

## 4. EXPERIMENTELLER TEIL

### 4.1 Apparatur

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Kinetik der Filmbildung durch elektrochemische Methoden untersucht. Hierfür wurden Zykelvoltammogramme, Kapazitäts-Potential- und Strom-Zeit-Kurven aufgenommen. Alle Messungen wurden mittels Dreielektroden-technik in einer thermostatisierbaren Zelle durchgeführt. Für die Hg-Elektrode wurde eine kommerzielle 20 ml-Zelle von Metrohm verwendet, für die Au-Messungen hingegen ein Eigenbau (20-50 ml), damit der Einkristall senkrecht von oben mit der Lösung in Kontakt gebracht werden konnte. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.1 dargestellt.

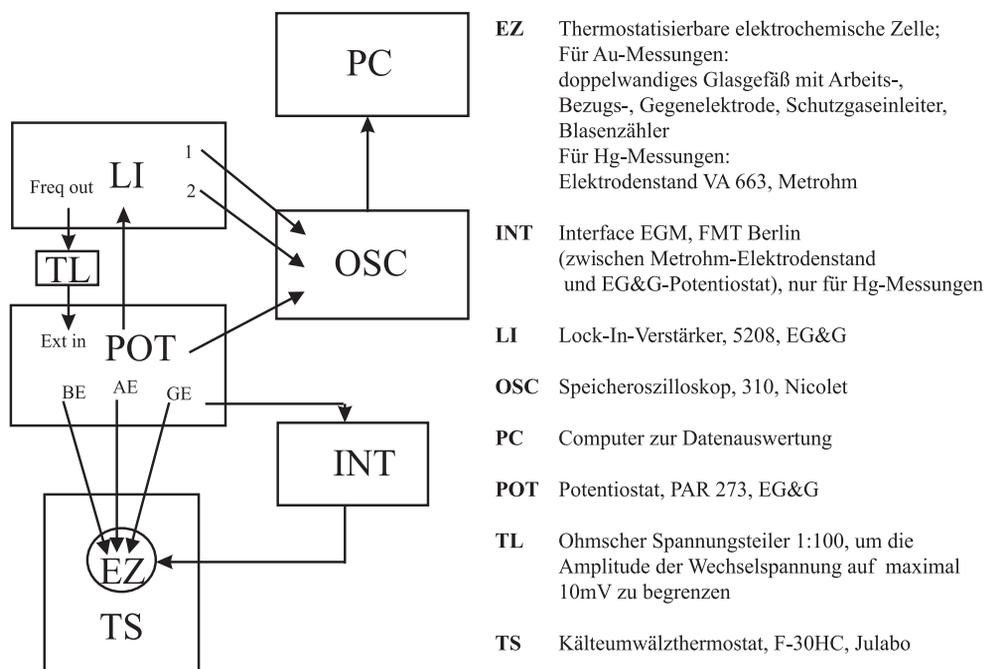


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der Messapparatur

Die Zyklovoltammetrie diente zur Charakterisierung der Systeme. Sie ist eine potentiodynamische Meßmethode. An der Arbeitselektrode wird das Potential mit konstanter Vorschubgeschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpunkten variiert. Der dabei fließende Strom wird im Voltammogramm gegen das Potential aufgetragen. Wenn die Potentialvorschubgeschwindigkeit klein genug ist, können quasistationäre Bedingungen angenommen werden. In dieser Arbeit wurde mit Potentialvorschubgeschwindigkeiten von 10 und 50 mV/s gearbeitet. Aus Zyklovoltammogrammen können thermodynamische sowie kinetische Informationen erhalten werden [133–135]. Das Auftreten von Nadelpeaks, d.h. sehr schmalen Peaks im CV, deutet auf einen Phasenübergang hin.

Für Messungen der Kapazität wurde die „Lock-in Technik“ angewandt. Hierbei wird der Gleichspannungsrampe des Potentiostaten vom Lock-in-Verstärker eine Wechselspannung kleiner Amplitude überlagert (im allgemeinen 80 Hz, 3 mV). Die Wechselstromantwort wird nun im Lock-in-Verstärker in die um  $90^\circ$  phasenverschobenen „in phase“- und „out of phase“- Anteile des Stroms zerlegt. Bei potentiostatischer Arbeitsweise und Abwesenheit von Durchtrittsreaktionen kann man die elektrochemische Zelle als einfache Reihenschaltung von nichtkompensierbarem, ohmschen Widerstand und Doppelschichtkapazität beschreiben. Der Gesamtspannungsabfall setzt sich zusammen aus der Summe der Spannungsabfälle der einzelnen Elemente [41, 136]:

$$U_{gesamt} = U_{Widerstand} + U_{Kapazität} \quad (4.1)$$

Daraus leitet sich die Beziehung zur Berechnung der differentiellen Doppelschichtkapazität ab:

$$C = \frac{I_{in\ phase}^2 + I_{out\ of\ phase}^2}{I_{out\ of\ phase}} \frac{1}{2\pi\nu U_0} \quad (4.2)$$

$I_{out\ of\ phase}$ : „out of phase“- Komponente des Wechselstroms

$I_{in\ phase}$ : „in phase“- Komponente des Wechselstroms

$\nu$ : Frequenz der überlagerten Wechselspannung

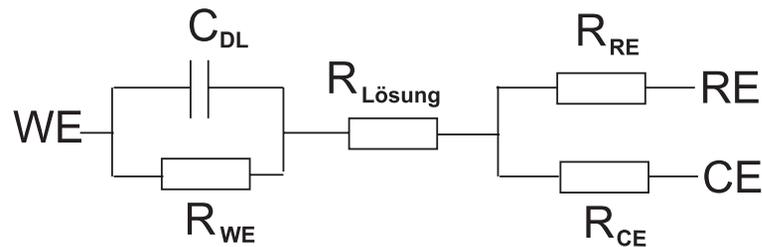
$U_0$ : Amplitude der überlagerten Wechselspannung

Wenn allerdings ein Faraday-Strom fließt, stimmt das angenommene Ersatzschaltbild nicht mehr, und die Formel kann nicht mehr verwendet werden.

Die Aufnahme der Strom-Transienten erfolgte mittels Einfachpotentialsprungtechnik. Nach Anlegen eines bestimmten Potentials und einer Haltezeit bei diesem konstanten Wert erfolgte ein schneller Sprung auf ein zweites Potential. Die Anstiegszeit des Potentiostaten muß hierfür sehr klein sein. Der PAR 273 hat eine Regelzeit von ca. 10  $\mu$ s, und regelt ohne Überschwingen. Abhängig vom angelegten Potential sind die Moleküle in verschiedener Weise an der Elektrode adsorbiert. Daher besitzt die Doppelschicht potentialabhängig eine unterschiedliche Kapazität. Mit den schnellen Potentialsprüngen wird eine Umladung des „Doppelschichtkondensators“ induziert. Der dabei fließende Ladestrom, der sich über mehrere Strommeßbereiche des Potentiostaten erstreckt, hat die Form einer abfallenden Exponentialfunktion und wird über die Zeit registriert. Ströme, die sich aus Adsorption und Kondensation ergeben, sind dieser Exponentialfunktion überlagert und werden im untersten Strommeßbereich detektiert. Ein kurzzeitiger Strom-Overload aufgrund des zur Detektion verwendeten kleinen Strommeßbereichs darf die Messung nicht beeinflussen. Der Operationsverstärker im Elektrometer soll nach der Überlastung keine Erholungszeit benötigen, sondern muß unbedingt ohne Verzögerung regeln. Elektronisch kann dies beispielsweise durch den Einsatz von Z-Dioden erreicht werden. Daß diese Anforderung für den Potentiostaten erfüllt wurde, ging nicht aus den Unterlagen hervor und wurde deshalb experimentell überprüft.

Die Zeit, in der die zu untersuchenden Prozesse beendet sind, und der Strom fast auf Null abgefallen ist, ist bei Festkörperelektroden sehr kurz (wenige ms), am Quecksilber aufgrund der homogenen Oberfläche hingegen etwas länger (10 ms bis Sekunden). Die kurze Zeitdauer der Transienten machte eine Aufzeichnung der Messungen in einem schnellen Speicheroszilloskop notwendig. Aufgenommen wurde hierbei ausschließlich das direkte, analoge und ungefilterte Meßsignal. Der eingebaute A/D-Wandler des Potentiostaten arbeitet für die schnellen Transienten zu langsam, und unbeabsichtigte Veränderungen der Signalform durch eine Filterung sollten ebenfalls ausgeschlossen werden.

Das Ersatzschaltbild der verwendeten elektrochemischen Zelle ist in Abbildung 4.2 dargestellt.



**Abb. 4.2:** Ersatzschaltbild der elektrochemischen Zelle

An der Arbeitselektrode findet keine Faraday-Reaktion statt, so daß der Widerstand  $R_{WE}$  unendlich groß ist. An der Arbeitselektrode werden die Moleküle potentialabhängig adsorbiert, so daß die reine Doppelschichtkapazität  $C_{DL}$  vorliegt. Die Kapazität am Gold-Einkristall liegt im Bereich von 1-40  $\mu\text{F}$ , am Quecksilbertropfen im Bereich von 1-120 nF. Der ohmsche Widerstand der Lösung mit Leitsalz liegt bei etwa 100-500  $\Omega$ . Wie unten beschrieben ist der Widerstand der Referenzelektrode kleiner als 10 k $\Omega$ . Der Widerstand der Gegenelektrode ist nahezu Null.

## 4.2 Elektroden

### 4.2.1 Arbeitselektroden

#### Gold-Einkristallelektrode

Es wurde ein zylinderförmiger Goldeinkristall der Orientierung (111) (Mateck,  $\varnothing$  5 mm, Länge circa 5 mm) verwendet. Die Oberfläche des Kristalls wurde poliert und ein Loch für die Halterung des Kristalls mittels Funkenerosion erzeugt. Diese einmalige Vorbehandlung erfolgte im Fritz-Haber-Institut, Berlin. Vor der ersten Messung wurde die Oberfläche des Gold (111) Kristalls durch mehrfaches Flammentempnen und elektrochemisches Zykeln in einen definierten Zustand versetzt. Dabei wurde im CV ein möglichst breiter Potentialbereich durchfah-

ren, der bis in die Goldoxidation reichte. Im Ergebnis dessen entsprechen die Zyklovoltammogramme exakt den in der Literatur beschriebenen [137].

Vor jeder einzelnen Messung wurde der Gold-Einkristall durch Flammentempnern gereinigt und geglättet. Die Oberfläche zeigt nach dieser Behandlung einerseits vergleichsweise wenig Fehlstellen und andererseits breite Terrassen. Außerdem werden durch den Prozeß des Flammentempnerns adsorbierte organische Verunreinigungen entfernt. Das Flammentempnern wurde wie folgt durchgeführt: Der Kristall wurde im Rand einer gerade nicht mehr leuchtenden Bunsenbrennerflamme vorsichtig bis zur Rotglut erhitzt. Der Kristall wurde dann aus der Flamme gezogen, bis die Rotglut verschwand, anschließend wieder vorsichtig erhitzt. Dieser Prozeß dauerte mindestens zwei Minuten. Danach wurde der Kristall schnell in die elektrochemische Zelle überführt und kühlte dort unter Schutzgas langsam auf Raumtemperatur ab, bevor er in Kontakt mit der Lösung gebracht wurde. Hierbei wurde die Dipping-Technik angewandt [138]. Der kurze Kontakt mit der Luft während des Überführens in die Zelle hatte keine feststellbare Verunreinigung zur Folge.

#### Quecksilberelektrode

Als Arbeitselektrode diente ein hängender Tropfen am Elektrodenstand VA 663 (Metrohm). Ein Interface EGM (FMT Berlin) diente zur Spannungsversorgung und zur Steuerung des Elektrodenstandes durch den Potentiostaten PAR 273 (EG&G). Es wurde Quecksilber der Reinheit 99.9995 % von Degussa verwendet. Die Oberfläche eines Quecksilbertropfens beträgt  $0.00320 \text{ cm}^2$ .

#### 4.2.2 Referenzelektrode

Als Bezugslektrode wurde eine Silber-Silberkation Elektrode verwendet. Hierfür wurde ein dicker Silberdraht ( $\varnothing 0.5 \text{ mm}$ ) mit einer Mischung aus 1 Teil Wasserstoffperoxid (30%) und 3 Teilen Ammoniak (25%) solange geätzt, bis die Oberfläche völlig blank war. Der Silberdraht wurde mit Platindraht kontaktiert und tauchte in eine Lösung von 0.1 M Silberperchlorat (Alfa Products) in 0.05 M Perchlorsäure (Merck suprapur). Der Kontakt zur Meßlösung wurde hergestellt,

indem ein Stück Platindraht am unteren Ende des Stromschlüssels eingeschmolzen wurde. Der Stromschlüssel war aus Duranglas (kein Spezialglas für Platindurchführungen!). Platin hat einen höheren Ausdehnungskoeffizienten als das Glas, deshalb bildet sich ein Ringspalt aus, der obendrein gut benetzt wird. So wird der elektrolytische Kontakt hergestellt, der für die richtige Potentialausbildung notwendig ist. Der Platindraht bildet eine niederohmige Verbindung für die korrekte Übertragung dynamischer Signale [139].

Die Silber-Silberkation-Referenzelektrode besitzt einen geringeren Innenwiderstand als Elektroden 2. Art, beispielsweise die Kalomelektrode. Diese Elektrode wurde verwendet, weil der kleine Innenwiderstand für schnelle Messungen, wie die der schnellen Stromtransienten, von Vorteil ist [140]. Obwohl keine Elektrode 2. Art, ist das Potential der Elektrode trotzdem stabil. Sie wird während der Messung auch nur wenig belastet, da in der Regel nur sehr kleine, kapazitive Ströme fließen. Für den verwendeten EG&G Potentiostaten ist es laut Handbuch sogar notwendig, eine niederohmige Referenzelektrode ( $< 20 \text{ k}\Omega$ ) zu verwenden.

Ein weiterer Grund für den Einsatz der  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Elektrode besteht in der absoluten Vermeidung von Spuren von Chlorid in der Meßlösung. Chloridionen adsorbieren spezifisch an der Goldelektrode und stören dadurch die Messungen erheblich. Bei Verwendung der Kalomelektrode ist die erwünschte Freiheit von Chlorid auch beim Gebrauch eines Stromschlüssels nicht mit Sicherheit gegeben. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich alle Potentiale auf die Silber-Silberkation Elektrode. Diese hat ein Potential von  $+0.7405 \text{ V}$  gegenüber der Standard-Wasserstoff-Elektrode. Alle Potentiale in dieser Arbeit liegen also  $504 \text{ mV}$  negativer als bei Messungen mit der oft verwendeten gesättigten Kalomelektrode.

Eine Temperaturabhängigkeit des Referenzelektrodenpotentials wurde durch die Konstruktion der Zelle vermieden. Nur die Temperatur der Meßlösung wird über den Thermostaten geregelt, die Referenzelektrode selbst befindet sich außerhalb der Zelle bei einer konstanten Temperatur. Das verbleibende Thermoeffusi-

onspontential kann mit 0.3 mV/K angenommen werden, so daß sich bei einem Temperaturbereich zwischen 20-27 °C eine Potentialabweichung von nicht mehr als 2 mV ergibt [141].

Referenzelektrode und Meßlösung waren über einen Stromschlüssel verbunden. Dieser war in der Regel mit 0.1 M Perchlorsäure gefüllt, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten. Der Kontakt zwischen Stromschlüssel und Meßlösung wurde, wie bei der Referenzelektrode beschrieben, ebenfalls durch einen in Duranglas nicht vakuumdicht eingeschmolzenen Platindraht hergestellt.

### 4.2.3 Gegenelektrode

Als Gegenelektrode diente ein gewendelter Platindraht von ca. 10 cm Länge. Vor der Messung wurde der Draht in der Bunsenbrennerflamme ausgeglüht, um eventuell anhaftende Verunreinigungen zu entfernen. Bei Messungen mit der Gold-Einkristallelektrode wurde kein Unterschied festgestellt, wenn statt der Platin- eine Goldgegenelektrode verwendet wurde, obwohl die Möglichkeit besteht, daß Platin zu einem geringen Anteil an der Gegenelektrode gelöst und an der Arbeitselektrode wieder abgeschieden wird [142].

## 4.3 Chemikalien

Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das verwendete Wasser wurde nach Demineralisation im Ionenaustauscher zweifach destilliert („aqua tridest.“). Die Lösungen wurden vor der Messung frisch hergestellt, es wurden keine Stammlösungen verwendet. Der pH-Wert wurde dabei mit verdünnter Säure oder Base eingestellt. Eine Pufferlösung wurde nicht eingesetzt, um eine eventuelle Adsorption zusätzlicher, unerwünschter Ionen zu vermeiden. Als Schutzgas diente Argon der Reinheitsstufe 99.99998 % das zusätzlich über Molsieb geleitet wurde. Vor der Messung wurde die Lösung mindestens 20 min/Quecksilberelektrode beziehungsweise 30 min/Goldelektrode

entlüftet. In den untersuchten Systemen führen Spuren von Sauerstoff besonders an der Goldelektrode zu deutlichen Artefakten.

**Tab. 4.1:** Hersteller und Reinheit der verwendeten Chemikalien

Substanz	Hersteller	Reinheit
Thymin	Merck	>98 %
Adenin	Fluka	>99.5 %
Uracil	Fluka	≥99 %
Natriumperchlorat-Monohydrat	Merck	p.A.
Perchlorsäure 70 %	Merck	suprapur
Natronlauge 0.1 M	Merck	elektropur
Deuteriumoxid	Merck	99.8 %

#### 4.4 Reinigung der elektrochemischen Zelle

Eine größtmögliche Sauberkeit aller Teile der Meßzelle sowie aller Geräte, die mit der Meßlösung in Berührung kommen, ist unbedingt erforderlich. Organische Stoffe, die in Spuren enthalten sind, sammeln sich aufgrund von Grenzflächeneffekten an der (im Verhältnis zur Lösung) sehr kleinen Arbeitselektrode, und verfälschen die Messungen oder verhindern einen Phasenübergang völlig. Die Meßzelle und alle benutzten Glasteile wurden gesäubert, mit destilliertem Wasser gespült und anschließend mindestens drei Stunden in Salpetersäuredampf ausgekocht. Danach wurde gründlich mit tridestilliertem Wasser gespült. Die Glasteile wurden nach der Reinigung sofort benutzt, da der Kontakt zur Luft schon nach kurzer Zeit zu einem erkennbaren Fettfilm führt. Lediglich in tridestilliertem Wasser können gereinigte Glasteile über einen gewissen Zeitraum sauber aufbewahrt werden.