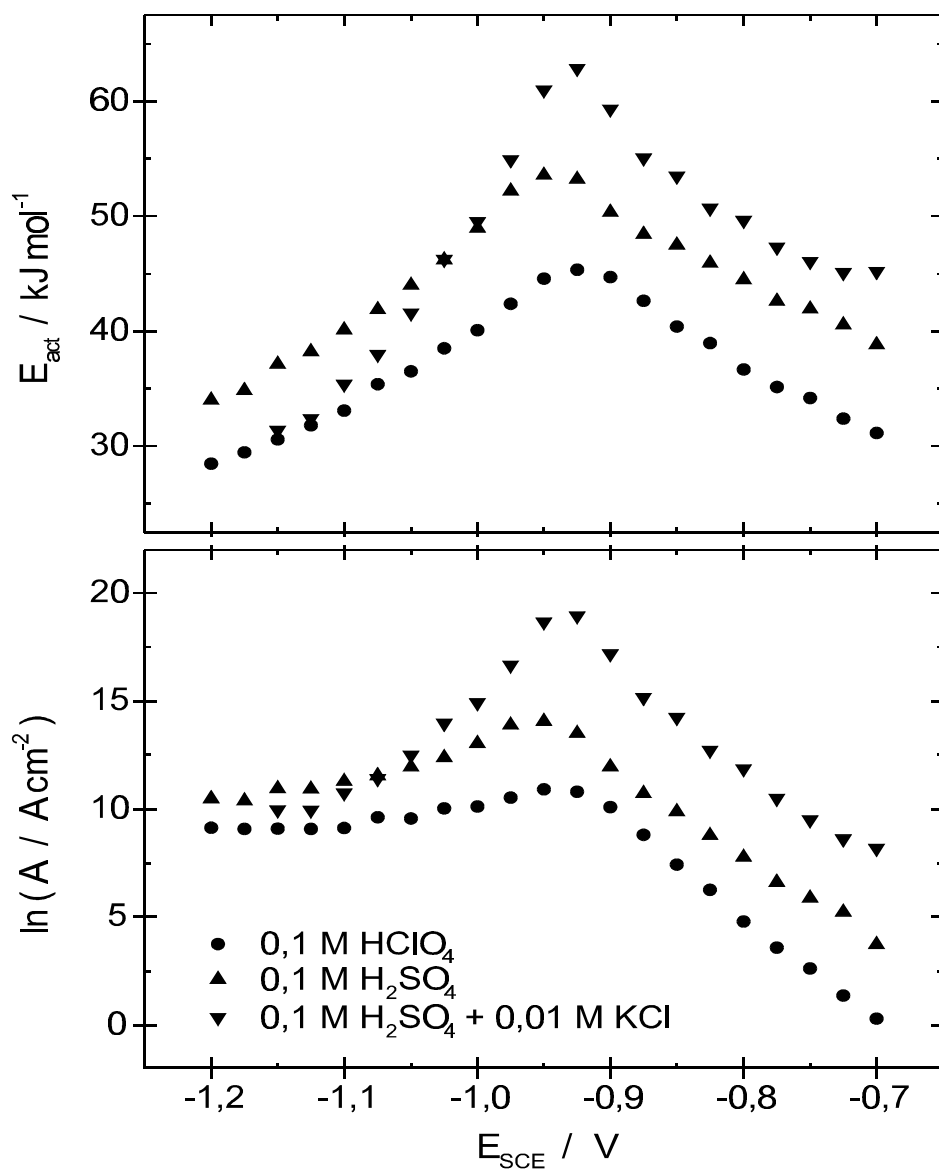


Abbildung 4.14: Aktivierungsenergie E_{act} und präexponentieller Faktor A in Abhängigkeit vom Potential; Ag(111) in 0,1 M HClO_4 , 0,1 M H_2SO_4 und 0,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,01 \text{ M KCl}$.

4.7.2 Ag(110)

Wie schon bei Ag(111) verschiebt sich in den zyklischen Voltammogrammen bei höheren Temperaturen der Beginn der Wasserstoffentwicklung zu weniger negativen Potentialen. Bei höheren Temperaturen erscheint bei -0,85 V ein Strommaximum, das in HCl und H₂SO₄ ausgeprägter ist als in HClO₄. Die Doppelschichtkapazitätskurven verändern ihre Form nicht. Nur das Kapazitätsmaximum bei -0,95 V nimmt mit zunehmender Temperatur etwas ab und verschiebt sich zu weniger kathodischen Potentialen, wobei die Verschiebung in H₂SO₄ größer ausfällt als in HClO₄.

Die erhaltenen Stromtransienten zeigen einen vergleichbaren zeitlichen Verlauf wie bei Ag(111). Auch hier nimmt der Strom mit der Zeit zunächst zu und erreicht dann einen konstanten Wert (Abb. 4.15). Zum Erreichen derselben Stromdichte werden aber höhere Überspannungen benötigt als bei Ag(111).

Die Auswertung der gemessenen Transienten erfolgte nach dem Schema aus Kapitel 4.4 durch Anpassung an eine Summe aus bis zu zwei Exponentialfunktionen. Auch hier treten die bereits bei Ag(111) beschriebenen Probleme auf. Für eine Messung in 0,1 M H₂SO₄ gibt die Abb. 4.16 eine Auswahl der erhaltenen Parameter wieder. Die Stromdichte j_{∞} weist einen exponentiellen Verlauf auf und erreicht bei höheren Temperaturen wie erwartet auch größere Ströme. In der Nähe von -0,8 V tritt in H₂SO₄ ein, mit der Temperatur zunehmendes, Maximum auf. Dieses Maximum wird ebenfalls in HCl und bei hohen Temperaturen auch in HClO₄ beobachtet. Der Parameter A_1 zeigt eine ähnliche Potentialabhängigkeit wie A_2 , wobei A_1 bei gleicher Temperatur höhere Stromdichten aufweist. Auch hier treten in der Gegend von -0,8 V Maxima auf, die mit der Temperatur zunehmen und bei HCl höhere Werte erreichen als in H₂SO₄. Dagegen tritt in HClO₄ nur bei hohen Temperaturen ein wenig ausgeprägtes Maximum auf. E_1 steigt zunächst mit zunehmendem negativen Potential an, erreicht bei -0,95 V ein Maximum und fällt anschließend wieder auf Werte zwischen 2 und 3 s⁻¹ ab. Eine eindeutige Abhängigkeit von der Temperatur und vom anwesenden Anion (ClO₄⁻, SO₄²⁻ oder Cl⁻) ist nicht erkennbar. Der Parameter E_2 schwankt stark und zeigt ebenfalls keine eindeutige Abhängigkeit vom Anion. Die Werte liegen in der Mehrheit zwischen 20 und 70 s⁻¹. Der Quotient aus Anfangs- und Endstromdichte Q (Gleichung (4.13)) fällt von hohen Werten bei kleinen negativen Potentialen auf Werte zwischen 1,1 und 1,3 bei sehr kathodischen Potentialen ab. An den hohen Werten bei wenig negativen Potentialen sind vermut-

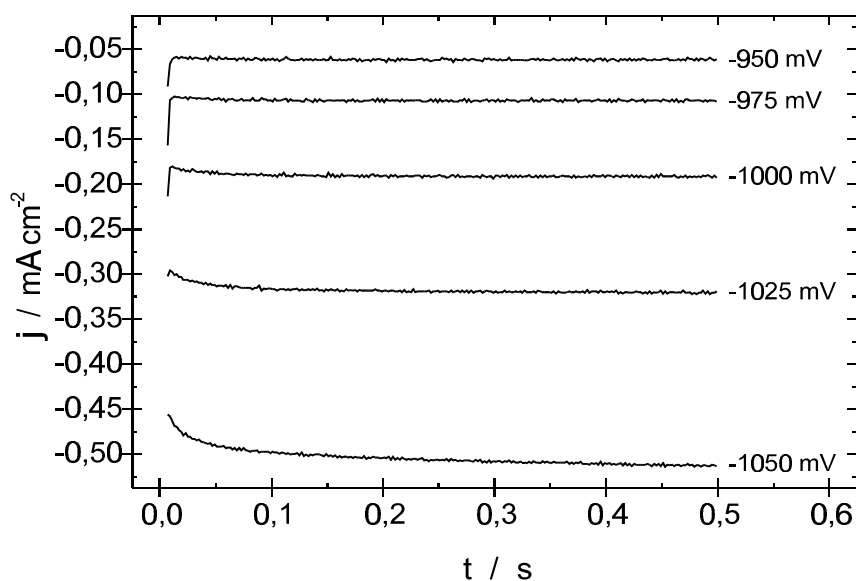


Abbildung 4.15: Transientenserie für Ag(110) in 0,1 M H_2SO_4 bei Potentialsprüngen von -0,4 V zu den angegebenen Potentialen; 20 °C.

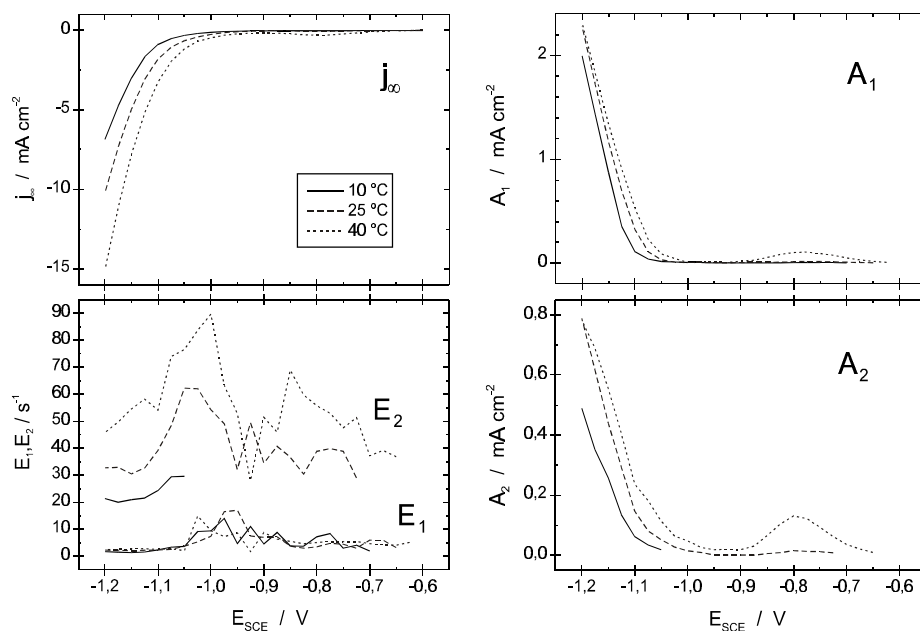


Abbildung 4.16: Serie von Parametern, wie sie bei der Auswertung der Stromtransienten erhalten werden; Ag(110) in 0,1 M H_2SO_4 .

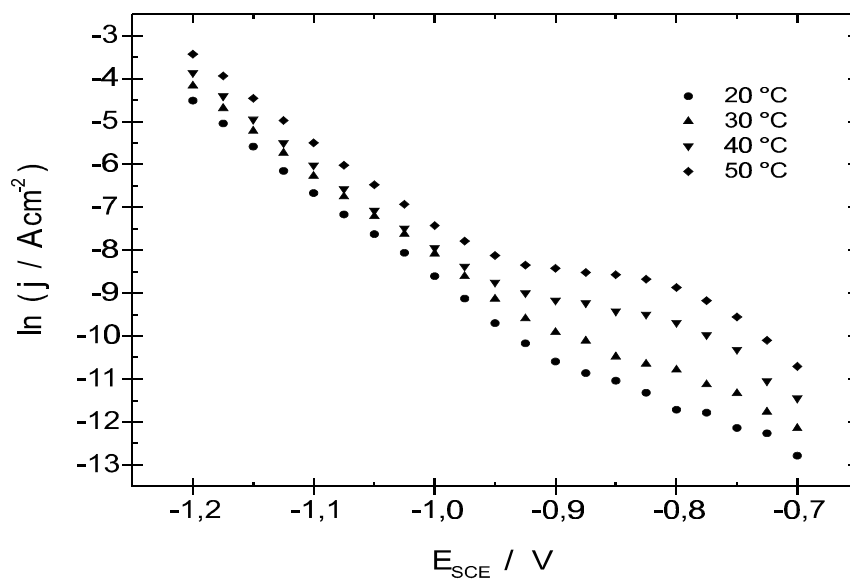


Abbildung 4.17: Tafel-Auftragung der Stromdichte zur Zeit $t=0$ für verschiedene Temperaturen; Ag(110) in 0,1 M H_2SO_4 .

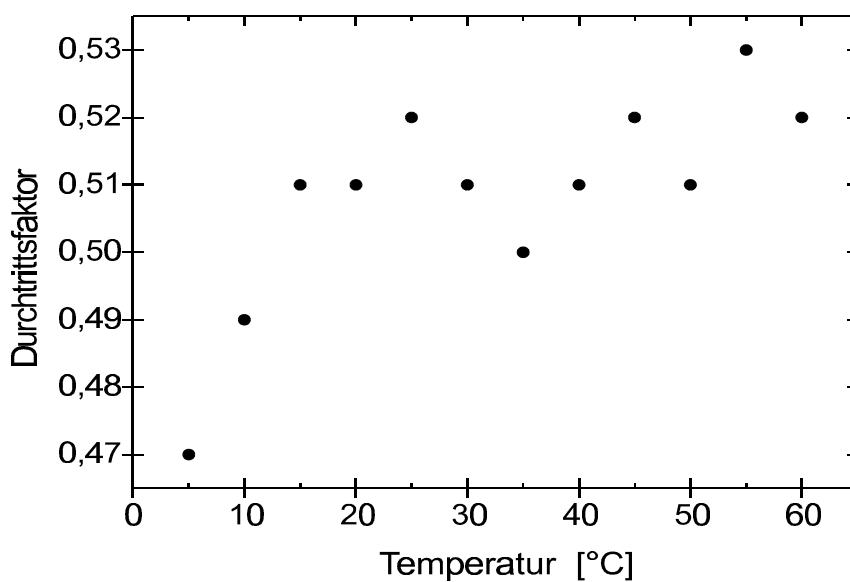


Abbildung 4.18: Durchtrittsfaktor, ermittelt aus dem linearen Bereich der Tafel-Auftragung; Ag(110) in 0,1 M H_2SO_4 .

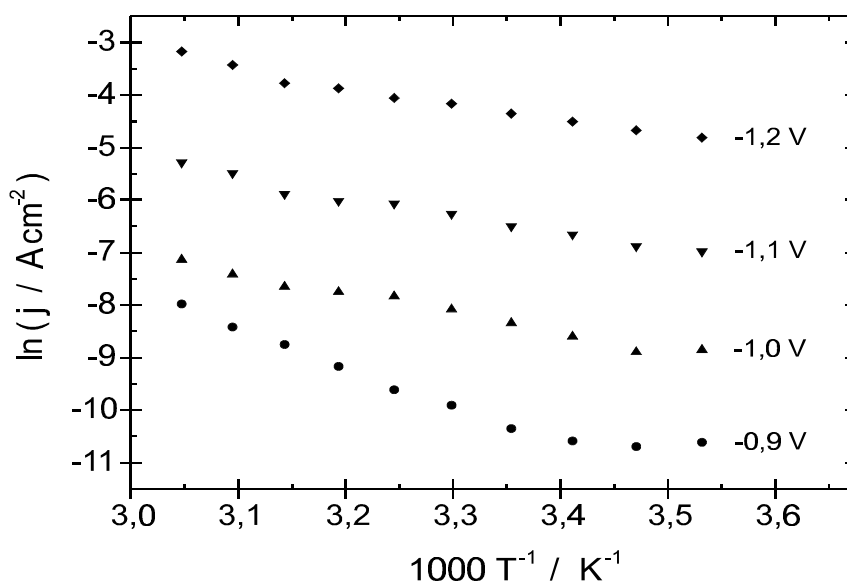


Abbildung 4.19: Arrhenius-Auftragung der Stromdichten zur Zeit $t=0$ bei verschiedenen Potentialen; Ag(110) in 0,1 M H_2SO_4 .

lich auch die mit dem Rauschen der Transientenströme verbundenen Probleme bei der Auswertung beteiligt.

Für vier verschiedene Temperaturen zeigt die Abb. 4.17 Tafel-Auftragungen der Stromdichten am Beginn der Transiente (bei $t=0$). Im Gegensatz zu Ag(111) erhält man zwei Potentialbereiche mit linearem Verlauf. Der eine Potentialbereich erstreckt sich kathodisch von -0,95 V. Der Durchtrittsfaktor in diesem Bereich liegt zwischen 0,47 und 0,53 und nimmt mit der Temperatur leicht zu (Abb. 4.18). Der andere lineare Potentialbereich liegt positiv von -0,8 V. Die Stromdichten in diesem Bereich liegen deutlich über den Werten, die man durch Extrapolation des linearen Bereichs negativ von -0,95 V erhalten würde. Wegen der geringen Anzahl an Meßwerten konnte in diesem Potentialbereich kein Durchtrittsfaktor ermittelt werden. Dazwischen zeigt sich ein Übergang mit deutlich geringerer Steigung. In HCl ist dieser Effekt noch deutlicher und in HClO_4 weniger stark ausgeprägt.

Die Arrhenius-Auftragung liefert wie bei Ag(111) Geraden (Abb. 4.19). Auch hier kommt es bei höheren Temperaturen zu leichten Abweichungen. Im Bereich der Stufe in den Tafel-Auftragungen liegen die Stromdichten bei höheren Werten und es werden größere Steigungen erhalten.

Die Aktivierungsenergie E_{act} und der Frequenzfaktor A (Abb. 4.20) zeigen einen

ähnlichen Verlauf wie bei Ag(111). Die Maxima sind gegenüber Ag(111) verschoben und liegen bei -0,825 V. Die anwesenden Anionen haben auf die Lage des Maximums keinen Einfluß. Jedoch nehmen die Maxima in der Reihenfolge HCl, H₂SO₄, HClO₄ ab, wobei der Unterschied bei HCl am größten ausfällt. Bei sehr negativen Potentialen nimmt der Frequenzfaktor einen konstanten Wert an. Auch die Aktivierungsenergie zeigt in diesem Bereich einen linearen Abfall und folgt damit dem Butler-Volmer-Gesetz. Aus der Steigung der Aktivierungsenergie bei sehr negativen Potentialen kann der Durchtrittsfaktor berechnet werden. In Schwefelsäure stimmt er gut mit den Werten, die aus den Tafel-Geraden erhaltenen wurden, überein. Bei den anderen Elektrolyten ist die Übereinstimmung nicht so gut.

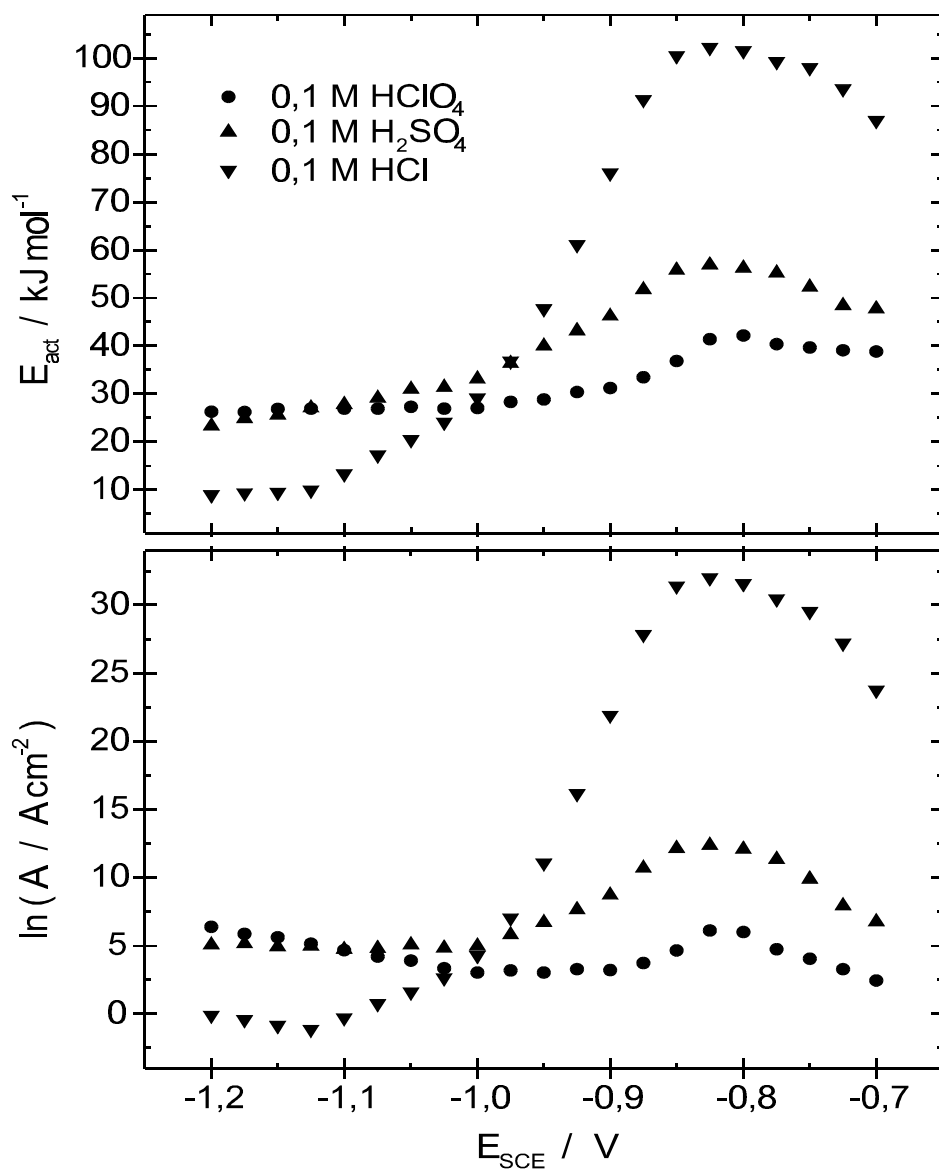


Abbildung 4.20: Aktivierungsenergie E_{act} und präexponentieller Faktor A , ermittelt aus den Arrhenius-Auftragungen; Ag(110) in 0,1 M HClO_4 , 0,1 M H_2SO_4 und 0,1 M HCl .

4.7.3 Ag(100)

Die zyklischen Voltammogramme zeigen, daß der Beginn der Wasserstoffentwicklung erwartungsgemäß bei höheren Temperaturen früher einsetzt. Wie schon bei Ag(110) erscheint bei höheren Temperaturen ein Maximum in den zyklischen Voltammogrammen. Auch dieses Maximum ist in HClO_4 weniger stark ausgeprägt als in H_2SO_4 .

Der Verlauf der Doppelschichtkapazität ändert sich mit der Temperatur nur wenig. Das Kapazitätsmaximum verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu geringfügig negativeren Potentialen und seine Höhe nimmt ab.

Bei den in Abb. 4.21 dargestellten Stromtransienten nimmt der Strom mit der Zeit zunächst zu und erreicht schließlich einen konstanten Wert. Dieses Verhalten entspricht dem der beiden anderen untersuchten Silberoberflächen. Zum Erreichen derselben Stromdichte werden etwas kleinere Überspannungen als bei Ag(110) benötigt. Die Transienten wurden ebenfalls nach der Methode aus Kapitel 4.4 ausgewertet. Für 0,1 M H_2SO_4 sind die erhaltenen Parameter für drei verschiedene Temperaturen in Abb. 4.22 dargestellt. Die Stromdichte j_∞ , die nach einiger Zeit von der Transiente erreicht wird, zeigt einen exponentiellen Verlauf. Die Stromdichte nimmt mit zunehmender Temperatur und zunehmendem kathodischen Potential zu. In der Gegend von -0,8 V tritt ein leichtes Maximum auf, das in HClO_4 nur schwach ausgeprägt ist und mit der Temperatur zunimmt. Die Verläufe der Parameter A_1 und A_2 unterscheiden sich nur wenig voneinander. Auch hier tritt ein Maximum bei -0,8 V auf, das mit der Temperatur zunimmt und in H_2SO_4 deutlicher sichtbar ist. Die beiden Parameter in den Exponenten E_1 und E_2 weisen keine eindeutige Potentialabhängigkeit auf. Bei -0,8 V tritt wieder ein, mit der Temperatur stark zunehmendes, Maximum auf, das in HClO_4 geringere Werte erreicht. Im Potentialbereich negativ von -1,0 V streben E_1 und E_2 möglicherweise einem potential- und temperaturunabhängigen Wert zu. Der Quotient aus Anfangs- und Endstromstärke Q (Gleichung (4.13)) steigt zunächst mit negativer werdendem Potential an und fällt dann wieder ab. Bei sehr kathodischen Potentialen wird ein konstanter Wert (1,3 in H_2SO_4 und 1,1 in HClO_4) erreicht.

Die Abb. 4.23 beinhaltet eine Tafel-Auftragung der Stromdichten am Beginn der Transienten (bei $t=0$). Die Tafel-Auftragungen zeigen dasselbe Verhalten wie bei Ag(110). Sie haben einen linearen Verlauf bei Potentialen unterhalb von -0,95 V

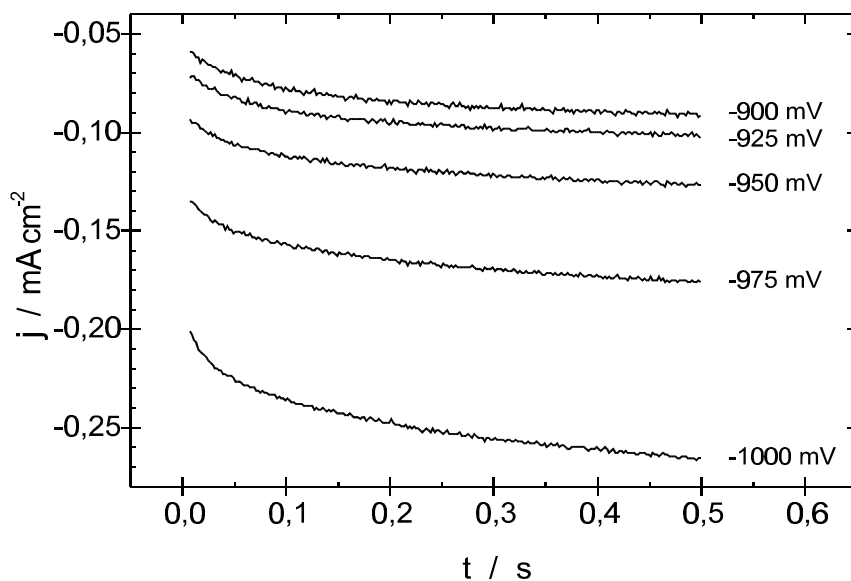


Abbildung 4.21: Transientenserie nach Potentialsprüngen von -0,4 V zu den angegebenen Potentialen; Ag(100); 0,1 M H_2SO_4 bei 20 °C.

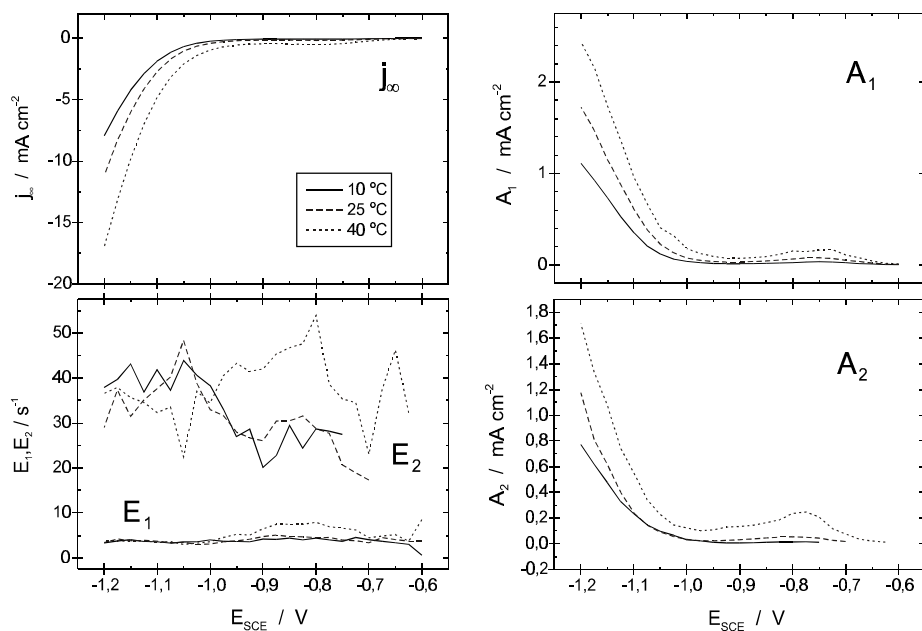


Abbildung 4.22: Serie von Parametern, wie sie bei der Auswertung der Stromtransienten erhalten werden; Ag(100) in 0,1 M H_2SO_4 .

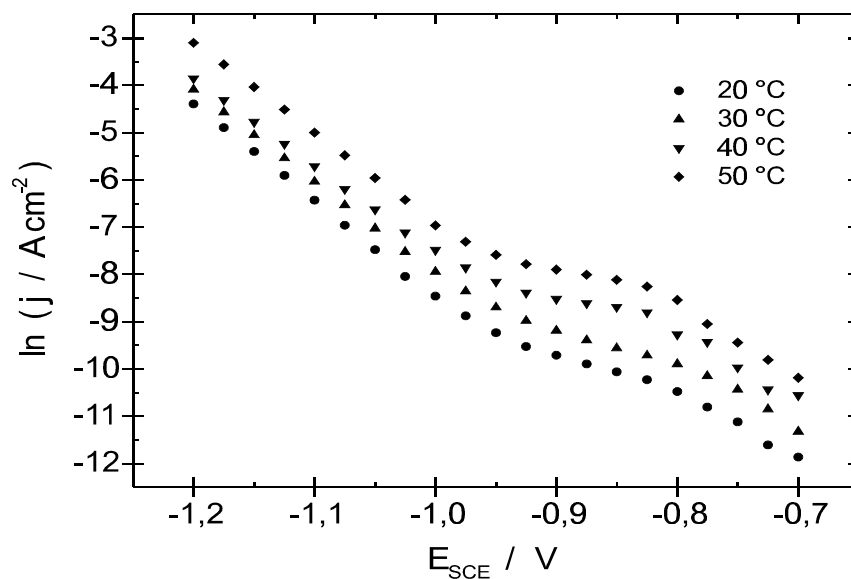


Abbildung 4.23: Tafel-Auftragung der Stromdichte zur Zeit $t=0$ für verschiedene Temperaturen; Ag(100) in 0,1 M H_2SO_4 .

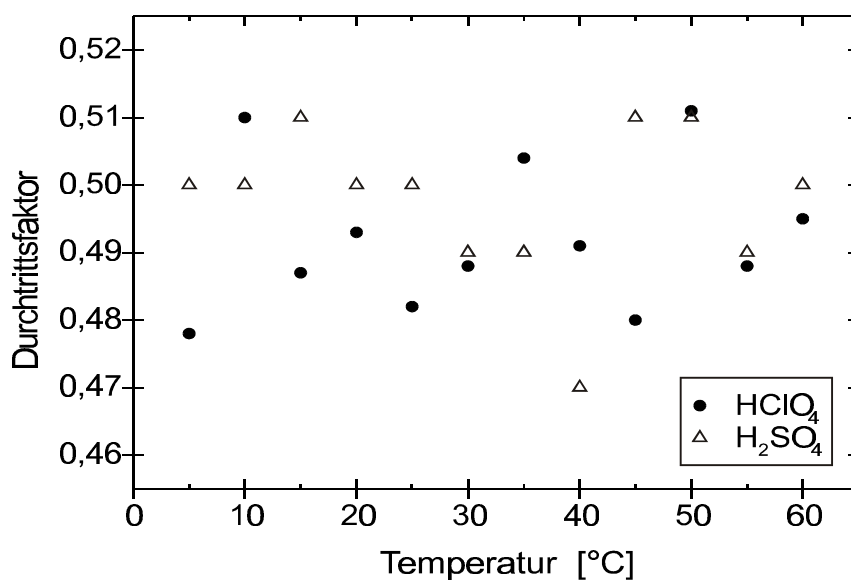


Abbildung 4.24: Durchtrittsfaktoren, ermittelt aus dem linearen Bereich der Tafel-Auftragung; Ag(100) in 0,1 M HClO_4 und H_2SO_4 .

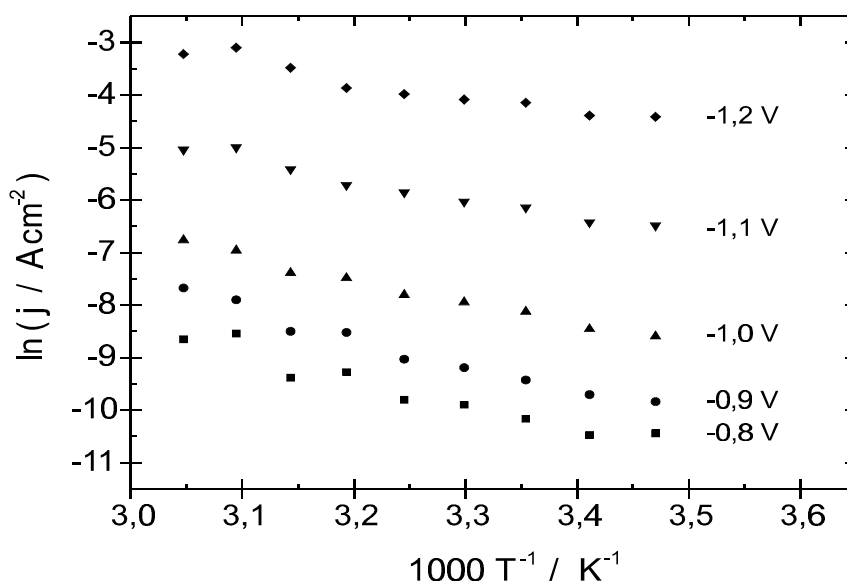


Abbildung 4.25: Arrhenius-Auftragung der Stromdichten zur Zeit $t=0$ bei verschiedenen Potentialen; Ag(100) in 0,1 M H_2SO_4 .

und bei Potentialen positiv von -0,8 V. Dazwischen tritt ein Übergang mit kleinerer Steigung auf. Der Durchtrittsfaktor liegt im linearen Bereich negativ von -0,95 V zwischen 0,47 und 0,51 (Abb. 4.24). Im Gegensatz zu den beiden anderen Oberflächen ist keine eindeutige Temperaturabhängigkeit des Durchtrittsfaktors erkennbar. Im Bereich positiv von -0,8 V sind zu wenig Meßpunkte vorhanden, um einen zuverlässigen Durchtrittsfaktor zu bestimmen.

Die Arrhenius-Auftragungen liefern wie bei Ag(111) und Ag(110) Geraden (Abb. 4.25). Bei hohen Temperaturen treten auch hier Abweichungen vom linearen Verlauf hin zu höheren Stromdichten auf.

Die Aktivierungsenergie E_{act} und der Frequenzfaktor A (Abb. 4.26) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei Ag(111) und Ag(110). Die Maxima liegen zwischen denen von Ag(111) und Ag(110) bei -0,875 V. Ab -1,1 V nimmt der Frequenzfaktor einen konstanten Wert an (8,5 in H_2SO_4 und 5 in $HClO_4$). Auch die Aktivierungsenergie zeigt in diesem Bereich einen linearen Abfall. Aus deren Steigung erhält man einen Durchtrittsfaktor von 0,53 (H_2SO_4) bzw. 0,57 ($HClO_4$). Diese Durchtrittsfaktoren liegen bei etwas höheren Werten als die, aus den Tafel-Geraden erhaltenen Durchtrittsfaktoren.

Bisher wurden alle Messungen in 0,1 molaren Elektrolyten durchgeführt. Zur

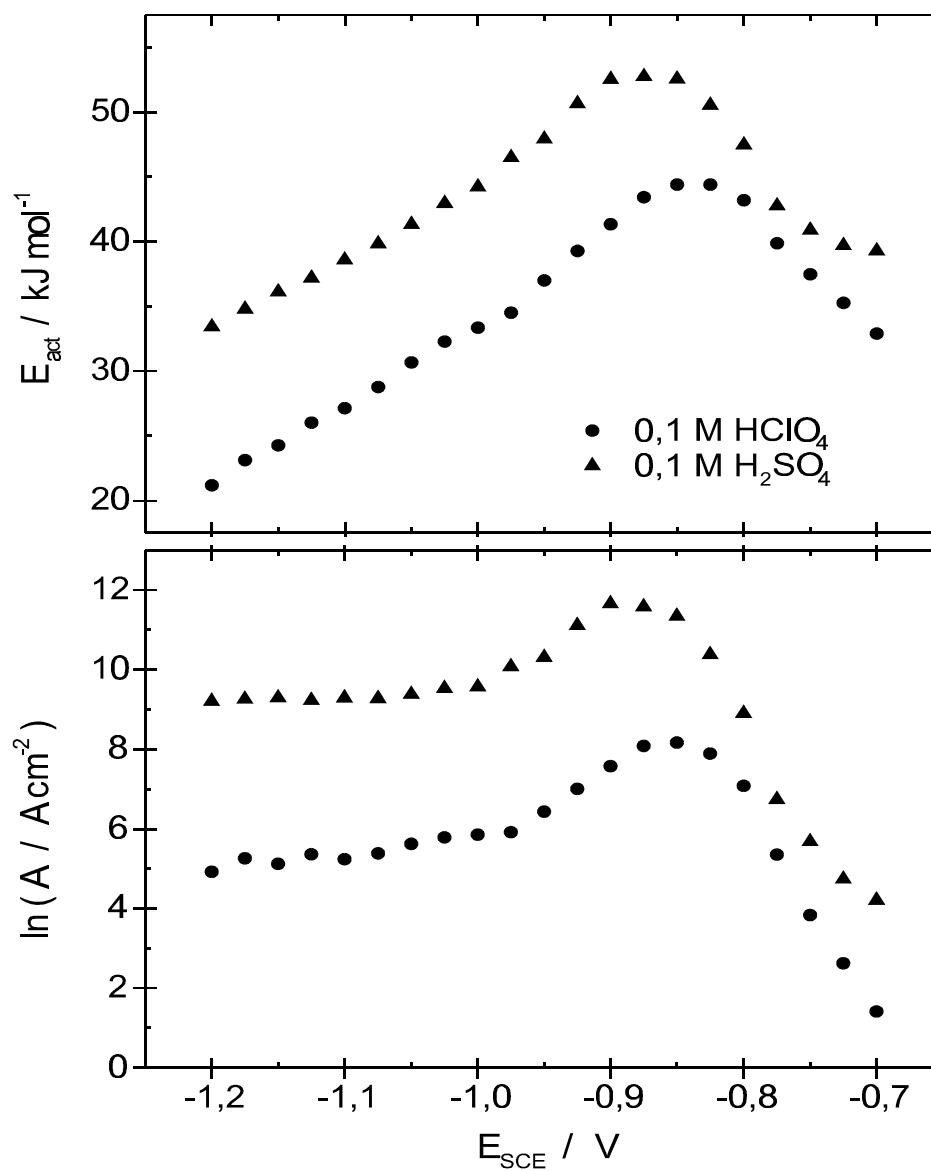


Abbildung 4.26: Aktivierungsenergien E_{act} und präexponentielle Faktoren A , ermittelt aus den Arrhenius-Auftragungen; Ag(100) in 0,1 M HClO_4 und 0,1 M H_2SO_4 .

Untersuchung der Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Konzentration des Elektrolyten wurden auch einige Experimente in 1-molarer Schwefel- und Perchlorsäure aufgenommen. Durch die höhere Konzentration an Protonen verschiebt sich der Beginn der Wasserstoffentwicklung in den zyklischen Voltammogrammen zu weniger negativen Potentialen und es treten höhere Stromdichten auf. Dies gilt auch für die Parameter j_∞ , A_1 und A_2 , die bei der Auswertung der Transienten erhalten werden. Der Potentialverlauf ähnelt jedoch demjenigen der 0,1-molaren Elektrolyten. Die auftretenden Maxima sind ebenfalls zu weniger negativen Potentialen verschoben. Interessant ist, daß die Parameter E_1 , E_2 und Q bei sehr negativen Potentialen ähnlichen Werten wie in den 0,1-molaren Elektrolyten zustreben (in 1 M H_2SO_4 : $E_1 = 3,7$; $E_2 = 40$ und $Q = 1,4$). Auch bei den Tafel- und Arrhenius-Auftragungen tritt eine Verschiebung zu höheren Stromdichten ein, wobei die Potentialabhängigkeit erhalten bleibt. Die Erhöhung der Konzentration des Elektrolyten hat nur einen geringen Einfluß auf den Verlauf von präexponentiellem Faktor und Aktivierungsenergie (Abb. 4.27). Wegen der unterschiedlichen Konzentrationen wurde in dieser Abbildung eine Normalwasserstoffelektrode als Potentialreferenz gewählt. Bei der höheren Konzentration treten an den Maxima etwas höhere Werte auf. Aber bei sehr negativen Potentialen unterscheiden sich die Verläufe der Aktivierungsenergien nicht mehr voneinander. Der präexponentielle Faktor weist in diesem Potentialbereich geringfügig höhere Werte auf. Die höheren Werte können dadurch erklärt werden, daß der präexponentielle Faktor unter anderem auch die Konzentration der Hydroniumionen enthält.

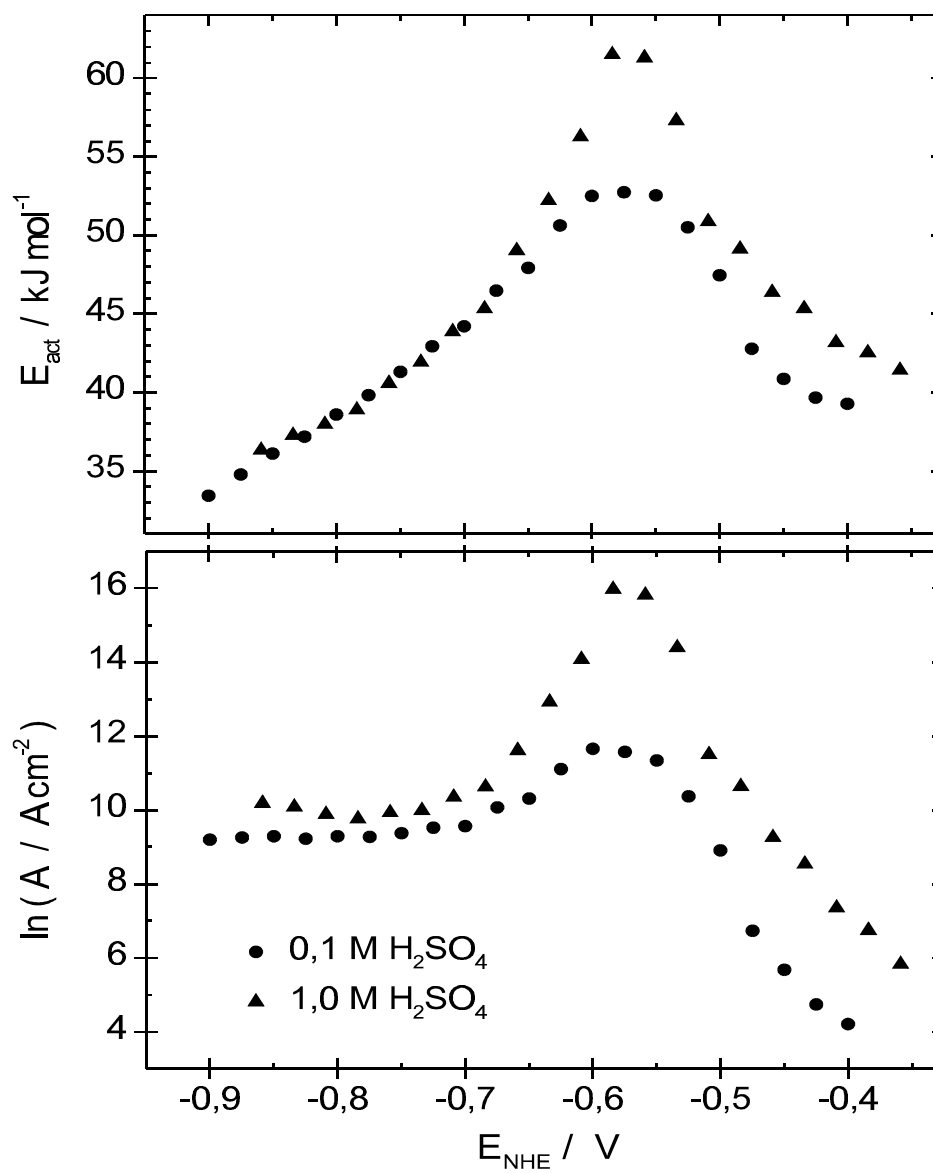


Abbildung 4.27: Aktivierungsenergie E_{act} und präexponentieller Faktor A für $\text{Ag}(100)$ in 0,1 M H_2SO_4 und 1 M H_2SO_4 .

4.8 Vergleich der niedrigindizierten Silberoberflächen

Ein Vergleich der zyklischen Voltammogramme und Kapazitätskurven der niedrigindizierten Silberoberflächen bei Raumtemperatur wurde bereits im Kapitel 4.6 gezogen. Für andere Temperaturen in dem verwendeten Temperaturbereich werden vergleichbare Meßkurven erhalten. Im Doppelschichtbereich tritt in der Regel mit steigender Temperatur eine geringe Verschiebung zu positiveren Potentialen auf und die Maxima nehmen unter Zunahme der Halbwertsbreite ab. Bei Potentialbereichen, in denen faradaysche Reaktionen ablaufen, wirkt sich eine Änderung der Temperatur stärker aus. So nimmt im Fall der Wasserstoffentwicklung die Stromdichte bei gleichbleibendem Potential mit steigender Temperatur stark zu. Der Einfluß der kristallografischen Orientierung der Silberoberflächen auf die Wasserstoffentwicklung zeigt sich bereits in den zyklischen Voltammogrammen (Abb. 4.7). Bei ausreichend negativen Potentialen nimmt dort die Stromdichte in der Reihenfolge $\text{Ag}(110) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(111)$ zu. Dies entspricht der Reihenfolge der Nullladungspotentiale (Tabelle 2.1) bzw. der Zunahme der Dichte an Oberflächenatomen (Tabelle 2.2). Dieselbe Reihenfolge wurde auch von Trasatti [Tra 99] bei Silber in Perchlorsäure und von Gonzales [Gon 98] bei Gold gefunden.

Im Doppelschichtbereich ist der Kurvenverlauf für die Elektrodenoberfläche und die Elektrolytlösung sehr charakteristisch und kann zu deren Bestimmung dienen. Dies gilt besonders für die Kapazitätskurven. In verdünnten Elektrolyten mit nicht oder nur schwach spezifisch adsorbierenden Anionen kann mittels der Doppelschichtkapazitätskurven das Nullladungspotential bestimmt werden. Bei stärker spezifisch adsorbierenden Anionen wie SO_4^{2-} treten keine Minima mehr auf, aber die Kapazitätsmaxima weisen dieselbe Reihenfolge wie die Nullladungspotentiale auf (Abb. 4.6). In dieser Arbeit dienten Messungen im Doppelschichtbereich hauptsächlich zur Überwachung des Zustands von Elektrodenoberfläche und Elektrolytlösung.

Die Stromtransienten zeigen bei allen Oberflächen, Potentialen und Temperaturen denselben zeitlichen Verlauf. Die Stromdichte nimmt zu und erreicht schließlich einen konstanten Wert. Bei hohen negativen Potentialen und konstanter Temperatur nimmt die Stromdichte in der Reihenfolge $\text{Ag}(110) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(111)$ zu (Abb. 4.28).

Die Parameter, die bei der Auswertung der Transienten erhalten wurden, zeigen

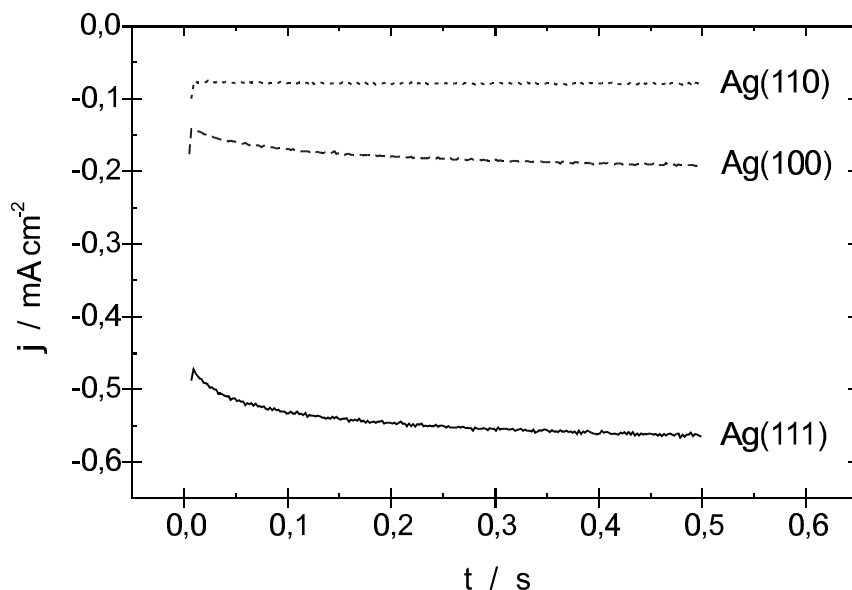


Abbildung 4.28: Stromtransienten für die niedrig indizierten Ag-Oberflächen nach einem Potentialsprung von $-0,4$ V nach $-0,95$ V in $0,1$ M H_2SO_4 .

meist keine eindeutigen Abhängigkeiten von der Oberflächenstruktur der Silberelektroden. Der Parameter j_∞ hat ähnliche Eigenschaften wie die zyklischen Voltammogramme. Bei negativen Potentialen nimmt auch j_∞ in der Reihenfolge $\text{Ag}(110) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(111)$ zu. Die beiden Parameter A_1 und A_2 sind einander sehr ähnlich. Abgesehen von den Maxima, die bei den einzelnen Flächen erwähnt wurden, treten keine besonderen Merkmale für die einzelnen Oberflächenorientierungen auf. Die auftretenden Maxima nehmen mit der Temperatur zu und sind in HClO_4 kleiner als in H_2SO_4 oder HCl . Auch die Parameter im Exponenten E_1 und E_2 haben ähnliche Verläufe. Bei hohen negativen Potentialen nähern sich beide Parameter einem konstanten, temperaturunabhängigen Wert an. Dieser, von dem Anion im Elektrolyt und der Oberflächenorientierung unabhängige, Wert liegt für E_1 bei etwa 3 und für E_2 in der Nähe von 40. Der Quotient Q aus Anfangs- und Endstromstärke (Gleichung 4.13) wird mit zunehmend negativem Potential kleiner und strebt bei sehr kathodischen Potentialen einem konstanten Wert in der Nähe von 1,2 zu. Oft tritt sogar ein Maximum bei kleinen negativen Potentialen auf. Dieses Maximum bzw. die hohen Werte könnten mit den Schwierigkeiten bei der Auswertung der Transienten

bei kleinen Strömen zusammenhängen. Der Wert von 1,2 für Q stimmt auch gut mit den Messungen von Gerischer und Mehl [Ger 55] überein, die an polykristallinem Silber Werte zwischen 1,2 und 1,5 fanden. Jedoch nimmt der Wert von Q nicht, wie dort beschrieben, mit der Überspannung zu, sondern ab, wobei die Abnahme mit den auftretenden Maxima zusammenhängen könnte.

Auch die Tafel-Auftragungen zeigen eine Abhängigkeit von der kristallografischen Orientierung der Oberfläche. Bei negativen Potentialen folgen die Stromdichten ebenfalls der Reihenfolge $\text{Ag}(110) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(111)$ (Abb. 4.8). Jedoch gilt diese Reihenfolge nicht für kleine negative Potentiale. Dort tritt bei $\text{Ag}(100)$ und $\text{Ag}(110)$ eine Stufe in den Tafelgeraden auf und die Stromdichten sind dort höher als bei $\text{Ag}(111)$. Dies gilt nicht nur für Schwefelsäure als Elektrolyt, sondern auch für Perchlorsäure mit dem weniger stark spezifisch adsorbierenden Perchloratanion. Dort ist aber die Stufe in den Tafelgeraden von $\text{Ag}(110)$ und $\text{Ag}(100)$ nicht so deutlich ausgeprägt. Die Durchtrittsfaktoren liegen in dem Potentialbereich negativ von der Stufe meist zwischen 0,44 und 0,54. Bei $\text{Ag}(111)$ und $\text{Ag}(110)$ nehmen die Durchtrittsfaktoren mit der Temperatur leicht zu. Dagegen wird bei $\text{Ag}(100)$ keine Zunahme mit der Temperatur beobachtet. Die Werte liegen im Mittel nur wenig unter 0,5. Ein Einfluß des Anions in den verwendeten Elektrolyten ist bei den Durchtrittsfaktoren nicht erkennbar.

Die Arrhenius-Auftragungen ergeben für alle drei niedrigindizierten Silberoberflächen einen linearen Verlauf. Lediglich bei niedrigen und sehr hohen Temperaturen treten ab und zu geringe Abweichungen auf, die aber auf Probleme bei den Experimenten zurückgeführt werden können. Die Stromdichten liegen wieder für $\text{Ag}(111)$ bei höheren Werten als bei $\text{Ag}(110)$ und $\text{Ag}(100)$. Die Messungen in Perchlorsäure ergeben im Vergleich zu Schwefelsäure etwas höhere Stromdichten.

Die Aktivierungsenergien E_{act} und die präexponentiellen Faktoren A zeigen für die drei untersuchten Silberoberflächen einen sehr ähnlichen Potentialverlauf (Abb. 4.29). Sie nehmen zuerst zu, durchlaufen ein Maximum und nehmen anschließend wieder ab. Die Maxima der Aktivierungsenergie in Schwefelsäure liegen bei Werten um 55 kJ mol^{-1} und weisen die Reihenfolge $\text{Ag}(111) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(110)$ auf der Potentialachse auf. Die Reihenfolge ist also genau entgegengesetzt wie die Reihenfolge der Nullladungspotentiale. Etwas kleinere Aktivierungsenergien werden in Perchlorsäure erreicht (um 45 kJ mol^{-1}). Aber die Reihenfolge der Maxima, die gegenüber den Maxima in Schwefelsäure leicht zu positiveren Potentialen ver-

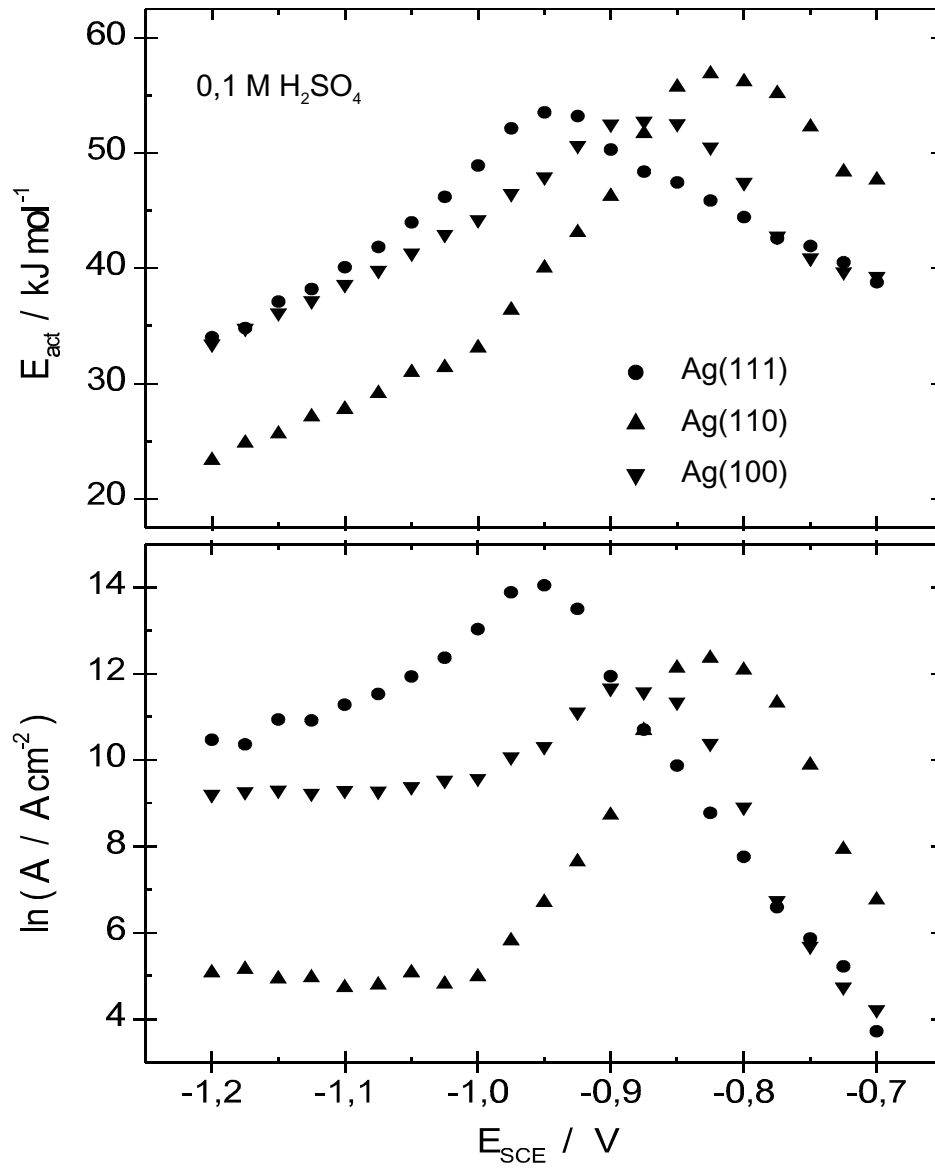


Abbildung 4.29: Aktivierungsenergien E_{act} und präexponentielle Faktoren A der niedrigindizierten Silberoberflächen in 0,1 M H_2SO_4 .

schoben sind, bleibt bestehen. Die leichte Verschiebung zu positiveren Potentialen und die geringere Höhe der Maxima in Elektrolyten mit weniger stark spezifisch adsorbierenden Anionen bestärkt die Annahme, daß die Maxima durch die Anionen verursacht werden. Jedoch folgt die Reihenfolge der Maxima nicht der Reihenfolge der Nullladungspotentiale. Besonders bei Ag(111) liegt das Maximum in einem Potentialbereich, in dem keine Anionen mehr adsorbiert sein sollten. Daher muß es neben der Anionenadsorption noch eine andere Ursache für die Maxima geben. Bei sehr negativen Potentialen nehmen die Aktivierungsenergien linear ab und die präexponentiellen Faktoren erreichen konstante Werte. In diesem Potentialbereich folgt die Wasserstoffentwicklung an Silber also dem Butler-Volmer-Gesetz. Aus der Steigung der Aktivierungsenergien in diesem linearen Bereich können die Durchtrittsfaktoren erhalten werden. Die Werte liegen meist über den Werten, die aus den Tafel-Auftragungen ermittelt wurden. Die Ursache für die höheren Werte liegt an dem Einfluß der Maxima.

Eine Zunahme der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors mit negativer werdendem Potential an polykristallinem Silber in konzentrierter Perchlorsäure hat auch Frese beobachtet [Fre 88a]. Jedoch beschränkten sich seine Untersuchungen auf einen Potentialbereich positiv von den hier gefundenen Maxima. Die von Frese gefundenen Aktivierungsenergien liegen bei ähnlichen Werten (25 - 40 kJ/mol). Dagegen wurden für die präexponentiellen Faktoren etwas höhere Werte gefunden. Eine mögliche Erklärung für die Zunahme der Aktivierungsenergie und des präexponentiellen Faktors wurde nicht gegeben.

4.9 Vergleich mit Simulationen

Der Vergleich der experimentell erhaltenen Aktivierungsenergien mit denen aus dem Modell von Pecina und Schmickler [Pec 96, Pec 97] war eines der Ziele dieser Arbeit.

Dieses Modell für den elektrochemischen Protonentransfer an katalytisch nicht-aktiven Metallen lehnt sich an den Grotthus-Mechanismus für den Transport von Protonen in wässrigen Lösungen an. Dabei ist der Übergang eines Protons von einem Hydroniumion in der zweiten Wasserschicht zu einem Wassermolekül in der ersten Wasserschicht vor der Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Damit ein Übergang überhaupt möglich wird, muß sich das Wassermolekül an der Elektrodenoberfläche drehen. Anschließend kann dann der Übergang eines Protons

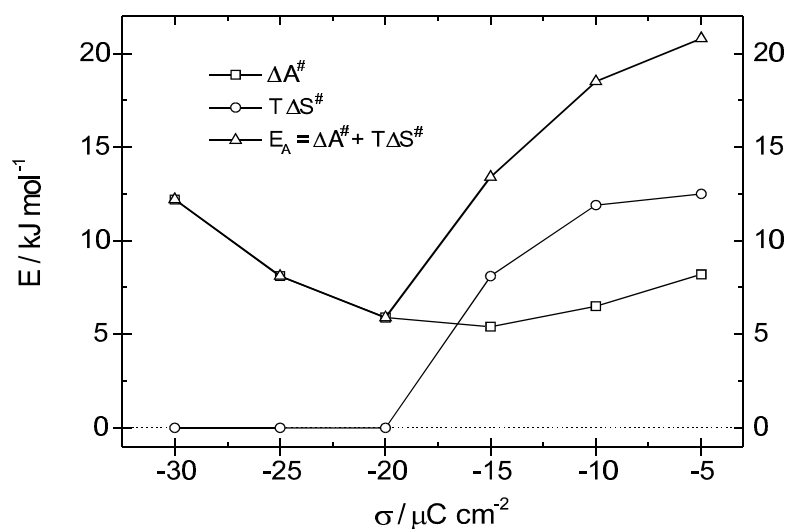


Abbildung 4.30: Aktivierungsenergie und -entropie, sowie die freie Aktivierungsenergie als Funktion der Oberflächenladung ($T=300\text{ K}$) [Pec 96].

zur Elektrodenoberfläche mit einem Tunnelprozeß erfolgen.

Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt aus einer Drehung eines Wassermoleküls besteht, ist er eng mit der Oberflächenladung verbunden. Dadurch ist ein Einfluß der kristallografischen Orientierung der Oberfläche auf die Wasserstoffentwicklung zu erwarten. Außerdem kann auch die hohe Überspannung der Wasserstoffentwicklung an Silber durch die Lage der Nullladungspotentiale erklärt werden.

Mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen konnte O. Pecina die Aktivierungsenergie dieses geschwindigkeitsbestimmenden Schritts als Funktion der Oberflächenladung ermitteln (Abb. 4.30, [Pec 96]). Die erhaltene Aktivierungsenergie liegt im Bereich zwischen 5 und 25 kJ mol^{-1} und nimmt mit zunehmend negativer Oberflächenladung zunächst ab. Bei sehr hohen negativen Oberflächenladungen steigt die Aktivierungsenergie wieder leicht an. Ein Vergleich mit den experimentell ermittelten Aktivierungsenergien (Abb. 4.29) zeigt, daß diese bei deutlich höheren Werten liegen. Außerdem tritt ein Maximum auf und die Aktivierungsenergie nimmt bei sehr negativen Potentialen nicht wieder zu.

Der Zusammenhang zwischen Potential und Oberflächenladung kann durch Integration der Doppelschichtkapazitäts-Potential-Kurven erhalten werden. Die Ladungswerte, die bei $-1,2\text{ V}$ vs. SCE in den verwendeten Elektrolyten erreicht wer-

den liegen jedoch unter $-20 \mu\text{C cm}^{-2}$. Daher wird der Bereich, in dem die Aktivierungsenergie bei den Simulationen wieder ansteigt, in den Experimenten nicht erreicht. Wegen der einsetzenden Blasenbildung bei der Wasserstoffentwicklung ist es nicht möglich mit der hier verwendeten Methode bei noch negativeren Potentialen (bzw. Oberflächenladungen) zu messen.

Die Ursache für die Maxima in den experimentell bestimmten Aktivierungsenergien ist noch nicht geklärt. Möglicherweise stammen sie von einem Vorgang, der in den Simulationen noch nicht berücksichtigt werden konnte.

4.10 Zusammenfassung

Die zyklischen Voltammogramme und die Stromtransienten zeigen deutlich, daß die elektrochemische Wasserstoffentwicklung an Silber von der kristallographischen Orientierung der Elektrodenoberfläche abhängt. Für die Reaktivität wurde die Reihenfolge $\text{Ag}(110) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(111)$ ermittelt. Damit folgt die Reaktivität der Reihenfolge der Nullladungspotentiale bzw. der Dichte an Oberflächenatomen.

Aus der Form der Stromtransienten kann bei allen drei niedrigindizierten Silberoberflächen abgeleitet werden, daß die Wasserstoffentwicklung nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft. Dabei stellt die Volmer-Reaktion den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

In den Tafel-Auftragungen tritt bei $\text{Ag}(110)$ und $\text{Ag}(100)$ eine Stufe auf. Kathodisch von dieser Stufe wird ein linearer Verlauf erhalten. Dagegen zeigt $\text{Ag}(111)$ im gesamten verwendeten Potentialbereich einen linearen Verlauf. Die Durchtrittsfaktoren der niedrig indizierten Silberoberflächen liegen in der Nähe von 0,5. Bei $\text{Ag}(111)$ und $\text{Ag}(110)$ wird eine leichte Zunahme mit der Temperatur beobachtet. Die Arrhenius-Auftragungen weisen für alle drei niedrigindizierten Silberoberflächen einen linearen Verlauf auf.

Der Potentialverlauf der Aktivierungsenergien und der präexponentiellen Faktoren weist ein Maximum in der Reihenfolge $\text{Ag}(111) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(110)$ auf. Erst bei hohen negativen Potentialen folgt die Wasserstoffentwicklung an Silber dem Butler-Volmer-Gesetz. Dann nehmen die Aktivierungsenergien linear ab und die präexponentiellen Faktoren erreichen konstante Werte.

Kapitel 5

Zinkabscheidung

5.1 Die elektrochemische Metallabscheidung

Die elektrochemische Metallabscheidung befasst sich mit der kathodischen Abscheidung eines Metalls aus einer Elektrolytlösung, der eine geeignete Verbindung dieses Metalls zugesetzt wurde. Als Substrat für die Abscheidung kann dasselbe Metall oder ein anderes stromleitendes Material (Metall, Halbleiter) verwendet werden. Die Bildung der Metallphase auf dem Substrat erfolgt durch einen gekoppelten Ladungs- und Ionentransfer, in dessen Verlauf die Metallionen an der Phasengrenze entladen und als Atome auf der Substratoberfläche adsorbiert werden. Dieser sehr komplexe Vorgang läuft in mehreren aufeinander folgenden Einzelschritten ab. Dabei ist jeder einzelne Teilschritt mit einer Aktivierungsbarriere verbunden, die zu einer kinetischen Hemmung der Abscheidung führt und bei elektrochemischen Experimenten als Überspannung η bemerkbar wird. Die Kinetik der Gesamtreaktion wird dabei von dem langsamsten Teilschritt bestimmt.

Der erste Schritt ist der Antransport der Metallionen aus dem Lösungsinnen zur Substratoberfläche, der je nach den experimentellen Bedingungen durch Diffusion, Konvektion oder Migration erfolgt. Während der Adsorption auf der Substratoberfläche verlieren die Ionen einen Teil ihrer Solvathülle und werden entladen. Bei mehrfach geladenen Metallionen erfolgt die Entladung meist in mehreren aufeinander folgenden Schritten, bei denen jeweils ein Elektron übertragen wird. Bei Systemen mit Komplex-Ionen kann der eigentlichen Durchtrittsreaktion noch eine chemische Reaktion, wie der teilweise Zerfall des Komplexes, vorgelagert sein. Nach

der Entladung wird das adsorbierte Metallatom in den Kristallverband des Substrats eingebaut. Der Einbau geschieht bevorzugt an Stufenkanten oder anderen Defekten der Substratoberfläche, die bei realen Oberflächen immer vorhanden sind. Die Oberflächendiffusion der Metallatome an diese Stellen führt zu einer Überspannung, die als Kristallisationsüberspannung bezeichnet wird. Bei flüssigen Elektrodenmaterialien (Quecksilber, Amalgame, Gallium), die eine gleichmäßige Oberfläche aufweisen, treten keine Hemmungen durch die Kristallisation auf, so daß die Verhältnisse dort etwas einfacher sind. Analoges gilt auch für Systeme, bei denen die Entladung der Metallionen direkt an solchen Oberflächendefekten erfolgt.

Wenn keine Diffusionshemmung, keine Kristallisationshemmung und auch keine Hemmung durch eine vorgelagerte chemische Reaktion auftreten, wird die Geschwindigkeit der Metallabscheidung alleine von der Durchtrittsreaktion bestimmt und kann mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden.

5.1.1 Keimbildung und Wachstum

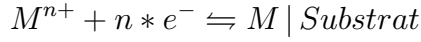
Nachdem ein Metallatom auf einer Terasse der Substratoberfläche adsorbiert wurde, besteht die Möglichkeit, daß sich das Metallatom an einer schon vorhandenen Stufenkante oder einer anderen Defektstruktur der Oberfläche anlagert (heterogene Keimbildung) oder zusammen mit anderen Adatomen einen neuen Keim bildet (homogene Keimbildung).

Für die Beschreibung von Keimbildung und Wachstum wird oft nicht die thermodynamische (makroskopische) Betrachtungsweise angewendet, weil die Thermodynamik nur Systeme beschreiben kann, die sich in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts befinden. Unter realen Bedingungen erfolgt die Metallabscheidung aber oft weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht. Das Auftreten von Nichtgleichgewichtszuständen erfordert eine mikroskopische Betrachtungsweise, bei der die kinetischen Parameter des Systems berücksichtigt werden können.

Homogene Keimbildung

Bei der homogenen Keimbildung entstehen die Keime auf Terrassen des Substrats, die ausschließlich identische Adsorptionsplätze für alle Adatome aufweisen. Die Gesetzmäßigkeiten können für die homogene Keimbildung aus der Gasphase hergeleitet und auf die elektrochemische Metallabscheidung übertragen werden.

Für die nachfolgenden Betrachtungen soll die einfache Reaktion



dienen, bei der das Metall M elektrochemisch auf einem Substrat abgeschieden wird. Für das Gleichgewicht dieser Reaktion gilt die Nernst-Gleichung:

$$\Delta\phi_{Gl} = \Delta\phi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a[M^{n+}]}{a[M]_{Gl}} \quad (5.1)$$

mit der Aktivität $a[M^{n+}]$ der Metallionen M^{n+} in der Lösung und der Aktivität $a[M]$ der Metallatome M auf der Substratoberfläche. Das Anlegen einer Überspannung η führt zu einer Veränderung der Aktivität der auf der Substratoberfläche adsorbierten Metallatome relativ zur Aktivität der Metallionen in dem Elektrolyten, die als konstant angesehen werden kann. Die freie Bildungsenergie $\Delta G(N)$ eines Keims mit N Metallatomen läßt sich dann berechnen durch:

$$\Delta G(N) = Nne(\Delta\phi - \Delta\phi_{Gl}) = Nne\eta = NkT \ln \frac{a[M]_{Gl}}{a[M]} \quad (5.2)$$

mit der Überspannung $\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_{Gl}$. Bei kathodischer Überspannung ist $\Delta G(N)$ negativ und der Ionentransfer aus dem Elektrolyten zur Elektrodenoberfläche ist ein spontaner Prozeß. Die Oberfläche ist dann mit Metalladatomten übersättigt und es bilden sich spontan Keime, die zu einem Wachstum der Metallphase führen.

Diese Betrachtungsweise kann aber nicht so einfach auf die sehr kleinen Keime, die oft nur aus wenigen Atomen bestehen, übertragen werden. Die kleinen Keime haben einen hohen Anteil an Oberflächenatomen, der zu einem wesentlichen Beitrag der Oberflächenenergie $\varphi(N)$ an der Gesamtenergie der Keime führt. Die Gesamtenergie der kleinen Keime setzt sich also aus einem Volumen- und einem Oberflächenanteil zusammen:

$$\Delta G(N) = \Delta G_{Volumen} + \Delta G_{Oberfläche} = Nne\eta + \varphi(N) \quad (5.3)$$

Je nach Stärke der Wechselwirkung zwischen den Atomen des Keims und dem Substrat können die Keime entweder als zweidimensionale Flächenkeime oder als dreidimensionale Volumenkeime weiterwachsen. Nimmt man bestimmte Keimformen (z.B. Scheibe oder Halbkugel) an, so läßt sich die Oberflächenenergie $\varphi(N)$ durch die Oberflächenspannung der Keime ausdrücken und man erhält dann einen Ausdruck für ΔG als Funktion des Keimradius r (Abb. 5.1). Der Radius r_k , bei dem die

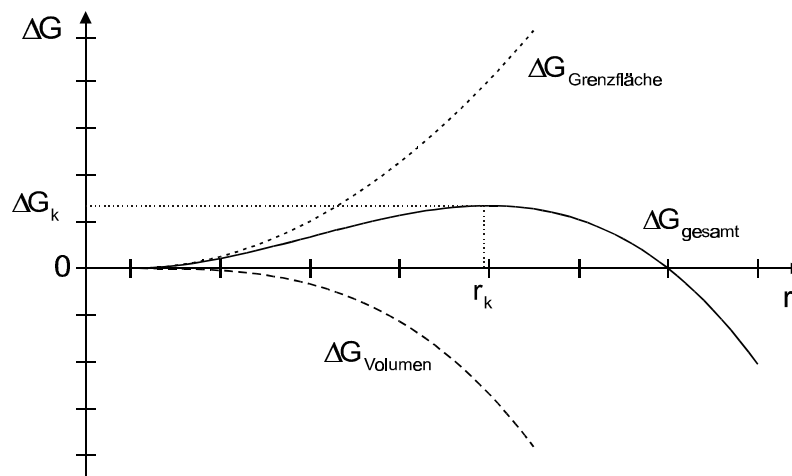


Abbildung 5.1: Freie Keimbildungsenthalpie als Funktion des Keimradius.

Energiekurve ein Maximum durchläuft, wird als kritischer Radius bezeichnet. Ist der Keimradius r kleiner als r_k , so ist der Keim instabil und die Auflösung ist der thermodynamisch bevorzugte Vorgang. Überschreitet der Keimradius r aber den Wert von r_k , so ist der Keim stabil und hat die Tendenz zu wachsen.

Heterogene Keimbildung

Im Gegensatz zur homogenen Keimbildung erfolgt die heterogene Keimbildung an bevorzugten Plätzen der Substratoberfläche, bei denen es sich um Stufenkanten oder andere Defekte handelt. Besitzt die Substratoberfläche N_0 gleichartige Zentren, an denen sich Keime bilden können, dann ist die Anzahl der Keime $N(t)$ durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung gegeben:

$$N(t) = N_0[1 - e^{-At}] \quad (5.4)$$

A ist die Geschwindigkeitskonstante der Keimbildung. Es lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- Instantane Keimbildung: $At \gg 1$

$$N(t) = N_0 \quad (5.5)$$

Die Keimbildungsrate ist sehr groß. Alle potentiellen Keimbildungszentren N_0 werden instantan (bei $t=0$) aktiviert. Dies hat zur Folge, daß die Anzahl der Keime sofort ihr konstantes Maximum erreicht.

- Progressive Keimbildung: $At \ll 1$

$$N(t) = AN_0t \quad (5.6)$$

Die Keimbildungsrate ist klein. Zu jedem betrachteten Zeitpunkt t ist die Anzahl der Keime $N(t)$ im Verhältnis zur Anzahl der aktiven Plätze N_0 klein.

Wachstum

Die Kinetik des Wachstums der gebildeten Keime kann am einfachsten bei der Bildung eines zweidimensionalen Films beschrieben werden. Die Beschreibung des dreidimensionalen Wachstums ist ebenfalls möglich, erfordert aber eine wesentlich kompliziertere mathematische Behandlung [Sou 93].

Zu Beginn sind alle Keime voneinander getrennt und können an ihren Rändern durch Anlagerung weiterer Metallatome ungehindert wachsen. Nach einer gewissen Zeit berühren sich die Ränder der einzelnen wachsenden Keime. Da eine Überlappung im zweidimensionalen Fall nicht möglich ist, nimmt die Randlänge, an der das Wachstum stattfindet, wieder ab. Mit Hilfe des Avrami-Theorems [Avr 39], das eine Beziehung zwischen der Fläche der unabhängigen Keime und der sich überlappenden Keime herstellt, kann ein Ausdruck für die Stromstärke hergeleitet werden:

- instantane Keimbildung:

$$j(t) = \frac{2\pi neN_0k^2}{\rho}t \exp\left(-\frac{\pi N_0k^2}{\rho^2}t^2\right) \quad (5.7)$$

mit der Anzahl der übertragenen Elektronen n , der Geschwindigkeit der Abscheidung k und der Anzahl der Teilchen pro Einheitsfläche ρ . Die Gleichung führt zunächst zu einem Stromanstieg. Sobald aber die Überlappung der wachsenden Keime einsetzt, erfolgt ein rasches Abfallen der Stromstärke. Oft wird eine dimensionslose Darstellung verwendet, bei der alle Zeitwerte durch die Zeit t_{max} des Strommaximums und alle Stromwerte durch den maximalen Strom j_{max} dividiert werden:

$$\frac{j}{j_{max}} = \frac{t}{t_{max}} \exp\left(-\frac{t^2 - t_{max}^2}{2t_{max}^2}\right) \quad (5.8)$$

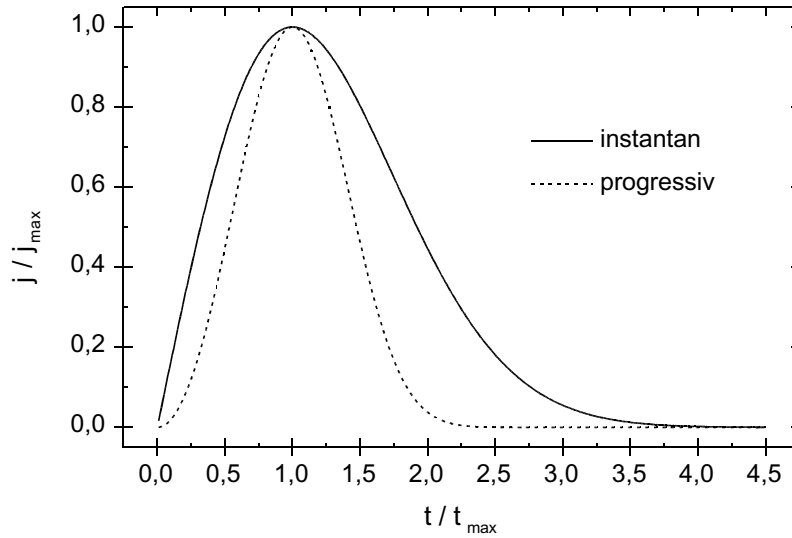


Abbildung 5.2: Dimensionslose Darstellung der Kurven für instantane und progressive Keimbildung.

- progressive Keimbildung:

$$j(t) = \frac{A\pi neN_0k^2}{\rho} t^2 \exp\left(-\frac{A\pi N_0k^2}{3\rho^2} t^3\right) \quad (5.9)$$

Auch bei der progressiven Keimbildung steigt die Stromstärke zunächst an, erreicht ein Maximum, und fällt dann wieder ab. Die dimensionslose Darstellung hat die Form:

$$\frac{j}{j_{max}} = \frac{t^2}{t_{max}^2} \exp\left(-\frac{2(t^3 - t_{max}^3)}{3t_{max}^3}\right) \quad (5.10)$$

Die Unterschiede zwischen instantaner und progressiver Keimbildung sind in der dimensionslosen Auftragung besonders gut zu erkennen (Abb. 5.2). Durch die zusätzliche Auftragung einer experimentell gemessenen Transiente kann entschieden werden, welchem Keimbildungsmechanismus die untersuchte Abscheidung folgt.

5.1.2 Unterpotentialabscheidung

Bei der elektrochemischen Abscheidung eines Metalls auf einem anderen Metall wird bei vielen Systemen beobachtet, daß die Abscheidung der ersten Metallmonolage bereits bei positiveren Potentialen als die Volumenabscheidung stattfindet. Dieser

Vorgang wird als Unterpotentialabscheidung (upd, under potential deposition) bezeichnet [Kol 78]. Die Ursache ist eine Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, die stärker ist als die Wechselwirkung zwischen den Adsorbatatomen untereinander. Häufig tritt noch eine Koadsorption von Anionen auf, die dann sehr komplexe chemische und kristallographische Strukturen bilden können.

5.2 Literaturübersicht

Sluyters et al. führten Untersuchungen zur Abscheidung von Zink an einer Quecksilbertropfenelektrode durch. Mit Impedanzmessungen [Slu 75, Slu 82, Slu 84] und Mikroelektrode-Techniken [Slu 94, Slu 95] fanden sie, daß die Reduktion der Zinkionen in NaClO_4 -Lösung über zwei Eielektronenübertragungen stattfindet. Die Transferkoeffizienten ($\alpha_1 = 0,43$ und $\alpha_2 = 0,52$) und die Geschwindigkeitskonstanten ($A_1 = 0,0013$ und $A_2 = 0,045 \text{ cm s}^{-1}$) konnten ebenfalls bestimmt werden. Zusätzlich tritt nach den beiden Eielektronenübertragungen noch eine chemische Reaktion auf, die sich vor allem bei positiveren Potentialen (Oxidation des Zink) bemerkbar macht. Insgesamt wurde also ein EEC-Mechanismus gefunden [Slu 95].

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit der Abscheidung von Zink an Amalgamen mit Thallium und Indium [Slu 96], an Gallium [Slu 96a] und an Legierungen von Gallium mit Indium [Slu 99] oder Thallium [Slu 99a]. Ziel der Untersuchungen war es, einen Zusammenhang der Kinetik der Zinkabscheidung mit den elektronischen Eigenschaften des Substrats aufzufinden. Die Reduktion der Zink-Ionen erfolgt bei allen verwendeten Substratzusammensetzungen in zwei Schritten wie auch an reinem Quecksilber. Dabei ist der erste Schritt geschwindigkeitsbestimmend. Die Zusammensetzung der Elektrode (Substrat) zeigt einen deutlichen Einfluß auf die kinetischen Parameter der Zinkreduktion.

Koper und Schmickler [Schm 98] stellten eine Theorie für Elektronen- und Ionentransferreaktionen an Amalgam-Elektroden auf. Diese Theorie wurde auch auf das $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$ -System angewendet und mit experimentellen Daten verglichen.

Die Unterpotentialabscheidung von Zink auf Platin wurde von Aramata et al. ausgiebig untersucht [Ara 94, Ara 94a, Ara 95, Ara 96, Ara 97, Ara 97a, Ara 97b, Ara 98a]. An Untersuchungsmethoden wurde überwiegend die zyklische Voltammetrie, aber auch die Radiotracer-Methode (mit radioaktiv markierten Anionen), Infrarot-Messungen (FTIR, Fourier transform infrared reflection spectroscopy) und

die elektrochemische Quarz-Mikrowaage (EQCM, electrochemical quartz crystal microbalance) verwendet. Der Einfluß der Anionen (Sulfat, Phosphat und Halogenide) auf die Unterpotentialabscheidung des Zinks bei verschiedenen pH-Werten wurde besonders ausführlich untersucht. Zink zeigt auf allen drei niedrig indizierten Platin-Einkristallen und auch auf polykristallinem Platin eine Unterpotentialabscheidung, die in phosphathaltigen Elektrolyten am deutlichsten auftritt. Die Verschiebung gegenüber dem Gleichgewichtspotential beträgt etwa 1 V. Eine weitere Arbeit zur Unterpotentialabscheidung von Zink auf Platin stammt von El-Shafei [Sha 95]. Hier wurde aber die Abscheidung von Zink nur zur Charakterisierung von Platin-Oberflächen verwendet.

An polykristallinem Palladium wird ebenfalls eine Unterpotentialabscheidung von Zink in phosphathaltigen Elektrolyten beobachtet [Ara 94]. Hier liegt die Unterpotentialverschiebung in der Nähe von 1V.

Aramata et al. führten auch Messungen zur Unterpotentialabscheidung von Zink auf Gold durch [Ara 94, Ara 94b, Ara 98]. Bei den niedrig indizierten Gold-Einkristallen trat eine Unterpotentialabscheidung bei allen verwendeten Elektrolyten (Phosphat, Perchlorat und Chlorid) auf. Die Verschiebung gegenüber dem Gleichgewichtspotential beträgt etwa 0,7 V. Bei Au(111) in einem phosphathaltigen Elektrolyt wurden auch STM-Messungen (STM, scanning tunneling microscope) durchgeführt [Ara 98a]. Da aber auf dem abgeschiedenen Zink eine Lage Phosphat adsorbiert wurde, konnten keine Aussagen über die Anordnung der darunterliegenden Zinkatome gemacht werden. Bereits einige Jahre zuvor wurde die Unterpotentialabscheidung von Zink auf polykristallinem Gold und Silber von Kolb untersucht [Kol 78]. Die Unterpotentialverschiebung beträgt 0,59 V für Gold und 0,13 V für Silber.

Adzic et al. [Adz 81] untersuchten die Zinkabscheidung auf polykristallinem Silber aus alkalischer Lösung. Im Unterpotentialbereich wird etwa eine Monolage Zink abgeschieden. Die Unterpotentialverschiebung beträgt 0,15 V. Außerdem wurde die Bildung einer Legierung beobachtet. Untersuchungen zur Zinkabscheidung auf den niedrig indizierten Silbereinkristalloberflächen im UHV wurden von Kourouklis und Nix ausgeführt [Nix 94]. Dabei wurde dreidimensionales Clusterwachstum beobachtet. Möglicherweise tritt bei erhöhter Temperatur auch Legierungsbildung ein.

Die Abscheidung von Zink auf polykristallinen Zinkelektroden aus sauren Lösungen wurde von Gaiser und Heusler [Heu 70] untersucht. Aus dessen Messungen

folgt, daß die Abscheidung über zwei konsekutive Durchtrittsreaktionen mit adsorbiertem einwertigem Zink als Zwischenprodukt erfolgt.

Da die Abscheidung von Zink aus sauren sulfathaltigen Elektrolyten ein wichtiger technischer Prozeß in der Zinkgewinnung ist [Hol 85], gibt es noch eine ganze Reihe von Veröffentlichungen, die sich mit dem Einfluß von Verunreinigungen und Additiven auf die Zinkabscheidung befassen (z.B. [Wia 96]).

5.3 Zinkabscheidung

In den folgenden Unterkapiteln wird die Abscheidung von Zink auf den drei niedrig indizierten Silberoberflächen untersucht. Das letzte Unterkapitel befasst sich noch kurz mit der Abscheidung von Zink auf der (100)-Oberfläche von Gold.

5.3.1 Ag(111)

Ein zyklisches Voltammogramm im Bereich der Unterpotentialabscheidung von Zink auf einer Ag(111)-Elektrode ist in Abb. 5.3 dargestellt. Das Auftreten der zwei Peakpaare B/B' und C/C' deutet auf einen mehrstufigen Prozeß hin. An Peak B (-1,068 V) beträgt die Unterpotentialverschiebung bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s nur 25 mV. Die Hysterese zwischen Bildung und Auflösung beträgt bei beiden Peakpaaren etwa 30 mV und deutet auf eine kinetische Hemmung der jeweiligen Prozesse hin. Das Peakpaar B/B' weist noch eine Schulter auf der anodischen Seite auf, die bei noch kleineren Vorschubgeschwindigkeiten als weiterer Peak aufgelöst werden kann. Die in Peak B enthaltene Ladung entspricht etwa einer Monolage Zink. Auch das Peakpaar C/C' zeigt eine Schulter auf der anodischen Seite, die beim Rückscan deutlicher hervortritt. Die Ladung unter Peak C ist wesentlich größer als bei Peak B. Eine genaue Angabe ist wegen der Überlappung mit der Volumenabscheidung und dem störenden Einfluß der Wasserstoffentwicklung nicht möglich.

Die Volumenabscheidung des Zinks beginnt bei Potentialen, die nur wenig negativ von Peak C liegen (Abb. 5.4) und ist durch einen erneuten Anstieg des kathodischen Stroms gekennzeichnet. Beim weiteren kathodischen Potentialvorschub wird der Stromfluß zunehmend von der Andiffusion der Zinkionen zur Silberelektrode limitiert, wodurch der Strom wieder abfällt. Beim Rückscan wird das abgeschiedene Zink nach Überschreiten des Nernstpotentials (Gleichgewichtspotential, $j = 0$) wieder aufgelöst. Der Unterschied zum berechneten Nernstpotential (-1,093 V bei 1 mM Zn^{2+}) läßt sich darauf zurückführen, daß die Zinkionenkonzentration in der Nähe der Elektrodenoberfläche von der Zinkionenkonzentration im Elektrolyten, mit der das Nernstpotential berechnet wurde, abweicht. Die Auflösung unterliegt keiner Diffusionskontrolle und tritt deshalb als deutliches Strommaximum D' auf, das die Peaks C' und B' zunehmend überlagert. Die Abb. 5.4 zeigt auch, daß das Peakpaar C/C' nicht der Volumenabscheidung zugeordnet werden kann, obwohl diese sehr nahe am berechneten Nernstpotential (-1,093 V) liegen. Bei einem Umkehrpotential

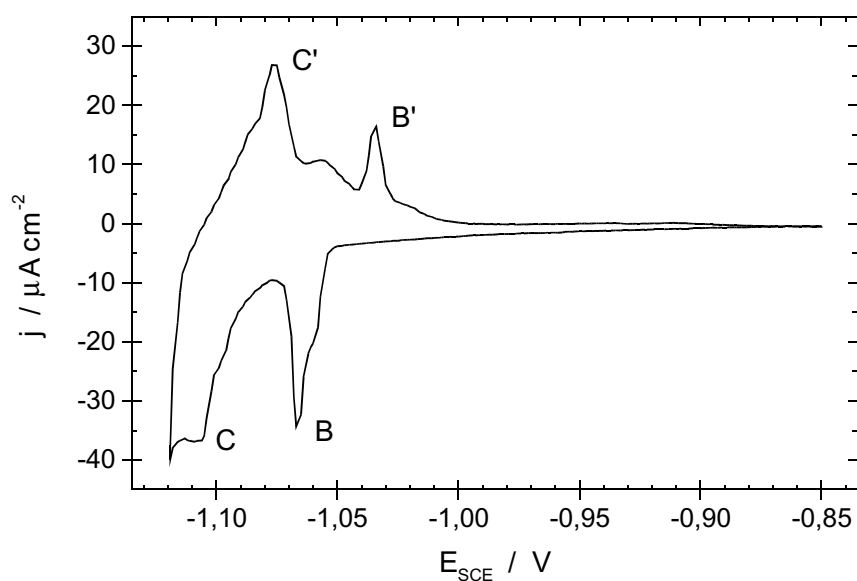


Abbildung 5.3: Zyklisches Voltammogramm der Zinkabscheidung auf Ag(111); 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 1 \text{ mV/s}$.

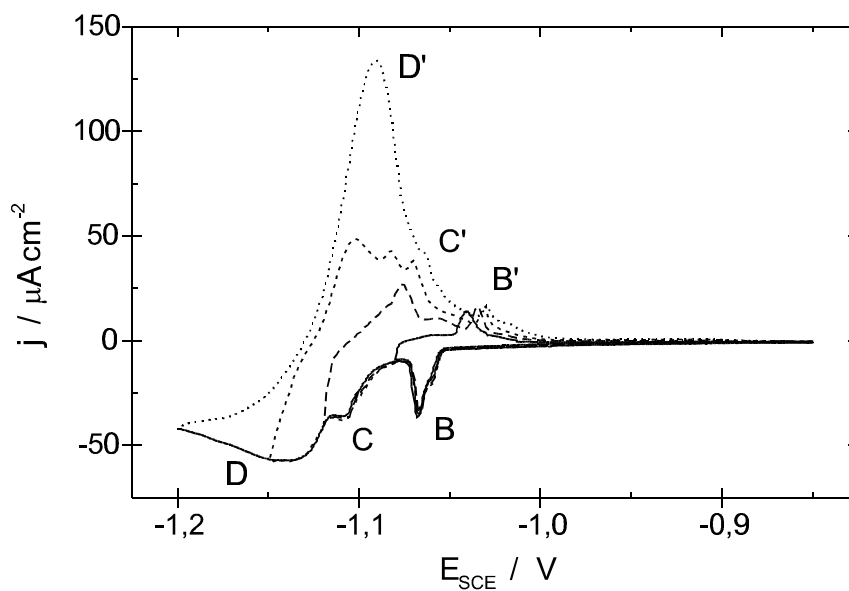


Abbildung 5.4: Serie von zyklischen Voltammogrammen der Zinkabscheidung auf Ag(111); 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 1 \text{ mV/s}$. Das Nernstpotential liegt bei -1,093 V.

von -1,15 V tritt kathodisch von Peak C' noch ein weiterer Peak im Rückscan auf.

Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten verschmelzen die Peaks B, C und D zu einem einzigen Strommaximum, wie die Serie von zyklischen Voltammogrammen in Abb. 5.5 zeigt. Der, mit zunehmender Zinkabscheidung größer werdende, Peak D' kennzeichnet die Auflösung der Volumenphase, während der zweite, sich kaum in seiner Größe ändernde, Peak der Auflösung einer Zinkmonolage zugeordnet werden kann. Das breite, sehr symmetrische Peakpaar A/A', das in Abb. 5.5 zusätzlich in einem Voltammogramm mit Umkehrpotential -1,0 V vergrößert dargestellt ist, beinhaltet ungefähr 10 % der Ladung einer Monolage Zink. Ursache ist eine ungeordnete Adsorption ohne feste Struktur, wie sie bei einigen anderen Systemen auch gefunden wurde [Höl 95]. Auffällig ist, daß der Peak A' nach Ausbildung einer Monolage Zink deutlich an Größe zunimmt. Ursache könnte die Bildung einer Oberflächenlegierung oder einer schwerlöslichen Hydroxydschicht auf dem abgeschiedenen Zink sein, die in den nur schwach sauren Elektrolyten die Zinkauflösung behindert.

Das Anion im Grundelektrolyt (ClO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- oder J^-) hat im Bereich der Zinkabscheidung nur einen sehr geringen Einfluß auf die Form der Voltammogramme, obwohl der Beginn der Abscheidung im Bereich der Anionenadsorption liegt. Dies gilt besonders für die stark adsorbierenden Anionen J^- und Cl^- . Bei diesen Anionen kommt es an Peak A (A') zu einer geringen Verschiebung. Bei dem nicht oder nur schwach adsorbierenden ClO_4^- tritt das Peakpaar B/B' schon bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 1 mV/s als Doppelpeak auf. Möglicherweise unterdrücken die stärker adsorbierten Anionen die Adsorption der Zinkionen an bestimmten Stellen des Ag(111)-Substrats.

Zur Untersuchung des Keimbildungsverhaltens wurden Stromtransienten aufgenommen. Die Abb. 5.6 zeigt eine Serie von Stromtransienten am Peak B in 50 mM KClO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$. Deutlich sind die steigenden Transienten, die auf einen Keimbildungsprozeß hinweisen, zu erkennen. Gleichzeitig findet aber noch die Entwicklung von Wasserstoff statt, so daß der Transientenstrom auch bei längerer Wartezeit nicht auf Null zurückgeht. Eine dimensionslose Auftragung der Transienten deutet auf eine instantane 2D-Keimbildung hin. Jedoch treten bei kurzen Zeiten (Adsorption) und bei langen Zeiten (Wasserstoffentwicklung) Abweichungen auf. Auch bei Peak C werden steigende Transienten erhalten. Bei dem Peak B' und besonders bei Peak C' können bisher noch keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.

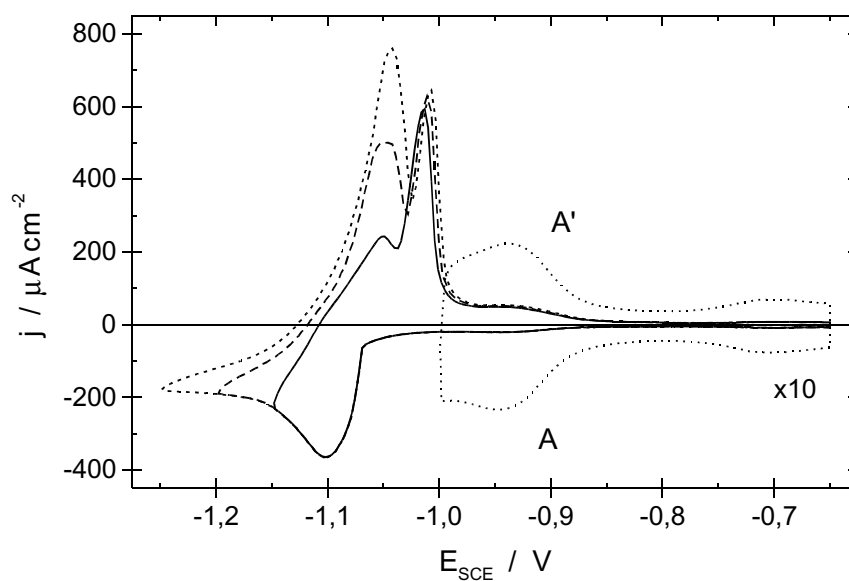


Abbildung 5.5: Serie von zyklischen Voltammogrammen der Zinkabscheidung auf Ag(111) in 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 50$ mV/s. Der Bereich bis -1,0 V ist in einer 10-fachen Vergrößerung abgebildet.

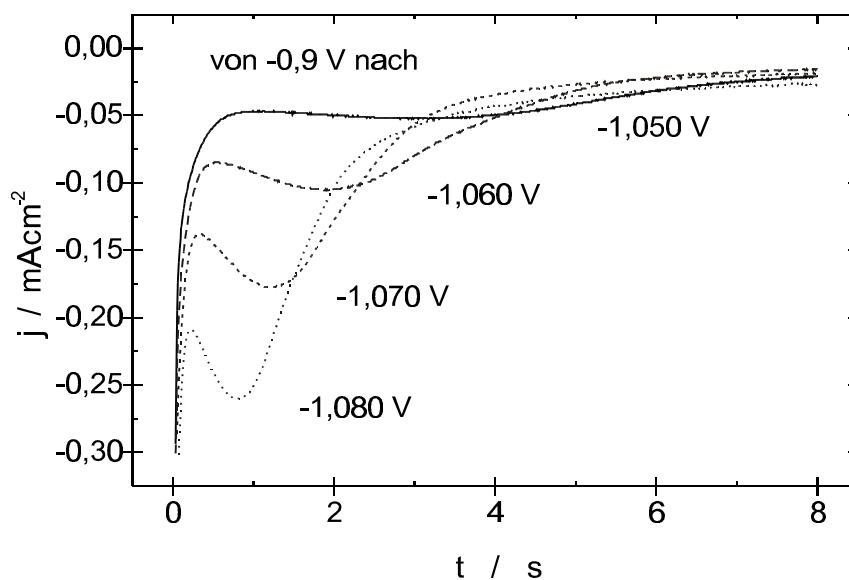


Abbildung 5.6: Stromtransienten nach Potentialsprüngen von -0,9 V zu den angegebenen Potentialen; Ag(111) in 0,05 M KClO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

In den, für die meisten Messungen zur Zinkabscheidung verwendeten, schwach saueren Elektrolyten (pH 5-6) treten positiv vom Nullladungspotential keinerlei Veränderungen in den zyklischen Voltammogrammen und den Kapazitätskurven auf. Aber negativ vom Nullladungspotential wird parallel zur Abscheidung von Zink auch Wasserstoff entwickelt, wobei die Wasserstoffentwicklung an Zink eine höhere Überspannung aufweist als an Silber. Die Wasserstoffentwicklung äußert sich bei den zyklischen Voltammogrammen in einer Verschiebung zu kathodischen Strömen bei zunehmend negativen Potentialen (die Voltammogramme "hängen"). Eine Ermittlung der geflossenen Ladung unter den einzelnen Peaks durch Integration der Voltammogramme wird dadurch sehr erschwert oder sogar unmöglich. Besonders deutlich tritt dieses Problem bei sehr kleinen Vorschubgeschwindigkeiten auf. Die Verwendung von neutralen oder sogar alkalischen Elektrolyten scheitert an den amphoteren Eigenschaften des Zinkhydroxid [Hol 85]. Bei Zugabe von wenig Natronlauge zu den verwendeten, leicht sauren Elektrolyten fällt zunächst ein weißer Niederschlag von Zn(OH)_2 aus. Bei sehr schwach alkalischen Lösungen dauert es oft mehrere Stunden bis die Fällung sichtbar wird. Dieser Niederschlag geht bei Zugabe weiterer Natronlauge in Form von Zinkationen $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ wieder in Lösung. Abb. 5.7 zeigt eine Serie von Zyklovoltammogrammen, die bei schrittweiser Zugabe von Natronlauge zum Elektrolyten erhalten wurden. Deutlich ist die Abnahme der Volumenabscheidungspeaks und der Stromdichte am Umkehrpotential aufgrund der Abnahme der Konzentration an Zn^{2+} -Ionen wegen der Zn(OH)_2 -Bildung zu erkennen. Im Rückscan tritt ein neuer, scharfer Peak bei -0,8 V und ein weiterer breiter Peak mit kleiner Stromdichte bei -0,35 V (in Abb. 5.7 nicht sichtbar) auf. Für diese Peaks könnte die Bildung einer schwerlöslichen Zinkhydroxidschicht verantwortlich sein. Unterstützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß diese Peaks nur in neutralen oder schwach basischen Elektrolyten auftreten. Nach Zugabe von weiterer Natronlauge bis zur Auflösung des gesamten ausgefallenen Zn(OH)_2 erhält man ein sehr großes, scharfes Strommaximum im kathodischen Scan und zwei Peaks im anodischen Scan (Abb. 5.8). Sehr ähnliche Voltammogramme wurden auch von Adzic et al. [Adz 81] bei der Abscheidung von Zink auf polykristallinem Silber aus sehr alkalischen Elektrolyten beobachtet.

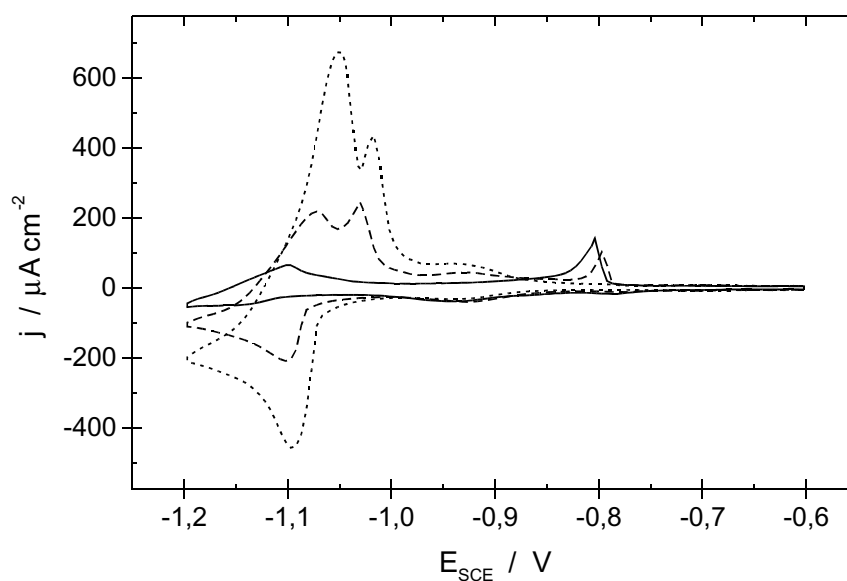


Abbildung 5.7: Serie von zyklischen Voltammogrammen der Zinkabscheidung auf Ag(111) in 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ bei schrittweiser Zugabe von NaOH; $v = 50 \text{ mV/s}$.

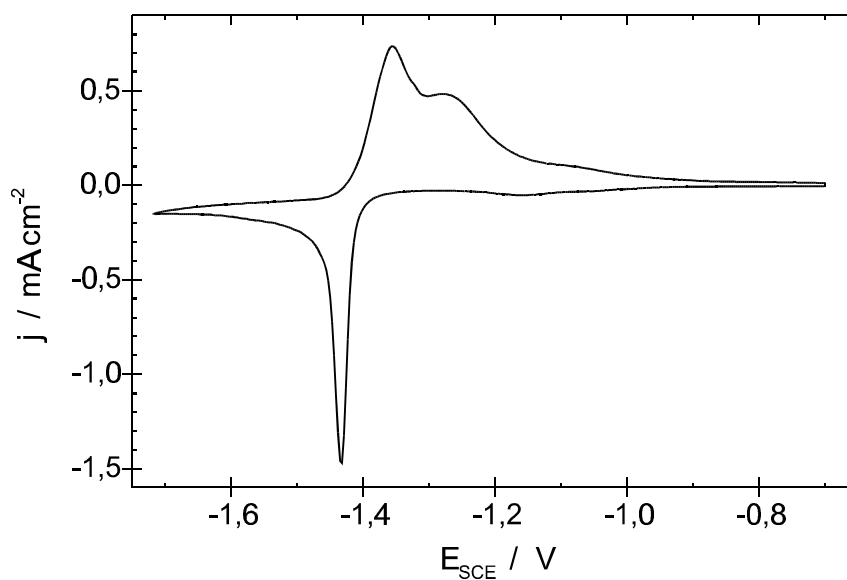


Abbildung 5.8: Zyklisches Voltammogramm der Zinkabscheidung auf Ag(111) in alkalischer Lösung (pH 10); 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 50 \text{ mV/s}$.

5.3.2 Ag(100)

Auch auf Ag(100) erfolgt die Abscheidung von Zink in mehreren Stufen. Dazu zeigt die Abb. 5.9 eine Serie von zyklischen Voltammogrammen einer Ag(100)-Elektrode in KClO_4 -Lösung. Die Vorschubgeschwindigkeit beträgt 1 mV/s. Wie schon bei Ag(111) tritt zu Beginn der Abscheidung ein kleines, breites, sehr symmetrisches Peakpaar (A/A') auf, das etwa 10 % der Ladung einer Monolage Zink beinhaltet und einer ungeordneten Adsorption zugeordnet werden kann. Dieses Peakpaar ist in der Abb. 5.10 in einer 5-fachen Vergrößerung hervorgehoben. Der Peak B tritt als Doppelpeak auf und enthält etwa die Ladung einer Monolage Zink. In manchen Messungen besteht der Peak B nur aus einem einzigen Maximum. Es konnte aber noch nicht geklärt werden, ob dies an einer unterschiedlichen Oberflächenqualität oder an geringen Änderungen am pH-Wert des Elektrolyten liegt. Im ersten Fall wäre der Doppelpeak auf die Abscheidung an verschiedenen Stellen der Oberfläche (Stufenkanten oder Terrassen) zurückzuführen. Der andere Fall wäre die Entstehung von anderen Zinkverbindungen (wie z.B. $[\text{Zn}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^+$) in Elektrolyten mit höherem pH-Wert. Mit einem gemessenen Potential von -1080 mV für die Volumenabscheidung ergibt sich eine Unterpotentialverschiebung von nur 40 mV für Peak B. Der Auflösungspeak B' ist um 40 mV zu positiveren Potentialen verschoben und besteht im Gegensatz zu Peak B immer aus nur einem Maximum. Der folgende Peak C liegt sehr nah am Gleichgewichtspotential und zeigt eine schwach ausgeprägte Schulter auf der anodischen Seite. Auch der zugehörige Gegenpeak C' weist eine Schulter auf und ist um 30 mV zu positiveren Potentialen verschoben. Die zu Peak C gehörende Ladung kann wegen der Überlappung mit der Volumenabscheidung und dem Einfluß der Wasserstoffentwicklung nicht genau bestimmt werden. Wahrscheinlich werden dort aber mehr als nur eine Monolage Zink abgeschieden. Der Volumenabscheidung bzw Auflösung kann das Peakpaar D/D' zugeordnet werden. In Abb. 5.9 wird der Peak D von dem Strom der Wasserstoffentwicklung überlagert und tritt deshalb nur als Schulter auf. Mit zunehmender Zinkabscheidung nimmt der Auflösungspeak D' stark zu. Dies ist in Abb. 5.10 bei einer höheren Vorschubgeschwindigkeit dargestellt. Dort ist auch die Abnahme der Stromdichte aufgrund der Diffusionsbegrenzung erkennbar. Die starke Zunahme der Stromdichte im Bereich von Peak B' nach der Volumenabscheidung könnte auf die Bildung einer Oberflächenlegierung zurückgeführt werden. Eine andere Möglichkeit wäre, daß sich auf

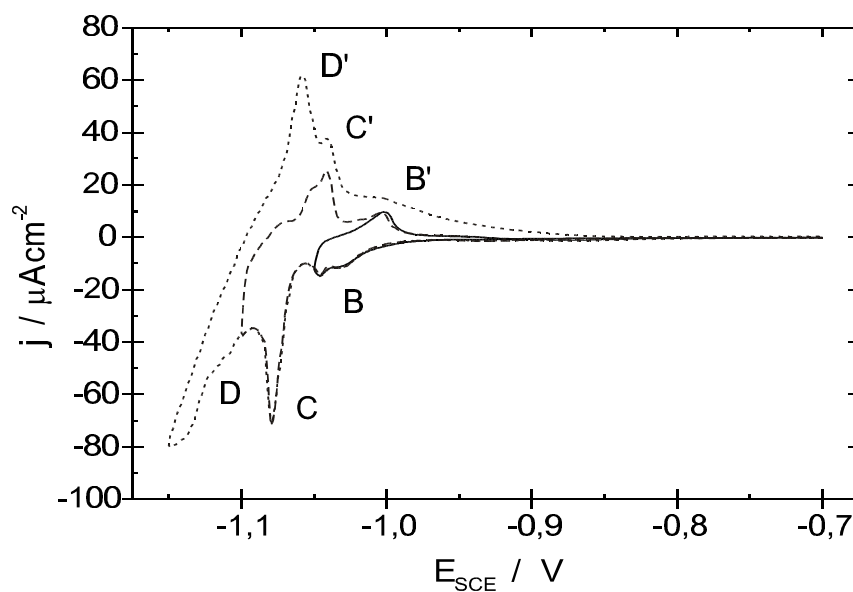


Abbildung 5.9: Serie von zyklischen Voltammogrammen der Zinkabscheidung auf Ag(100); 0,05 M KClO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 1 \text{ mV/s}$.

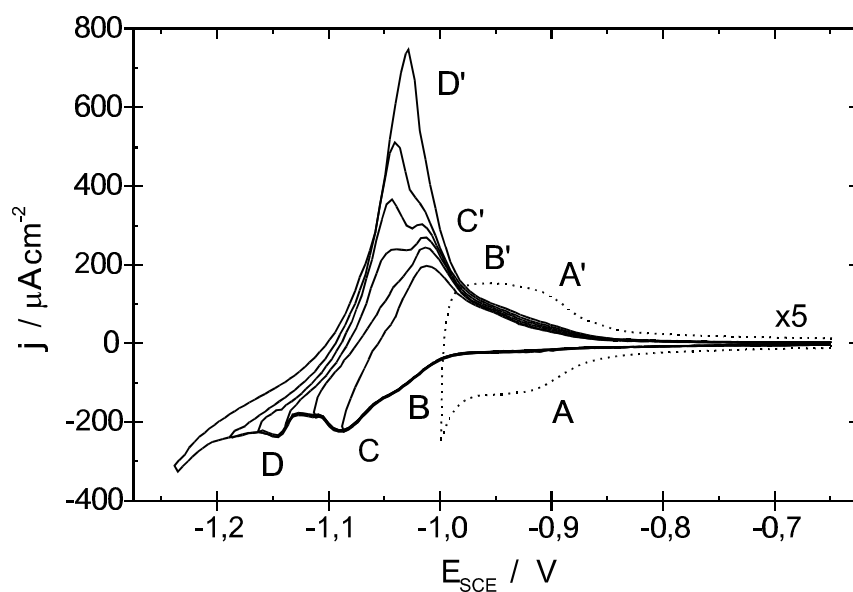


Abbildung 5.10: Serie von zyklischen Voltammogrammen der Zinkabscheidung auf Ag(100); 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM ZnSO_4 ; $v = 50 \text{ mV/s}$. Der Bereich bis -1,0 V ist in einer 5-fachen Vergrößerung abgebildet.

dem Zink eine Hydroxydschicht ausbildet, die in den nur schwach sauren Elektrolyten die Auflösung hinauszögert.

Der Einfluß der Anionen auf die Zinkabscheidung bei Ag(100) wird deutlich, wenn ein Grundelektrolyt mit schwächer adsorbierenden Perchlorat-Anionen verwendet wird. Bereits die Zugabe einer geringen Menge Natriumsulfat führt zu einer Veränderung im zyklischen Voltammogramm. Betroffen sind vor allem die Peakpaare B/B' und C/C'. In sulfathaltigen Elektrolyten ist das Peakpaar B/B' nicht so gut ausgeprägt und die Schulter an Peak C ist deutlicher sichtbar. Diese Effekte können mit der Blockierung von bestimmten Adsorptionsplätzen für das Zink durch das bereits adsorbierte Sulfat erklärt werden.

Zur weiteren Untersuchung der Abscheidungsprozesse wurden Stromtransienten aufgenommen. Eine Serie von Transienten, die sich über den gesamten Unterpotentialbereich bis in die Volumenabscheidung hinein erstreckt, ist in Abb. 5.11 wiedergegeben. Deutlich ist zu erkennen, daß bei den Transienten mehrere Prozesse nacheinander ablaufen. Bei der Transiente zu -1,08 V setzt der ansteigende Teil erst sehr spät ein. Während dieser Zeit läuft der Abscheidungsprozeß, dem der Peak B im zyklischen Voltammogramm angehört, ab. Bei geeignet gewählten Potentialsprüngen kann in diesem Bereich ein weiteres Maximum erhalten werden. Wenn das Maximum B als Doppelpeak auftritt, werden sogar zwei Maxima sichtbar (Abb. 5.12). Auch diese beiden Maxima können mit geeigneten Sprungparametern in einzelne Maxima aufgelöst werden. Der ansteigende Teil der Transiente zu -1,08 V und die Maxima bei den anderen Transienten können dem Prozeß am Peak C zugeordnet werden. Nach einer längeren Wartezeit bei Potentialen negativ von Peak B tritt bei einem Potentialsprung über den Peak C nur noch ein einzelnes Maximum in der Transiente auf (Abb. 5.12). Ein Vergleich der erhaltenen Transienten in der reduzierten Darstellung mit den Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen erbrachte keine Übereinstimmungen. Entweder handelt es sich nicht um einfache Keimbildungs- und Wachstumsprozesse oder die Überlagerung der einzelnen Reaktionen (verschiedene Stufen der Zinkabscheidung und die begleitende Wasserstoffentwicklung) lassen keine Auswertung in dieser Form zu.

Erwartungsgemäß führt der Übergang zu alkalischen Elektrolyten bei Ag(100) ebenfalls zu Veränderungen im Abscheidungsverhalten. Die Abb. 5.13 zeigt ein zyklisches Voltammogramm in einer Na_2SO_4 -Lösung als Grundelektrolyt nach Zugabe von Natronlauge bis zur Auflösung des $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -Niederschlags. Der kathodi-

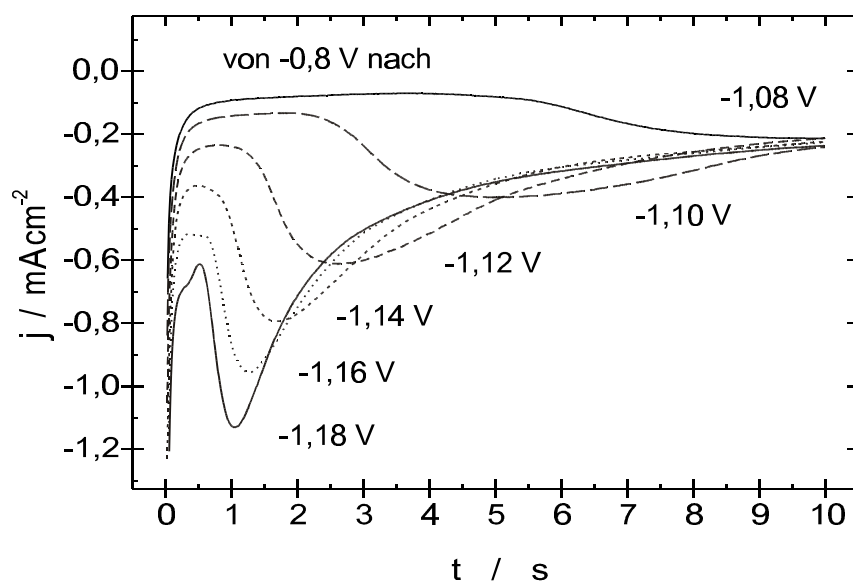


Abbildung 5.11: Stromtransienten nach Potentialsprüngen von $-0,8 \text{ V}$ zu den angegebenen Potentialen; $\text{Ag}(100)$ in $0,05 \text{ M KClO}_4 + 1 \text{ mM Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

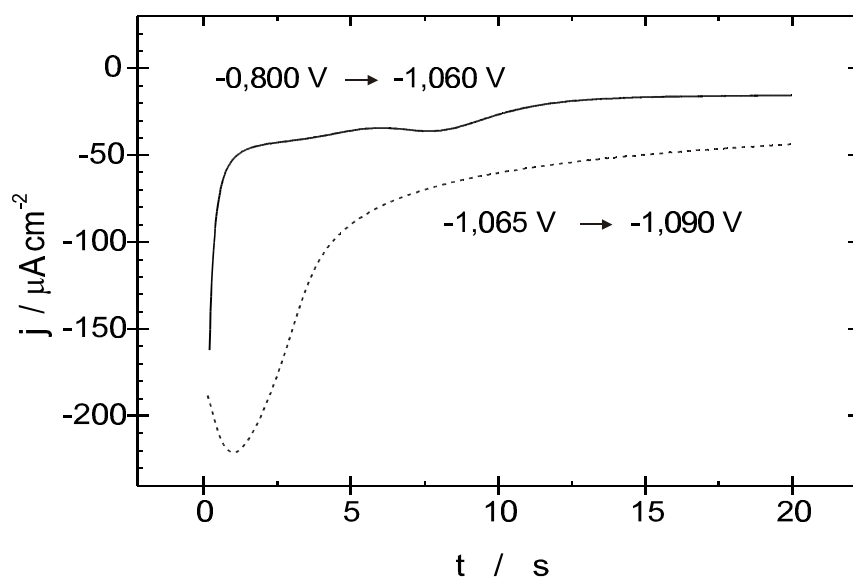


Abbildung 5.12: Stromtransienten von $-0,8 \text{ V}$ nach $-1,06 \text{ V}$ bzw. von $-1,065 \text{ V}$ nach $-1,09 \text{ V}$; $\text{Ag}(100)$ in $0,05 \text{ M KClO}_4 + 1 \text{ mM Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

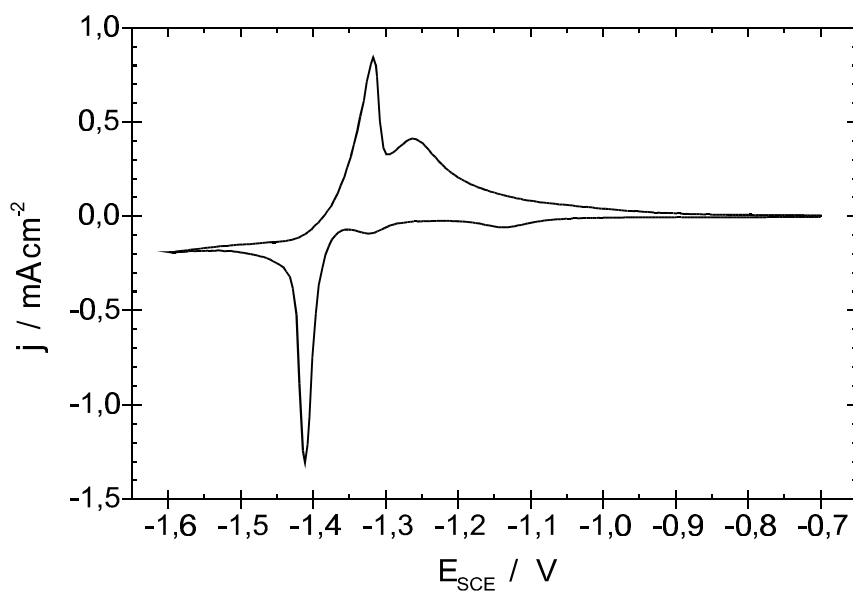


Abbildung 5.13: Zyklisches Voltammogramm der Zinkabscheidung auf Ag(100) in alkalischer Lösung (pH 10); 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 50 \text{ mV/s}$.

sche Scan zeigt zwei kleine Strommaxima gefolgt von einem sehr großen, scharfen Strompeak bei -1410 mV. Im Rückscan tritt ein scharfer Peak und ein kleineres Strommaximum auf. Auffallend ist die Ähnlichkeit mit den bei Ag(111) erhaltenen Zyklovoltammogrammen.

5.3.3 Ag(110)

Bei der Abscheidung von Zink auf Ag(110) treten deutliche Unterschiede im Vergleich zu den beiden bisher untersuchten Silberoberflächen auf. Am auffälligsten ist, daß sich im Unterpotentialbereich nur ein Peakpaar A/A' befindet. Dieses Peakpaar ist zusammen mit der Volumenabscheidung in Abb. 5.14 wiedergegeben.

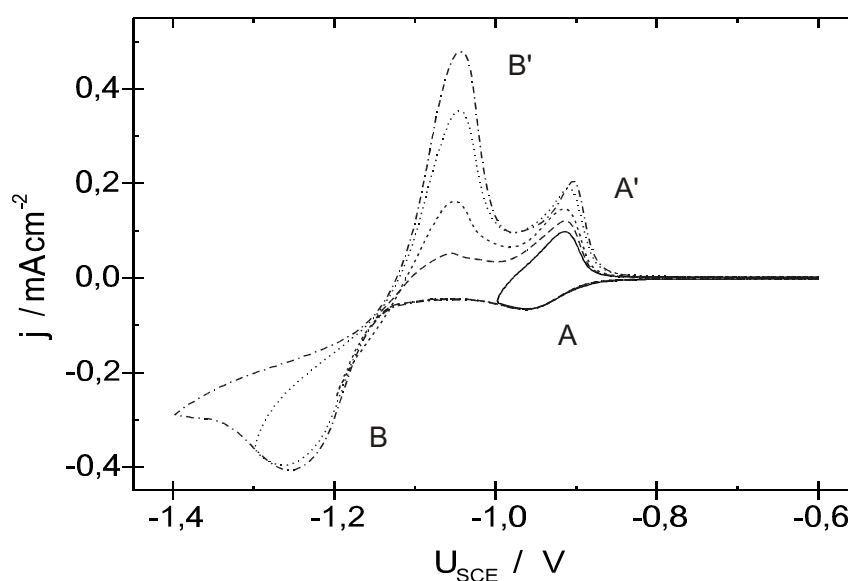


Abbildung 5.14: Serie von zyklischen Voltammogrammen der Zinkabscheidung auf Ag(110) in 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 50 \text{ mV/s}$.

Auch bei kleineren Vorschubgeschwindigkeiten treten keine weiteren Peaks auf. Im Rückscan nimmt das Peakpaar A/A' bei zunehmender Abscheidung von Zink etwas an Größe zu und enthält ungefähr die Ladung einer Monolage Zink. Die Unterpotentialverschiebung beträgt 130 mV und stimmt gut mit den Werten an polykristallinem Zink überein [Kol 78]. Der Volumenabscheidung bzw Auflösung kann das Peakpaar B/B' zugeordnet werden. Der Auflösungspeak B' gewinnt mit zunehmender Zinkabscheidung deutlich an Größe. Möglicherweise ist daran die Bildung einer Oberflächenlegierung beteiligt. Eine weitere Möglichkeit wäre, daß die Bildung der Zinkmonoschicht ein sehr langsamer Prozeß ist und erst im Verlauf der Volumenabscheidung beendet wird.

Transientenmessungen am Peakpaar A/A' führten zu keinen steigenden Transi-

enten. Aussagen über das Keimbildungsverhalten an diesem Peakpaar sind bisher noch nicht möglich.

5.3.4 Au(100)

Gold kristallisiert wie auch Silber in der kubisch-dichtesten Packung (fcc). Der Durchmesser der Goldatome ist mit 2,884 Å nur wenig kleiner als der Durchmesser der Silberatome (2,889 Å).

Im Unterschied zu Silber tritt bei Gold das Phänomen der Oberflächenrekonstruktion auf [Kol 93]. Dabei wird zur Minimierung der Oberflächenspannung die erste Atomlage umgeordnet, wobei eine dichtere Packung der Oberflächenatomen erhalten wird. Die Herstellung der rekonstruierten Goldoberflächen kann durch Flammentempnern erfolgen (thermische Rekonstruktion). Bei Abwesenheit von spezifisch adsorbierenden Anionen bleibt die Rekonstruktion auch im Elektrolyten erhalten, sofern das Elektrodenpotential ausreichend negativ vom Nullladungspotential gehalten wird. Beim Anlegen eines positiven Potentials wird die Rekonstruktion durch die Adsorption von Anionen aufgehoben. Die Rekonstruktion bildet sich teilweise zurück, wenn das ursprüngliche negative Potential wieder angelegt wird (potentialinduzierte Rekonstruktion).

Besonders ausgeprägt ist der Unterschied zwischen der rekonstruierten und der nicht rekonstruierten Oberfläche bei Au(100). Die rekonstruierte Au(100)-(hex)-Oberfläche (hexagonale Anordnung der Atome) hat eine um über 20 % höhere Packungsdichte als die unrekonstruierte Au(100)-(1x1)-Oberfläche (quadratische Anordnung der Atome). Bei der Aufhebung der Rekonstruktion bilden die überzähligen Goldatome kleine Inseln, die bei positiven Potentialen langsam zu größeren Inseln zusammenwachsen. In den zyklischen Voltammogrammen ist die Aufhebung der Rekonstruktion durch die spezifische Adsorption von Anionen an einem ausgeprägten Strommaximum im anodischen Potentialdurchlauf erkennbar.

Die Nullladungspotentiale von Gold liegen bei wesentlich positiveren Potentialen (Au(100)-(hex): +280 mV, Au(100)-(1x1): +50 mV, [Str 98]) als diejenigen von Silber. Eine Überlappung des Potentialbereichs der Anionenadsorption mit dem Bereich der Zinkabscheidung ist also viel geringer als bei Silber.

Ein zyklisches Voltammogramm der Abscheidung von Zink auf einer Goldelektrode mit der Orientierung (100) ist in Abb. 5.15 und 5.16 dargestellt. Trotz der hohen Vorschubgeschwindigkeit von 50 mV/s sind mehrere Peakpaare erkennbar. Die Abscheidung beginnt mit einer ungeordneten Adsorption (ca. 10% einer Monolage Zink), der ein Doppelpeak A_1/A_2 folgt. Zur besseren Übersicht ist dieser

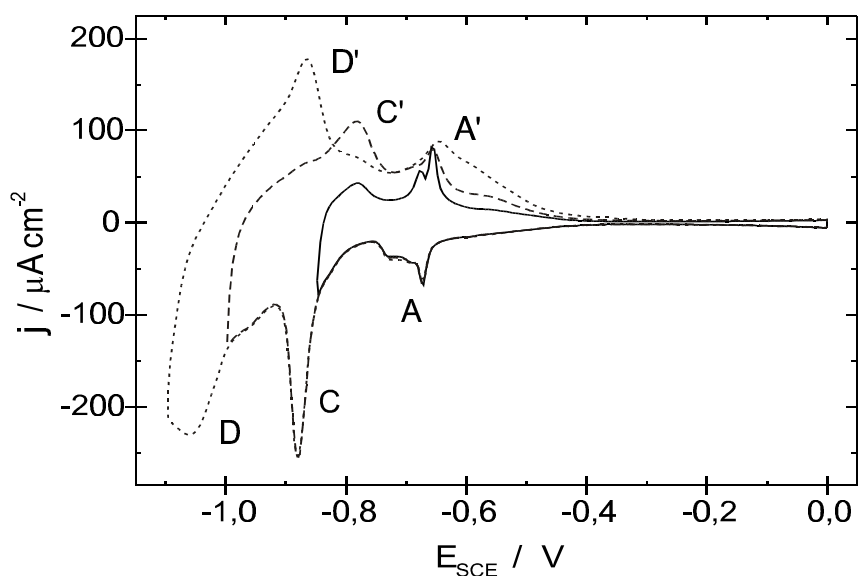


Abbildung 5.15: Serie von zyklischen Voltammogrammen der Zinkabscheidung auf Au(100) in 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 50 \text{ mV/s}$.

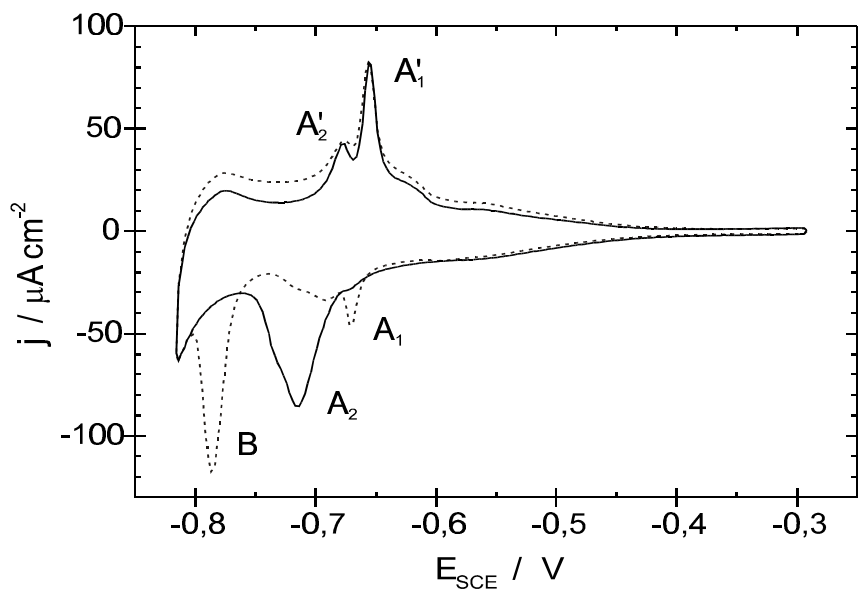


Abbildung 5.16: Zinkabscheidung auf Au(100); erster ($\cdots$) und zweiter ($—$) Zyklus nach dem Flammentempern; 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 50 \text{ mV/s}$.

Doppelpeak in Abb. 5.15 nur mit A gekennzeichnet. Somit beträgt die Unterpotentialverschiebung am Peak A 420 mV. Das Aussehen dieses Doppelpeaks A hängt entscheidend von dem Zustand der Elektrodenoberfläche ab. Bei rekonstruierten (flammengetemperten) Oberflächen und bei längeren Wartezeiten bei positiven Potentialen ($> 0,5$ V) wird ein sehr scharfer Peak A_1 und ein wenig ausgeprägter Peak A_2 erhalten. Wird dagegen bei negativen Potentialen (z.B. $-0,3$ V, potentialinduzierte Rekonstruktion) gewartet, verschwindet Peak A_1 fast und es tritt ein großer Peak A_2 hervor. Das Gegenpeakpaar A'_1/A'_2 (bzw. A in Abb. 5.15) behält jedoch seine Form. Die Ladung unter Peak A (bzw. A_1, A_2) entspricht etwa 30% einer Monolage Zink. Peak B tritt nur bei frisch präparierten (flammengetemperten) Elektroden auf und hängt damit mit der Aufhebung der Rekonstruktion zusammen. In dem folgenden Peak C werden die, zur Vollendung der ersten Monolage noch fehlenden, 70% einer Monolage Zink abgeschieden. Auch der Peak D gehört noch in den Unterpotentialbereich. Dort wird ungefähr eine weitere Monolage Zink abgeschieden. Jedoch macht sich dort die Wasserstoffentwicklung in den schwach sauren Elektrolyten bemerkbar, so daß genaue Angaben schwierig sind. Negativ von Peak D beginnt dann die Volumenabscheidung (in Abb. 5.15 nicht sichtbar). Wie schon bei Silber führt die zunehmende Abscheidung von Zink bei der Wiederauflösung zu einer Vergrößerung von Peak A' . Als Ursache kommt die Bildung einer Oberflächenlegierung oder einer Hydroxydschicht auf dem abgeschiedenen Zink, die in den nur schwach sauren Elektrolyten die Zinkauflösung behindert, in Frage.

Experimente zur Zinkabscheidung auf Au(100) wurden auch schon von Moniwa und Aramata [Ara 94b] durchgeführt. In Natriumperchloratlösung fanden sie nur ein Peakpaar, das wahrscheinlich mit dem hier vorgestellten Peakpaar A/ A' identisch ist. Aber in Natriumchloridlösung traten bei den Autoren zwei Peakpaare auf. Jedoch liegen alle Peaks bei positiveren Potentialen, obwohl mit geringeren Zinkionenkonzentrationen gearbeitet wurde.

5.3.5 Vergleich der niedrigindizierten Silberoberflächen

Das Verhalten der (111)- und (100)-Oberflächen von Silber bei der elektrochemischen Abscheidung von Zink ist sehr ähnlich. Auf beiden Flächen werden mindestens zwei Monolagen Zink abgeschieden, bevor die Volumenabscheidung einsetzt. Die Abscheidung erfolgt stufenweise und führt in den zyklischen Voltammogrammen zu zwei Peakpaaren, die erst bei kleinen Vorschubgeschwindigkeiten aufgelöst werden können. Der erste Abscheidungspeak weist eine Unterpotentialverschiebung von nur 25 mV (Ag(111)) bzw. 40 mV (Ag(100)) auf. Im Unterschied zu Ag(111) und Ag(100) tritt bei Ag(110) im Unterpotentialbereich nur ein Peakpaar auf, dessen Verschiebung von dem Gleichgewichtspotential 130 mV beträgt. Die geflossene Ladung entspricht etwa einer Monolage Zink.

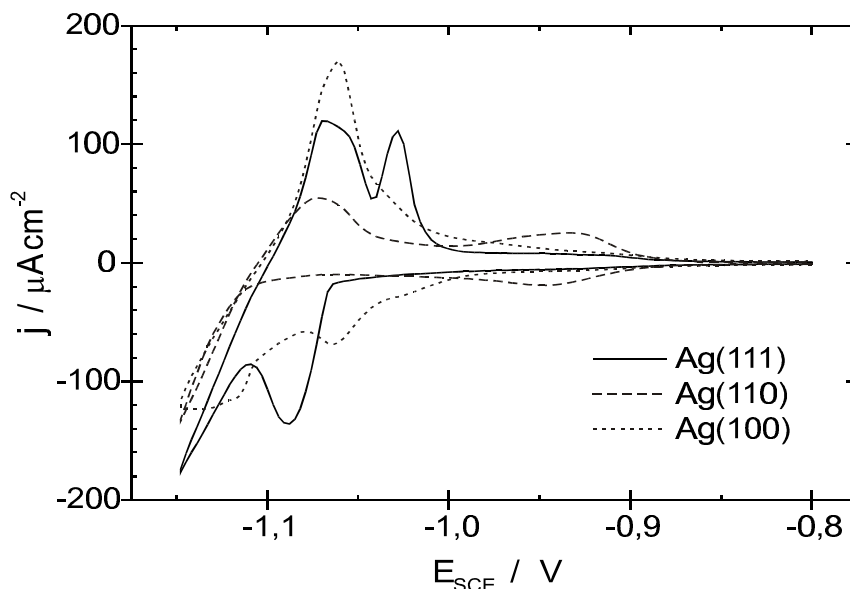


Abbildung 5.17: Zyklische Voltammogramme der Zinkabscheidung auf den niedrigindizierten Silberoberflächen; 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$; $v = 10$ mV/s.

In der Abb. 5.17 ist je ein zyklisches Voltammogramm der Zinkabscheidung auf den drei niedrig indizierten Silberoberflächen dargestellt. Bei der Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s können die einzelnen Peakpaare noch nicht gut aufgelöst werden. Aber der Unterschied zwischen Ag(110) und Ag(111)/Ag(100) ist gut zu erkennen.

Der Einfluß der verwendeten Anionen in den Elektrolyten auf die Abscheidung ist nicht sehr ausgeprägt. Aber ein Übergang von sauren zu alkalischen Elektrolyten führt zu drastischen Änderungen im Abscheidungsverhalten. Ursache ist die Bildung von Zinkhydroxid bzw. von Zinkationen in der Lösung. Bei allen Abscheidungspeaks werden steigende Transienten erhalten, die jedoch keinem der einfachen Keimbildungs- und Wachstumsmodelle zugeordnet werden konnten.

Das Auftreten von einwertigem Zink als Zwischenprodukt während der Abscheidung konnte noch nicht nachgewiesen werden. Die aufgenommenen Stromtransienten und Impedanzspektren waren wegen der vielen gleichzeitig ablaufenden Prozesse (Keimbildung, Zinkabscheidung und besonders Wasserstoffentwicklung) nicht vernünftig auswertbar. Auch das von Sluyters et al. [Slu 95] angewendete Verfahren konnte nicht auf dieses System übertragen werden.

5.3.6 Zusammenfassung

Es wurden zyklische Voltammogramme und Stromtransienten der drei niedrig indizierten Silberoberflächen im Unterpotentialbereich und im Bereich der Volumenabscheidung von Zink aufgenommen. Alle diese Flächen zeigen eine Abscheidung positiv vom Gleichgewichtspotential. Bei Ag(111) und Ag(100) treten jeweils zwei Peakpaare im Unterpotentialbereich auf, wobei die Unterpotentialverschiebung kleine Werte aufweist (25 mV bzw. 40 mV). An allen Abscheidungspeaks werden steigende Transienten erhalten, die auf einen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus hinweisen. Dagegen tritt bei Ag(110) nur ein Peakpaar im Unterpotentialbereich auf. Die Unterpotentialverschiebung beträgt hier 130 mV.

Auch an Au(100) wurde die Abscheidung von Zink untersucht. Es tritt ebenfalls eine Unterpotentialabscheidung auf, wobei die Unterpotentialverschiebung 420 mV beträgt. Durch die bei Gold auftretende Rekonstruktion hängt der Verlauf der zyklischen Voltammogramme von der Vorbehandlung der Elektrode ab.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit war die Untersuchung der Wasserstoffentwicklung und der Abscheidung von Zink an Silbereinkristallelektroden. Es wurde die zyklische Voltammetrie und vor allem die Aufzeichnung von Stromtransienten nach Potentialsprüngen angewendet. Bei beiden Methoden handelt es sich um klassische Verfahren, die schon seit vielen Jahren erfolgreich in der Elektrochemie eingesetzt werden.

Die elektrochemische Wasserstoffentwicklung an Silber wurde im ersten Teil der Arbeit untersucht. Das eigentliche Interesse galt dem ersten Schritt dieser Reaktion (Volmer-Reaktion), bei dem ein Proton an der Elektrodenoberfläche entladen wird. Dabei wurde besonders der Einfluß der Temperatur und der kristallografischen Orientierung der Elektrodenoberfläche berücksichtigt.

Bereits aus den zyklischen Voltammogrammen folgt, daß die elektrochemische Wasserstoffentwicklung an Silber von der kristallografischen Orientierung der Elektrodenoberfläche abhängt. Für die Reaktivität wurde die Reihenfolge $\text{Ag}(110) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(111)$ ermittelt. Damit hat die Elektrodenoberfläche mit der größten Dichte an Oberflächenatomen auch die höchste Aktivität. Auch die Nullladungspotentiale verlaufen in derselben Folge. Dies gilt nicht nur für die Gesamtreaktion, sondern auch für die Volmer-Reaktion.

Die Stromtransienten nehmen im Bereich der Wasserstoffentwicklung mit der Zeit zu und erreichen schließlich einen konstanten Wert. Bei allen drei niedrigindizierten Silberoberflächen werden analoge Transienten erhalten. Aus diesem Verlauf kann abgeleitet werden, daß die Wasserstoffentwicklung nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus abläuft. Dabei stellt die Volmer-Reaktion den geschwindigkeitsbe-

stimmenden Schritt dar.

Die Tafel-Auftragungen weisen nur bei Ag(111) einen linearen Verlauf im gesamten untersuchten Potentialbereich auf. Ag(110) und Ag(100) haben dagegen eine Stufe. Kathodisch von dieser Stufe wird ebenfalls ein linearer Verlauf erhalten. Die Durchtrittsfaktoren liegen bei allen Flächen in der Nähe von 0,5. Bei Ag(111) und Ag(110) wird eine leichte Zunahme der Durchtrittsfaktoren mit der Temperatur beobachtet.

Die Arrhenius-Auftragungen weisen für alle drei niedrigindizierten Silberoberflächen einen linearen Verlauf auf. Der Potentialverlauf der Aktivierungsenergien und der präexponentiellen Faktoren zeigt ein Maximum in der Reihenfolge $\text{Ag}(111) < \text{Ag}(100) < \text{Ag}(110)$. Erst bei hohen negativen Potentialen folgt die Wasserstoffentwicklung an Silber dem Butler-Volmer-Gesetz. Dann nehmen die Aktivierungsenergien linear ab und die präexponentiellen Faktoren erreichen konstante Werte.

Interessant wäre die Messung der Aktivierungsenergie bei noch negativeren Potentialen, um einen besseren Vergleich mit dem Modell von Pecina [Pec 96] zu erhalten. Wegen der dabei auftretenden hohen Ströme müsste aber ein anderer Versuchsaufbau (z.B. rotierende Elektrode) verwendet werden.

Auch die Durchführung ähnlicher Messungen mit anderen Metallen (z.B. Gold und Platin) könnte neu Erkenntnisse bringen. Vielleicht könnte damit auch die Ursache des Maximums in der Aktivierungsenergie geklärt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit steht die elektrochemische Abscheidung von Zink auf den niedrig indizierten Silberoberflächen im Mittelpunkt. Zur Untersuchung wurden zyklische Voltammogramme und Stromtransienten im Unterpotentialbereich und im Bereich der Volumenabscheidung verwendet.

Auf allen untersuchten Flächen tritt eine Abscheidung bereits positiv vom Gleichgewichtspotential auf (Unterpotentialabscheidung). Die Unterpotentialverschiebung weist bei Ag(111) und Ag(100) kleine Werte auf (25 mV bzw. 40 mV). Im Unterpotentialbereich sind jeweils zwei Peakpaare erkennbar. Dagegen tritt bei Ag(110) nur ein Peakpaar im Unterpotentialbereich auf, wobei die Unterpotentialverschiebung hier 130 mV beträgt.

Steigende Transienten, die auf einen Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus hinweisen, wurden an den Abscheidungspeaks bei Ag(111) und Ag(100) gefunden. Jedoch können noch keine genauen Aussagen zum Mechanismus gemacht werden. Auch die Frage, ob bei der Abscheidung einwertiges Zink als Zwischenprodukt auf-

tritt, konnte noch nicht geklärt werden. Hierfür sind weitere Untersuchungen notwendig.

Das Gegenanion in den eingesetzten Elektrolyten hat nur einen sehr geringen Einfluß auf die Abscheidung im Unterpotentialbereich. Der Übergang zu neutralen oder alkalischen Lösungen führt wegen der amphoteren Eigenschaften von Zinkhydroxid zu einem anderen Abscheidungsverhalten.

Auch an Au(100) wurde die Abscheidung von Zink untersucht. Es tritt ebenfalls eine Unterpotentialabscheidung auf. Die Verschiebung des ersten Abscheidungspeak zum Gleichgewichtspotential weist 420 mV auf. Durch die bei Gold auftretende Rekonstruktion hängt der Verlauf der zyklischen Voltammogramme von der Vorbehandlung der Elektrode ab. Ähnlich wie die Adsorption von Sulfat oder anderen spezifisch adsorbierenden Anionen bei positiven Potentialen führt auch die Adsorption von Zinkionen bzw. die Abscheidung von Zink bei negativen Potentialen auf frisch flammengetemperten Au(100)-Elektroden zu einer Aufhebung der Rekonstruktion.

Kapitel 7

Conclusions

Subject of this work was the examination of the hydrogen evolution and the deposition of zinc on silver single crystal electrodes. The cyclic voltammetry and primarily the recording of current transients after potential pulses were used.

In the first part of this work the electrochemical hydrogen evolution on silver was examined. In particular the first step of this reaction (Volmer reaction), which is the discharge of a proton from the solution, was investigated. The influence of temperature and crystallographic orientation of the electrode surface was taken into account.

The cyclic voltammetric curves already show that the hydrogen evolution reaction on silver depends on the crystallographic orientation of the electrode surface. The proton reduction activity increases in the order $\text{Ag (110)} < \text{Ag (100)} < \text{Ag (111)}$. So the electrode surface with the highest density of surface atoms has the highest activity. The potential of zero charge shows the same sequence.

In the range of the hydrogen evolution the current transients increase with time and finally reach a constant value. Similar transients were found on all low-index silver faces. The shape of the transients indicates that the hydrogen evolution reaction follows the Volmer-Heyrovsky-mechanism with the Volmer-reaction as rate-determining step.

At Ag(111) the Tafel plots yield straight lines in the whole examined potential region, whereas Ag(110) and Ag(100) show a change of slope. Only at more cathodic potentials a linear plot is found. The transfer coefficients lie at all faces in the proximity of 0.5. At Ag(111) and Ag(110) a slight increase with temperature was

observed.

The Arrhenius plots show a linear graph for all three low index silver surfaces. The energy of activation and the pre-exponential factor shows a maximum in the sequence $\text{Ag (111)} < \text{Ag(100)} > \text{Ag(110)}$. The hydrogen evolution reaction on silver follows the Butler-Volmer law only at high negative potentials. Then the energy of activation decreases linearly and the pre-exponential factor attains a constant value.

The electrochemical deposition of zinc on low index silver surfaces forms the second part of this work. Cyclic voltammerty and current transients in the under- and overpotential region were used for the examination.

The deposition appears positively from the Nernst potential on all examined surfaces (underpotential deposition). The underpotential shift shows small values at Ag(111) (25 mV) and Ag(100) (40 mV). Two pairs of peaks are recognizable in the underpotential region respectively. Whereas at Ag(110) only one pair of peaks appears in the underpotential region (underpotential shift 130 mV).

Increasing transients, indicating a phase formation and growth mechanism, were found at the deposition peaks at Ag(111) and Ag(100) . No exact statements concerning the mechanism can however be made yet.

The anion of the electrolyte has only a weak influence on the deposition in the underpotential region. The use of neutral or alkaline solutions leads to another deposition characteristic because of the amphoteric property of zinc hydroxide.

The deposition of zinc was also examined on Au(100) . Underpotential deposition appears on this surface too. The shift of the first deposition peak to the equilibrium potential shows 420 mV. Due to the reconstruction appearing on gold the form of the cyclic voltammogram depends on the pretreatment of the electrode. Like the adsorption of sulfate or other specifically adsorbing anions at positive potentials, the adsorption of zinc ions or the deposition of zinc at negative potentials leads to the lifting of the reconstruction.

Literaturverzeichnis

- [Adz 81] G. Adzic, J. McBreen und M.G. Chu, Adsorption and Alloy Formation of Zinc Layers on Silver, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1691.
- [Ald 93] R. Gomez, A. Fernández-Vega, J.M. Felui und A. Aldaz, Hydrogen Evolution on Pt Single Crystal Surfaces. Effects of Irreversibly Adsorbed Bismuth and Antimony on Hydrogen Adsorption and Evolution on Pt(100), *J. Phys. Chem. B* **97** (1993) 4769.
- [Ara 94] Md. A. Quaiyyum, A. Aramata, S. Moniwa, S. Taguchi und M. Enyo, Underpotential deposition of Zn^{2+} ions on platinum, palladium and gold at various pH values, *J. Electroanal. Chem.* **373** (1994) 61.
- [Ara 94a] S. Taguchi, A. Aramata, Md.A. Quaiyyum und M. Enyo, UPD Zn^{2+} on low index single crystal platinum electrodes in acidic solutions, *J. Electroanal. Chem.* **374** (1994) 275.
- [Ara 94b] S. Moniwa und A. Aramata, Underpotential deposition of Zn^{2+} ions on Au(111), Au(100) and Au(110) electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **376** (1994) 203.
- [Ara 95] S. Taguchi und A. Aramata, Voltammetric study of underpotential deposition (upd) of Zn^{2+} ions on Pt(111): Effect of adsorbed anion, *J. Electroanal. Chem.* **396** (1995) 131.
- [Ara 96] A. Aramata, S. Terui, S. Taguchi, T. Kawaguchi und K. Shimazu, Underpotential deposition of zinc ions on polycrystalline platinum: FTIR and EQCM study, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 761.

- [Ara 97] G. Horányi und A. Aramata, Specific anion adsorption in the course of upd of Zn^{2+} ions on platinum, *J. Electroanal. Chem.* **434** (1997) 201.
- [Ara 97a] S. Taguchi, T. Fukuda und A. Aramata, Kinetic study of underpotential deposition of zinc ions on Pt(111) in acidic phosphate solution, *J. Electroanal. Chem.* **435** (1997) 55.
- [Ara 97b] G. Horányi und A. Aramata, Induced adsorption of phosphate (H_2PO_4^-) species by Zn adatoms on platinum, *J. Electroanal. Chem.* **437** (1997) 259.
- [Ara 98] M. Nakamura, A. Aramata, A. Yamagishi und M. Taniguchi, Underpotential deposition of zinc ions on Au(111) in phosphate solution (pH 4.6): kinetic and STM studies, *J. Electroanal. Chem.* **446** (1998) 227.
- [Ara 98a] S. Taguchi und A. Aramata, Correlation of the underpotential deposition (upd) of zinc ions on Pt(111), Pt(100) and Pt(110) with anion specific adsorption, *J. Electroanal. Chem.* **457** (1998) 73.
- [Atk 88] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 1988.
- [Avr 39] M. Avrami, Kinetic of Phase Change; I. General Theory, *J. Phys. Chem.* **7** (1939) 1103; II. Transformation-Time-Relation for Random Distribution of Nuclei, *J. Phys. Chem.* **8** (1940) 212; III. Granulation, Phase Change and Microstructure, *J. Phys. Chem.* **9** (1941) 177.
- [Ayl 81] G.H. Aylward und T.J.V. Findlay, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
- [Bet 59] A.J. de Bethune, T.S. Licht und N. Swendeman, The Temperature Coefficients of Electrode Potentials, *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 616.
- [Bew 75] A. Bewick und B. Thomas, Optical and electrochemical studies of the underpotential deposition of metals, *J. Electroanal. Chem.* **65** (1975) 911.
- [Boc 70] J.O'M. Bockris und A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970.

- [Bru 84] G.J. Brug, *The kinetics of some electrode reactions at the gold/electrolyte solution interface*, Dissertation, Universität Utrecht (Niederlande), 1984.
- [Bud 96] E. Budevski, G. Staikov und W.J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, VCH, Weinheim, 1996.
- [Con 85] B.E. Conway, The Temperature and Potential Dependence of Electrochemical Reaction Rates and the Real Form of the Tafel Equation, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 16, B.E. Conway, R.E. White und J.O'M. Bockris (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1985.
- [Con 98] J. Barber, S. Morin und B.E. Conway, Specificity of the kinetics of H₂ evolution to the structure of single-crystal Pt surfaces and the relation between opd and upd H, *J. Electroanal. Chem.* **446** (1998) 125.
- [Con 99] J.H. Barber und B.E. Conway, Structural specificity of the kinetics of the hydrogen evolution reaction on the low-index surfaces of Pt single-crystal electrodes in 0.5 M dm⁻³ NaOH, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 80.
- [Die 96] M. Dietterle, *Untersuchungen zur elektrolytischen Cu-Abscheidung und zur Dynamik von Stufenkanten auf niedrigindizierten Ag-Elektroden: Eine in-situ STM Studie*, Dissertation, Universität Ulm, 1996.
- [Dwe 73] A.W. Dweydari und C.H.B. Mee, *Oxygen Adsorption on the (111) Face of Silver*, Phys. Status Solidi A **17** (1973) 247.
- [Dwe 75] A.W. Dweydari und C.H.B. Mee, *Work Function Measurement on (100) and (110) Surfaces of Silver*, Phys. Status Solidi A **27** (1975) 223.
- [Ebe 99] D. Eberhardt, E. Santos und W. Schmickler, Hydrogen evolution on silver single crystal electrodes - first results, *J. Electroanal. Chem.* **461** (1999) 76.
- [Ebe 89] K. Ebert und H. Ederer, *Computer Applications in Chemistry*, VCH, New York, 1989.

- [Erd 30] T. Erdey-Gruz und M. Volmer, Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung, *Z. Phys. Chem.* **150** (1930) 203.
- [Eri 73] T. Hurlen und E. Eriksrud, Kinetics of the Zn(Hg)/Zn(II) electrode in acid chloride solution, *J. Electroanal. Chem.* **45** (1973) 405.
- [Fre 88] U. Frese und W. Schmickler, Temperature Dependence of the Proton-Discharge Reaction at Gold and Silver Electrodes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92** (1988) 1412.
- [Fre 88a] U. Frese, *Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Entladung des ersten Protons bei der Wasserstoffentwicklung an Gold- und Silberelektroden*, Dissertation, Universität Bonn, 1988.
- [Gao 92] H. Kita, S. Ye und Y. Gao, Mass transfer effect in hydrogen evolution reaction on Pt single-crystal electrodes in acid solution, *J. Electroanal. Chem.* **334** (1992) 351.
- [Ger 55] H. Gerischer und W. Mehl, Zum Mechanismus der kathodischen Wasserstoffabscheidung an Quecksilber, Silber und Kupfer, *Z. Elektrochem.* **59** (1955) 1049.
- [Gil 95] E. Kirowa-Eisner, M. Schwarz, M. Rosenblum und E. Gileadi, Temperature dependence of the transfer coefficient for the hydrogen evolution reaction on the DME, *J. Electroanal. Chem.* **381** (1995) 29.
- [Gon 98] J. Perez, H.M. Villullas und E.R. Gonzalez, Hydrogen Evolution Reaction on Gold Single-Crystal Electrodes in Acid Solutions, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 10931.
- [Gui 95] M.L. Foresti, G. Aloisi, M. Innocenti, H. Kobayashi und R. Guidelli, Crystal face effects on adsorption of ionic and non-ionic species on Ag electrodes: an electrochemical and STM study, *Surf. Sci.* **335** (1995) 241.
- [Ham 98] C.H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

- [Ham 84] G.J. Brug, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters und A. Hamelin, The kinetics of the reduction of protons at polycrystalline and monocrystalline gold electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **181** (1984) 245.
- [Ham 87] A. Hamelin, L. Stoicoviciu und F. Silva, The temperature dependence of the double-layer properties of gold faces in perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* **229** (1987) 107.
- [Heu 70] L. Gaiser und K.E. Heusler, Die Kinetik der Zinkelektrode in Zinkperchloratlösungen, *Electrochim. Acta* **15** (1970) 161.
- [Hil 61] G.J. Hills und D.J.G. Ives, The Calomel Electrode and Other Mercury-Mercurous Salt Electrodes, in: *Reference Electrodes*, D.J.G. Ives und G.J. Janz (Hrsg.), Academic Press, New York, 1961.
- [Höl 95] M. Hölzle, *Zweidimensionale Phasenübergänge in adsorbierten Monoschichten*, Dissertation, Universität Ulm, 1995.
- [Hol 85] A.F. Holleman, E. Wiberg und N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, 1985.
- [Jov 95] B.M. Jović, V.D. Jović und D.M. Dražić, Kinetics of chloride ion adsorption and the mechanism of AgCl layer formation on the (111), (100) and (110) faces of silver, *J. Electroanal. Chem.* **399** (1995) 197.
- [Jov 99] B.M. Jović, V.D. Jović und G.R. Stafford, Cyclic voltammetry on Ag(111) and Ag(100) faces in sodium hydroxide solutions, *Electrochem. Commun.* **1** (1999) 247.
- [Kol 78] D.M. Kolb, Physical and Electrochemical Properties of Metal Monolayers on Metallic Substrates, in: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 11, H. Gerischer und C.W. Tobias (Eds.), Wiley, New York, 1978.
- [Kol 93] D.M. Kolb, Surface reconstruction at metal-electrolyte interfaces, in: *Structure of electrified interfaces*, J. Lipkowski und P.N. Ross (Eds.), VCH, 1993.

- [Kri 67] V.I. Bystrov und L.I. Krishtalik, Hydrogen overpotential on silver at low current densities, *Elektrokhimiya* **3** (1967) 1345.
- [Lip 87] K. Seto, A. Iannelli, B. Love und J. Lipkowski, The influence of surface crystallography on the rate of hydrogen evolution at Pt electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **226** (1987) 351.
- [Liu 91] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams und A.F. Voter, *EAM study of surface self-diffusion of single adatoms of fcc metals Ni, Cu, Al, Ag, Au, Pd and Pt*, *Surf. Sci.* **253** (1991) 334.
- [Lor 80] A.M. Abd. El-Halim, K. Jüttner und W.J. Lorenz, The electrocatalytic influence of thallium and lead underpotential adsorbates at silver single-crystal surfaces on the reduction processes of quinone, persulphate and protons, *J. Electroanal. Chem.* **106** (1980) 193.
- [Mar 00] G. Brisard, N. Bertrand, P.N. Ross und N.M. Marković, Oxygen reduction and hydrogen evolution-oxidation reactions on Cu(*hkl*) surfaces, *J. Electroanal. Chem.* **480** (2000) 219.
- [Nix 94] H.N. Kourouklis und R.M. Nix, The uptake and characterisation of zinc on low index silver and copper surfaces, *Surf. Sci.* **314** (1994) 201.
- [Pec 96] O. Pecina, *Neue Modelle für elektrochemische Ionen- und Protonen-transferprozesse*, Dissertation, Universität Ulm, 1996.
- [Pec 97] O. Pecina und W. Schmickler, A model for proton transfer on non-catalytic metals, *J. Electroanal. Chem.* **431** (1997) 47.
- [Pop 74] T. Vitanov, A. Popov und E.S. Sevastyanov, The structure of the electrical double layer on the individual faces of single crystals of silver in dilute sodium sulfate solutions, *Elektrokhimiya* **10** (1974) 346.
- [Pre 73] E. Preuss, B. Krah-Urban und R. Butz, *Laue Atlas*, Bertelsmann Universitätsverlag, Hamburg, 1973.
- [Ros 96] N.M. Markovic, S.T. Sarraf, H.A. Gasteiger und P.N. Ross, Hydrogen electrochemistry on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92** (1996) 3719.

- [Ros 97] N.M. Markovic, B.N. Grgur und P.N. Ross, Temperature-Dependent Hydrogen Electrochemistry on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Acid Solutions, *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 5405.
- [Schm 96a] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry*, Oxford University Press, New York, 1996.
- [Schm 96b] W. Schmickler, *Grundlagen der Elektrochemie*, Vieweg Verlag, Braunschweig, 1996.
- [Schm 98] M.T.M. Koper und W. Schmickler, A theory for amalgam forming electrode reactions, *J. Electroanal. Chem.* **450** (1998) 83.
- [Sha 95] A.A. El-Shafei, Hydrogen adsorption and zinc UPD for surface structures characterization of electrochemically oriented Pt electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **380** (1995) 269.
- [Slu 69] B.G. Dekker, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, On the impedance of galvanic cells XXV. The double-layer capacitance of the dropping mercury electrode in 1 M HCl, 7,5 M HCl and 5,2 M HClO₄ and the kinetic parameters of the hydrogen electrode reaction as a function of temperature in these solutions, *J. Electroanal. Chem.* **21** (1969) 137.
- [Slu 69a] B.G. Dekker, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, On the impedance of galvanic cells XXVII. The temperature-dependence of the kinetic parameters of the hydrogen electrode reaction on mercury in concentrated HI, *J. Electroanal. Chem.* **23** (1969) 17.
- [Slu 75] F. Van der Pol, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, On the elucidation of mechanisms of electrode reactions by combination of a.c.- and faradaic rectification polarography, Application to the Zn²⁺/Zn(Hg) and Cd²⁺/Cd(Hg) reduction, *J. Electroanal. Chem.* **58** (1975) 177.
- [Slu 82] R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach, A.G. Remijnse und J.H. Sluyters, The mechanism of the reduction of Zn(II) from NaClO₄ base electrolyte solutions at the DME, *J. Electroanal. Chem.* **134** (1982) 101.

- [Slu 84] R. Andreu, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, The catalysis of the reduction of Zn(II) ions by iodide ions. A mechanistic study in mixed 1 M NaClO₄/NaI aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.* **171** (1984) 139.
- [Slu 94] A. Baars, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, Application of the dropping mercury microelectrode (DM μ E) on electrode kinetics and electroanalysis, *J. Electroanal. Chem.* **364** (1994) 189.
- [Slu 95] M. Perez, A. Baars, S.J.M. Zevenhuizen, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, Establishment of an EEC mechanism for the Zn²⁺|Zn(Hg) electrode reaction. A dropping zinc amalgam microelectrode study, *J. Electroanal. Chem.* **397** (1995) 87.
- [Slu 96] L. Koene, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, Electrode kinetics and the nature of the metal electrode, Part 1, Zn²⁺ reduction from aqueous 1 M NaClO₄ solution at indium and thallium amalgams of varied composition, *J. Electroanal. Chem.* **402** (1996) 57.
- [Slu 96a] T.G.J. van Venrooij, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, Electrode kinetics and the nature of the metal electrode, Part 2, The Zn(II)/Zn electrode reaction studied at dropping gallium and mercury (micro) electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **419** (1999) 61.
- [Slu 99] T.G.J. van Venrooij, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, Electrode kinetics and the nature of the metal electrode, Part 3, The Zn(II)/Zn electrode reaction studied at In + Ga dropping (micro)electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **472** (1996) 53.
- [Slu 99a] T.G.J. van Venrooij, M. Sluyters-Rehbach und J.H. Sluyters, Electrode kinetics and the nature of the metal electrode, Part 4, The Zn(II)/Zn electrode reaction studied at dropping Tl + Ga alloy electrodes, *J. Electroanal. Chem.* **472** (1999) 64.
- [Sou 93] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, Ellis Horwood, London, 1993.

- [Sti 85] U. Frese, T. Iwasita, W. Schmickler und U. Stimming, Hydrogen Evolution in Liquid and Frozen Aqueous Electrolyte, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1059.
- [Sti 86] U. Frese und U. Stimming, Hydrogen evolution on copper, silver and gold electrodes in aqueous perchloric acid from 130 to 300 K, *J. Electroanal. Chem.* **198** (1986) 409.
- [Sti 97] M. Cappadonia, S. Krause und U. Stimming, Electrical and electrochemical processes at low temperatures, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 841.
- [Str 98] H. Striegler, *Rekonstruierte Elektrodenoberflächen im Kontakt mit organischen Verbindungen*, Dissertation, Universität Ulm, 1998.
- [Taf 05] J. Tafel, Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, *Z. Phys. Chem.* **50** (1905) 641.
- [Tra 72] S. Trasatti, Work function, electronegativity and electrochemical behaviour of metals, III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions, *J. Electroanal. Chem.* **39** (1972) 163.
- [Tra 99] L.M. Doubova und S. Trasatti, Effect of the crystallographic orientation of Ag single crystal face electrodes on the kinetics of proton discharge, *J. Electroanal. Chem.* **467** (1999) 164.
- [Val 81] G. Valette, Double layer on silver single-crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which present a slightl specific adsorption, Part I. The (110) face, *J. Electroanal. Chem.* **122** (1981) 285.
- [Val 82] G. Valette, Double layer on silver single crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which are slightly specifically adsorbed, Part II. The (100) face, *J. Electroanal. Chem.* **138** (1982) 37.
- [Val 89] G. Valette, Double layer on silver single crystal electrodes in contact with electrolytes having anions which are slightly specifically adsorbed, Part III. The (111) face, *J. Electroanal. Chem.* **269** (1989) 191.
- [Vet 67] K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967; K.J. Vetter *Elektrochemische Kinetik*, Springer-Verlag, Berlin, 1961.

- [Wea 87] A. Hamelin und M.J. Weaver, Dependence of the kinetics of proton reduction at gold electrodes on the surface crystallographic orientation, *J. Electroanal. Chem.* **223** (1987) 171.
- [Whi 98] K.J. Stevenson, X. Gao, D.W. Hatchett und H.S. White, Voltammetric measurement of anion adsorption on Ag(111), *J. Electroanal. Chem.* **447** (1998) 43.
- [Wia 96] R. Ichino, C. Cachet und R. Wiart, Mechanism of zinc electrodeposition in acidic sulfate electrolytes containing Pb^{2+} ions, *Electrochim. Acta* **41** (1996) 1031.
- [Zan 88] A. Zangwill, *Physics at Surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge, 1988.

Liste der Publikationen

D. Eberhardt, E. Santos und W. Schmickler,
Impedance studies of reconstructed and non-reconstructed gold single
crystal surfaces,
J. Electroanal. Chem. **419** (1996) 23.

D. Eberhardt, E. Santos und W. Schmickler,
Hydrogen evolution on silver single crystal electrodes - first results,
J. Electroanal. Chem. **461** (1999) 76.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein herzlicher Dank gilt besonders

meinen Eltern für die vorbildliche Unterstützung in all den Jahren meines Studiums und der anschließenden Doktorarbeit.

meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. W. Schmickler, der mir die Möglichkeit gab, auf einem sehr interessanten Arbeitsgebiet der Elektrochemie Forschung zu betreiben. Er verfolgte den Verlauf der Arbeit mit großem Interesse und ließ mir gleichzeitig viel Freiraum zur selbständigen Forschung.

Herrn Prof. Dr. W. Witschel für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

allen Mitarbeitern der Abteilung Elektrochemie, die mir sowohl bei wissenschaftlichen als auch bei anderen Problemen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Lebenslauf

Name: Dirk Eberhardt
Geburtsdatum: 17. Oktober 1967
Geburtsort: Biberach an der Riß
Anschrift: Keplerstr. 6, 89231 Neu-Ulm
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1974-1978 Mittelberg-Grundschule, Biberach an der Riß
1978-1987 Wieland-Gymnasium, Biberach an der Riß
03.06.1987 Abitur

Wehrdienst:

07/1987-09/1988 Grundwehrdienst in Dornstadt

Hochschulbildung:

1988-1995 Studium an der Universität Ulm
Abschluß: Diplom-Chemiker
26.10.1990 Vordiplom
12/1994-08/1995 Anfertigung einer Diplomarbeit in der Abteilung Elektrochemie der Universität Ulm bei Prof. Dr. W. Schmickler zum Thema: "Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Goldeinkristallelektroden".
31.08.1995 Diplom
seit 10/1995 Anfertigung einer Dissertation in der Abteilung Elektrochemie der Universität Ulm bei Prof. Dr. W. Schmickler zum Thema: "Wasserstoffentwicklung und Zinkabscheidung an Silbereinkristallelektroden".
08/1995-12/1995 wissenschaftliche Hilfskraft in der Abteilung Elektrochemie
seit 03/1996 wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Elektrochemie