

6. DER EINFLUSS DES ELEKTROLYTWERSTANDS AUF DEN PHASENÜBERGANG

Die Kinetik der nicht-faradayischen Phasenübergänge wird in der Literatur in verschiedenen Modellen beschrieben, die sich in den Nukleations- und Wachstumsgesetzen, der Zeitabhängigkeit der Übersättigung und der Kopplung von Adsorption und Kondensation unterscheiden. Neben der reinen Adsorption der Moleküle an die Grenzfläche spielt oft auch noch die Reorientierung der Moleküle eine Rolle. Adsorption und Reorientierung bewirken einen Stromfluß nach einem Potentialsprung, den man als Transienten messen kann. Je nach der Richtung der Dipoländerung der Moleküle verstärkt oder schwächt die Reorientierung den Adsorptionsstrom und beeinflußt damit die Form des Stromtransienten.

In Potentialsprungexperimenten ist in der Stromantwort des Systems jedoch immer auch der Doppelschichtumladestrom enthalten, der die Adsorption entsprechend dem Elektrolytwiderstand beeinflußt und die Transientenform ändern kann. Die Doppelschichtumladung wird analog einem Kondensatorladestrom durch eine exponentiell abfallende Kurve beschrieben:

$$I = A e^{-Bt} \tag{6.1}$$

Die Koeffizienten A und B sind abhängig vom aktuellen Elektrodenpotential.

Hierbei ist B die inverse Zellkonstante,

$$B = \frac{1}{RC} \quad (6.2)$$

R : ohmscher Widerstand der Zelle, C : Doppelschichtkapazität

A ist der initiale Wert des Stroms.

$$A = I_0 = \frac{\Delta E}{R} \quad (6.3)$$

Betrachtet man den Einfluß des unkompensierten Widerstands der Zelle R auf das an der Arbeitselektrode anliegende Potential E_{act} , so muß man unbedingt zwischen einer Faraday- und einer Nicht-Faraday-Reaktion unterscheiden. Obwohl in jeder Dreielektrodenschaltung der Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode fließt, wirkt sich der unkompensierte Widerstand in unterschiedlicher Weise auf das an der Arbeitselektrode anliegende Ist-Potential E_{act} aus, je nachdem, ob die Arbeitselektrode durch einen ohmschen Widerstand in Reihe mit dem unkompensierten Widerstand (Faradayprozeß) oder durch eine Kapazität in Reihe mit dem unkompensierten Widerstand (rein adsorptiver Prozeß) im Ersatzschaltbild beschrieben werden kann.

Eine IR-Kompensation durch den Potentiostaten ist nur bei Experimenten mit Faradayreaktion möglich, denn dort weicht das Ist-Potential an der Arbeitselektrode vom Soll-Potential ab, solange im System ein (Reaktions-)Strom fließt:

$$E_{act} = E_{soll} - I(t)R \quad (6.4)$$

In diese Gleichung geht der Spannungsabfall zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode ein.

Da in einer Nicht-Faraday-Reaktion kein Strom wie in Gl. 6.4 fließt, kann man die IR-Kompensation in diesem Fall nicht anwenden. Hier ist dafür die Zellkonstante RC von Bedeutung: RC ist das Produkt aus der Doppelschichtkapazität und dem unkompensierten Elektrolytwiderstand zwischen der Arbeits- und der Referenzelektrode. Die Kapazität der Doppelschicht C ist aufgrund von Adsorption und Nukleation zeitabhängig. Der Einfluß der zeitabhängigen Doppelschichtkapazität auf das Ist-Potential an der Arbeitselektrode wird in [126, 127]

theoretisch beschrieben. Entscheidender Faktor ist jedoch der unkompenzierte Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode. Er führt dazu, daß das Sollpotential verzögert an der Elektrode anliegt (dies gilt auch für eine Faraday-Reaktion): es darf nicht außer acht gelassen werden, daß es entsprechend Gleichung 6.5 selbst in einem idealen Regelkreis eine Zeitverzögerung gibt, bis das Sollpotential an der Elektrode anliegt [29].

$$E_{act}(t) = E_{soll} \left(1 - e^{-\frac{t}{RC(t)}} \right) \quad (6.5)$$

Der in dieser Gleichung enthaltene ohmsche Widerstand R zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ist nicht zeitabhängig und kann durch die Konzentration des Leitelektrolyten, aber auch den Abstand zwischen den beiden Elektroden variiert werden. Er kann jedoch nicht vom Potentiostaten kompensiert werden! Der Einfluß der oft unbeachteten Doppelschichtumladung auf die gemessenen Stromtransienten soll in diesem Kapitel besprochen werden. Er ist im Experiment unbedingt zu berücksichtigen, wenn die Zellkonstante RC in der gleichen Größenordnung wie die inverse Adsorptionskonstante liegt. Wenn das der Fall ist, findet der zu untersuchende Prozeß, d.h. die Adsorption, schon statt, wenn die Umladung der elektrochemischen Doppelschicht noch nicht abgeschlossen ist. Der Prozeß erfolgt also bei einem undefinierten, nicht dem Sollpotential entsprechenden Elektrodenpotential. Es wird in diesem Zusammenhang zwischen potentiostatischen und nicht-potentiostatischen Bedingungen an der Elektrode unterschieden, je nachdem, ob das an der Arbeitselektrode anliegende Ist-Potential E_{act} während der Adsorption konstant bleibt, oder sich währenddessen zeitabhängig ändert.

Im Experiment wurde eine Änderung des Zellwiderstands R simuliert, indem zwischen die Arbeitselektrode und den Potentiostaten ein externer, veränderbarer Widerstand geschaltet wurde. So konnte der Übergang zwischen konstantem und nichtkonstantem Doppelschichtpotential ohne den zusätzlichen Einfluß von chemischen oder Doppelschichteffekten untersucht werden.

6.1 Die Doppelschichtumladung an der Quecksilberelektrode

Für die Untersuchungen zum Einfluß der Doppelschichtumladung auf die Transientenform wurde auf das gut bekannte System 14 mmol Thymin/Quecksilber zurückgegriffen. Da der Phasenübergang in basischer Lösung besonders langsam verläuft, wurde bei pH=10 gemessen. Die Umladung der Doppelschicht an der Elektrode ist hier schon abgeschlossen, bevor der Phasenübergang stattfindet, es herrschen also potentiostatische Bedingungen. Durch das Präpolarisationspotential auf der kathodischen Seite des Pitgebietes wird die Adsorption von Thymianionen am Zeitpunkt t_0 vermieden. In basischer Lösung findet bei niedrigeren Temperaturen eine ähnliche Reorientierung statt, wie sie in neutraler Lösung gefunden wurde (Kapitel 7.2.1). Die Reorientierung während des Phasenübergangs ist umso größer, je tiefer die Meßtemperatur unter der Kondensationstemperatur liegt. Um hier einen relativ großen Effekt zu erzielen, wurde bei 10°C, also weit unterhalb der Kondensationstemperatur gearbeitet.

In Abbildung 6.1 sind die Ladungs-Potential-Kurven dargestellt, die den drei unterschiedlichen Adsorbatzuständen an der Elektrode entsprechen: (a) die adsorbatfreie Oberfläche, (b) die mit „gasförmigem“ sowie (c) die mit kondensiertem Adsorbat bedeckte Oberfläche. Die Lage der Sprungpotentiale E_1 - E_4 bezüglich der charakteristischen Potentiale E_m , E'_m und E_{cp} ist zu erkennen.

In [126,127] wird die Form der Stromtransienten in einem System mit Reorientierung während des Phasenübergangs theoretisch vorhergesagt. Deren Aussehen geht dabei weit über die bekannte Minimum-Maximum-Form hinaus, wie in Abschnitt 3.2 erläutert wurde. Bisher wurden nicht alle vorhergesagten Formen der Transienten experimentell gefunden.

Die Bedingungen im Thymin/Quecksilber System, welches hier untersucht werden soll, entsprechen genau denen in den Abbildungen 3.3 und 3.4: Sowohl die Thyminadsorption als auch die Kondensation führt zu einer positiven Verschiebung des PZC gegenüber der reinen Elektrolytlösung, die Potentialsprünge

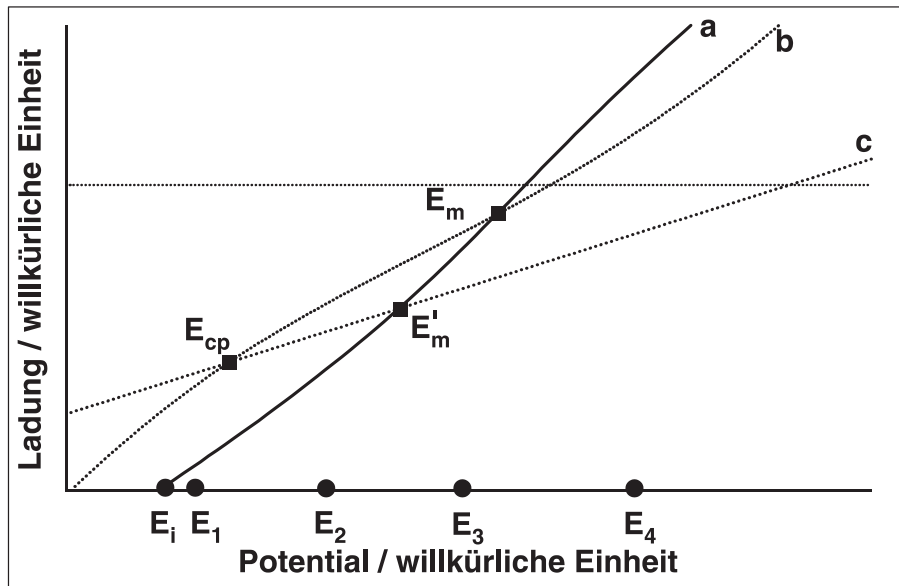


Abb. 6.1: Schematische Ladungs-Potential-Kurven der verschiedenen Adsorbzustände, mit den charakteristischen Potentialen E_m , E'_m , E_{cp} , sowie dem Startpotential E_i und der Lage der Sprungpotentiale E_1 - E_4 in den Potentialsprungexperimenten. (a) reiner Leitelektrolyt, (b) adsorbierte Phase, (c) kondensierte Phase

erfolgen von der kathodischen Pitkante. Es wird daher erwartet, die simulierten Transienten im Experiment zu finden.

Der Einfluß der Doppelschichtumladung auf jede dieser unterschiedlichen Formen soll gezeigt werden. Mit zunehmendem Widerstand R vergrößert sich die Zeitkonstante RC der Doppelschichtumladung durch den Potentialsprung entsprechend. Wenn nun die Zeitkonstante RC und die inverse Adsorptionskonstante in der gleichen Größenordnung liegen, laufen im Experiment die Doppelschichtumladung und die Adsorption nebeneinander ab. Wir sprechen dann von einer Adsorption unter nicht-potentiostatischen Bedingungen. Die Stromtransienten besitzen eine gegenüber der Adsorption unter potentiostatischen Bedingungen, also dem Nacheinander von Doppelschichtumladung und Adsorption, ein verändertes Aussehen.

6.1.1 Reiner Elektrolytwiderstand

Für eine Lösung von 0.1 M NaClO₄ und pH=10 (eingestellt mit NaOH), Elektrodenabstand 1 cm, errechnet sich ein Elektrolytwiderstand von 495 Ω, wenn man von einer sphärischen Elektrode mit einer Fläche von 0.0032 cm² ausgeht. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit experimentell gefundenen Werten für 0.1 molare Lösungen von K₂SO₄ (200 Ω), NaF (400 Ω) und KCl (300 Ω) [148]. Für eine durchschnittliche Kapazität des Quecksilbertropfens von 60 nF ergibt sich damit eine Zellkonstante RC von rund 30 μs. Das bedeutet, daß die Umladung der Doppelschicht nach einem Potentialsprung nach 150 μs abgeschlossen ist und danach keinen Einfluß mehr auf die Adsorption hat. Es bedeutet ebenfalls, daß kurze Zeit nach dem Potentialsprung das aktuelle Doppelschichtpotential nicht konstant ist.

Nach [126, 127] lassen Phasenübergänge, die mit einer Reorientierung verbunden sind, unter den vorhandenen experimentellen Bedingungen (quasi-potentiostatische Bedingungen und kathodische Präpolarisation) vier in ihrer Form verschiedene Stromtransienten erwarten. Diese vier unterschiedlichen Transienten können nur durch eine Kondensation bei konstantem Doppelschichtpotential erhalten werden und sind damit ein Beweis für das Vorliegen potentiostatischer Bedingungen während des Phasenübergangs.

Offensichtlich erfolgt der Phasenübergang für den verwendeten Leitelektrolyten und den Zellaufbau im Experiment unter potentiostatischen Bedingungen, wie aus Abbildung 6.2 A-D hervorgeht. Die hier gezeigten, experimentell gemessenen Transienten für die Sprungpotentiale E₁- E₄ stimmen mit den simulierten, in Abb.3.3 dargestellten Transienten überein. Solange das Sprungpotential kathodisch vom Potential E_{cp} liegt (Potential E₁ in Abb. 6.1), erhält man die bekannten Minimum-Maximum-Transienten wie in Abbildung 6.2-A. Der exponentiell abfallende Teil des Stroms beinhaltet die Doppelschichtumladung nach dem Potentialsprung und die Adsorption, bevor die Kondensation einsetzt. Je mehr sich das Sprungpotential dem Potential E_{cp} nähert, umso größer ist der initiale Wert des Stroms aufgrund der größeren Potentialdifferenz beim Sprung,

und umso kleiner ist der Anteil des Stroms, der durch die Adsorption hervorgerufen wird. Außerdem wird allgemein die Kinetik des Phasenübergangs schneller, wie in Abbildung 6.3-A zu sehen ist. Je näher das Sprungpotential bei E_{cp} liegt, bei desto kürzeren Zeiten ist das Maximum des Transienten zu finden.

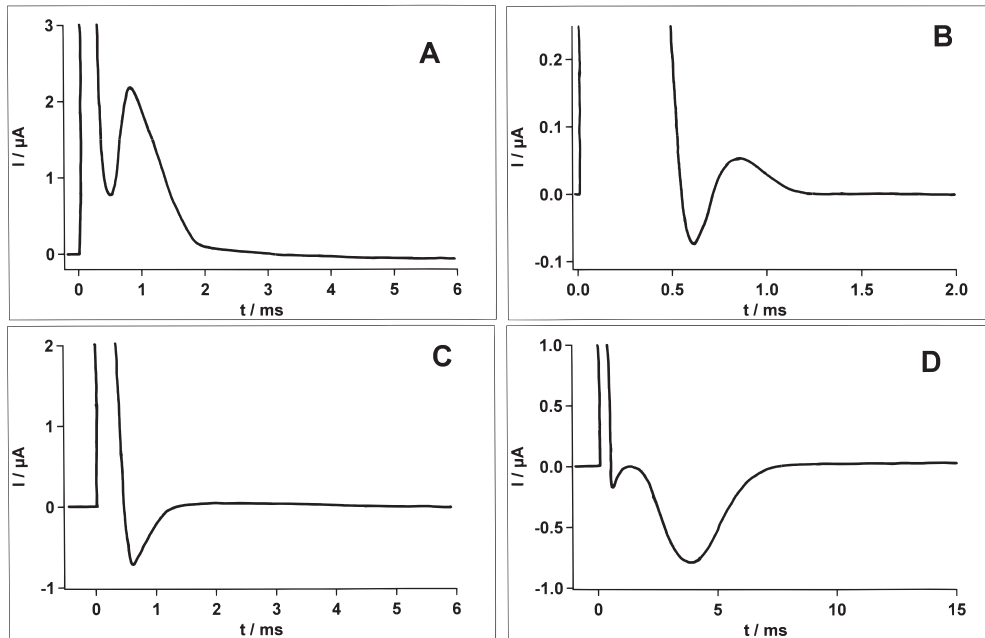


Abb. 6.2: Form der Strom-Transienten in Abhängigkeit von den Sprungpotentialen E_1 - E_4 : 14 mmol Thymin, 0.1 M NaClO_4 , $\text{pH}=10$ (eingestellt mit NaOH) am Hg-Tropfen, 10°C , Widerstand des Leitelektrolyten ca. $500\ \Omega$, Startpotential E_i -1.600 V, 1 s Haltezeit, Sprungpotentiale E_f : (A) $E_1=-1.250$ V (B) $E_2=-1.126$ V (C) $E_3=-1.100$ V (D) $E_4=-0.960$ V

Wenn das Sprungpotential zwischen den beiden Potentialen E_{cp} und E_m liegt (Potentiale E_2 und E_3 in Abbildung 6.1), so ergibt die Umladung der Doppelschicht nach dem Potentialsprung ebenso wie die Adsorption einen positiven Strom, der Reorientierungsstrom (gleichbedeutend mit dem Kondensationsstrom) hat jedoch ein negatives Vorzeichen. Für die Transientenform ist das Verhältnis der Ladung, die durch die Adsorption hervorgerufen wird, zur Ladung, die durch die Reorientierung hervorgerufen wird, entscheidend. Es nimmt potentialabhängig Werte größer als Eins zwischen E_{cp} und E'_m beziehungsweise kleiner als Eins zwischen E'_m und E_m an.

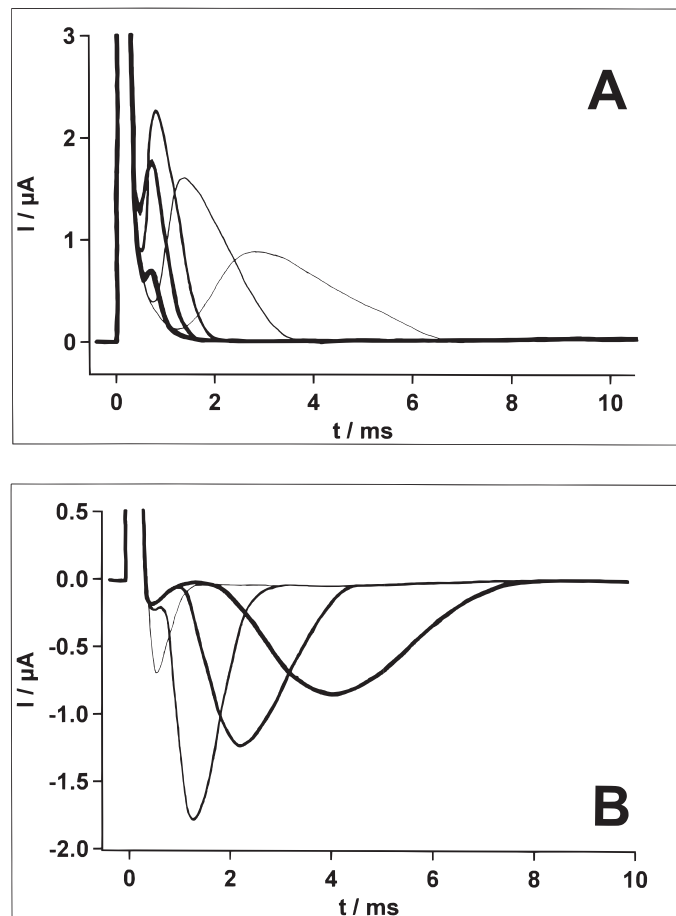


Abb. 6.3: Strom-Transienten in Abhängigkeit vom Sprungpotential E_f : 14 mmol Thymin, 0.1 M NaClO₄, pH=10 (eingestellt mit NaOH) am Hg-Tropfen, 10 °C, Startpotential $E_i = -1.600$ V, 1 s Haltezeit; (A) Sprungpotential E_f liegt negativ von E_{cp} , mit zunehmender Linienbreite: -1.330 V, -1.300 V, -1.250 V, -1.200 V, -1.150 V; (B) Sprungpotential E_f liegt positiv von E_m , mit zunehmender Linienbreite: -1.110 V, -1.100 V, -1.000 V, -0.970 V, -0.950 V

Im Potentialbereich zwischen E_{cp} und E_m können daher zwei verschiedene Formen von Transienten erhalten werden. Kurz hinter dem Potential E_{cp} bei E_2 ist der sogenannte Oszillationstransient ein Beweis für die Kopplung der beiden Prozesse Adsorption und Kondensation bei einem Phasenübergang (Abbildung 6.2-B). Der erste, negative Teil der Stromantwort des Systems wird durch die schnelle Kondensation verursacht, die von einer steigenden Verarmung der nicht-kondensierten Phase um die wachsenden Inseln der kondensierten Phase herum

begleitet ist. Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche mit der kondensierten Phase nimmt der Kondensationsstrom ab, gleichzeitig führt die wachsende Verarmung an nicht-kondensierter Phase dort zu einer verstärkten Adsorption. Der Gesamtstrom hat dann wieder ein positives Vorzeichen, solange, bis die gesamte Oberfläche von der kondensierten Phase bedeckt ist. Das Auftreten eines solchen Oszillationstransienten hängt stark von der Anwesenheit quasi-potentiostatischer Bedingungen, dem Dichteunterschied der beiden adsorbierten Phasen, der Größe der Reorientierung und dem Verhältnis der Geschwindigkeit von Adsorption und Kondensation ab.

Am Sprungpotential E_3 überwiegt der negative Kondensationsanteil des Stroms (=Reorientierung) den positiven Adsorptionsanteil, bis die Kondensation beendet ist. Die hier gemessenen Transienten wurden bisher als „invertiert“ bezeichnet, obwohl man noch eine zweite Form der invertierten Transienten unterscheiden kann – die sogenannte Doppelppeakform am Potential E_4 .

Jenseits des Potentials E_m (Potential E_4 in Abb. 6.1) ist nur der Anteil des Stroms, der durch die Doppelschichtumladung hervorgerufen wird, positiv. Der Adsorptions- wie auch der Kondensationsstrom haben ein negatives Vorzeichen. Unmittelbar nach dem Zeitpunkt t_0 des Potentialsprungs ist der Strom durch die Doppelschichtumladung immer positiv. Kurz danach dominieren dann die negativen Stromanteile, hervorgerufen durch Adsorption und Kondensation, das Gesamtsignal (Abbildung 6.2-D). Die negativen Anteile des Stroms führen zu einer Spiegelung des bei E_1 gemessenen Transienten an der x-Achse.

Die Abwesenheit solcher Doppelppeak-Transienten in einem System kann nicht nur durch eine relativ große Zellkonstante RC verursacht werden (siehe Abschnitt 6.1.2), sondern auch durch ähnliche Adsorptions- und Kondensationsgeschwindigkeiten, die zu einer weniger starken Trennung der beiden Strompeaks führen. In Abbildung 6.3-B sieht man, daß die Doppelppeak-Form in die einfache „invertierte“ Form übergeht, je näher das Sprungpotential an der Pitmitte liegt, wo die Kondensationskinetik schneller ist. Wegen der abnehmenden Unterschiede zwischen den Ladungs-Potential-Kurven wird bei Sprungpotentialen

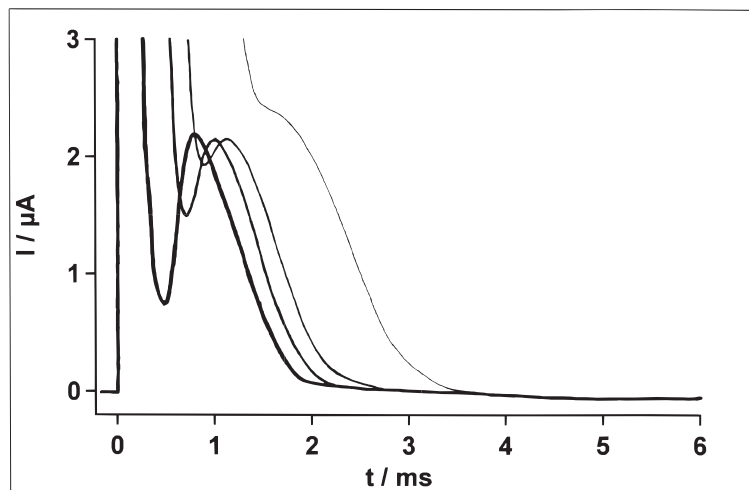
nahe der Pitmitte außerdem die fließende Gesamtladung aus Adsorption und Kondensation kleiner.

Die Tatsache, daß die Adsorption der Moleküle aus der Lösung zur Grenzfläche nicht sehr viel schneller geschieht als die Kondensation (Abbildung 6.2 C-D) kann nur in der Weise gedeutet werden, daß die Adsorption nicht diffusionskontrolliert, sondern vielmehr aktivierungskontrolliert ist. Daher bestimmt die zeitabhängige Übersättigung während des Phasenübergangs die Kondensationskinetik für das untersuchte System.

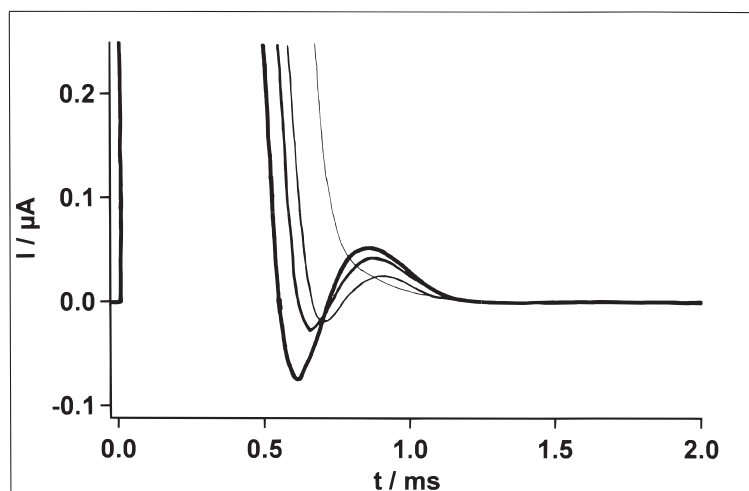
6.1.2 Zusätzlicher Vorwiderstand

Um die Zellkonstante RC zu variieren, trotzdem aber jegliche chemischen oder elektrochemischen (Doppelschicht-) Effekte zu umgehen, wurde ein regelbarer ohmscher Widerstand zwischen die Arbeitselektrode und den Potentiostaten geschaltet. Auf diese Weise kann der Einfluß nicht-potentiostatischer Bedingungen während des Potentialsprungs im gesamten Potentialbereich bei Konstanz aller anderen Parameter wie Konzentration, Temperatur, Sprungpotential sowie Ladung der elektrochemischen Doppelschicht untersucht werden. Der Einfluß eines zusätzlichen Vorwiderstandes auf die Transientenform ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Variation der Zellkonstanten wurde bei denselben Potentialen durchgeführt, bei denen die typischen Transientenformen unter quasipotentiostatischen Bedingungen gemessen wurden. Man findet, daß die experimentell gefundenen Transienten sehr gut mit den Simulationen für nicht-potentiostatische Bedingungen übereinstimmen [127].

Vergleicht man die Abbildungen 6.4 A-D, so fällt auf, daß der Oszillationstransient (Abb. 6.4-B) empfindlicher als die anderen Transienten auf eine Veränderung des Zellwiderstands reagiert. Bei einem Widerstand von $1.5 \text{ k}\Omega$ ist der Oszillationstransient längst nicht mehr als solcher zu erkennen, während die anderen Transientenformen erst bei Zellwiderständen im Bereich von mehreren $\text{k}\Omega$ ihre Form deutlich ändern. Wenn man die Konzentrationen des Leitelektrolyten berechnet, die den Widerständen von 0.8 , 1.0 und $1.5 \text{ k}\Omega$ entsprechen (Oszillati-

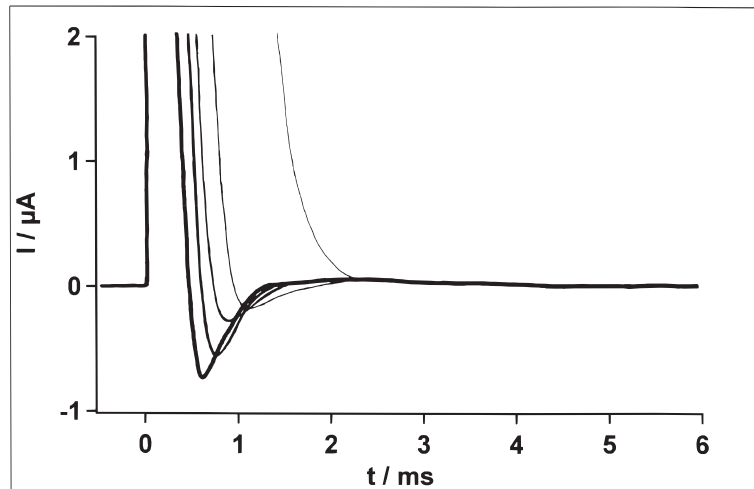


(A) Sprungpotential $E_1 = -1.250$ V; Variation des Leitelektrolytwiderstandes durch vorgeschalteten ohmschen Widerstand, mit abnehmender Linienbreite: reiner Elektrolyt (ca. 500Ω), $+2 \text{ k}\Omega$, $+3.5 \text{ k}\Omega$, $+10 \text{ k}\Omega$

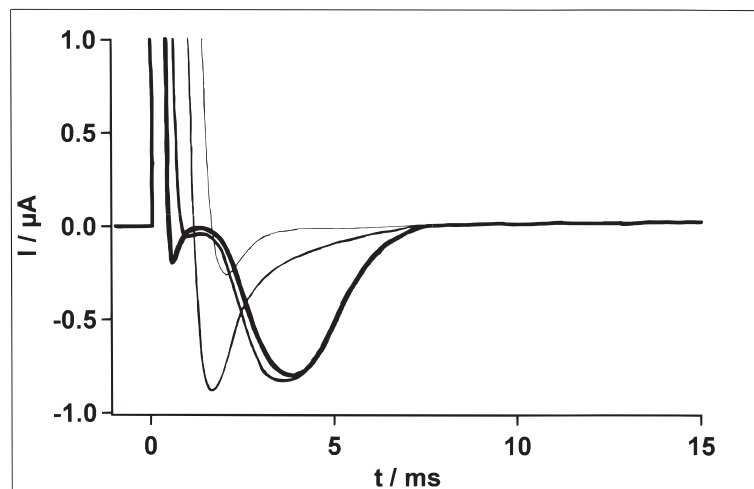


(B) Sprungpotential $E_2 = -1.126$ V; Variation des Leitelektrolytwiderstandes durch vorgeschalteten ohmschen Widerstand, mit abnehmender Linienbreite: reiner Elektrolyt (ca. 500Ω), $+300 \Omega$, $+500 \Omega$, $+1 \text{ k}\Omega$

Abb. 6.4: Form der Strom-Transienten in Abhängigkeit vom Widerstand des Leitelektrolyten, Bedingungen wie in Abbildung 6.2; Startpotential $E_i = -1.600$ V, 1 s Haltezeit



(C) Sprungpotential $E_3 = -1.100$ V; Variation des Leitelektrolytwiderstandes durch vorgeschalteten ohmschen Widerstand, mit abnehmender Linienbreite: reiner Elektrolyt (ca. 500Ω), $+1 \text{ k}\Omega$, $+1.5 \text{ k}\Omega$, $+3.5 \text{ k}\Omega$, $+10 \text{ k}\Omega$



(D) Sprungpotential $E_4 = -0.960$ V; Variation des Leitelektrolytwiderstandes durch vorgeschalteten ohmschen Widerstand, mit abnehmender Linienbreite: reiner Elektrolyt (ca. 500Ω), $+1 \text{ k}\Omega$, $+5 \text{ k}\Omega$, $+10 \text{ k}\Omega$

Abb. 6.4: Form der Strom-Transienten in Abhängigkeit vom Widerstand des Leitelektrolyten, Bedingungen wie in Abbildung 6.2; Startpotential $E_i = -1.600$ V, 1 s Haltezeit

onstransient in Abb. 6.4-B), so erhält man Konzentrationen zwischen 0.06 und 0.03 mol/l. Den Vorwiderständen zwischen 1 und 10 k Ω , wie sie in den Abbildungen 6.4 A, C, D verwendet wurden, entsprechen Leitelektrolytkonzentrationen von 0.03 bis 0.004 mol/l.

Grundsätzlich bewirkt ein größerer Vorwiderstand eine Verschiebung des exponentiell abfallenden Anteils der Transienten zu größeren Zeiten. Dies stimmt mit Simulationen in [127] überein, wonach mit steigendem Widerstand die Umladung der Doppelschicht nach einem Potentialsprung den vorderen Teil des Transienten dominiert.

In Abbildung 6.4-A ist zu sehen, daß bei Vorwiderständen von 2.5 bis 4 k Ω für den Phasenübergang typische Transienten erhalten wurden, obwohl potentiostatische Bedingungen nicht vorliegen. Dabei hängt die Position der Minima und Maxima der Transienten empfindlich von der Zellkonstante ab. Erst bei einem Vorwiderstand von 10.5 k Ω und größer geht die für den Phasenübergang typische Minimum-Maximum-Form in einen exponentiell abfallenden Transienten über.

Bei Experimenten am Quecksilber ist es gewöhnlich kein Problem, Transienten mit der Minimum-Maximum-Form zu erhalten, wie sie für Vorwiderstände im Bereich 0.5-4 k Ω erhalten werden. Trotzdem ist ein sorgfältiges Abschätzen der Zellkonstanten die Voraussetzung dafür um sicher sein zu können, daß während des Phasenübergangs an der Grenzfläche potentiostatische Bedingungen herrschen: eine reine Subtraktion des Transienten im Leitelektrolyten vom Transienten mit Adsorption ergibt nur dann den gesuchten Adsorptions- und Kondensationsstrom, wenn die Bedingung eines konstanten Doppelschichtpotentials während des gesamten Adsorptions- und Kondensationsprozesses erfüllt ist.

Stromtransienten, die nach Potentialsprüngen an Festkörperelektroden gemessen wurden, sehen ähnlich wie der für R=10 k Ω in Abbildung 6.4-A gezeigte Transient aus. Für eine Goldelektrode mit einer Fläche von 20 mm², einer durchschnittlichen Kapazität von 20 μ F und einem Abstand von 1 mm zwischen

Arbeits- und Referenzelektrode errechnet sich eine Zellkonstante von 1 ms. Die Umladung der Doppelschicht nach einem Potentialsprung ist also nach ca. 5 ms abgeschlossen. Aufgrund der heterogenen Nukleation an Festkörperelektroden erhöht sich die Nukleationsrate gegenüber der Rate am Quecksilber erheblich. Typische Transienten sind nach ca. 1-20 ms abgeschlossen. Dies bedeutet aber, daß Adsorption und Kondensation an der Festkörperelektrode bei nichtkonstantem Doppelschichtpotential, d.h. unter nicht-potentiostatischen Bedingungen ablaufen.

Bei der Anpassung solcher Kurven an ein Nukleations-Wachstums-Modell muß das Wechselspiel zwischen allen drei Prozessen, die das Gesamtsignal bilden, berücksichtigt werden [126,127]. Andere Herangehensweisen führen unter diesen nicht-potentiostatischen Bedingungen zu falschen Ergebnissen.

Der Oszillationstransient (Abbildung 6.4-B) geht in unserem System schon bei einem Vorwiderstand von 1.5 k Ω in einen exponentiell abfallenden Transienten über. Werden im Experiment Transienten mit rein exponentiellem Abfall gemessen, ist es nicht möglich zu entscheiden, ob der Prozeß nur das Ergebnis der Doppelschichtumladung nach einem Potentialsprung ist, oder ob ein zusätzlicher Adsorptionsschritt, beziehungsweise sogar ein Adsorptions-Kondensationsprozeß unter nicht-potentiostatischen Bedingungen vorliegt. Wenn man aber einen Oszillationstransienten findet, ist es andererseits sicher, daß der gesamte Adsorptions- und Kondensationsprozeß unter nahezu potentiostatischen Bedingungen stattfindet. Dabei muß nochmals betont werden, daß solche Transienten nur gefunden werden, wenn während des Phasenübergangs eine Umorientierung zwischen den beiden Adsorbatphasen stattfindet. Der Oszillationstransient ist also ein Beweis für eine Reorientierung der Moleküle während des Phasenübergangs.

Der Einfluß eines wachsenden Vorwiderstandes auf die „einfachen“ invertierten Transienten ist weniger ausgeprägt. Je größer der Vorwiderstand ist, desto weniger ausgeprägt ist das Minimum, und der ganze Kondensationsprozeß wird sichtlich langsamer. Im Extremfall eines sehr großen Vorwiderstandes erhält man wiederum einen exponentiell abfallenden Transienten. Das „Verschwinden“ der für dieses Potential typischen Transientenform mit wachsendem Vorwiderstand

ist in Abbildung 6.4-C dargestellt. Wieder ist das Auftreten eines Minimums in den gemessenen Transienten kein Beweis für potentiostatische Doppelschichtbedingungen. Ein weniger ausgeprägtes Minimum kann auch leicht übersehen werden und im Rauschen des Signals untergehen.

Wenn das Sprungpotential anodisch vom Potential maximaler Adsorption E_m liegt (Potential E_4 in Abb. 6.1), ist der Übergang zwischen potentiostatischen und nicht-potentiostatischen Doppelschichtbedingungen eindeutig erkennbar, im Gegensatz zu den Fällen in Abbildung 6.4 A-C. Der Doppelpeaktransient (Abbildung 6.4-D) tritt, wie der Oszillationstransient, nur auf, wenn das Doppelschichtpotential während des Phasenübergangs konstant bleibt. Mit wachsendem Vorwiderstand verändert der Doppelpeaktransient seine Form allmählich in die „normale“ invertierte Form, vergleichbar mit den Transienten für niedrige Vorwiderstände in Abbildung 6.4-C. Da die Einteilung der Transienten bei diesem Potential in Doppelpeaktransienten und „normale“ invertierte Transienten unabhängig davon ist, ob eine Umorientierung im System auftritt, kann das Erscheinen von Doppelpeaktransienten als eindeutiger Beweis für das Vorliegen potentiostatischer Bedingungen während des Phasenübergangs angesehen werden.

6.2 Die Doppelschichtumladung an der Au(111)–Elektrode

An Festkörperelektroden sind, ebenso wie an Quecksilberelektroden, zweidimensionale Phasenübergänge bekannt, die auch im Hinblick auf ihre Kinetik untersucht wurden [61,65,107]. Um einen Vergleich mit der Quecksilberelektrode herstellen zu können, wurden am Au(111) Einkristall unter vergleichbaren Bedingungen wie im vorigen Abschnitt Stromtransienten gemessen. Es wurde allerdings in saurer Lösung (pH=2) gearbeitet, damit eine Adsorption von Hydroxidionen an die Goldoberfläche [31,32] ausgeschlossen werden kann.

Die Verhältnisse an der Quecksilberelektrode können jedoch nicht ohne wei-

teres auf den Goldkristall übertragen werden: zum einen besitzt die Au(111)-Elektrode eine deutlich größere RC-Zellkonstante, zum anderen laufen die Prozesse der Adsorption und Kondensation an den Stufen und Kanten der Oberfläche schneller ab als auf der homogenen Quecksilberoberfläche. Beides spricht, eher als am Quecksilber, für das Auftreten nicht-potentiostatischer Bedingungen während des Phasenübergangs. Es müßte jedoch trotzdem möglich sein, das Potential E_m mit Hilfe der invertierten Transienten zu bestimmen, solange man das Modell der drei Kondensatoren für Doppelschichtumladung, Adsorption und Kondensation als gültig annehmen kann.

Bisher sind an der Gold-Einkristallelektrode sowie allen anderen Festkörperelektroden jedoch nur positive (Minimum-Maximum-) Transienten bekannt. Solche Transienten sind in Abbildung 6.5 und im Kapitel 5 für das Thyminsystem gezeigt.

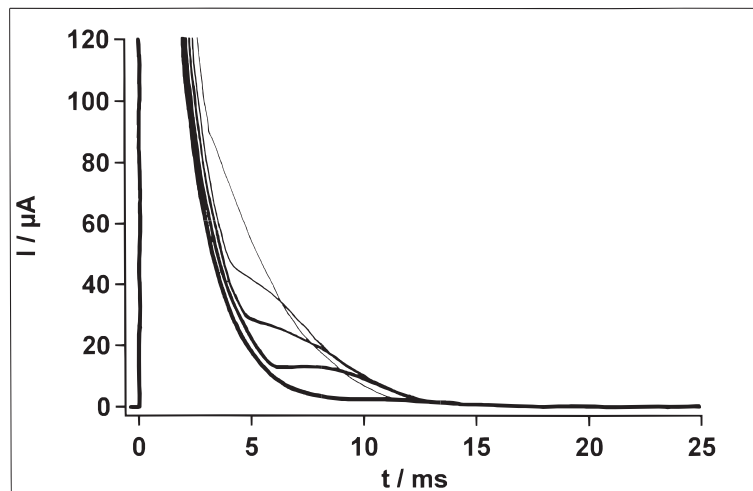


Abb. 6.5: Strom-Transienten in Abhängigkeit vom Sprungpotential E_f : 2 mmol Thymin, 0.1 M NaClO_4 , $\text{pH}=2$ (eingestellt mit HClO_4) Au(111)-Elektrode, 5 °C, Startpotential E_i -0.850 V, 1 s Haltezeit; Sprungpotential E_f mit abnehmender Linienbreite: -0.658 V, -0.650 V, -0.640 V, -0.630 V, -0.610 V

Es sind verschiedene Gründe denkbar, warum bisher nur positive Stromtransienten gefunden wurden:

- Zum einen ist es möglich, daß sich die Potentialbereiche von Physisorp-

tion und Chemisorption überlappen. Bei anodischen Potentialen geht der Kondensationsbereich des physisorbierten Films in den chemisorbierten Bereich über. In diesem Fall sind die üblichen Modelle, die ausschließlich von kapazitiven Strömen ausgehen, nicht anwendbar.

- Das Potential maximaler Adsorption befindet sich außerhalb des Kondensationsbereiches. Die Bestimmung des E_m mittels invertierter Stromtransienten ist dann unmöglich, weil die Chemisorption bei anodischen Potentialen die Existenz des kondensierten physisorbierten Films stört.
- Wenn der gesamte Prozeß der Filmbildung unter nicht-potentiostatischen Bedingungen abläuft, finden Adsorption und Reorientierung gleichzeitig mit der Umladung der Doppelschicht statt. Dann kann der resultierende Strom aus Doppelschichtumladung, Adsorption und Kondensation nicht mehr über einen Verlauf entlang der charakteristischen Kurven im Ladungspotentialdiagramm erklärt werden, sondern nur anhand einer gekrümmten Kurve zwischen dem Start- und Sprungpotential. Dies hat zur Folge, daß die auftretenden Ströme größtenteils positiv sind, und man daher nur positive Stromtransienten mißt.

Um diese Ursachen voneinander abzugrenzen, wurden verschiedene Injektionsexperimente durchgeführt. Der flammengetemperte Goldeinkristall wurde unter Potentialkontrolle in eine Lösung des reinen Leitelektrolyten getaucht. Dabei lag ein Meßpotential an der Arbeitselektrode an, das innerhalb des Kondensationsbereiches der Thyminlösung liegt. Nach einer bestimmten Wartezeit wurden 2 ml einer hochkonzentrierten Thyminlösung (20 mmol) nahe der Elektrode in den Leitelektrolyten eingespritzt. Man erhielt letztlich eine Konzentration von 1.48 mmol Thymin in der Lösung. Die erreichbare Konzentration ist limitiert durch die Löslichkeit des Thymins in der einzuspritzenden Lösung. Gemessen wurde bei Potentialen, die sich über den gesamten Kondensationsbereich erstrecken, wie in Abbildung 6.6 zu sehen ist.

In der so präparierten Thyminlösung findet nach der Injektion ein Phasenübergang statt. Man detektiert den Strom, der nur aus Adsorption und Kondensation

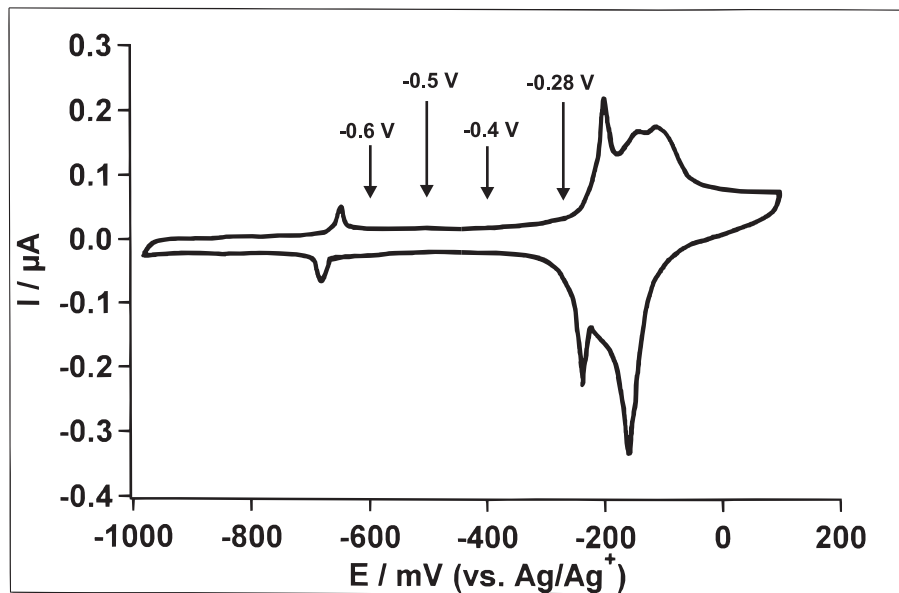


Abb. 6.6: Zyklovoltammogramm einer 1.48 mmol Thyminlösung in 0.1 M NaClO₄, Au(111)-Elektrode, pH=2 (eingestellt mit HClO₄), 5 °C, Potentialbereich -1.000 V bis +0.100 V, Vorschubgeschwindigkeit 50 mV/s. Die Meßpotentiale liegen innerhalb des Pitgebietes, dessen Grenzen die Nadelpeaks zeigen.

resultiert. Die Umladung der Doppelschicht spielt hingegen keine Rolle mehr, da das Potential an der Elektrode schon anliegt. Sicherlich spielt die Diffusion hierbei eine Rolle, da die Thyminmoleküle nach der Injektion inhomogen in der Lösung verteilt sind. Aber das Vorzeichen des Stromes, der sich aus Adsorption und Kondensation ergibt, wird dadurch nicht beeinflusst.

Um den Einfluß unrekonstruierter Anteile der Oberfläche auf das Vorzeichen des Stromsignals zu untersuchen, wurde die Goldelektrode vor der Injektion verschiedenen Vorbehandlungen unterzogen. Nach der „flame-annealing“-Prozedur ist die (111)-Oberfläche rekonstruiert. Die Elektrode wurde unter Anlegen eines außerhalb des Pitgebietes liegenden, kathodischen Potentials eingetaucht, an dem die Rekonstruktion erhalten bleibt. Nach 5 Minuten Präpolarisation erfolgte ein schneller Scan zum Meßpotential auf die anodische Seite des Pitgebietes (die Rekonstruktion bleibt erhalten), und Thymin wurde injiziert. Das Verfahren wurde mit der Präpolarisation bei einem anodischen Potential, an dem die

Rekonstruktion aufgehoben ist, wiederholt. Unabhängig von der Vorbehandlung der Elektrode war das erhaltene Stromsignal jedesmal positiv. Das Präpolarisationspotential beeinflusst daher nicht das Vorzeichen der Transienten.

Über den gesamten Potentialbereich konnten unter allen Bedingungen nur positive Transienten gefunden werden, wie sie in Abbildung 6.7 dargestellt sind. Auch die Integration des Stromes brachte keinen Hinweis auf abnehmende Ladungsmengen bei anodischeren Meßpotentialen, wie sie erwartet werden, wenn sich das Meßpotential E_m nähert. Nicht-potentiostatische Bedingungen können also als Ursache für das Auftreten nur positiver Transienten während des Potentialsprungs ausgeschlossen werden.

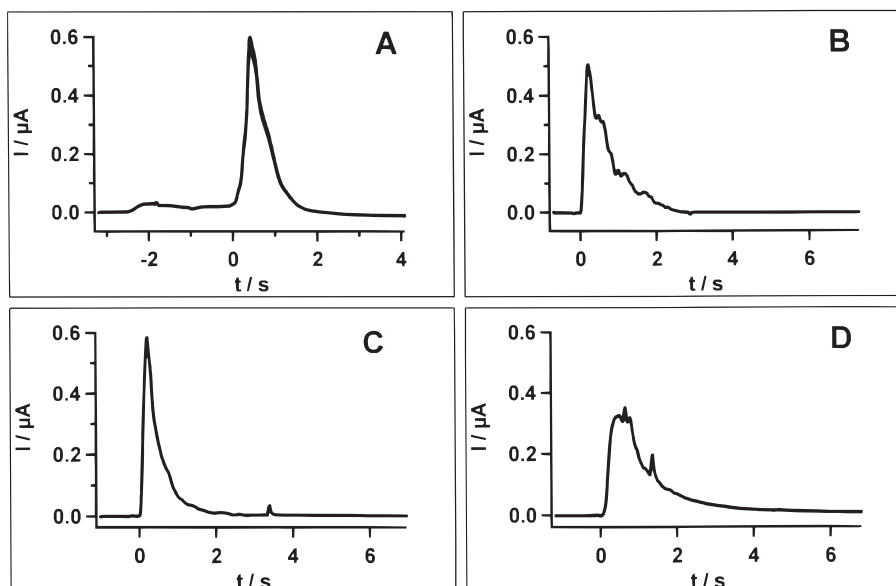


Abb. 6.7: Injektionsexperiment: Einspritzen von 2 ml einer 20 mmol Thyminlösung in 25 ml 0.1 M NaClO_4 -Lösung bei $\text{pH}=2$ (eingestellt mit HClO_4 , Endkonzentration 1.48 mmol Thymin), Au(111)-Elektrode, 5°C , bei jeweils konstantem Meßpotential: (A) -0.600 V , (B) -0.500 V , (C) -0.400 V , (D) -0.280 V

Es bleiben die beiden erstgenannten Möglichkeiten, um die positive Form der Transienten zu erklären. Einerseits kann das Potential E_m außerhalb des klassischen Kondensationsbereiches liegen und daher nicht mit der Methode der invertierten Transienten bestimmt werden. Dagegen spricht allerdings, daß die

in den Injektionsexperimenten erhaltenen Ströme keinerlei Abhängigkeit vom Potential zeigen.

Wahrscheinlich wird der kondensierte, physisorbierte Film an der Au(111)-Elektrode von einer Faraday-Reaktion beeinflusst. Das würde für die erste Hypothese sprechen, nach der der anodische Bereich der Physisorption durch die einsetzende Chemisorption überlagert wird. Eine Reaktion der physisorbierten Thyminmoleküle kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.