

Technische Universität München

Lehrstuhl für Physik E19

**Der prognostizierte CO-Peak
Und andere Ergebnisse elektrochemischer
Untersuchungen an Platin-Nanopartikeln**

Franziska H. Jäger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender	Univ.-Prof. Dr. U. K. Heiz
Prüfer der Dissertation:	1. Univ.-Prof. Dr. U. Stimming
	2. Univ.-Prof. Dr. J. A. Lercher

Die Dissertation wurde am 19.03.2007 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 28.01.2008 angenommen.

meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Präparation Nanostrukturierter Materialien	6
2.1.1	Chemische Abscheidung	6
2.1.2	Elektrochemische Abscheidung	9
2.2	Untersuchte Reaktionen	11
2.2.1	Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin	12
2.2.2	Entwicklung von Wasserstoff	16
3	Analytik	19
3.1	Transmissions-Elektronenmikroskopie	19
3.1.1	Die Grundlagen der Transmissions-Elektronenmikroskopie	20
3.1.2	Die Bildverarbeitung	24
3.2	Elektrochemische Analysezelle	28
3.3	Elektrochemische Methoden	30
3.3.1	Zyklische Voltametrie	31
3.3.2	Galvanostatische Verfahren	41
4	Die Experimente	49
4.1	Trägermaterial	50
4.2	Keimbildung	59
4.2.1	Stammlösung <i>I</i>	61
4.2.2	Stammlösung <i>II</i>	77
4.2.3	Stammlösung <i>III</i>	79
4.2.4	Stammlösung <i>IV</i>	82
4.2.5	Vergleich der Stammlösungen	85
4.3	Partikelwachstum	88

5	Elektrochemische Aktivität	105
5.1	Oxidation von Kohlenmonoxid	106
5.2	Entwicklung von Wasserstoff	118
5.3	Zusammenfassung	121
6	Ausblick	125
	Literatur	129
	Danksagung	139
	Symbole	141
	Erklärung	145

Kapitel 1

Einführung

Die physikalischen Eigenschaften der meisten Elemente, beispielsweise Kristallstruktur oder Leitfähigkeit und auch ihre chemischen Eigenschaften, wie Reaktivität oder Stabilität in verschiedenen chemischen Medien, sind hinreichend dokumentiert und verstanden. Die Reduktion des zu betrachtenden Objektes von drei auf zwei Dimensionen kann bezüglich dieser Eigenschaften zu erheblichen Veränderungen führen. Die Volumeneigenschaften unterscheiden sich wesentlich von denen der Oberfläche. Sowohl die Grenzfläche fest/gas als auch die Grenzfläche fest/flüssig sind in einer Vielzahl präziser Untersuchungen gut beschrieben.

Von großem akademischem Interesse ist daher die Frage, *wie* sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle ändern, wenn das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche reduziert und schließlich minimiert werden. Nanostrukturierte Materialien weisen im Hinblick auf ihr Volumen eine sehr große Oberfläche auf, d.h. die Anzahl der Volumenatome ist im Verhältnis zur Anzahl der Oberflächenatome sehr klein. Die Statistik in Abbildung 1.1 zeigt in eindrucksvoller Weise, mit welcher Rasananz die Menge an Veröffentlichungen zum Thema nanostrukturierter Materialien stetig ansteigt¹.

Neben der akademischen Motivation ist die Untersuchung der nanostrukturierten Materialien aber auch von enormer technischer Bedeutung. In vielen Bereichen ist ein grundlegendes Verständnis über die Eigenschaften für eine optimale Nutzung zwingend erforderlich. So profitiert die Entwicklung neuer Werkstoffe in erheblichem Maße von den Erkenntnissen, die im Bereich der so genannten Na-

¹Die Zahlen beziehen sich auf Veröffentlichungen, die bei www.isiwebofknowledge.com unter dem Stichwort *nano** aufgelistet werden.

nowissenschaften erzielt werden. In der Herstellung neuer Lacke kann man mitunter große Fortschritte verzeichnen. Ein prominentes Beispiel ist hier die Firma StoAG, die sich den so genannten Lotus-Effekt für Fassadenbeschichtungen zu Nutze macht [1–3]. Durch ein fundiertes Verständnis dieses Effektes im Nanometermaßstab war es möglich einen Lack zu entwickeln, der sich wie die Lotuspflanze selber reinigt [4].

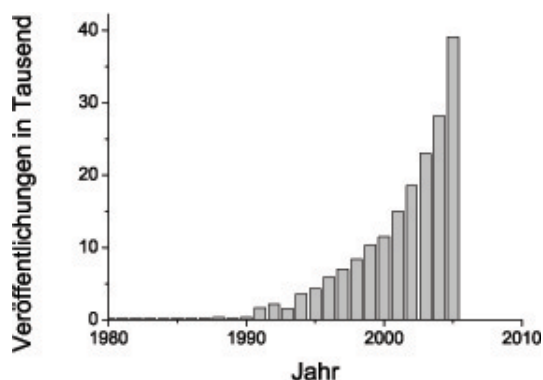


Abbildung 1.1: Veröffentlichungen zum Thema nanostrukturierte Materialien

Ähnliche Fortschritte sind in der Medizintechnik zu verzeichnen. Insbesondere in der Diagnostik sind z.B. mit Hilfe nanostrukturierter Kontrastmittel große Erfolge erzielt worden. Es ist gelungen, diese Kontrastmittel so zu gestalten, dass sie selektiv an kranke Zellen, etwa an Krebszellen, binden.

Für katalytische Prozesse ist die Größe der Katalysatorfläche ein entscheidender Parameter. Nicht zuletzt unter ökonomischen Aspekten ist eine Reduzierung des Katalysatormaterials bei größtmöglicher Oberfläche erstrebenswert. Insbesondere im Zusammenhang mit Fragestellungen der Energieumwandlung sind Fortschritte in diesem Bereich von großer Bedeutung.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, die Abhängigkeit der Vorgänge an der Grenzfläche fest/flüssig von Größe und Struktur von Nanopartikeln besser zu verstehen. Dazu wird ein eigenes Verfahren für die Präparation von Modellelektroden entwickelt. Dieses ermöglicht es, Partikel in der Größenordnung einiger weniger Nanometer auf einem glatten Kohlenstoffträger aufzubringen. Es lassen sich Partikel definierter Größe zwischen 1 und 5nm herstellen. Ein entscheidender Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die einzelnen Proben eine sehr enge Größenverteilung aufweisen. Als Trägermaterial wird Glaskohle (engl.: *glassy carbon*, GC) verwendet.

Dieses Material gestattet, im Gegensatz zu Rußen, aufgrund seiner glatten Oberfläche die Eliminierung von Einflüssen, die auf eine Porenstruktur des Kohlepulvers zurückgehen. So finden Kinoshita et al. beispielsweise für die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff mit kleiner werdender Partikelgröße eine Abnahme der spezifischen Aktivität [5]. Watanabe et al. kommen dagegen aufgrund ihrer Experimente zu einem entgegengesetzten Ergebnis [6]. Takasu et al. führen die unterschiedlichen Resultate auf den Einfluss durch die komplexe Struktur des Trägermaterials zurück [7]. Der Einfluss durch die Porenstruktur im Trägermaterial wird für die Methanol-Oxidation an Platin in sehr eindrucksvoller Weise bei der Verwendung von SibunitTM deutlich [8, 9]. Dieser Kohlenstoff zeichnet sich dadurch aus, dass die Dichte der Poren gezielt beeinflussbar ist.

Die vorliegende Arbeit untersucht den Zusammenhang zwischen Struktur und Reaktivität nanostrukturierten Platins. Im Bereich der Niedertemperaturbrennstoffzelle, der so genannten PEM-Brennstoffzelle (engl.: *proton exchange membrane*, PEM) ist Platin das weit verbreitetste Katalysatormaterial. In dieser Brennstoffzelle können sowohl Wasserstoff als auch niedere Alkohole, wie Methanol, als Brennstoff verwendet werden. Bei der Entwicklung von Wasserstoff aus Methanol entsteht in der Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC) in geringen Mengen Kohlenmonoxid. Da dies in erheblicher Weise den Katalysator vergiftet, ist ein fundiertes Verständnis über das Verhalten des Kohlenmonoxids an der Katalysatoroberfläche von Relevanz. Die systematische Untersuchung der Oxidation von Kohlenmonoxid an nanostrukturiertem Platin ist Gegenstand der hier präsentierten Arbeit. Des Weiteren wird die Entwicklung von Wasserstoff als Modellreaktion gewählt. Obwohl es sich hierbei um die einfachste aller elektrokatalytischen Reaktionen handelt, ist sie gerade im Hinblick auf nanostrukturierte Katalysatoren wenig verstanden.

Zunächst wird ein Einblick in den gegenwärtigen Stand der Forschung zum Thema elektrokatalytischer Aktivität in Abhängigkeit von Größe bzw. Struktur der Katalysatoren gegeben (Kapitel 2).

Es folgt eine Darstellung der zum Einsatz kommenden Analysemethoden (Kapitel 3). Zur Untersuchung der Größe wird die Transmissionselektronen-Mikroskopie verwendet. Die Untersuchung der Reaktivität wird mit klassischen elektrochemischen Methoden, der Zyklischen Voltametrie und der Aufnahme galvanostatischer Transienten, durchgeführt. Bevor der für diese Arbeit wichtigste Aspekt, die Methodik, erläutert wird, liefert ein kurzer Abriss Einblick in den

Aufbau des elektrochemischen Messplatzes.

Es folgt der experimentelle Teil der Arbeit (Kapitel 4). Nach einer kurzen Darstellung des eingesetzten Trägermaterials, wird zunächst das Verfahren zur Präparation der Platinpartikel vorgestellt und diskutiert. Daran anschließend stehen die Ergebnisse der elektrochemischen Abscheidung zum Wachstum der Platinkeime zur Diskussion.

Kernstück dieser Arbeit ist das darauf folgende Kapitel. Hier werden die mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie erhaltenen Daten mit denen der elektrochemischen Analyse korreliert. Es gelingt erstmals, einen Zusammenhang zwischen der Reaktivität hinsichtlich der Oxidation von Kohlenmonoxid und der Struktur, die mit einem geeigneten Modell aus der Größe der Partikel hergeleitet wird, quantitativ zu beschreiben. Dieser mathematische Zusammenhang erlaubt schließlich die Berechnung und damit die Vorhersage des CO-Stripping-Peaks. Ein Modell, das die Vorgänge zu erklären versucht, basiert auf einer phänomenologischen Beschreibung. Auch für die Entwicklung von Wasserstoff wird eine signifikante Abhängigkeit der Reaktivität von der Größe bzw. Struktur der untersuchten Partikel gefunden. Eine Erklärung für diesen Befund bedient sich des gleichen Ansatzes, wie er für die Oxidation von Kohlenmonoxid erfolgt.

Im abschließenden Kapitel wird versucht, die Bedeutung der gewonnenen Erkenntnisse für weitere Forschungsarbeiten darzustellen.

Kapitel 2

Grundlagen

Bereits in sehr vielfältiger Weise sind die Eigenschaften nanostrukturierter Materialien untersucht worden. Im Hinblick auf elektrokatalytische Vorgänge ist eine Maximierung der elektrokatalytisch aktiven Oberfläche erstrebenswert. Dieses Ziel kann durch eine Reduzierung des Volumenmaterials und damit der Katalysatorgröße erreicht werden. Mit diesem Vorgehen wird eine allgemeine Optimierung der elektrokatalytischen Eigenschaften der zu untersuchenden Materialien angestrebt. Vielfach werden jedoch umgekehrte Effekte erreicht. Mit kleiner werdender Katalysatorgröße verhalten sich manche Materialien gegenüber bestimmten elektrochemischen Reaktionen zunehmend inaktiv. Man kann hier von einem *negativen Größeneffekt* sprechen. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, die Abhängigkeit elektrochemischer Eigenschaften von Größe bzw. Struktur von Nanopartikeln besser zu verstehen. Die Ergebnisse der Untersuchungen an nanostrukturierten Systemen verbinden in eindrucksvoller Weise Fragestellungen der grundlegenden und anwendungsbezogenen Forschung. Durch ihr großes Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenatomen sind die Arbeiten zu nanostrukturierten Systemen gegenüber den Untersuchungen zu Einkristalloberflächen und Festkörpern von besonderem akademischem Interesse. Darüber hinaus führt dieses große Verhältnis von Volumen- zu Oberflächenatomen zu Eigenschaften, die für verschiedene technologische Anwendungen von enormer Relevanz sind, nicht zum wenigsten für solche, die hoch effiziente Katalysatoren erfordern. Mit diesem Kapitel wird eine Übersicht über den aktuellen Stand der Forschung gegeben. Besonderer Wert wird dabei auf die Aspekte gelegt, die in direktem Zusammenhang mit den eigenen Resultaten stehen.

2.1 Präparation Nanostrukturierter Materialien

Um Größeneffekte zu studieren, ist ein Präparationsverfahren notwendig, das es erlaubt, Partikel mit einer definierten Größe herzustellen. Darüber hinaus ist es wichtig, dass die Partikelverteilung gegenüber der mittleren Partikelgröße klein ist. Dabei sind zwei Möglichkeiten zu unterscheiden. Zum einen können einzelne Partikel auf eine definierte Kristalloberfläche, zum anderen können aber auch mehrere Partikel großflächig auf ein Trägermaterial aufgebracht werden. Ersteres bietet unter anderem den Vorteil, dass Reaktivitätsmessungen direkt an einem Partikel definierter Größe und Struktur durchgeführt werden können. Diese zum Teil sehr aufwendige Vorgehensweise lässt jedoch jede technische Relevanz der Katalysatorpartikel außer Acht. Darüber hinaus ist bei dieser Methodik zu berücksichtigen, dass die elektrokatalytischen Eigenschaften der zu untersuchenden Partikel in erheblichem Maße durch die geordnete Struktur der Substratoberfläche beeinflusst werden kann.

Sowohl für die Herstellung einzelner Partikel als auch für die Präparation ausgedehnter Nanostrukturierungen bieten sich prinzipiell verschiedene Syntheseverfahren an. Die vorliegende Arbeit betrachtet ein System mit einer großflächigen Nanostrukturierung, weshalb dieses Kapitel auf solche Systeme besonderen Wert legt. Vorgestellt wird ein zweistufiges Syntheseverfahren, das eine Kombination aus chemischer und elektrochemischer Abscheidung darstellt. Die beiden Verfahren werden an dieser Stelle ausführlich diskutiert. Als ein weiterer möglicher Präparationsweg ist das Abscheiden aus der Dampfphase zu nennen, wobei in diesem Zusammenhang auf die Arbeiten von Takasu et al. verwiesen sei [7, 10, 11]. Dort werden Platin- sowie Palladiumpartikel mit Partikeldurchmessern zwischen 1 und 5nm präpariert. Die Charakterisierung der Partikel erfolgt mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie.

2.1.1 Chemische Abscheidung

Unter dem Begriff der chemischen Abscheidung können all jene Präparationsverfahren zusammengefasst werden, bei denen eine Salzkompone- nente reduktiv zu metallischen Partikeln umgesetzt wird. Zum einen besteht die Möglichkeit eine kolloidale Lösung herzustellen Dabei werden die metallischen Partikel zunächst in einem zumeist organischem Lösungsmittel generiert, um

in einem anschließenden Verfahrensschritt auf ein Trägermaterial aufgebracht zu werden. Zum anderen kann das zu reduzierende Salz auch direkt auf ein geeignetes Trägermaterial aufgebracht werden. Die Umsetzung zu den Metallpartikeln erfolgt hier in einer reduzierenden Gasphase. Der Weg über die kolloidale Lösung bietet den Vorteil, dass sich sehr große Partikeldichten erreichen lassen. Zumeist handelt es sich dabei auch um Verfahren, die eine sehr rasche Synthese erlauben. Als Trägermaterialien kommen meist Ruße mit großen spezifischen Oberflächen, zum Beispiel Vulcan XC72 ($S_{BET} = 250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), zum Einsatz. Bei der Verwendung solcher Materialien ist jedoch zu berücksichtigen, dass zu untersuchende elektrochemische Prozesse in erheblichem Masse durch Diffusionsprozesse beeinflusst werden. Grundlegende Studien zum Einfluss von Poren im Trägermaterial auf die Massenaktivität ($MA = i \cdot m^{-1}$ in $A \cdot \text{g}^{-1}$) sowie die spezifischen Aktivität ($SA = i \cdot A^{-1}$ in $A \cdot \text{cm}^{-2}$) stellen Rao et al. vor [8, 9]. Die Variation der spezifischen Oberfläche und damit der Porosität führt zu einer dramatischen Veränderung sowohl der Massenaktivität als auch der spezifischen Aktivität. Mit der Abnahme der BET-Oberfläche nimmt die Aktivität zu. Die systematische Untersuchung wird durch ein von Yermakov et al. entwickeltes Kohlenstoffmaterial (SibunitTM) möglich [12]. Dieses Material wird durch Pyrolyse von Erdgas mit einer sich anschließenden Aktivierung hergestellt. Variationen in dem Aktivierungsschritt erlauben die gezielte Modifikation der spezifischen Oberfläche und damit der Poren. Die optimale spezifische Oberfläche des Trägermaterials liegt zwischen $S_{BET} = 22 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ und $S_{BET} = 72 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Für die CO-Oxidation kann in diesem Bereich die katalytische Oberfläche der Pt/Ru-Nanopartikel nahezu vollständig nutzbar gemacht werden.

Die Präparation von geträgerten Nanopartikeln mittels kolloidaler Lösungen erfordert häufig den Einsatz von Stabilisatoren. Diese sind notwendig um die Bildung von Agglomeraten zu verhindern. K. A. Friedrich und M. Reetz wählen einen solchen Präparationsweg [13, 14]. Die kolloidale Lösung wird durch elektrochemisches Auflösen einer Platinelektrode hergestellt. Der Elektrolyt wird dabei mit einem Citrat versetzt, das zum einen als Reduktionsmittel und zum anderen als Ligand zur Stabilisierung der Partikel dient. Ein Tropfen der Lösung wird auf eine Gold-Elektrode aufgetragen, um schließlich eine Modellelektrode mit Platin-Nanopartikeln zu erhalten. Dieses Verfahren wird als *dip coating* bezeichnet [15].

Alternativ zu der Umsetzung metallischer Komponenten ist es möglich, die kolloidale Lösung durch die Reduktion eines Metallsalzes herzustellen. Bock et al. haben ein derartiges Verfahren zur Synthese bimetallischer Pt/Ru-Nanopartikel

entwickelt [16]. Bei diesem Verfahren werden die Platin- sowie die Rutheniumsalsätze zunächst in eine basische Ethylenglykol-Lösung gebracht. Das Ethylenglykol dient sowohl als Lösungsmittel als auch als Reduktionsmittel. Bei der reduktiven Umsetzung des Salzes bildet sich Ethylenglykolat, das die Nanopartikel stabilisiert. Das Ethylenglykol/Ethylenglykolat-Gleichgewicht lässt sich über den pH -Wert so einstellen, dass Partikel einer bestimmten Größe synthetisiert werden können. Die Variation des pH -Wertes zwischen 11.1 und 7.2 führt zu Proben mit mittleren Partikeldurchmessern zwischen $0.7 \pm 0.5nm$ und $4.0 \pm 1.5nm$. Durch Zugabe von Vulcan XC72 zu der Lösung mit den bimetallischen Partikeln erfolgt schließlich die Abscheidung auf das Trägermaterial. Mit Variation der Menge des Trägermaterials kann die Dichte der Partikel variiert werden. Insbesondere für die Untersuchung von Diffusionseffekten ist dies ein wichtiger Parameter. Diese Größe wird üblicherweise indirekt über das Gewichtsverhältnis von Trägermaterial zu Katalysatormaterial angegeben.

Eine weitere Möglichkeit Nanopartikel durch chemische Abscheidung zu generieren, besteht darin, die zu reduzierende Metallkomponente direkt auf dem Trägermaterial zu verankern. Savinova et al. scheiden eine entsprechende Platin(II)-Komponente auf hochorientiertem pyrolytischen Graphit (engl.: *highly orientated pyrolytic graphite, HOPG*) ab [17, 18]. Dieses Verfahren bildet die Ausgangsbasis für ein vereinfachtes und effektives Präparationsverfahren, das im Zuge dieser Arbeit entwickelt wird. Eine detaillierte Beschreibung liefert Kapitel 4.2. Durch die direkte Verankerung des Metallkomplexes auf einem graphitischen Substrat ist es bei der Präparation der Elektroden wichtig, das Trägermaterial zu aktivieren. Dies erfolgt im Falle des HOPG durch Oxidation an Luft bei $650^\circ C$. Anschließend wird eine definierte Menge der wässrigen Platin(II)-Lösung auf den Kohlenstoffträger aufgebracht. Die Umsetzung zu metallischem Platin erfolgt in einer Wasserstoffatmosphäre bei $250^\circ C$.

Maillard et al. bauen dieses Verfahren so weit aus, dass es möglich wird, die Partikelgröße gezielt zu vergrößern [19]. Dies gelingt durch Variation der Menge der aufgetragenen Platin(II)-Komponente. Erhöht man die Menge an aufgetragenem Platin von $1.8\mu g \cdot cm^{-2}$ und $3.4\mu g \cdot cm^{-2}$ führt dies zu einer Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers von $1.7nm$ auf $3.1nm$. Diese systematische Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers führt bei weiterer Erhöhung der aufgetragenen Menge an Platinsalz zu einer massiven Agglomeratenbildung [20].

2.1.2 Elektrochemische Abscheidung

Eine Möglichkeit der großflächigen Nanostrukturierung mittels elektrochemischer Abscheidung wurde ausführlich von Penner et al. untersucht und beschrieben [21–23]. Grundsätzlich eignet sich dieses Verfahren für die Präparation von Partikeln verschiedener Übergangsmetalle (Ag, Au, Pt, Mo, Ni). Die Nanopartikel werden mittels eines elektrochemischen Pulses auf die Oberfläche eines HOPG-Trägers abgeschieden. Die Bildung der Keime wird maßgeblich durch die Defektstruktur auf der Substratoberfläche beeinflusst. Thermodynamisch ist es damit möglich, dass Platin auch spontan abgeschieden wird. Penner et al. machen für dieses Phänomen unvollständig oxidierte funktionelle Gruppen verantwortlich. Bei diesen organischen Gruppen handelt es sich beispielsweise um Aldehyde, Alkohole oder Ketone, die an den Stufen und Kanten als Reduktionsmittel dienen. Carbonylhaltige Spezies auf HOPG können mittels oberflächenverstärkter Raman Spektroskopie (engl.: *surface enhanced Raman spectroscopy*, SERS) nachgewiesen werden. Die spontane Abscheidung führt zu einer unerwünschten Konzentration der Partikel an Stufenkanten des Trägermaterials. Ferner erhält man Proben mit einer sehr breiten Größenverteilung. Um eine möglichst homogene Größenverteilung der Partikel zu erreichen, ist es daher notwendig, durch einen anodischen Schutz der graphitischen Oberfläche die unerwünschte Abscheidung des Metalls zu unterbinden. Diesen Schutz erreicht man dadurch, dass an die Elektrode für wenige Sekunden ein Potential von 784mV vs. NHE (engl.: *normal hydrogen electrode*, Normal-Wasserstoffelektrode) angelegt wird. Mittels dieser Methode lassen sich Partikel im Bereich zwischen 1nm und 10nm herstellen. Nachteilig ist hierbei vor allem die breite Größenverteilung. Um diese Problematik zu umgehen wurde das Verfahren zu einer zweistufigen Synthese, der so genannten Doppelpulsmethode, erweitert. Dabei folgen zwei Potentialpulse aufeinander, den ersten Puls bezeichnet man als Nukleationspuls, den zweiten als Wachstumspuls. Um die Keime während des ersten Pulses zu bilden, wird über eine Pulszeit von $t_{\text{Nukleation}} = 5\text{ms}$ ein Abscheidepotential von $\eta_{\text{Nukleation}} = 500\text{mV}$ angelegt. Der Wachstumspuls erfolgt über einen deutlich längeren Zeitraum. Um ein homogenes Wachstum zu erzielen, wird das Abscheidepotential des Wachstumspulses gegenüber dem des Nukleationspulses erheblich verringert. Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit, durch Variation der Überspannung die Dichte der Keime zu beeinflussen. Durch Variation der Überspannung von $\eta > 400\text{mV}$ auf $\eta < 100\text{mV}$ kann die Partikeldichte um zwei Größenordnungen verringert werden. Des Weiteren führt eine

Variation der Überspannung während des Wachstums zu einer Veränderung der Größenverteilung. Zoval et al. erklären diese Beobachtung damit, dass es bei einer höheren Überspannung zu einer größeren Abscheiderate kommt [23]. Das Resultat ist eine Metallionenverarmung um die Partikel. Eine Minimierung solcher Verarmungszonen führt dazu, dass sich diese nicht überlappen. Als Konsequenz ergibt sich ein gleichmäßiges Wachstum der Partikel.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, die spontane Metallabscheidung gezielt für Synthesezwecke einzusetzen. Die Abscheidung des Metalls erfolgt dabei schon bei einem Potential, das sich im offenen Stromkreis einstellt. Dieses Potential (engl.: *open circuit potential*, ocp) ist deutlich positiver als das Gleichgewichtspotential. Brankovic et al. scheiden zum Beispiel Platin im Submonolagenbereich auf Gold durch spontane Abscheidung (engl.: *electroless deposition*) ab [24, 25]. Diese Abscheidung erfolgt über eine Austauschreaktion von Platin- oder Bleiionen mit Kupfer, das zuvor mittels Unterpotentialabscheidung auf eine Gold(1 1 1)-Oberfläche aufgetragen wurde. Die Abscheidung des Platins kann dabei sowohl aus einer $[PtCl_4]^{2-}$ – als auch aus einer $[PtCl_6]^{2-}$ –Lösung erfolgen [26, 27].

Die hier vorgestellten Methoden bieten sich als geeignetes Mittel für eine großflächige Strukturierung an. Die Abstände zwischen den einzelnen Partikeln betragen hierbei jedoch nur wenige Vielfache des mittleren Partikeldurchmessers. Für die Reaktivitätsuntersuchung an einzelnen Partikeln ist dies insofern problematisch, als dass es zur Überlappung der Diffusionsbereiche an den Partikeln kommen kann. Um diese Faktoren ausschließen zu können, ist es notwendig eine Möglichkeit der lokalen Nanostrukturierung zu verwenden. Sehr gute Ergebnisse können mit dem Einsatz eines Rastertunnelmikroskops (engl.: *scanning tunneling microscope*, STM) erlangt werden. Hierbei wird die Kraftwechselwirkung bzw. das elektrische Feld zwischen der STM-Spitze und dem Substrat ausgenutzt. Mit dieser Methode lassen sich sowohl an der Phasengrenze fest/flüssig als auch im Ultrahochvakuum (UHV) Nanopartikel präparieren. Wegen des bestehenden Bezugs zu der vorliegenden Arbeit sollen an dieser Stelle nur die für elektrochemische Systeme relevanten Verfahren kurz vorgestellt werden.

Es besteht die Möglichkeit der lokalen elektrochemischen Abscheidung aus einem metallionenhaltigen Elektrolyten. Schindler et al. scheiden zunächst Cobalt elektrochemisch auf der Spitze durch einen Potentialpuls ab [28]. Das Potential dieses Pulses ist positiver als das Nernstpotential. Die Spitze befindet sich dabei etwa 20nm oberhalb der Probe. Durch den Potentialpuls werden Co^{2+} -Ionen an der Spitze in Lösung gebracht. Die Konzentrationsänderung führt zu einer Verschiebung des Nernstpotentials in direkter Nachbarschaft der Spitze. Diese lokale

Konzentrationsänderung wiederum hat zur Folge, dass es in einem räumlich begrenzten Bereich zur Abscheidung von Cobalt kommt.

Eine weitere spitzeninduzierte Methode, einzelne Partikel auf einer Substratoberfläche durch Metallabscheidung zu erzeugen, ist von Pötzschke et al. entwickelt worden [29–32]. Sie nähern eine mit dem entsprechenden Metall beladene Spitze an das Substrat an. Anschließend wird an die Spitze ein Potentialpuls angelegt, so dass beim Entfernen der Spitze Metallatome auf der Oberfläche zurück bleiben. Kolb et al. nähern eine mit einem entsprechenden Metall beladene STM-Spitze bis zum mechanischen Kontakt an die Probe an [33, 34]. Bei einem geeigneten Substratpotential *springen* die Metallatome von der Spitze auf das Substrat. Daher bezeichnet man diesen Fall auch als *jump to contact*. Theoretische Arbeiten zeigen jedoch, dass die so gebildeten Partikel immer auch Atome des Substrates enthalten [35]. Der Anteil der Substratome in dem Partikel hängt im Wesentlichen von der Auslenkung der Spitze ab. Für die Untersuchungen der Reaktivität an einzelnen Partikeln ist es notwendig in einem metallionenfreien Elektrolyten zu arbeiten. Meier et al. scheiden Palladium ex situ auf der Spitze ab. Bevor diese dann an die elektrochemische STM-Zelle eingebracht wird, wird die beladene Spitze mit hochreinem Wasser gesäubert. Problematisch hierbei ist jedoch, dass die einzeln abgeschiedenen Partikel mit einem Durchmesser von 150nm bis 200nm recht groß sind [36].

2.2 Untersuchte Reaktionen

Die hier untersuchten Reaktionen sind so gewählt, dass sie Aufschluss über die elektrokatalytische Eigenschaften der nanostrukturierten Platinpartikel geben. Insbesondere die Frage des Einflusses der Partikelgröße auf das katalytische Verhalten steht im Vordergrund.

Die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid an Platin stellt ein geeignetes Modellsystem dar. Neben der Bedeutung als Modellsystem für elektrochemische Systeme spielt das Verständnis der Oxidation von adsorbiertem Kohlenstoff an Platin in der Entwicklung kommerzieller Brennstoffzellen eine wichtige Rolle. Wie einleitend erwähnt, wird in der DMFC (*Direktmethanolbrennstoffzelle*) bei der Umsetzung von Methanol als Nebenprodukt Kohlenmonoxid gebildet. Schon in geringen Mengen führt dies auf der Anodenseite zur Vergiftung des Katalysator [37, 38]. Die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid an Einkristallen ist

bezüglich ihrer Kinetik sowie ihres Mechanismus gut untersucht. Aus einer Vielzahl von Studien geht hervor, dass die Struktur des Katalysatormaterials einen wesentlichen Einfluss auf verschiedene Parameter dieser Reaktion hat. Trotz jener Fülle von Untersuchungen ist diese Reaktion jedoch in vielerlei Hinsicht nur unzureichend verstanden. Nichtsdestotrotz liefern sie alle einen wichtigen Beitrag, irgendwann ein vollständiges Bild von der CO-Oxidation an Platin zu erhalten. Die im Zusammenhang mit dieser Arbeit wichtigsten Ergebnisse sind im Folgenden kurz erläutert.

Als weitere Reaktion wird die Entwicklung von Wasserstoff untersucht. Diese Reaktion bietet ebenfalls entscheidende Vorteile als Modellsystem. Eine Fülle an Untersuchungen bestätigt, dass die strukturellen wie auch elektronischen Eigenschaften der elektrokatalytischen Oberfläche die Kinetik sowie den Mechanismus maßgeblich beeinflussen. Eine breite Kenntnis über diese Reaktion besitzt man vor allem für den Ablauf an Einkristall-Oberflächen. In diesem Kapitel sollen die wesentlichen, in der Literatur bekannten Ergebnisse und Modelle zur Entwicklung von Wasserstoff vorgestellt werden.

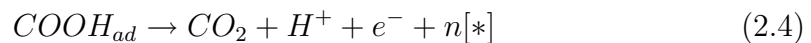
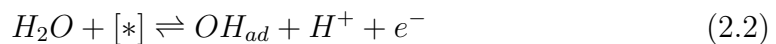
2.2.1 Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin

Obwohl die Elektrooxidation von Kohlenmonoxid bereits Gegenstand sehr früher Arbeiten war, sind wichtige Aspekte dieser Reaktion lediglich wenig verstanden. Da die elektrochemische Oxidation von CO einem Reaktionsmechanismus unterliegt, an dem adsorbierte Spezies beteiligt sind, ist die Oberflächenmobilität dieser Adsorbate ein wichtiger Parameter. Im Hinblick auf die Reaktivitätsuntersuchungen an nanostrukturierten Materialien bietet es sich daher an, zunächst die Ergebnisse an den weit einfacheren Systemen, den verschiedenen Einkristall-Oberflächen, zu Rate zu ziehen. Bereits 1964 stellte G. Blyholder ein allgemeines Modell für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Übergangsmetallen vor [39]. Dieses weitgehend akzeptierte Modell geht davon aus, dass das CO-Molekül durch Elektronentransfer molekular an das Metall gebunden ist. Die Hinbindung wird durch das 5σ -Orbital des Kohlenmonoxids zum Metall gebildet. Die Rückbindung erfolgt über das d -Elektron des Übergangsmetalls zum unbesetzten antibindenden $2\pi^*$ -Orbital des Kohlenmonoxids. Die Rückbindung schwächt die $C=O$ -Doppelbindung im CO-Molekül. Je weiter man sich im Periodensystem nach links bewegt, umso stärker

wird der Anteil der Rückbindung. Damit hängt also das Adsorptionsverhalten dieses Moleküls wesentlich von der elektronischen Struktur des Substrates ab. Auf der Platin(1 1 1)-Oberfläche liegt das CO-Molekül in zwei unterschiedlich gebundenen Zuständen vor. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass das Molekül linear an einem einzelnen Platinatom gebunden ist, in der so genannten *on top* Position. Zum anderen kann ein einzelnes CO-Molekül an zwei Platinatomen gebunden sein, dies bezeichnet man auch als Brückenbindung (engl.: *bridge bonding*) [40].

Marković et al. untersuchen das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid in 0.5M H_2SO_4 mittels der rotierenden Scheibenelektrode in der Kombination mit in situ Oberflächen-Röntgendiffraktion [41]. Auf diesem Wege identifizieren sie zwei verschiedene CO-Adsorbate. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivität hinsichtlich der Oxidation bezeichnen sie den schwach adsorbierten Zustand mit $CO_{ad,w}$. Dieser wird bereits bei einem niedrigeren Überpotential oxidiert. Den stärker adsorbierten Zustand bezeichnen sie mit CO_{ads} . In welcher Weise sich das Kohlenmonoxid auf einer Oberfläche anlagert, wird durch eine Reihe verschiedener Faktoren beeinflusst. Die wichtigsten sind hierbei neben den elektronischen und kristallographischen Eigenschaften der Substratoberfläche das Potential, bei dem das Molekül adsorbiert wird. Die Abhängigkeit der Adsorptionswärme für Kohlenmonoxid auf der Einkristall-Oberfläche ist auf repulsive Wechselwirkungen der Adsorbate zurückzuführen. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden von Ertl et al. durchgeführt [42, 43]. Eine gute Übersicht über den Stand der neueren Forschung zur Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platin Einkristall-Oberflächen liefert N. Marković [44].

Die Abhängigkeit des Adsorptionsverhaltens von Kohlenmonoxid spiegelt sich stark in der Reaktivität der adsorbierten Spezies wider. Fundamentale Arbeiten über mechanistische Aspekte der Elektrooxidation von Kohlenmonoxid hat S. Gilman durchgeführt [45]. Ähnlich wie in der Gasphase lässt sich die Reaktion auch an der Grenzfläche fest/flüssig mit einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus beschreiben. Dieser geht neben dem adsorbierten CO_{ad} -Molekül von einer co-adsorbierten sauerstoffenthaltenden Spezies aus. Gleichung 2.1 bis 2.4 gibt den Mechanismus wieder.



Demzufolge wird zunächst eine sauerstoffhaltige Spezies OH_{ad} an der Elektrodenoberfläche gebildet. Dies geschieht durch die dissoziative Adsorption eines Wassermoleküls auf einem freien Adsorptionsplatz¹. Das sich so bildende OH_{ad} -Adsorbat reagiert mit dem adsorbierten Kohlenmonoxidmolekül zu einem Intermediat, das schließlich zu CO_2 abreagiert. Dieses Molekül desorbiert unmittelbar nach der Bildung von der Oberfläche [46, 47]. Die frei werdenden Adsorptionsplätze werden in der Literatur vielfach auch als Nukleationszentren für die CO-Oxidation bezeichnet. Für die Reaktionsrate der in Gleichung 2.4 beschriebenen Reaktion gilt

$$R_{LH}(t) = \Gamma_{max,CO} \frac{d\Gamma_{CO}(t)}{dt} \quad (2.5)$$

mit $R_{LH}(t)$ Reaktionsrate
 $\Gamma_{max,CO}$ maximale Oberflächenkonzentration an Kohlenmonoxid
 Γ_{CO} relative Oberflächenkonzentration an Kohlenmonoxid.

Mit Hilfe der Reaktionsrate $R(t)$ lässt sich die Stromdichte j bestimmen. Es ist

$$j = nF \cdot \frac{d\Gamma_{CO}(t)}{dt} \quad (2.6)$$

Nach der Bildung des Reaktionsproduktes stehen diese bevorzugten Plätze wieder für die weitere Adsorption der sauerstoffenthaltenden Spezies zur Verfügung. Folglich ist die Oxidation von Kohlenmonoxid gehemmt, wenn adsorbierte CO-Moleküle die Plätze der OH_{ad} -Adsorbate belegen. Für den Fall, dass alle möglichen Adsorptionsplätze N_0 mit OH_{ad} belegt sind, ist diese Größe N_0 keine Funktion der Zeit. Diesen Fall bezeichnet man als *instantane* Nukleation. Mit einsetzender Oxidation des Kohlenmonoxids dehnen sich die CO-freien bzw. mit OH_{ad} belegten Bereiche mit einer konstanten Wachstumsrate k_g aus. Betrachtet man makroskopische Oberflächen, so findet man eine Abhängigkeit der Reaktion von der Nukleation und dem Wachstum dieser Zentren. Damit liegen Bereiche vor, die mit den verschiedenen Reaktanden belegt sind. Mit zunehmender Reaktionszeit kommt es schließlich zum Überlappen dieser Bereiche. Folglich werden sowohl die Anzahl der Reaktionszentren N_0 als auch der Bedeckungsgrad der Nukleationszentren Θ_{prog} Größen, die zeitabhängig sind. Für die Anzahl N_0 ergibt sich eine

¹Im Folgenden wird der freie Adsorptionsplatz mit [*] bezeichnet.

exponentielle Abhängigkeit von der Zeit, die sich beschreiben lässt über

$$N(t) = N_0(1 - e^{-k_n t}) \quad (2.7)$$

mit k_n Nukleationsrate.

Diesen Fall bezeichnet man als *progressive* Nukleation. Für den Bedeckungsgrad der Nukleationszentren gilt

$$\Theta_{prog} = \int_0^N k_g^2 t^2 \pi dN = \int_0^t k_g^2 t^2 \pi N_0 k_n dt = N_0 k_n k_g^2 \pi \frac{t^3}{3} \quad (2.8)$$

Diese Zeitabhängigkeit wird durch die Kolmogoroff-Avrami-Theorie beschrieben [48]. Durch Potentialsprung-Experimente können McCallum et al. sowie Lipkowski et al. eine experimentelle Bestätigung dieses Sachverhaltes liefern [46, 49].

Alternativ zu dem Langmuir-Hinshelwood Mechanismus wird ein weiterer möglicher Mechanismus diskutiert, der so genannte Eley-Rideal Mechanismus [50, 51]. Dieser Mechanismus beschreibt die Oxidation von Kohlenmonoxid als Reaktion zwischen adsorbiertem CO und aktivierten Wassermolekülen der elektrischen Doppelschicht. Mit ihren Studien zur Oxidation von Kohlenmonoxid an kleinen Platin-Partikeln finden Friedrich et al. Hinweise darauf, dass der Mechanismus nicht mehr allein durch einen klassischen Langmuir-Hinshelwood Mechanismus beschreibbar ist. Aufgrund ihrer Ergebnisse scheint der Reaktionsverlauf nach dem Eley-Rideal-Mechanismus für die kleinen Partikel 2 – 5nm wahrscheinlicher [52]. Sie untersuchen den zeitabhängigen Verlauf des Reaktionsstromes an Platin-Nanopartikeln, die auf polykristallinem Gold abgeschieden sind. Für große CO-Bedeckungen messen sie auf kleinen Partikeln eine exponentielle Abnahme des Stromes. Legt man einen Eley-Rideal-Mechanismus zu Grunde, ist die Reaktionsrate $R_{ER}(t)$, anders als in Gleichung 2.5, nur noch eine Funktion der mittleren Bedeckung Γ_{CO} und es gilt

$$R_{ER}(t) = -\frac{d\Gamma_{CO}}{dt} = k\Gamma_{CO} \quad (2.9)$$

Die beobachteten Ergebnisse lassen sich mit einem klassischen Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus nicht erklären, denn in diesem Falle wäre ein Strommaximum zu erwarten. Es ist also anzunehmen, dass die Oxidation des Kohlenmonoxids über eine Spezies aus der Lösung erfolgt.

Eine Vielzahl von theoretischen Arbeiten sucht ebenfalls die Frage zu klären, welcher Mechanismus die Situation bei der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid am besten beschreibt. Zu klären bleibt über welche Spezies die Oxidation

erfolgt. Neben der OH_{ad} -Spezies wird auch H_2O als möglicher Reaktionspartner diskutiert. Koper et al. bestätigen in ihren Studien, dass der in Gleichung 2.3 beschriebene Reaktionsschritt der bevorzugte ist. Gegenüber der Umsetzung durch H_2O -Moleküle der Grenzfläche ist die Reaktion mit der OH_{ad} -Spezies wesentlich wahrscheinlicher. Ihre Untersuchungen zeigen auch, dass die für diesen Schritt erforderliche Mobilität der OH_{ad} -Spezies über den Austausch von H^+ -Ionen zwischen koadsorbierten Wassermolekülen erfolgt [53, 54].

Mit einigen vereinfachenden Annahmen können Maillard et al. eine gute Übereinstimmung ihrer Experimente an Platin-Nanopartikeln mit dem Modell der aktivierten Adsorptionsplätze zeigen [55]. Wie schon für Einkristall-Oberflächen gezeigt, geht man auch davon aus, dass die Reaktion an bevorzugten Adsorptionsplätzen [*] erfolgt. Theoretische Arbeiten zeigen, dass Stufenkanten bevorzugte Reaktionszentren darstellen [56].

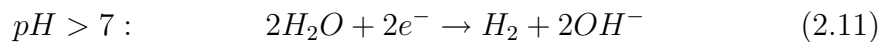
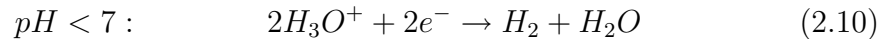
Weitere mechanistische Untersuchungen dieser Reaktion sind von Friedrich et al. am System Platin/Ruthenium durchgeführt worden [57, 58]. Hierzu werden zunächst Ruthenium-Inseln auf einem Platin-Einkristall durch elektrochemische Abscheidung hergestellt. Gegenüber dem reinen Einkristall wird hier eine erhöhte Reaktivität für die CO-Adsorption bzw. Oxidation beobachtet. Diese veränderte Reaktivität wird damit erklärt, dass Ruthenium als Sauerstofflieferant fungiert. Diesen Effekt bezeichnet man auch als *Bifunktionalen Mechanismus*, der ausführlich erstmalig von Watanabe et al. beschrieben wird [59]. Friedrich et al. sowie A. Marmann haben die Reaktivität dieser Reaktion in Abhängigkeit von der Partikeldichte, d.h. der Anzahl der Partikel pro Trägerfläche, untersucht [60, 61]. Sie beobachten mit zunehmender Anzahl Partikel eine Verschiebung des CO-Oxidationspeaks hin zu negativeren Potentialen. Diese Beobachtung wird mit der Bildung von Agglomeraten erklärt.

2.2.2 Entwicklung von Wasserstoff

Erste Untersuchungen zur Wasserstoffentwicklung (engl.: *hydrogen evolution reaction*, HER) in Abhängigkeit des Elektrodenmaterials sind von J. Tafel durchgeführt worden [62]. In diesen Arbeiten wird die Überspannung $\eta_{(i)}$ als Funktion des Elektrodenmaterials erstmals systematisch analysiert. Auch spätere Arbeiten versuchen einen allgemeingültigen Bezug zwischen dem Überpotential und der Stellung des Metalls im Periodensystem herzustellen. Die Abhängigkeit der

Austauschstromdichte j_0 von den Eigenschaften der Elektrodenoberfläche ist von S. Trasatti beschrieben worden [63]. Für die Auftragung des dekadischen Logarithmus der Austauschstromdichte $\log j_0$ über die Bindungsenergie zeigt sich eine spezifische Abhängigkeit. Den charakteristischen Kurvenverlauf bezeichnet man als *Vulcano Plot*. Für die $Pt-H$ -Bindung durchläuft die Kurve ein Maximum. Eine ähnliche Beziehung stellt R. Parson auf [64]. Statt der $M-H$ -Bindungsenergie wird hier eine Auftragung der Austauschstromdichte über die Standard-Gibbs-Energie gewählt.

Die hier beschriebenen Beziehungen berücksichtigen ausschließlich die Eigenschaften der Metalle, die sich unmittelbar aus ihrer Stellung im Periodensystem ergeben. Faktoren wie die Wasserstoff-Konzentration und damit der pH -Wert des Elektrolyten oder die Struktur der Elektrodenoberfläche werden vollständig vernachlässigt. In Abhängigkeit des pH -Wertes laufen die Reaktionen nach den folgenden Gleichungen ab.



Im neutralen Medium laufen beide Reaktionen ab. Anhand des Konzentrationsunterschiedes kann der bevorzugte Mechanismus abgeschätzt werden. Da die Konzentration des Wassers in einer neutralen Lösung erheblich höher ist als die der Protonen, d.h. $c_{H_2O} \gg c_{H_3O^+}$, folgt die Reaktion bevorzugt gemäß des in Gleichung 2.10 beschriebenen Mechanismus.

Die in Gleichung 2.10 beschriebene Gesamtreaktion lässt sich in die folgenden Teilschritte zerlegen:

- (1) Antransport der H_3O^+ -Ionen:

Im Falle sehr kleiner Stromdichten sowie im Falle genügend hoher Konzentration an H_3O^+ -Ionen kann dieser Schritt bei der kinetischen Betrachtung der Gesamtreaktion vernachlässigt werden.

- (2) Ladungstransfer:

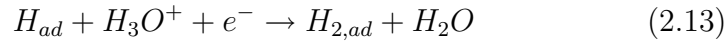
Die Entladung der H_3O^+ -Ionen und die Bildung der atomaren H_{ad} -Spezies bezeichnet man auch als Volmer-Reaktion. Sie wird beschrieben durch



- (3) Bildung molekularen Wasserstoffs:

Für diesen Schritt sind zwei mögliche Reaktionswege zu unterscheiden, zum einen die Heyrovsky- zum anderen die Tafel-Reaktion:

(a) Heyrovsky-Reaktion:



(b) Tafel-Reaktion:



(4) Desorption und Diffusion des molekularen Wasserstoffs

Die Wasserstoffentwicklung ist insbesondere auf den verschiedenen Platin-Einkristall-Oberflächen ausführlich untersucht worden [65–68]. Marković et al. beobachten beispielsweise eine Zunahme der Austauschstromdichte in der Reihenfolge $Pt(1\ 1\ 1) \ll Pt(1\ 0\ 0) < Pt(1\ 1\ 0)$. Die Austauschstromdichte j_0 ist für die $Pt(1\ 1\ 0)$ -Oberfläche dreimal so groß wie für die $Pt(1\ 1\ 1)$ -Oberfläche. Die Aktivierungsenergie für die Wasserstoffentwicklung nimmt in umgekehrter Reihenfolge wie die Aktivität ab, d.h. in der Folge $\Delta H_{(1\ 1\ 1)} > \Delta H_{(1\ 0\ 0)} > \Delta H_{(1\ 1\ 0)}$. Dieses Ergebnis ist in theoretischen Arbeiten von Anderson et al. bestätigt [69]. Erklärt wird dieser Unterschied der Aktivierungsenergie mit dem Einfluss der Struktur auf die Adsorptionswärme der adsorbierten Wasserstoffspezies H_{ad} . Die Natur dieser adsorbierten Spezies kann nicht eindeutig geklärt werden, sie wird jedoch mit der vielfach beschriebenen H_{upd} -Spezies in Verbindung gebracht (engl.: *under potential deposited*, upd). Diese bei einem gegenüber dem Nernst-Potential negativeren Potential adsorbierte Spezies H_{upd} zeigt bezüglich der Adsorptionsenergie eine starke Abhängigkeit von der Struktur des Substrats [70].

Die vergleichsweise geringe Aktivität bzw. hohe Aktivierungsenergie für die $Pt(1\ 1\ 1)$ -Oberfläche erklären Marković et al. mit starken repulsiven Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten H_{ad} -Spezies. Die Entwicklung des Wasserstoffs auf der $Pt(1\ 0\ 0)$ -Oberfläche zeigt einen Reaktionsverlauf, der eine Kombination aus Heyrovsky- und Volmer-Reaktion darstellt. Der ratenbestimmende Reaktionsschritt ist hierbei der Heyrovsky-Mechanismus. Auf der $Pt(1\ 1\ 0)$ -Oberfläche folgt die Reaktion einem Mechanismus, der eine Kombination aus der Tafel- und der Volmer-Reaktion ist. Die Tafel-Reaktion ist die ratenlimitierende Teilreaktion.

Kapitel 3

Analytik

Kernpunkt dieser Arbeit ist die Korrelierung der elektrokatalytischen Eigenschaften mit den strukturellen Eigenschaften von nanostrukturierten Platinkatalysatoren. Als wichtigstes Werkzeug für die Untersuchung der Größe, aus der sich dann die strukturellen Eigenschaften herleiten lassen, wird die Transmissions-Elektronenmikroskopie verwendet. Die wesentlichen Aspekte dieser Methoden werden hier in einen kurzen Abriss zusammengefasst. Detailliertere Beschreibungen liefern Nachschlagewerke wie beispielsweise [71, 72].

Für die Untersuchung der elektrokatalytischen Reaktivität von nanostrukturierten Materialien steht eine Vielzahl verschiedener Methoden zur Verfügung. Es werden hier ausschließlich die für diese Arbeit relevanten Aspekte der eingesetzten Methoden besprochen. Die Besprechung der einzelnen Methoden umfasst auch eine Erläuterung der Anwendungsmöglichkeiten. Für weitere Informationen sei auch hier auf verschiedene Nachschlagewerke verwiesen [73, 74]. Der Besprechung der verschiedenen analytischen Verfahren ist ein kurzer Abriss über den elektrochemischen Messplatz vorangestellt.

3.1 Transmissions-Elektronenmikroskopie

Neben einem geeigneten Präparationsverfahren zur Synthese von Nanopartikeln, das einer Fülle von Anforderungen (hierzu Seite 49) genügen muss, ist die präzise

Charakterisierung dieser Partikel hinsichtlich ihrer Größe und ihrer Struktur ein wesentlicher Punkt. Nur eine exakte Analyse der Größe bzw. der Struktur nanostrukturierter Materialien ermöglichen den Einfluss der Parameter auf die elektrokatalytischen Eigenschaften zu untersuchen und damit auch zu verstehen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Kenntnis struktureller Eigenschaften von Elektrokatalysatoren, Vorhersagen zur elektrokatalytische Aktivität erlauben.

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie stellt in der Frage nach der lateralen Auflösung von Materie im Bereich einiger Nanometer ein adäquates Werkzeug dar. Während die klassische Lichtmikroskopie auf der Wechselwirkung der abzubildenden Materie mit sichtbarem Licht basiert, ist die Grundlage der Elektronenmikroskopie die Wechselwirkung der abzubildenden Materie mit Elektronen. Da die Wellenlänge von Elektronen um mehrere Größenordnungen kürzer ist als die von sichtbarem Licht, ermöglicht die Elektronenmikroskopie strukturelle Charakterisierungen bis in den Sub-Ångström-Bereich ($< 0.1nm$) hinein.

3.1.1 Die Grundlagen der Transmissions-Elektronenmikroskopie

Die Wellenlänge der Elektronen hängt von der Beschleunigungsspannung ab. Aus dem 1924 von de Broglie beschriebenen Welle-Teilchen-Dualismus lässt sich die Wellenlänge durch den Impuls ausdrücken.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

mit λ Wellenlänge
 h Plancksches Wirkungsquantum
 p Impuls.

Aus dem relativistischen Energiesatz ergibt sich schließlich

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{p^2 c^2 + m_0^2 c^4} \\ E &= m_0 c^2 + eU_A \\ \Rightarrow p &= \sqrt{2m_0 eU_A \left(1 + \frac{eU_A}{2m_0 c^2}\right)} \end{aligned} \quad (3.2)$$

mit	U_A	Beschleunigungsspannung
	m_0	Ruhemasse des Elektrons
	c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
	m_0c^2	Ruheenergie des Elektrons (511keV)
	e	Elementarladung.

Mit Gleichung 3.1 ergibt sich für die Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0eU_A \left(1 + \frac{eU_A}{2m_0c^2}\right)}} \quad (3.3)$$

Unter Berücksichtigung der oben angegebenen Parameter lässt sich Gleichung 3.3 vereinfachen, so dass sich die Abhängigkeit der Wellenlänge λ von der Beschleunigungsspannung U_A leicht aus der Beziehung

$$\lambda = \sqrt{\frac{1.5}{U_A}} \quad (3.4)$$

ablesen lässt.

In Abbildung 3.1 ist der Strahlengang eines Transmissions-Elektronenmikroskops schematisch wiedergegeben.

Als Elektronenquelle werden üblicherweise LaB_6 -Elektroden verwendet. Der Elektronenstrahl wird durch eine angelegte Spannung üblicherweise auf Werte zwischen $U_A = 120keV$ und $U_A = 200keV$ beschleunigt. Mit so genannten *Field Emission Guns* können Beschleunigungsspannungen von $U_A = 300keV$ erreicht werden. Geräte, die mit einer solchen Elektronenquelle ausgestattet sind, bieten zudem den Vorteil, dass mit einer höheren Strahlenkohärenz, d.h. kleinerem Strahlendurchmesser gearbeitet werden kann. Wenn nicht anders vermerkt, sind die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Bilder mit einer Beschleunigungsspannung von $U_A = 120keV$ aufgenommen.

Aus Gleichung 3.3 ergibt sich die Wellenlänge zu $\lambda = 0.034\text{\AA}$. Aus der allgemeinen Streutheorie lässt sich der Wirkungsquerschnitt σ der Elektronen an einzelnen Atomen bestimmen. Über die Beziehung

$$\Lambda = \frac{M_{mol}}{N_A\rho\sigma} \quad (3.5)$$

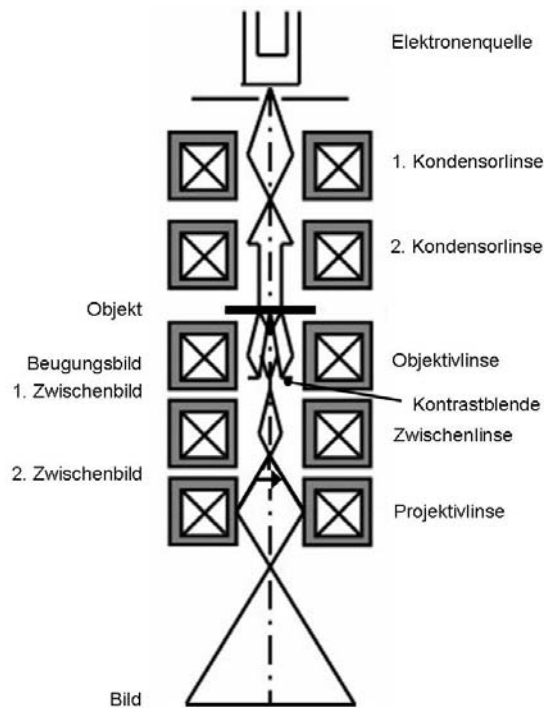


Abbildung 3.1: Strahlengang eines Transmissions-Elektronenmikroskops

mit Λ *mittlere freie Weglänge*
 M_{mol} *molare Masse des Streuzentrums*
 N_A *Avogadro-Konstante*
 ρ *Dichte des Präparats*

wird schließlich die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu $\Lambda = 280nm$ bestimmt. Für die Transmission darf die Probe also nicht dicker als $280nm$ sein. Sind die Proben dicker, kann es zur Mehrfachstreuung der Elektronen kommen. Dann ist eine Zuordnung der Signale nicht mehr möglich, im Bild erscheinen sie als Artefakte.

Fokussiert werden die Elektronen durch inhomogene magnetische Felder. Mittels der Kondensorlinsen wird der Durchmesser des Elektronenstrahl kontrolliert. Der scharf kollimierte Elektronenstrahl definierter Energie trifft auf das Objekt. Es sind zwei Arten von Wechselwirkung der Elektronen mit dem Probenmaterial zu unterscheiden. Zum einen können die Elektronen inelastisch und zum anderen elastisch gestreut werden. Bei der inelastischen Streuung verliert das Elektron einen Teil seiner kinetischen Energie. Bei der elastischen Streuung erleiden die

gestreuten Elektronen keinen Verlust ihrer Energie, ändern aber ihre Richtung. Die elastische Streuung ist für die Bildentstehung entscheidend. Mit der Objektivlinse in der Zwischenbildebene werden die elastisch gestreuten Elektronen in einem Bildpunkt gesammelt. Auch bei sehr dünnen Proben können Elektronen mehrfach gestreut werden. Diese und solche Elektronen, die inelastisch gestreut werden, d.h. Elektronen, die zu hohen Winkeln gestreut werden, werden hinter dem Objekt durch die Kontrastblende ausgeblendet. Damit kann der Kontrast im Bild verstärkt werden. Alle hier erzeugten Bildpunkte ergeben das Bild. Mit Hilfe der Projektivlinsen wird das Bild bis zu 1 000 000fach vergrößert. Dieses Bild kann dann auf einem Fluoreszenzschirm dargestellt werden. Eine hochempfindliche CCD-Kamera der Firma Gatan erlaubt die Digitalisierung und damit eine direkte Bildverarbeitung. Die Bildspeicherung erfolgt bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen mit 1024x1024 Bildpunkten und einer nominalen Bildpunktgröße von $24\mu m$. Mit neueren Geräten lässt sich eine nominale Bildpunktgröße von $17\mu m$ erreichen.

Das beschriebene Verfahren dient der Aufnahme von Hellfeld-Bildern. Diesem Verfahren zur Analyse der Partikel steht ein weiteres Verfahren gegenüber, die Aufnahme so genannter Dunkelfeld-Bilder. Hierbei werden ausschließlich die Elektronen detektiert, die zu großen Winkeln gestreut werden. Für die Streuung von Elektronen an Elementen gilt:

je größer die Ordnungszahl z , umso größer der Auslenkwinkel.

Diese Korrelation bezeichnet man auch als z -Kontrast. Insbesondere für die parallele Detektion zweier Elemente ist sie von großem Vorteil. Mittels eines speziellen Detektors, eines HAADF-Detektors (engl.: *high angle annular dark field*) können Dunkelfeld-Bilder aufgenommen werden. Dabei wird der z -Kontrast in besonderer Weise berücksichtigt. Aufnahmen dieser Art werden an ausgewählten Proben durchgeführt, um die Standard-Methode hinsichtlich ihrer Qualität zu überprüfen.

Im Rahmen der Transmissions-Elektronenmikroskopie ist es möglich die zu untersuchenden Proben hinsichtlich ihrer Elementzusammensetzung zu analysieren. Grundlage hierbei ist die energie-dispersive Röntgendiffraktion (engl.: *energy dispersive X-ray analysis*, EDX). In der vorliegenden Arbeit ist diese Fragestellung jedoch nur im Zuge einer Qualitätskontrolle der Partikel bzw. des neuen Präparationsverfahrens notwendig.

Die Präparation der Proben für die Untersuchungen im Transmissions-Elektronenmikroskop erfolgt in der Weise, dass auf die Oberfläche der

Glaskohle/Platin-Probe ein Tropfen hochreines Wasser gegeben wird. Mit Hilfe eines Skalpell wird dann eine äußerst feine Schicht des Trägermaterials abgetragen. Der Wassertropfen, in dem nun die abgetragene Substanz suspergiert ist, wird mit einer Pipette auf ein Kupfernetz platziert, in dessen Maschen ein Kohlenstoffnetz eingebettet ist. Es werden so genannte *Holey Carbon Grids R2/1, Cu 300 mesh* der Firma Quantifoil verwendet. Bei der Probenpräparation ist zu berücksichtigen, dass dieses Grid durch die Lagerung hydrophob wird. Es ist daher erforderlich durch ein geeignetes Verfahren die Kohlenstoff-Lochfolie zu hydrophilisieren. Es bieten sich verschiedene Wege an. Ein sehr effektives und schnelles Verfahren, das im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kommt, besteht in dem so genannten *pre-washing*, bei dem man einen aufgetragenen Methanol-Tropfen abdampfen lässt. Im Gegensatz zu Wasser verdampft das Methanol erheblich gleichmäßiger. Die Bildung von Rissen in dem Kohlenstoff-Film durch Oberflächenspannungen wird so verringert. Alternativ besteht die Möglichkeit, das Grid mit einer Beglimmungsanlage zu hydrophilisieren.

3.1.2 Die Bildverarbeitung

Wenn nicht besonders darauf verwiesen, werden alle Untersuchungen mit einem Gerät des Typs *JEM2010* der Firma JEOL durchgeführt [75]. Pro Probe werden üblicherweise 30 bis 60 Bilder aufgenommen, so dass insgesamt bis zu 2500 Partikel gezählt werden können.

Die Transmissions-Elektronenmikroskopie ist ein geeignetes Mittel, um schnell und sauber standardmäßig Informationen zu Größe und Größenverteilung von Elektrokatalysatoren bis in den Sub-Nanometer-Bereich hinein zu erhalten. Es ist dabei jedoch nicht außer Acht zu lassen, dass einige kritische Punkte hohe Anforderungen an die Auswertung der erhaltenen Daten stellen. So bedingt die Verwendung inhomogener Kohlenstoffe als Trägermaterialien ein hohes Untergrundsignal, d.h. der Unterschied zwischen den abzubildenden Platinpartikeln und dem Trägermaterial ist teilweise sehr klein. Erstrebenswert bei der Bildauswertung ist es, auch kleinste Platinpartikel zu erfassen. Gleichzeitig muss dafür aber das Signal durch das Trägermaterial minimiert werden. Besonders für sehr kleine Partikel d.h. gegebenenfalls Partikel im Sub-Nanometerbereich ist also die Gefahr einer verfälschten Statistik groß.

Um den angesprochenen Problemen weitestgehend auszuweichen, ist für die Bildverarbeitung ein konsequentes Vorgehen äußerst wichtig. Die Auswertung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgenommenen Bilder ist soweit standardi-

siert, dass alle Bilder mit der gleichen Methode ausgewertet werden. Dies setzt voraus, dass alle Bilder unter gleichen Bedingung aufgenommen sind:

- Es wird grundsätzlich mit einer 150 000fachen Vergrößerung gearbeitet. Um sich einen Überblick über die Probe zu verschaffen, ist es teilweise sinnvoll mit kleineren Vergrößerungen zu arbeiten. In diesen besonderen Fällen wird explizit auf die entsprechende Vergrößerung hingewiesen.
- Für ein optimales Bild muss mit ähnlichem Defokus gearbeitet werden. Die Bilder werden um den so genannten Scherzer-Fokus aufgenommen. Der Scherzer-Fokus ist der Defokus, an dem die Punktauflösung des Mikroskops maximal ist. Für das im Rahmen dieser Arbeit routinemässig eingesetzte Gerät liegt er bei einem Wert von $-64nm$.
- Standardmäßig wird mit einer Beschleunigungsspannung von $U_A = 120keV$ gearbeitet.

Üblicherweise wird bei der Bildauswertung über ein Bild ein globaler Schwellenwert (*Thresholding*) festgelegt. Dabei wird aber übersehen, dass durch unterschiedliche Dicken des Trägermaterials in einer Aufnahme unterschiedliche Verhältnisse von Signal zu Hintergrund auftreten. Statt eines globalen *Thresholding* erfolgt die Auswertung der Bilder im Rahmen dieser Arbeit nach der Anwendung eines *lokalen Thresholding*. Neben einer allgemeinen Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses bringt dieses Vorgehen den Vorteil, dass nicht nur am Rand der Probe eine statistische Erfassung der Partikel möglich ist, sondern Partikel über die gesamte Probe berücksichtigt werden.

Da $z_C \ll z_{Pt}$, ist es mittels Dunkelfeld-Aufnahmen möglich, vornehmlich die Partikel, d.h. kaum Trägermaterial, zu erfassen. Abbildung 3.2 stellt eine konventionelle Hellfeld-Aufnahme einer Dunkelfeld-Aufnahme gegenüber. Die statistische Auswertung sowohl der Hellfeld- als auch der Dunkelfeld-Aufnahmen sind in Abbildung 3.3 wiedergegeben. Es fällt auf, dass bei der Auswertung der Hellfeld-Bilder Partikel mit einem Durchmesser $d_i < 1.2nm$ gegenüber der Auswertung der Dunkelfeld-Bilder etwas stärker berücksichtigt sind. Dies zeigt, dass die Unsicherheit durch ein schwaches Signal/Rausch-Verhalten insbesondere für kleinste Partikel besonders groß ist. Da der Unterschied aber vor allem bei sehr kleinen Partikeln auftritt, stimmen die Werte für den mittleren Partikeldurchmesser weitestgehend überein. Aus den Hellfeld-Aufnahmen ergibt sich ein mittlerer Durchmesser von $d_{Fit,HF} = 2.1 \pm 0.1nm$, aus den Dunkelfeld-Aufnahmen von $d_{Fit,DF} = 2.2 \pm 0.1nm$.

Bei der Korrelation der Daten, die aus den Untersuchungen mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie erhalten werden, mit den Daten aus den

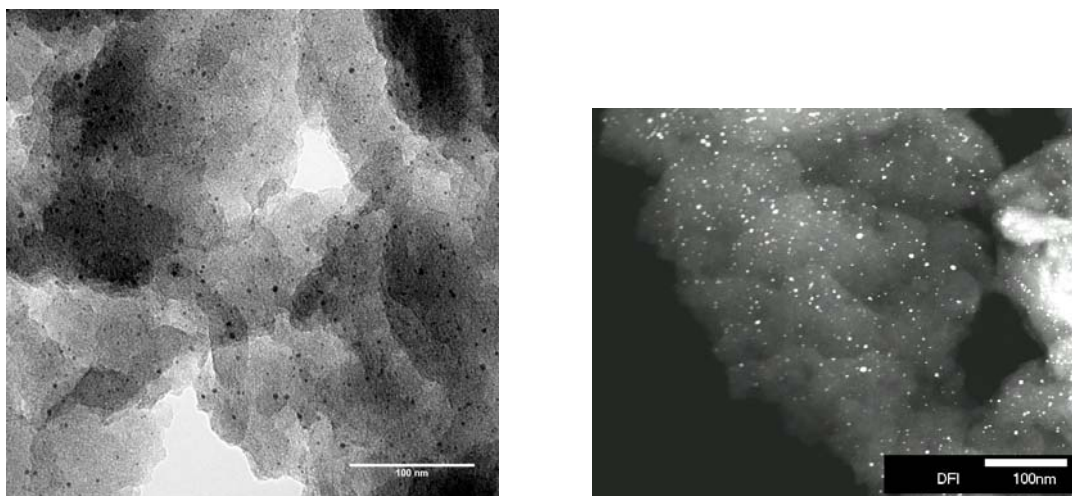


Abbildung 3.2: Gegenüberstellung einer konventionellen Hellfeld-Aufnahme (links) und einer Dunkelfeld-Aufnahme (rechts) einer Pt/GC-Elektrode

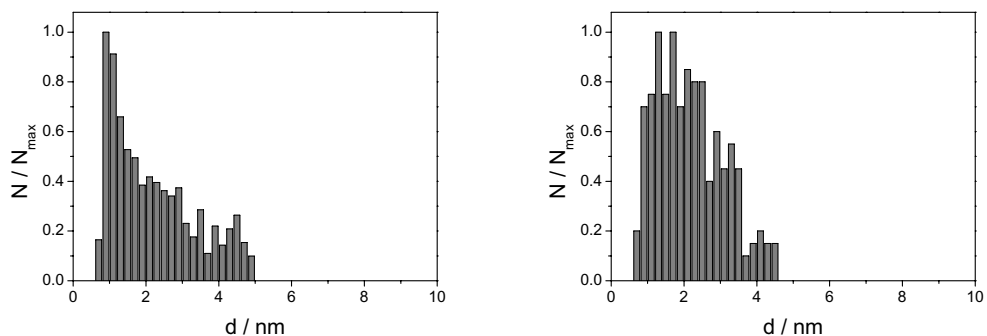


Abbildung 3.3: Gegenüberstellung der statistischen Auswertung einer konventionellen Hellfeld-Aufnahme (links) und einer Dunkelfeld-Aufnahme (rechts) einer Pt/GC-Elektrode

elektrochemischen Messungen (hierzu Kapitel 5), zeigt sich, dass die Statistik im Bereich der sehr kleinen Partikel ($d_i < 1\text{nm}$) mit vergleichsweise großen Fehler behaftet ist. Insgesamt ist aber fest zuhalten, dass durch die Anwendung eines lokalen Thresholding sehr gute Ergebnisse erzielt werden.

Die Qualität der Auswertung spiegelt sich zudem in dem Wert für den mittleren Partikeldurchmesser sowie dem entsprechenden Fehlerbereich wider. Zunächst kann der mittlere Partikeldurchmesser d_{mittel} mathematisch aus der statistischen Auswertung über die in Gleichungen 3.7 beschriebene Formel bestimmt werden.

$$d_{\text{mittel}} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}. \quad (3.6)$$

Der *Medianwert*, d_{median} , ist definiert als der Wert, bei dem die Hälfte der Partikel größer ist. Von diesen Werten ist desweiteren der Wert zu unterscheiden, der sich aus dem Kurvenverlauf einer geeigneten Fit-Kurve ergibt. Dieser Wert wird mit d_{Fit} bezeichnet. Als Funktion für die Beschreibung der Größenverteilung wird eine logarithmische Normalverteilung der Form

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} \cdot e^{-\frac{[\ln \frac{x}{x_0}]^2}{2w^2}} \quad (3.7)$$

mit y_0 *Off-set*

A *Amplitude*

w *Halbwertsbreite*

angenommen¹.

Bei einer symmetrischen Größenverteilung fallen die drei Werte zusammen. Die statistische Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit präparierten Proben zeigt eine gute Übereinstimmung aller drei Werte. Für die Platin-Kerne, die durch chemische Abscheidung generiert werden, liegt der arithmetische Mittelwert bei $\bar{d}_{\text{mittel}} = 1.45 \pm 0.56 \text{ nm}$, der Medianwert bei $\bar{d}_{\text{median}} = 1.67 \pm 0.23 \text{ nm}$ und der Fit-Wert bei $\bar{d}_{\text{Fit}} = 1.41 \pm 0.19 \text{ nm}$. Dies kann als Bestätigung für das Verfahren zur Auswertung der transmissions-elektronenmikroskopischen Daten gewertet werden.

Die insbesondere in Kapitel 5 beschriebenen Unstimmigkeiten, die sich bei der ersten Korrelation der mittleren Partikelgröße mit den entsprechenden elektrochemischen Daten, wie dem Peakpotential für die CO-Oxidation, ergeben, ist folglich nicht auf eine ungenaue Auswertung der Statistik zurückzuführen. Die gute Qualität der transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchungen sowie die präzise statistische Auswertung der entsprechenden Daten bildet erst die Grundlage dafür, die anfängliche Problematik aufzulösen. Die exakte Analyse der Größenverteilung eröffnet schließlich die Möglichkeit, aus den entsprechenden Daten elektrokatalytische Eigenschaften zu prognostizieren.

¹Bei Werten die aus der Literatur zitiert werden, ist häufig nicht bekannt, auf welchem Wege der mittlere Partikeldurchmesser erhalten wird. Die in der vorliegenden Arbeit zitierten Werte werden daher mit d_{mittel} bezeichnet.

3.2 Elektrochemische Analysezelle

Der elektrochemische Messplatz gliedert sich in drei Teile, die Messzelle, die den eigentlichen elektrochemischen Teil darstellt, den elektronischen Messaufbau sowie einem PC zur Aufzeichnung der Messdaten.

Bei der aus Glas bestehenden Messzelle handelt es sich um eine klassische Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode. Die Potentialmessung an der Arbeitselektrode erfolgt stromlos über ein hochohmiges Voltmeter relativ zur Referenzelektrode. Dabei bildet sich an der Arbeitselektrode ein Überpotential

$$\eta = U - U_0 \quad (3.8)$$

mit η *Überspannung*

U *Elektrodenpotential*

U_0 *Gleichgewichtspotential (stromloses Potential)*

aus. Um diesen, sich während des Messbetriebes einstellenden Spannungsabfall im Elektrolyten zu minimieren, wird die Referenzelektrode mit Hilfe einer so genannten Haber-Luggin-Kapillare möglichst nahe an die Arbeitselektrode herangeführt. Ein hochohmiger Impedanzwandler misst das Referenzelektrodenpotential, um eine nahezu stromlose Potentialmessung zwischen Arbeits- und Bezugselektrode garantieren zu können. Die Messbedingungen können durch eine räumliche Aufteilung der einzelnen Elektrodenräume optimiert werden. Eine weitere Verbesserung der Messbedingungen wird mit der Möglichkeit einer Temperaturregelung geschaffen. Die Messzelle ist daher so konzipiert, dass sie über eine Glasummantelung an einen externen Wasserkreislauf mit definierter Temperatur angeschlossen werden kann. In Abbildung 3.4 ist links die Aufsicht, rechts die Seitenansicht der Zelle dargestellt.

Als Referenzelektrode (RE) kommt eine kommerzielle Quecksilbersulfat-Elektrode (engl.: *mercury sulfate electrode*, MSE) der Firma Schott zum Einsatz ($Hg \mid Hg_2SO_4 \mid 0.5M \ H_2SO_{4(aq)}$). Diese hat gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode ein konstantes Potential von $0.644V$ ². Als Gegenelektrode

²Zur Überprüfung des Referenzpotentials wurde die hier zum Einsatz gekommene Elektrode gegen verschiedene Elektroden mit einem bekannten Potential gegenüber der Normal-Wasserstoffelektrode vermessen. Es handelt sich hierbei um die folgenden Elektroden

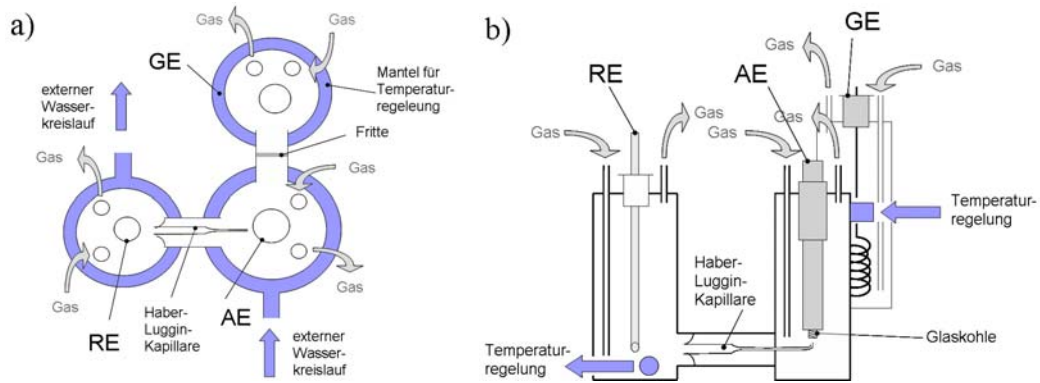


Abbildung 3.4: Skizze der Messzelle a) in der Aufsicht, b) in der Seitenansicht

(GE) wird ein in einem Glasstopfen eingeschmolzener Platindraht verwendet. Dieser ist am unteren Ende zu einer Spirale aufgedreht, um die elektrochemisch aktive Oberfläche zu vergrößern.

Die Arbeitselektrode (AE) stellt das zu untersuchende System dar. Es handelt sich hierbei um auf Glaskohle geträgerte Platin-Nanopartikel. Die Halterung für die Glaskohle besteht aus einem Messingstab, der zur Isolierung gegen die Elek-

- ($Hg | Hg_2SO_4 | K_2SO_{4(ges.)}$) mit $0.650V$ vs. NHE [76]
- ($Ag | AgCl | KCl(3M)$) mit $0.207V$ vs. NHE [76]
- ($Ag | AgCl | KCl_{(ges.)}$) mit $0.198V$ vs. NHE [76].

Die Elektroden wurden untereinander in dem standardmäßig verwendeten Elektrolyten, einer $0.1M HClO_4$ -Lösung vermessen. Die gemessenen Potentiale stimmen mit einer Abweichung von $2-3mV$ mit den Literaturwerten überein. Dieses Ergebnis erlaubt die Verwendung dieser drei Elektroden als Referenz für die Bestimmung des Potentials der ($Hg | Hg_2SO_4 | 0.5M H_2SO_{4(aq)}$)-Elektrode. Das Potential wird zu $0.644V$ vs. NHE bestimmt.

In der Literatur findet man für die ($Hg | Hg_2SO_4 | 0.5M H_2SO_{4(aq)}$)-Elektrode widersprüchliche Werte. Häufig wird der Wert mit $0.682V$ vs. NHE angegeben [73, 74, 76]. Bron et al. geben dagegen als Potential einen Wert von $0.65V$ vs. NHE an [77, 78].

Die unterschiedlichen Werte lassen sich nur teilweise durch die Verwendung verschiedener Elektrolyte erklären. Für die $0.1M$ Perchlorsäure ($HClO_4$) lässt sich das Diffusionspotential über die Henderson-Gleichung

$$U_{diff} = -\frac{RT}{F} \cdot \frac{\sum \frac{[a_i(I) - a_i(II)]u_i|z_i|}{z_i}}{\sum [a_i(I) - a_i(II)]u_i|z_i|} \cdot \ln \frac{\sum a_i(I)u_i|z_i|}{\sum a_i(II)u_i|z_i|}$$

mit $a_i(I)$ Aktivität der Komponente (I) in der Phase i
mit $a_i(I) \approx c_i(I)$

u Ionenbeweglichkeit,

wobei $u_{H^+} = 362.5 \cdot 10^{-9}$, $u_{SO_4^{2-}} = 82.7 \cdot 10^{-9}$, $u_{ClO_4^-} = 69.8 \cdot 10^{-9}$ [79]

zu $U_{diff} = -23.7mV$ errechnen.

trolytumgebung in Polytetrafluorethylen (PTFE) eingebettet ist. Am unteren Ende des Stabes wird die leitende Glaskohle eingespannt. Sie wird ca. 3mm in die Halterung eingeführt und mittels einer Schraube $M1.5$ fixiert. Vor der elektrochemischen Messung wird das freie Messingteil der Halterung, der Teil in dem sich die Schraube zur Fixierung befindet, sowie der freistehende Teil der Glaskohle mit PTFE-Band isoliert. Auf diese Weise wird garantiert, dass eine geometrisch definierte Elektrodenoberfläche zur Verfügung steht.

Die PTFE-Halterung wird in einen PTFE-Normschliff NS19/26 eingeführt. Aufgrund möglicher Variationen hinsichtlich der Höhe der Glaskohlestücke (s. S. 52) und der gleichzeitigen Notwendigkeit eines definierten Abstandes zwischen Arbeitselektrode und Haber-Luggin-Kapillare ist die Halterung so konzipiert, dass dieser Abstand frei gewählt werden kann.

Die Reinigung der Glaszelle erfolgt mit frischer Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5 (*Carotsche Säure*). Diese wird aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid hergestellt³. Anschließend erfolgt mehrmaliges Spülen mit hochreinem Wasser⁴. Routinemäßig werden die Messungen mit $0.1M$ Perchlorsäure ($HClO_4$) als Elektrolytlösung durchgeführt. Einige ausgewählte Proben werden in $0.1M$ Schwefelsäure (H_2SO_4) durchgeführt. In der Literatur finden sich viele Studien und Untersuchungen, die in diesem Elektrolyten arbeiten. Daher bietet sich die Schwefelsäure als Elektrolyt insbesondere dann an, wenn die Ergebnisse mit Daten aus der Literatur verglichen werden sollen. Zur Entfernung von störendem Sauerstoff wird der Elektrolyt vor den Messungen mit Argon⁵ gespült.

Die Aufzeichnung der Daten erfolgt mit einem Potentiostaten *PGSTAT 30* der Firma EcoChemie, Utrecht, Niederlande. Die Kontrolle des Potentials sowie des Stromes wird durch ein dazugehöriges Programm (GPES) unterstützt.

3.3 Elektrochemische Methoden

Im Wesentlichen finden zwei Methoden Anwendung. Zum einen handelt es sich hierbei um die Zyklische Voltametrie, zum anderen werden galvanostatische Untersuchungen an den Proben durchgeführt. Neben der reinen Beschreibung der

³Die verwendeten Chemikalien sind von der Qualität Suprapur der Firma Merck.

⁴Zur Reinigung des Wassers wird eine Anlage der Firma MilliQ verwendet. Das erhaltene Reinstwasser hat einen Widerstand von $18.2M\Omega$ und einen TOC-Wert von 4ppm (engl.: *total organic chemicals*, TOC).

⁵Das verwendete Gas hat eine Reinheit von 99.995%.

Methodik wird ein Einblick in die Möglichkeiten der Anwendbarkeit gegeben. Im Abschnitt der Zyklischen Voltametrie wird nach einer kurzen und allgemeinen Übersicht der Prinzipien dieser Methodik ein konkretes und für diese Arbeit typisches Beispiel besprochen. Für das Verständnis und die damit verbundene Möglichkeit einer Beurteilung der Qualität von Elektrokatalysatoren ist die Quantifizierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche von enormer Wichtigkeit. Bei der Auswahl einiger Verfahren, die alle auf der Zyklischen Voltametrie basieren, ist hier ein besonderes Augenmerk auf so genannte CO-Stripping-Experimente gelegt.

Auch der Abschnitt über das Galvanostatische Messverfahren beginnt mit einer allgemeinen Einführung. Weiter wird in diesem Abschnitt die Gelegenheit genutzt, einen tieferen Einblick in die Prinzipien der Elektrochemie zu gewähren. Die im Hinblick auf die Wasserstoffentwicklung außerordentliche Bedeutung der Überspannung wird hier eingehend beleuchtet.

3.3.1 Zyklische Voltametrie

Bei der Zyklischen Voltametrie handelt es sich um eine so genannte quasistationäre Methode. Hier steht dem System genügend Zeit zur Verfügung, sich auf die veränderten Bedingungen einzustellen⁶. Die Zyklische Voltametrie (engl.: *cyclic voltammetry*, CV) wird vielfach als Dreiecksspannungsmethode bezeichnet. Dieser Begriff rührt daher, dass bei dieser Untersuchungsmethode das Potential mit einer konstanten Potentialvorschubgeschwindigkeit dU/dt kontinuierlich verändert wird (Abbildung 3.5a). Als Antwort erhält man das entsprechende Stromsignal, wie es in Abbildung 3.5b dargestellt ist. Für gewöhnlich wird der Strom direkt über das Potential aufgetragen. Daraus resultiert dann das entsprechende Voltamogramm, wie es in Abbildung 3.6 gezeigt ist.

Das Deckschichtdiagramm einer Platin/Glaskohle-Elektrode

Abbildung 3.6 zeigt das Voltamogramm einer im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Elektrode. Hierbei handelt es sich um Glaskohle, auf der Platinpartikel abgeschieden sind. Das untere, d.h. das kathodische Umkehrpotential liegt bei $U_{UP,k} = -0.06V$ vs. *NHE*, das obere, d.h. das anodische bei $U_{UP,a} = 1.14V$ vs. *NHE*. Damit bewegt man sich zwischen der Wasserstoff- und der Sauerstoffentwicklung.

⁶Um zu verfolgen, wie sich das System auf die veränderten Bedingungen einstellt, werden stationäre Methoden gewählt. Hierzu sind beispielsweise galvanostatische Verfahren zu zählen.

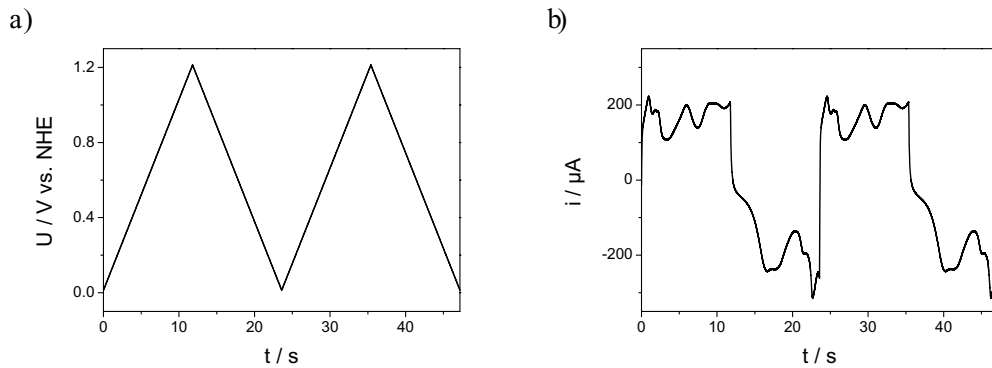


Abbildung 3.5: a) vorgegebene Variation des Potentials U mit der Zeit t , b) entsprechende Stromantwort i des Systems mit der Zeit t

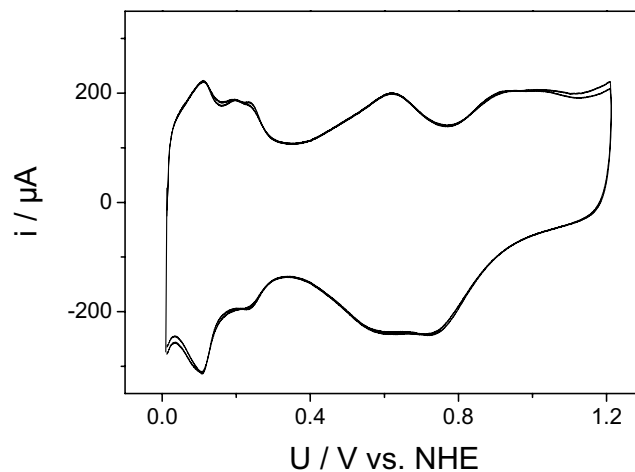


Abbildung 3.6: Auftragung des Stromes i über das Potential U

Das Potential wird mit einer Geschwindigkeit von $dU/dt = 0.1\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ geändert. Als Elektrolyt wurde hier 0.1M Schwefelsäure gewählt. Vor Experimentbeginn wird der Elektrolyt mit Argon gespült, so dass sich keine elektrochemisch aktiven Spezies in dem Elektrolyten befinden. Die gemessenen Ströme sind ausschließlich auf die Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgänge an der Arbeitselektrode zurückzuführen. Das entsprechende Voltammogramm bezeichnet man daher auch als *Deckschichtdiagramm*.

Im anodischen Durchlauf erfolgt im Bereich bis etwa 0.2V vs. NHE die

Desorption von Wasserstoff. Im Voltammogramm ist dies an den charakteristischen Peaks zu erkennen. Die Position und Form dieser Peaks wird maßgeblich durch die Art der Adsorptionsplätze, d.h. die kristallographische Struktur der Platinpartikel beeinflusst⁷. Des Weiteren sind die Zusammensetzung des Elektrolyten sowie die Potentialvorschubgeschwindigkeit als Einflussfaktoren zu berücksichtigen.

Die Voltammogramme der Platin-Einkristalloberflächen mit niedrigen Indices zeigen in dem Wasserstoff-Adsorptionsbereich verschiedene Signale. Für die Pt(1 1 0)- sowie die Pt(1 0 0)-Oberfläche findet man in einem schwefelsauren Elektrolyten je einen charakteristischen Peak, die Pt(1 1 1)-Oberfläche dagegen weist keinen Peak auf [80]. In dem Bereich positiverer Potentiale bis etwa $0.7V$ vs. *NHE* kommt es am Platin ausschließlich zur Umladung der Doppelschicht. Die Kapazität der Doppelschicht liegt bei reinen Metallen in der Größenordnung von $10 - 100 \mu F \cdot cm^{-2}$. Der hier zu beobachtende Peak rührt von der Glaskohle her⁸. Bei weiterer Potentialänderung in positiver Richtung wird schließlich der Sauerstoffbereich erreicht. Der im anodischen Bereich auftretende sehr breite Peak zwischen $0.85V$ vs. *NHE* und $0.95V$ vs. *NHE* ist auf die reversible Bildung einer Platinoxidspezies zurückzuführen. Bei noch positiveren Potentialen schließt sich die Sauerstoffentwicklung an. Die Reduktion dieser Spezies ist im kathodischen Durchlauf bei etwa $0.67V$ vs. *NHE* zu beobachten. Die exakte Bestimmung dieses Peaks ist im vorliegenden Fall insofern problematisch, als dass er von einem Signal überlagert wird, das durch das Trägermaterial, die Glaskohle, hervorgehoben wird. Bei weiterer Potentialänderung in negativer Richtung wird dann der Wasserstoff-Adsorptionsbereich erreicht.

Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche über die Wasserstoff-desorption

Die elektrochemisch aktive Oberfläche ist prinzipiell eine wichtige Größe bei der Charakterisierung von Elektrokatalysatoren, d.h. bei der Normierung der Aktivitäten. Grundsätzlich ist es möglich über die Integration des Stromes, der auf die Desorption des Wasserstoffes zurückzuführen ist, die Größe der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Platinpartikel zu bestimmen [81]. Dieses Verfahren bezeichnet man auch als *Coulometrie*.

⁷Eine ausführlichere Erläuterung über die Abhängigkeit des Wasserstoff-Adsorptionsverhaltens von der Natur der Adsorptionsplätze ist in Kapitel 2.2.2 nachzulesen. Darüber hinaus sei auf die einschlägige Literatur verwiesen, insbesondere ist hier ein sehr detaillierte Übersichtsartikel von N. Marković zu nennen [44].

⁸Eine phänomenologische Beschreibung dieses Peaks und eine mögliche Ursachenerklärung wird in Kapitel 4.1 geliefert. Die genaue Ursache dafür kann im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Bei der Bestimmung über den Wasserstoffbereich wird angenommen, dass die Anzahl der adsorbierten Wasserstoffatome zu der Anzahl der Platinatome direkt proportional ist. Dabei wird weiter angenommen, dass jedes Platinatom in der Oberfläche ein Wasserstoffatom adsorbiert. Damit gilt für die Adsorption die folgende Gleichung [82]



Für polykristallines Platin gilt $q_{H,poly} = 210 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ [83]. Für die Ebenen verschiedener Einkristalle variiert dieser Wert jedoch. Die Oberflächenladung der Pt(1 0 0)-Ebene beträgt beispielsweise $q_{H,(1\ 0\ 0)} = 208 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$, für die Pt(1 1 1)-Ebene dagegen $q_{H,(1\ 1\ 1)} = 241 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ [84]. Verschiedene Autoren kommen aufgrund dieser Ergebnisse zu dem Schluss, dass für Nanopartikel die Annahme, dort läge eine ähnliche statistische Verteilung verschiedener Adsorptionsplätze wie auf einer polykristallinen Oberfläche vor, prinzipiell gerechtfertigt ist [85–87].

Mit dieser Annahme kann die Oberfläche der Platinpartikel wie folgt berechnet werden. Von dem in Abbildung 3.6 dargestellten Voltamogramm ist ein Spektrum zu subtrahieren, bei dem die Wasserstoffadsorption bzw. -desorption unterdrückt ist. Dies ist durch die gezielte Belegung der Adsorptionsplätze, beispielsweise mit Kohlenmonoxid möglich. Die Subtraktion des entsprechenden Voltamogramms liefert die in Abbildung 3.7 dargestellte Kurve. Die elektrochemisch aktive Oberfläche lässt sich über Gleichung 3.10 errechnen.

$$A_{Pt} = \frac{q_H}{0.21 \frac{\text{mC}}{\text{cm}^2}} \quad (3.10)$$

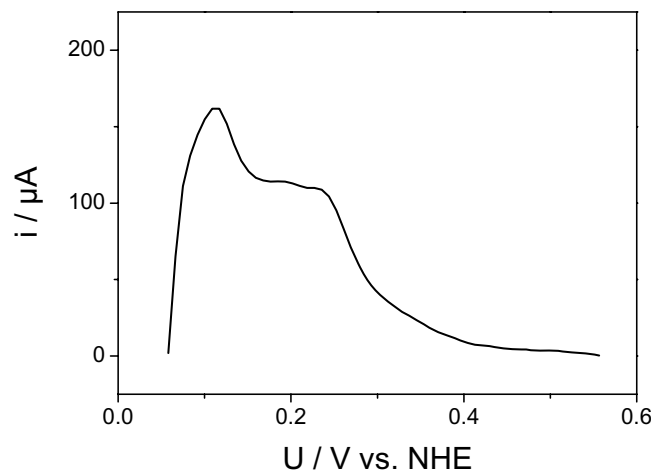


Abbildung 3.7: Bereich der Wasserstoffdesorption des in Abbildung 3.6 dargestellten Voltamogramms

Die Integration dieser Kurve und die Berücksichtigung der Potentialvorschubgeschwindigkeit von $dU/dt = 0.1V \cdot s^{-1}$ ergibt mit der spezifischen Oberflächenladung $q_{H,poly} = 210\mu C \cdot cm^{-2}$ eine Oberfläche von $A_{Pt} = 1.38cm^2$. Die Wasserstoffadsorption bzw. -desorption ist hinsichtlich der Substratstruktur ein äußerst empfindlicher Vorgang. Daraus resultiert eine entsprechende Unsicherheit der erhaltenen Werte für die Größe der elektrochemisch aktiven Oberfläche. Alternativ dazu bietet sich ein weiteres Verfahren für die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche an, das so genannte CO-Stripping-Experiment. Dieses Verfahren basiert auf den Prinzipien der Zyklischen Voltametrie. Anders als bei der Betrachtung des Wasserstoffbereiches werden hier allerdings keine reinen Adsorptions- bzw. Desorptionsvorgängen betrachtet. Im Falle des CO-Strippings werden Ströme beobachtet, die auf die Oxidation von Kohlenmonoxid zurückzuführen sind.

Das CO-Stripping-Experiment

Zunächst erfolgt die Adsorption von Kohlenmonoxid auf den Platinpartikeln. In einem CO-freien Elektrolyten wird dann das Potential zeitlich verändert und die Stromantwort aufgezeichnet. Das resultierende Diagramm ist in Abbildung 3.8 zu sehen.

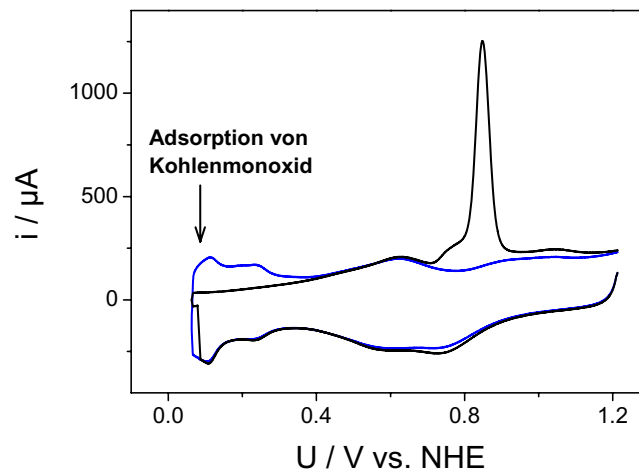


Abbildung 3.8: CO-Stripping-Experiment an einer Pt/GC-Elektrode, Zyklisches Voltammogramm des CO-Stripping-Experiments (—), Zyklisches Voltammogramm nach der oxidativen Entfernung des Kohlenmonoxids (—)

Im hier zu besprechenden Beispiel setzt im ersten Potentialdurchlauf (schwarze Linie) bei einem Potential von $0.74V$ vs. *NHE* die Oxidation von Kohlenmonoxid ein. Der signifikante Peak ist auf den bei dieser Reaktion fließenden Faradayschen Strom zurückzuführen. Die oxidative Desorption des Kohlenmonoxids führt dazu, dass im anschließend kathodischen Durchlauf für die Wasserstoffadsorption freie Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Dementsprechend tritt in dem zweiten Durchlauf (blaue Linie), anders als beim ersten Durchlauf, der charakteristische Wasserstoffbereich hervor.

Bei der Quantifizierung der elektrochemisch aktiven Fläche aus den CO-Stripping-Experimenten geht man in analoger Weise wie bei der Bestimmung über den Bereich der Wasserstoffdesorption vor. Der zweite Potentialdurchlauf (blau) wird zunächst von dem ersten (schwarz) subtrahiert. Das resultierende Subtraktionsspektrum, der so genannte CO-Peak, ist in Abbildung 3.9 wiedergegeben.

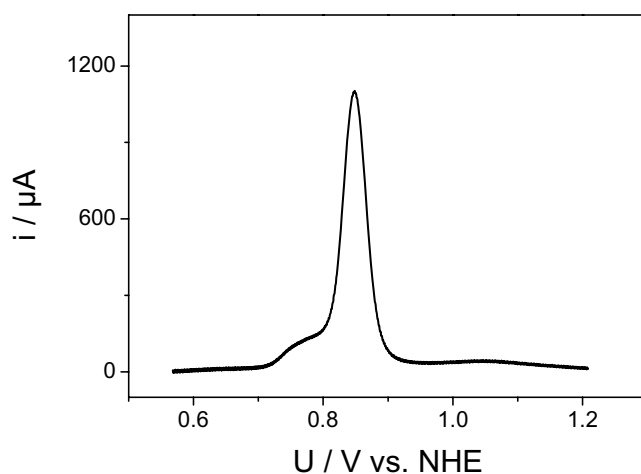


Abbildung 3.9: CO-Peak (erhalten nach der Subtraktion der beiden in Abbildung 3.8 dargestellten Voltammogramme)

Die Integration und die Berücksichtigung der Potentialvorschubgeschwindigkeit von $dU/dt = 0.1V \cdot s^{-1}$ liefert den Wert für die während der Reaktion umgesetzten Ladungsmenge. Es ist weitgehend akzeptiert, dass die spezifische Oberflächenladung von $210\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ auch für die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid gilt. Kucernak et al. haben in einer Studie verschiedene Methoden der Oberflächenbestimmung miteinander verglichen. Ihre Studie bestätigt, dass

der Wert für die spezifische Oberflächenladung von $210\mu C \cdot cm^{-2}$ gerechtfertigt ist [86]. Grennler et al. untersuchen die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platinpartikeln mit Durchmessern zwischen $d = 1.1nm$ und $d = 11nm$ [88]. Mittels der Infrarot Reflektions-Adsorptions Spektroskopie zeigt sich, dass das CO-Molekül linear an einem einzelnen Pt-Atom gebunden ist. Daher scheint es gerechtfertigt, dass der Ansatz zur Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche über die Wasserstoff-Desorption auch für die CO-Stripping-Experimente gültig ist. Da es sich bei der Oxidation von CO, anders als bei der Wasserstoffentwicklung, um einen Zwei-Elektronen-Prozess handelt, gilt $q_{CO} = 420\mu C \cdot cm^{-2}$. Für die hier exemplarisch besprochene Probe errechnet sich die elektrochemisch aktive Fläche über

$$A_{Pt} = \frac{q_H}{0.42 \frac{mC}{cm^2}} \quad (3.11)$$

zu $A_{Pt} = 1.52 cm^2$.

Die Grenzen der Zyklischen Voltametrie

Der Wert für die elektrochemisch aktive Fläche, der aus dem CO-Stripping-Experiment erhalten wurde, ist mit $A_{Pt} = 1.52 cm^2$ etwa um 10% größer als der Wert, den man durch die Auswertung des Bereiches der Wasserstoffdesorption erhält ($A_{Pt} = 1.38 cm^2$). Auf den Unterschied zwischen der Ladung für die Wasserstoffdesorption q_H und der der Oxidation des Kohlenmonoxids q_{CO} weisen bereits andere Autoren hin. So finden beispielsweise Friedrich et al. für auf Gold abgeschiedene Platinpartikel ein Verhältnis der beiden Ladungen, das unterhalb der zu erwartenden $q_H/q_{CO} = 0.5$ liegt [52]. Auch finden Maillard et al. für auf Glaskohle abgeschiedene Platinpartikel, mit einem mittleren Durchmesser von $d_{mittel} < 2nm$, ein von Verhältnis $q_H/q_{CO} < 0.4$ [55]. Für Einkristalloberflächen lassen sich jedoch Verhältnisse von $q_H/q_{CO} > 0.5$ finden. Conway et al. finden für die Pt(1 1 0)-Oberfläche ein Verhältnis von $q_H/q_{CO} = 0.59$. Auch für die Pt(1 1 1) und die Pt(1 0 0)-Oberfläche liegt das Verhältnis über den zu erwartenden $q_H/q_{CO} = 0.5$ [89].

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass es mittels der Zyklischen Voltametrie einfache Wege gibt, die Größe der elektrochemisch aktiven Fläche zu bestimmen. Allen Verfahren gemeinsam ist die elektrochemische Desorption einer adsorbierten Spezies. Wie gezeigt, errechnet sich durch die Integration des Subtraktionsvolta-

mogramms⁹ die umgesetzte Ladungsmenge. Aus dieser Größe und der spezifischen Oberflächenladung ist schließlich die elektrochemisch aktive bzw. reale Oberfläche herzuleiten.

Es ist jedoch zu bedenken, dass dieses Vorgehen die tatsächliche Situation in erheblicher Weise vereinfacht. Eine Vielzahl von Einflussfaktoren wird dabei vernachlässigt, so zum Beispiel die Umladung der Doppelschicht. Die nur unzureichende Kenntnis der Doppelschichtkapazität schlägt sich nicht zuletzt in der Problematik der Integrationsgrenzen nieder [90]. Häufig werden die Schnittpunkte der beiden zu subtrahierenden Voltamogramme gewählt. Für die Oberflächen von Einkristallen ist diese Vorgehensweise gerechtfertigt. Dies zeigen die Arbeiten von A. Kucernak, in denen verschiedene elektrochemische Verfahren zur Quantifizierung der Oberfläche herangezogen werden [86]. Auch für nanostrukturierte Katalysatoren zeigt sich, dass dieses Vorgehen im Vergleich zu ergänzenden Bestimmungsmethoden für die Größe der Oberfläche zu reproduzierbaren Ergebnissen führt. In all diesen Fällen ist jedoch zu berücksichtigen, dass mit sehr hohen Oberflächenbeladungen gearbeitet wird. So arbeiten Arenz et al. mit einer Platinbeladung von $14 - 42 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ [90], Behm et al. verwenden Elektroden mit einer Oberflächenbeladung von $140 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ [91].

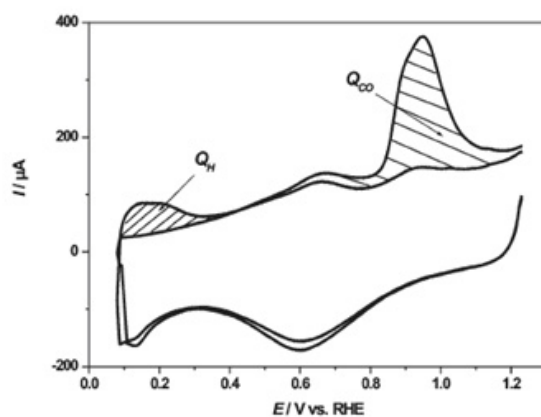


Abbildung 3.10: Erster und zweiter Potentialdurchlauf in CO-freier H_2SO_4 einer Pt/GC-Elektrode [55]

Schwierigkeiten treten bei der Berechnung der elektrochemisch aktiven Oberfläche für Elektrokatalysatoren mit sehr kleinen Oberflächenbeladungen auf. Untersuchungen von Maillard et al. basieren auf Elektroden mit ähnlich kleinen

⁹Als Subtraktionsvoltamogramm bezeichnet man die Kurve, die man durch die Subtraktion des Voltamogramms vor der Desorption von dem entsprechenden Voltamogramm nach der Desorption erhält.

Beladungen wie die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Proben. Abbildung 3.10 zeigt ein CO-Stripping-Voltamogramm für eine Pt/GC-Elektrode mit einer Platinbeladung von $1.8 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ [55]. Ähnlich wie bei den eigenen Experimenten (Abbildung 3.8) zeigt sich hier sehr deutlich mit welchen Schwierigkeiten die Bestimmung der umgesetzten Ladungsmenge bei der CO-Oxidation verbunden ist. Es gibt im anodischen Potentialdurchlauf keinen Schnittpunkt der beiden Messkurven. Bereits bei einem Potential von etwa 0.6V vs. RHE ist der Strom des CO-Stripping-Voltamogramms größer als der des Hintergrundvoltamogramms. Eine Festlegung der Integrationsgrenzen ist in diesen Fällen also schwierig.

Nicht zu vernachlässigen ist bei der Bestimmung der elektrochemisch aktiven Fläche mittels der Zyklischen Voltametrie der Einfluss durch Co-Adsorbate. Insbesondere bei der Verwendung von verdünnter Schwefelsäure ist zu berücksichtigen, dass die Adsorptionsplätze mit Sulfationen belegt werden. Einen massiven Einfluss durch die Verwendung eines sulfathaltigen Elektrolyten können im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Experimente bestätigen, die in Kapitel 4.2.1 (s. S. 68) erläutert werden.

Als Fazit ist festzuhalten, dass die Zyklische Voltametrie prinzipiell ein probates Mittel für ein schnelles und unkompliziertes Bestimmen der elektrochemisch aktiven Oberfläche von Elektrokatalysatoren bietet. Zum einen bietet es sich an, die Wasserstoffdesorption zu untersuchen. Zum anderen besteht die Möglichkeit, mit der Oxidation einer adsorbierten Monolage Kohlenmonoxid das Ergebnis zu verifizieren. Bei sehr kleinen Platinbeladungen werden jedoch sehr schnell die Grenzen dieses Verfahrens deutlich. In diesen Fällen liefern die Doppelschichtumladung am Substrat, die Unsicherheit bei der Festlegung der Integrationsgrenzen sowie die mögliche Co-Adsorption von Anionen aus dem Elektrolyten einen Beitrag, der in der Größenordnung der umgesetzten Ladungsmenge liegt. Für diese Katalysatoren ist ein unkompliziertes Festlegen der Größe der Oberfläche kaum möglich.

Üblicherweise findet man für Zyklische Voltamogramme die Auftragung der *Stromdichte* über das Potential. Für die Untersuchung des reinen Trägermaterials wird diese Auftragungsfom gewählt. Hier bietet es sich an, die gemessenen Stromwerte auf die geometrische Oberfläche zu beziehen. Soll jedoch die elektrochemisch aktive Oberfläche der Platin-Katalysatoren studiert werden, ist dieses Vorgehen schwierig. Die geometrische Oberfläche ist in diesem Fall eine nicht zugängliche Größe und wie bereits ausführlich diskutiert, ist die Quantifizierung der elek-

trochemisch aktiven Oberfläche für die kleinen Oberflächen mit äußerst großen Fehlern behaftet. Um die Zyklischen Voltamogramme der zu untersuchenden Proben dennoch untereinander vergleichen zu können, wird eine relative Stromstärke über das Potential aufgetragen. Dabei wird das anodische Strommaximum des Substratpeaks $i_{a,Support} = 1$ gesetzt.

Anmerkung zur Wahl der Parameter

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Arbeiten, die Schwefelsäure als Standard-Elektrolyt verwenden. Der Vergleichbarkeit wegen hätte es sich daher auch angeboten, auf diesen Elektrolyten zurückzugreifen. Eine ebensolche Vielzahl von Studien hat jedoch auch die Untersuchung der Adsorption des Sulfat-Anions zum Gegenstand. Aus diesen Arbeiten weiß man, dass sich die elektrokatalytische Aktivität durch die Co-Adsorption dieses Anions empfindlich beeinflussen lässt [44, 92, 93]. Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, die elektrokatalytische Aktivität als Funktion der Partikelstruktur bzw. -größe zu verstehen. Daher gehen die Bemühungen dahin, all jene Faktoren, die einen störenden Einfluss auf die untersuchten Reaktionen haben, auszuschließen. Die Co-Adsorption und damit eine Reduzierung der elektrochemischen Fläche und Änderung der elektronischen Struktur der Katalysatoroberfläche kann durch die Verwendung von Perchlorsäure minimiert werden. Aus diesem Grunde wird im Rahmen dieser Arbeit 0.1M Perchlorsäure standardmäßig als Elektrolyt eingesetzt. Vor Beginn der Experimente wird der Elektrolyt mit Argon gespült, um elektrochemisch aktiven Sauerstoff zu entfernen. Falls nicht anders angegeben, liegt für die Zyklische Voltametrie das kathodische Umkehrpotential bei $U_{UP,k} = -0.06V$ vs. NHE, das anodische Umkehrpotential liegt bei $U_{UP,a} = 1.14V$ vs. NHE. Standardmäßig wird die Potentialvorschubgeschwindigkeit zu $dU/dt = 100mV \cdot s^{-1}$ gewählt.

Die Konstruktion der Elektrochemischen Analysezelle erlaubt es bei einer festen Temperatur zu arbeiten. Es wird bei $T = 25^\circ C$ gearbeitet.

Für die CO-Stripping-Experimente wird der Elektrolyt für $t_{CO-Adsorption} = 10min$ mit Kohlenmonoxid gespült. Bei einem an die Probe angelegtem Potential von $U_{CO-Adsorption} = 100mV$ vs. NHE adsorbiert das CO auf dem Platin. Anschließend wird bei gleich bleibendem Potential der Elektrolyt 50min mit Argon gespült, so dass überschüssiges Kohlenmonoxid entfernt wird. Standardmäßig werden dann drei Zyklen aufgenommen.

3.3.2 Galvanostatische Verfahren

Bei galvanostatischen Verfahren ist, anders als bei der zyklischen Voltametrie, die Stromstärke die kontrollierte Größe, das Potential die unabhängige Variable. Bei dieser Messmethodik wird bei einem vorgegebenen konstanten Strom zwischen Arbeits- und Gegenelektrode (Abbildung 3.11a) der zeitliche Verlauf des Potentials zwischen Arbeits- und Referenzelektrode aufgezeichnet. Vielfach wird für dieses Verfahren auch der Begriff *Chronopotentiometrie* verwendet. Abbildung 3.11b zeigt einen typischen Kurvenverlauf¹⁰.

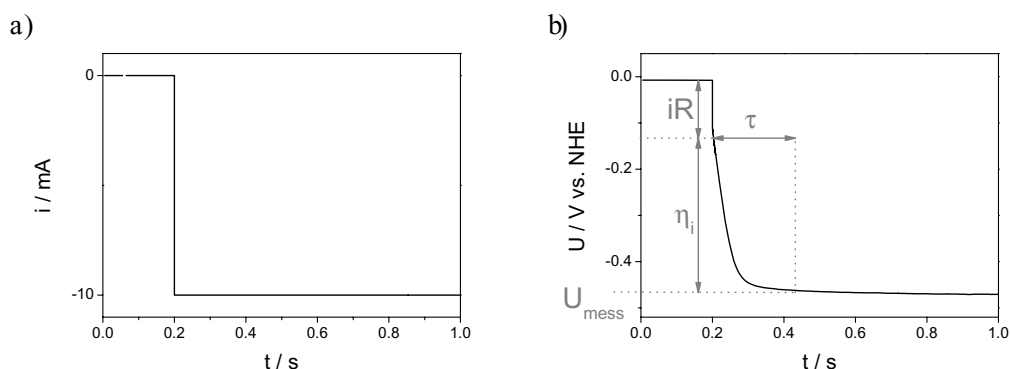


Abbildung 3.11: Typisches galvanostatisches Experiment zur Wasserstoffentwicklung an einer Pt/GC-Elektrode für $i = 10 \text{ mA}$, a) vorgegebener Stromverlauf, b) aufgezeichneter Potentialverlauf

Ein analoges Verfahren, bei dem ein Potential zwischen Arbeits- und Gegenelektrode vorgegeben wird, findet ebenfalls in der elektrochemischen Analytik Anwendung. In diesem Falle spricht man von potentiostatischen Verfahren.

Für die in Abbildung 3.11 dargestellten galvanostatischen Messkurven sind die folgenden Aspekte von Bedeutung. Zunächst wird eine kurze Zeit bei Nullstrom gemessen, um einen definierten Startpunkt für die Bestimmung des ohmschen Spannungsabfalls, des so genannten iR -Drops, zu erhalten. Die Zeit, die das System benötigt, um ein konstantes Potential zu erreichen, bezeichnet man als Transitionszeit τ . Während dieser Zeit laufen zwei Prozesse ab. Bei dem ersten Prozess handelt es sich um die Umladung der Doppelschicht. Bei dem zweiten Prozess, der mit fortschreitender Zeit der dominierende wird, handelt es sich um einen Elektronentransfer von der Elektrodenoberfläche in die Lösung durch die Doppelschicht¹¹. Wenn ein konstantes Potential erreicht wird, kann der Wert für das Überpotential η_i abgelesen werden.

¹⁰Typischerweise erfolgt die Messung über einen Zeitraum von $t = 10 \text{ s}$. Um wesentliche Aspekte dieser Methode zu veranschaulichen, wird hier nur der jeweilige Kurvenverlauf bis $t = 1 \text{ s}$ dargestellt. Details zu den konkreten galvanostatischen Experimenten werden in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

¹¹Typischerweise erfolgt die Umladung der Doppelschicht innerhalb der ersten $50 \mu\text{s}$.

Die Natur der Überspannung

Verschiedene Vorgänge an der Elektrodenoberfläche bestimmen die Natur der Reaktionshemmung und damit der Überspannung. Nach der Korrektur des ohmschen Spannungsabfalls sind die verschiedenen Arten der Überspannung zu unterscheiden. Die beiden folgenden werden im Detail besprochen:

- Diffusionsüberspannung η_{diff}
- Durchtrittsüberspannung η_D .

Die Diffusionsüberspannung η_{diff} wird durch den gehemmten Transport von Ionen in der Lösung hervorgerufen. Dieser Prozess wird durch das zweite Ficksche Diffusionsgesetz beschrieben:

$$\frac{\partial c_{\vec{r}, \vec{t}}}{\partial t} = \frac{\partial c_{\vec{r}, \vec{t}}^2}{\partial r^2} \quad (3.12)$$

mit c orts- und zeitabhängige Konzentration der Ionen
 D Diffusionskoeffizient.

Im Falle planarer Elektroden beschreibt der Vektor \vec{r} die Ortskoordinate x , die senkrecht zur Elektrodenoberfläche liegt. Da in der vorliegenden Arbeit Elektrokatalysatoren mit einer drei-dimensionalen Ausdehnung betrachtet werden, ist es notwendig, Gleichung 3.12 durch Kugelkoordinaten zu beschreiben. Unter der Berücksichtigung der folgenden Transformationsparameter

$$x = r \sin \vartheta \cdot \cos \varphi$$

$$y = r \sin \vartheta \cdot \sin \varphi$$

$$z = r \cos \vartheta$$

erhält das Ficksche Diffusionsgesetz die Form

$$\frac{\partial c_{\vec{r}, \vec{t}}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(Dr^2 \frac{\partial c_{\vec{r}, \vec{t}}}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(D \sin \vartheta \frac{\partial c_{\vec{r}, \vec{t}}}{\partial \vartheta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 c_{\vec{r}, \vec{t}}}{\partial \varphi^2} \right] \quad (3.13)$$

Aufgrund der Annahme sphärischer Partikel und der daraus resultierenden Rotationssymmetrie, lässt sich diese Gleichung in der folgenden Weise vereinfachen

$$\frac{\partial c_{\vec{r}, \vec{t}}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(D r^2 \frac{\partial c_{\vec{r}, \vec{t}}}{\partial r} \right) \quad (3.14)$$

Mit den Randbedingungen

$$\begin{array}{lll} t = 0 & r > r_0 & c = c_0 \\ t > 0 & r \rightarrow \infty & c = c_0 \\ t > 0 & r = r_0 & c = 0 \end{array}$$

erhält man für den ein-dimensionalen Fall, d.h. für die planare Elektrode, die Lösung¹²

$$c_{(x,t)} = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad (3.15)$$

Durch die Ableitung an der Stelle $x = 0$, d.h. an der Elektrodenoberfläche und der Beziehung

$$j = nF \cdot D \cdot \frac{\partial c}{\partial t} \quad (3.16)$$

erhält man als Lösung die so genannte *Cottrell*-Gleichung

$$j_{pl} = nF \cdot c_0 \cdot \frac{D}{\pi t} \quad (3.17)$$

Im Falle der drei-dimensionalen Elektrode geht man analog vor und erhält schließlich die Lösung

$$j_{sph} = nF \cdot c_0 \cdot \left(\frac{D}{t} + \frac{1}{r_0} \right) \quad (3.18)$$

¹²Der Ausdruck *erf* bezeichnet die so genannte *error function*, die häufig bei der mathematischen Lösung von Diffusionsproblemen herangezogen wird. Für sehr große Werte für x kann mit dieser Beziehung eine Einheitsgrenze beschrieben werden. Es gilt

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

Häufig findet sich auch der Ausdruck *erfc*, für den gilt

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$$

Eine Herleitung und Erläuterung dieser Beziehung ist im Anhang der Referenz [74] nachzulesen.

Für sehr kleine Zeiten ist der Radius r wesentlich größer als die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht. In diesem Falle kann der zweite Term in Gleichung 3.18 vernachlässigt werden. Für sehr kleine Zeiten also herrschen an den sphärischen Partikeln näherungsweise gleiche Bedingungen wie an einer planaren Elektrode. Bei fortschreitender Reaktion jedoch ist eine Fallunterscheidung vorzunehmen. Für die sphärischen Partikel kann mit zunehmender Zeit der erste Term in Gleichung 3.18 vernachlässigt werden.

Anhand der Gleichungen 3.17 und 3.18 erkennt man deutlich, dass die Grenzstromdichte einer sphärischen Elektrode für kleiner werdenden Radius immer weiter zunimmt. Bei einer planaren Elektrode dagegen ist dies nicht der Fall. Ein weiterer Unterschied zeigt sich für den Fall, dass die Zeit t gegen unendlich läuft.

Bei der Verwendung einer Anfangskonzentration von $c_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und der Diffusionskonstante von Protonen in einer wässrigen Lösung $D = 9.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ lässt sich für einen sphärischen Partikel mit einem Radius von 2 nm die Grenzstromdichte zu $j_{sph} = 10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ errechnen. Da die Stromdichten elektrochemischer Prozesse an Modellelektroden aber in der Größenordnung von $j = 10 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ liegen, ist es möglich, auch an Partikeln mit Durchmessern einiger weniger Nanometer elektrochemische Prozesse ohne Diffusionslimitierung zu studieren [36, 73].

Für die Reaktion



für die der Ladungsdurchtritt durch die Doppelschicht der ratenbestimmende Schritt der elektrochemischen Reaktion sei, lässt sich die Durchtrittsüberspannung η_D beobachten. Die Vermessung der galvanostatischen Transienten bei verschiedenen Stromstärken i_n erlaubt einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Stromdichte und dem Durchtrittsüberpotential herzustellen. Grundlage hierfür ist die Butler-Volmer-Gleichung

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha_a \cdot nF}{RT} \eta_D} - e^{\frac{\alpha_k \cdot nF}{RT} \eta_D} \right) \quad (3.20)$$

mit j_0 *Austauschstromdichte*
 α_a, α_k *anodischer bzw. kathodischer Transferkoeffizient.*

Im Falle kleiner Überpotentiale, wenn also

$$|\eta| < \frac{RT}{nF} \quad (3.21)$$

gilt, vereinfacht sich Gleichung 3.20 zu

$$j = j_0 \frac{nF}{RT} \eta \quad (3.22)$$

Dies bedeutet, dass sich die Grenzfläche wie ein ohmscher Leiter verhält. Für den Fall sehr großer Überspannungen, wenn also

$$|\eta| \gg \frac{RT}{nF} \quad (3.23)$$

wird, sind zwei Unterscheidungen zu machen. Zum einen der anodische Grenzfall für positive Überspannungen und zum anderen der kathodische Grenzfall für negative Überspannungen. Gleichung 3.22 wird damit für diese beiden Fälle zu

$$\text{Anodischer Grenzfall:} \quad j = j_0 e^{\frac{\alpha_a \cdot nF}{RT} \eta} \quad (3.24)$$

bzw.

$$\text{Kathodischer Grenzfall:} \quad j = j_0 e^{\frac{\alpha_k \cdot nF}{RT} \eta} \quad (3.25)$$

Gleichung 3.24 bzw. 3.25 bezeichnet man auch als Tafel-Gleichung. Die Überführung dieser Gleichung in die logarithmische Schreibweise führt schließlich zu

$$\ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha_a \cdot nF}{RT} \eta \quad (3.26)$$

bzw.

$$\ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha_k \cdot nF}{RT} \eta \quad (3.27)$$

Für ein definiertes Potential U gilt

$$\alpha_k + \alpha_a = 1 \quad (3.28)$$

Für viele Reaktionen ergibt sich mit dieser Gleichung im Bereich hoher Überpotentiale ein linearer Zusammenhang. In diesen Fällen ist es möglich, die Werte für die Austauschstromdichte j_0 und den Transferkoeffizienten α direkt zu bestimmen. Einfacher ist jedoch die Auswertung einer Auftragung des dekadischen Logarithmus des Stromes $\log i$ über die Überspannung η . Die Steigung dieser Geraden, der so genannte *b-Faktor* ist eine charakteristische Größe für den untersuchten elektrochemischen Prozess bzw. den untersuchten Katalysator. Diese Größe gibt Hinweise über den Mechanismus der ablaufenden Reaktion.

In Kapitel 2.2.2 sind die verschiedenen möglichen Mechanismen für die Wasserstoffentwicklung erklärt worden. Diverse Faktoren, wie Diffusionsvorgänge und Konzentrationsgradienten können jedoch bedingen, dass einzelne Teilschritte gehemmt sind. In solchen Fällen kann eine einzelne Teilreaktion ratenbestimmend sein. Liegen die Aktivierungsenthalpien der einzelnen Schritte in einem ähnlichen Intervall, können auch mehrere Reaktionen ratenbestimmend sein. In einem solchen Fall spricht man von einer dualen oder multiplen Ratenkontrolle [70].

Mechanismus	Tafel-Steigung (<i>b</i> -Faktor)
<u>Volmer</u> + <u>Heyrovsky</u>	118 mV · dec ⁻¹
<u>Volmer</u> + <u>Heyrovsky</u>	39 mV · dec ⁻¹
<u>Volmer</u> + <u>Heyrovsky</u>	118 mV · dec ⁻¹
<u>Volmer</u> + <u>Tafel</u>	118 mV · dec ⁻¹
<u>Volmer</u> + <u>Tafel</u>	29 mV · dec ⁻¹
<u>Volmer</u> + <u>Tafel</u>	118 mV · dec ⁻¹

Tabelle 3.1: Zuordnung der Tafel-Steigung zu den verschiedenen Reaktionsschritten aus [70, 73]

Tabelle 3.1 stellt die Korrelation der Ergebnisse aus einer Auftragung der logarithmischen Stromdichte $\log j_0$ über der Überspannung η mit den entsprechenden Mechanismen zusammen. Die unterstrichenen Mechanismen kennzeichnen dabei die jeweils ratenlimitierenden Reaktionsschritte. Ist kein Mechanismus unterstrichen, sind die Reaktionen gekoppelt und jedem der beiden Mechanismen kommt die gleiche Bedeutung zu. Die in der Tabelle zusammengestellten Werte sind als rein qualitative Zuordnung zu verstehen, da eine Reihe von Annahmen die Allgemeingültigkeit beschränken. Wie bereits bei der Betrachtung der Entwicklung von Wasserstoff (Kapitel 2.2) erwähnt, spielen die Struktur der Katalysatoroberfläche, die Bedeckung Θ_H sowie die Zusammensetzung des Elektrolyten eine wichtige Rolle für das Auftreten eines bestimmten Mechanismus.

Anmerkung zur Wahl der Parameter

Wie bereits in dem entsprechenden Abschnitt zur Beschreibung der gewählten Parameter der Zyklischen Voltametrie dargelegt, werden auch alle galvanostatischen durchgeführten Experimente standardmäßig in 0.1M Perchlorsäure durchgeführt. Zur Ermittlung der Tafel-Geraden wird in der folgenden Weise vorgegan-

gen. Pro Tafel-Gerade werden sechzehn Wertepaare aufgenommen, d.h. für eine Tafel-Gerade werden sechzehn Strom-Transienten aufgezeichnet. Die Aufnahme der Transienten erfolgt dabei in der Weise, dass über eine Zeit von $t_0 = 0.2s$ der Probe ein Nullstrom aufgezwungen wird. Damit kann garantiert werden, dass bei der Aufnahme jedes Transienten konstante Bedingungen herrschen. Dann erfolgt der Sprung zu dem gewünschten Stromwert i_n . Für die einzelnen Transienten variieren diese Werte zwischen $i_1 = -30mA$ und $i_{16} = -50\mu A$. Es wird stets mit dem größten Stromwert begonnen. Üblicherweise bezieht sich die Steigung der Tafel-Geraden auf die Stromdichte. Aufgrund der oben beschriebenen Schwierigkeit für die hier untersuchten Proben, die Größe der elektrochemisch aktiven Fläche zu bestimmen, werden die Transienten unabhängig von der Partikelgröße für alle Proben bei gleichen Stromwerten vermessen. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, die Stromwerte auf die Oberfläche der gesamten Elektrode, d.h. die Oberfläche des Trägermaterials zu beziehen. Da hier aber explizit die Platinpartikel studiert werden und Glaskohle als Trägermaterial gewählt wurde, um den Einfluss auf die elektrokatalytische Aktivität zu minimieren, wird auf die Möglichkeit die Stromwerte auf die gesamte Elektrode zu beziehen, verzichtet. Mit Hilfe des aus der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ermittelten Wertes des Ohmschen Widerstandes R_{ohm} der Probe, wird über die Beziehung

$$\eta_n = U_{mess} - i_n \cdot R_{ohm} \quad (3.29)$$

das Wertepaar $\eta_n - i_n$ bestimmt. Um die Tafel-Geraden werden die $n = 16$ Wertepaare schließlich in einer halblogarithmischen Form gegeneinander aufgetragen, so dass der b -Faktor für die verschiedenen Proben bestimmt werden kann.

Kapitel 4

Die Experimente

Erklärtes Ziel dieser Arbeit ist es, die katalytische Aktivität der Platinpartikel in Abhängigkeit von Ihrer Größe besser zu verstehen. Neben der Wahl dafür geeigneter Reaktionen und der damit verbundenen Parameter ist es allererste Aufgabe, Partikel zu präparieren, die den folgenden Ansprüchen genügen:

- (1) Das Trägermaterial, auf denen die Partikel abgeschieden werden, muss elektrisch leitend und gleichzeitig im Hinblick auf die zu untersuchende Reaktion elektrokatalytisch inaktiv sein.
- (2) Die einzelnen Partikel sollten auf dem Supportmaterial separiert vorliegen, d.h. die Bildung von Agglomeraten sollte nahezu ausgeschlossen sein.
- (3) Die Größe der Platinpartikel muss im Bereich einiger weniger Nanometer liegen.
- (4) Die Nanopartikel müssen eine sehr enge Größenverteilung zeigen.
- (5) Schließlich sollten die Partikel stabil sein, d.h. jegliche Notwendigkeit von Stabilisatoren durch Liganden, muss ausgeschlossen werden.

Um diesen Ansprüchen gerecht zu werden, ist die sorgfältige Wahl eines geeigneten Trägermaterials zwingend erforderlich. Der erste Abschnitt dieses Kapitels diskutiert daher die Hintergründe für die Wahl der Glaskohle (engl.: *glassy carbon*, GC) als Trägermaterial. Zudem werden hier wesentlichen Eigenschaften dieses Materials sowie einzelnen Schritte der Vorbehandlung erläutert, die notwendig sind, um den Ansprüchen des Präparationsverfahrens gerecht zu werden. Es folgt eine

ausführliche Darstellung der eigentlichen Synthese. Die Präparation der hier untersuchten Katalysatoren erfolgt in einem zweistufigen Verfahren. In einem ersten Schritt werden so genannte Keime mittels chemischer Abscheidung hergestellt. In einem sich anschließenden separaten Schritt findet eine elektrochemische Abscheidung statt. Dieser zweite Schritt führt zu einer gezielten Veränderung der Partikelgröße.

4.1 Trägermaterial

Als Trägermaterial wird Glaskohle SigradurTM verwendet. Dabei handelt es sich um einen sehr reinen Kohlenstoff mit glasartigen und keramischen Eigenschaften der Firma HTW Hochtemperatur-Werkstoffe [94]. Die Herstellung erfolgt durch thermische Behandlung organischer Polymere, meist Polyacrylonitrile oder Phenolharze. Die Eigenschaften dieses Materials können mit der Temperatur des letzten Arbeitsschrittes während der Herstellung variieren. Es werden zwei Typen von Glaskohle unterschieden, zum einen der Typ *K*, der bei $T = 1000\text{ °C}$ hergestellt wird, zum anderen der Typ *G*, der bei $T = 2500\text{ °C}$ hergestellt wird. Letzterer wird für die Experimente der vorliegenden Arbeit verwendet. Grundlage der Entscheidung für die Glaskohle des Typs *G* sind die geringeren Verunreinigungen.

Die Kohlenstoffatome sind sp^2 -hybridisiert. Wie bei reinem Graphit sind sie in ebenen Schichten mit hexagonaler Struktur angeordnet. Der Unterschied zu reinem Graphit besteht darin, dass die geordneten Bereiche erheblich kleiner sind. In Abbildung 4.1 ist ein von G. Jenkins und K. Kawamura vorgestelltes Modell zur Struktur der Glaskohle skizziert¹. Ein weiterer Unterschied zum Graphit besteht in der fullerenartigen Mikrostruktur der Glaskohle [97, 98]. Die fullerenartige Struktur lässt sich in transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen (Abbildung 4.2). Diese fullerenartige Struktur ist dafür verantwortlich, dass es keine richtungsabhängigen Materialeigenschaften gibt. Im Vergleich mit anderen ebenen Trägermaterialien wie zum Beispiel hochorientiertem pyrolytischen

¹Eine Vielzahl von Arbeiten beschäftigt sich mit der Struktur glasartiger Kohle. Neben dem hier weitestgehend akzeptierten Modell werden weitere mögliche Strukturen diskutiert. A. Oberlin nimmt beispielsweise an, dass die graphitischen Bereiche nicht bandartig ineinander verknäuel sind, sondern in Form *zerknitterter Blätter* vorliegen [95]. Eine vergleichende Übersicht der verschiedenen Modelle, die aktuell diskutiert werden, findet sich bei Pesin et al. [96].

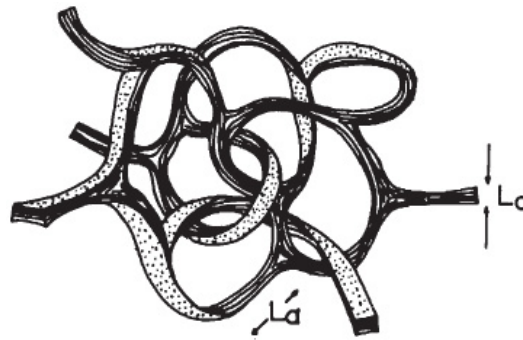


Abbildung 4.1: Modell zur Struktur von Glaskohle, L_a bzw. L_c bezeichnen die Längen der graphitischen Bereiche senkrecht bzw. parallel zur Bandstruktur aus [97]

Graphit (engl.: *highly orientated pyrolytic graphite*, HOPG) ist dies bei der Verwendung von Glaskohle als Trägermaterial für Modellelektroden ein wesentlicher Vorteil.

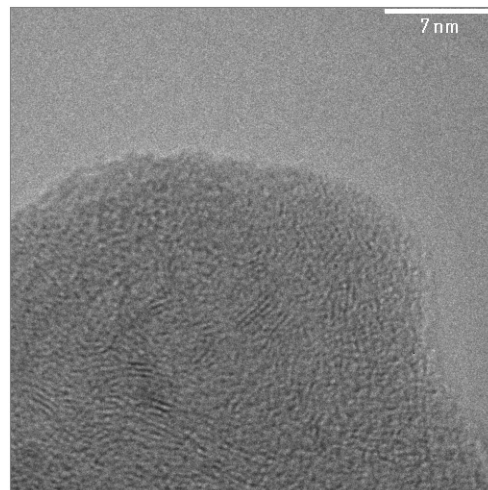


Abbildung 4.2: Ausschnitt aus einer typischen TEM-Aufnahme einer GC-Elektrode ($U_A = 120\text{keV}$)

Um die von Rao et al. untersuchte und beschriebene Abhängigkeit elektrochemischer Eigenschaften nanostrukturierter Platinkatalysatoren von der Porosität des Trägermaterials ausschließen zu können [8, 9], ist es zweckmäßig ein Trägermaterial zu verwenden, das gas- und flüssigkeitsdicht ist. Glaskohlenstoff ist makroskopisch nahezu porenfrei. Trotz der zahlreichen Hohlräume zwischen den Graphitschichten ist die Porosität dieses Material äußerst gering. Quantitativ lässt sich die Porosität durch die Helium-Permeabilität ausdrücken. Diese wird mittels der Vakuumverfallsmethode für Glaskohle zu $10^{-11} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ bestimmt. Weiter ist bei der Verwendung graphitischer Materialien in Verbindung mit Metallionen für gewöhnlich die Möglichkeit der Intercalation in Betracht zu ziehen. Wegen der oben beschriebenen starken Fehlordnung bildet Glaskohle keine Intercalationsverbindungen.

Aufgrund der hier beschriebenen Vorteile der Glaskohle findet sie häufig Verwendung als Trägermaterial. In den meisten Fällen ist es jedoch wichtig, ein geeignetes Verfahren zu finden, das die Eigenschaften für den konkreten Bedarf modifiziert und weiter optimiert. Gute Übersichten über die sich bietenden Möglichkeiten sind von Sullivan et al. zusammengestellt [99, 100]. Für die Herstellung der Modellelektroden werden Glaskohle-Zylinder mit einem Durchmesser von 7mm verwendet. Die Höhe variiert² in einem Bereich von $4 - 7 \text{mm}$. Aufgrund der besonderen Härte von Glaskohle lässt sich das Material gut polieren. Jeweils eine Seite der Zylinder wird mit Diamantpaste poliert. Die Körnung der im letzten Polierschritt verwendeten Paste beträgt $0.25 \mu\text{m}$. Bevor die Glaskohle zur Weiterbehandlung in die Elektrochemische Zelle eingeführt wird, erfolgt die Reinigung in einem organischen Ultraschallbad, zunächst in Aceton, anschließend in Methanol. Um zu vermeiden, dass organische Rückstände in die Zelle mit eingeschleppt werden, erfolgt schließlich die Reinigung in einem wässrigen Ultraschallbad. Das in Abbildung 4.3 dargestellt Zyklische Voltamogramm wurde an einer Glaskohle unmittelbar nach der Politur bzw. Reinigung in einem wässrigen Ultraschallbad aufgenommen³.

Es hat sich gezeigt, dass es vor der Präparation der Platinkatalysatoren wichtig ist, die Oberfläche des Trägermaterials zunächst elektrochemisch zu oxidieren und anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre weiter zu behandeln.

²Auf Seite 30 wird erläutert wie dieser Höhenunterschied ausgeglichen werden kann.

³Die hier angegebenen Werte für die Stromdichte beziehen sich auf die geometrische Oberfläche der Glaskohle.

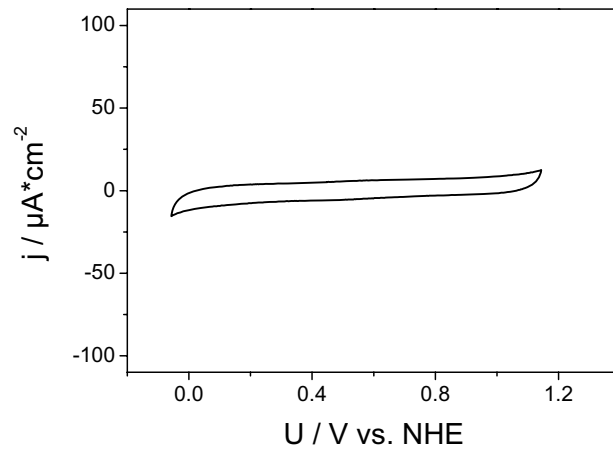


Abbildung 4.3: Zyklisches Voltammogramm in $0.1M HClO_4$ der Glaskohle nach der Politur, $dU/dt = 0.1V \cdot s^{-1}$

Über eine Zeit von $t_{ox} = 300s$ wird an die Elektrode ein Potential von $U_{ox} = 2.14 V vs. NHE$ angelegt. In Abbildung 4.4 ist ein typisches Voltammogramm nach der elektrochemischen Oxidation dargestellt.

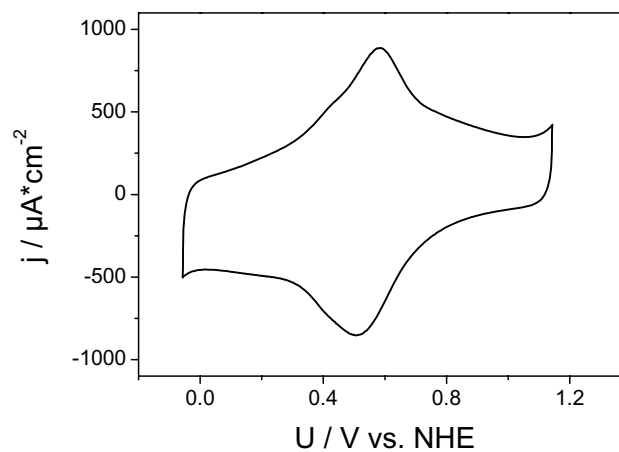


Abbildung 4.4: Zyklisches Voltammogramm in $0.1M HClO_4$ der Glaskohle nach der elektrochemischen Oxidation bei $U_{ox} = 2.14 V vs. NHE$ über $t_{ox} = 300s$, $dU/dt = 0.1V \cdot s^{-1}$

Anschließend werden die Proben in eine Wasserstoffatmosphäre eines Katalyseofens gebracht. Über eine Zeit von zwei Stunden werden die Proben dann bei $T = 250^\circ\text{C}$ getempert. Das Zyklische Voltamogramm einer Probe nach dem Ofenprozess ist in Abbildung 4.5 dargestellt.

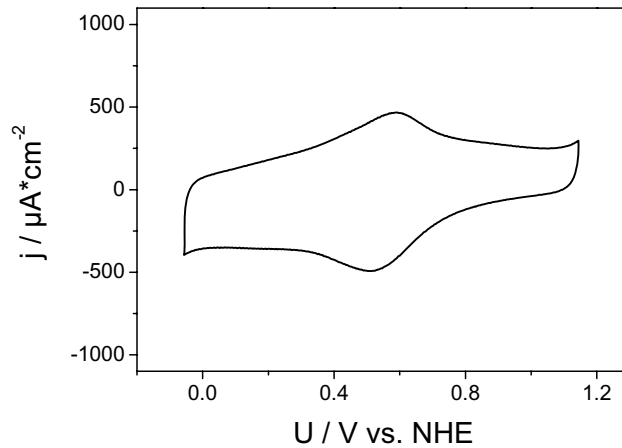


Abbildung 4.5: Zyklisches Voltamogramm in $0.1M \text{HClO}_4$ der Glaskohle nach dem Ofenprozess, $dU/dt = 0.1V \cdot s^{-1}$

Vergleicht man das Voltamogramm nach der Politur mit dem entsprechenden Voltamogramm nach der Oxidation, fallen die deutlich höheren Werte für die Stromdichte nach der Oxidation auf. Nach der Oxidation sind die Werte etwa um einen Faktor 50 größer. Die Erhöhung der Stromdichte, lässt den Schluss zu, dass die elektrochemische Oxidation zu einer Aufrauung der Oberfläche um einen Faktor 50 führt.

Das mittlere Peakpotential des anodischen Strommaximums liegt bei $U_{a,Ox} = 585 \pm 1mV \text{ vs. NHE}$, der entsprechende Mittelwert für den kathodischen Peak liegt bei $U_{k,Ox} = 505 \pm 1mV \text{ vs. NHE}$ ⁴. Nach der elektrochemischen Oxidation beträgt die Differenz zwischen dem anodischen und dem kathodischen Peakpotential somit $\Delta U_{Ox} = 80mV$. Infolge des Ofenprozesses kommt es für beide Strommaxima zu einer geringfügigen Verschiebung in Richtung positiverer Potentiale. Das Peakpotential des anodischen Peaks liegt jetzt bei $U_{a,Ofen} = 592 \pm 3mV \text{ vs. NHE}$, das des kathodischen bei $U_{k,Ofen} = 511 \pm 3mV \text{ vs. NHE}$. Die Differenz bleibt

⁴Der Index *Ox* bzw. *Ofen* bezieht sich auf die Messung nach dem entsprechenden Prozess.

gegenüber entsprechender Differenz vor dem Ofenprozess, d.h. nach der elektrochemischen Oxidation, mit $\Delta U_{Ofen} = 81mV$ nahezu unverändert.

Im Mittel wird der Stromwert des anodischen Maximums zu $i_{a,Ox} = 920 \pm 44\mu A \cdot cm^{-2}$ sowie des kathodischen Maximums zu $i_{k,Ox} = 816 \pm 34\mu A \cdot cm^{-2}$ gemessen. Der Ofenprozess führt zu einer Reduzierung des Stromwertes. Für den anodischen Durchlauf ist eine Abnahme von $\Delta i_a = -400\mu A \cdot cm^{-2}$. Für den kathodischen Durchlauf ist die Abnahme mit $\Delta i_k = -270\mu A \cdot cm^{-2}$ etwas geringer.

Eine genaue Ursache dieses Peaks ist nicht bekannt. R. McCreery führt das Auftreten dieser Strommaxima infolge der Oxidation auf die Bildung von Oberflächengruppen wie Phenole oder Chinone zurück [101]. Auch Simonov et al. sprechen von der Bildung sauerstoffenthaltender funktioneller Gruppen an der Oberfläche der Glaskohle [102]. Die Beobachtung, dass das Aussetzen der oxidierten Probe in einer reduzierenden Wasserstoffatmosphäre, zu einer Verringerung der maximalen Stromdichte führt, steht in keinem Widerspruch zu diesen Annahmen. Dekansk et al. korrelieren den anodischen bzw. kathodischen Peak mit einer so genannten *Chinon/Hydro – Chinon*-Reaktion [103].

Eine Untersuchung der Peakstromdichte j_P in Abhängigkeit von der Potentialvorschubgeschwindigkeit dU/dt zeigt einen linearen Zusammenhang dieser beiden Größen. In Abbildung 4.6 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt.

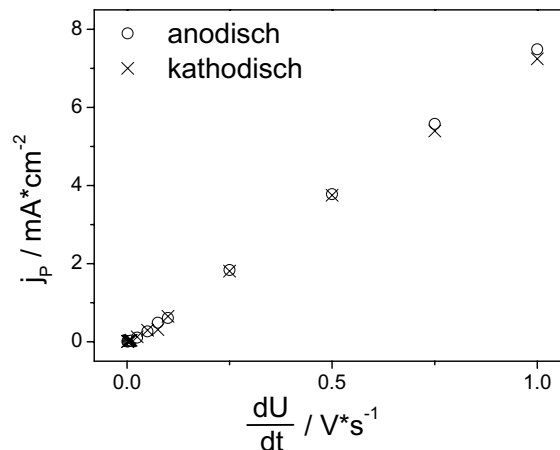


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der Peakstromdichte j_P von der Potentialvorschubgeschwindigkeit dU/dt (o: anodischer Peak, x: kathodischer Peak)

Rein kapazitive Ströme zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Potentialvorschubgeschwindigkeit. Es gilt die Beziehung

$$|j_c| = C_d \cdot \frac{dU}{dt} \quad (4.1)$$

mit j_c kapazitive Stromdichte.

Bei Faradayschen Prozessen, die diffusionskontrolliert ablaufen, findet sich dagegen üblicherweise eine Abhängigkeit der Peakstromdichte von $\sqrt{dU/dt}$. Diese Abhängigkeit wird durch die Randles-Sevcik-Gleichung

$$|j| = 2.69 \cdot 10^5 n^{3/2} D_{red}^{1/2} c_{red}^0 \cdot \sqrt{\frac{dU}{dt}} \quad (4.2)$$

beschrieben.

Neben dem diffusionskontrollierten Fall ist es aber auch möglich, dass der Einfluss der gelösten Spezies gegenüber dem der adsorbierten vernachlässigbar ist. Diesen Fall, bei dem nur die adsorbierten Spezies elektroaktiv sind, bezeichnet man als Nernst-Reaktion und für die Beziehung zwischen Peakstromdichte j_P und Potentialvorschubgeschwindigkeit dU/dt gilt dann

$$j_P = \frac{n^2 F^2}{4RT} \cdot \frac{dU}{dt} \cdot \Gamma_{ads} \quad (4.3)$$

mit Γ_{ads} Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies.

Für eine ideale Nernst-Reaktion stimmen das Peakpotential des anodische Strommaximums mit dem des kathodischen überein. Für die Glaskohle findet man bei kleinen Potentialvorschubgeschwindigkeiten (bis $dU/dt = 75 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) eine Differenz von $\Delta U = U_a - U_k = 61 \pm 2 \text{ mV}$. Für größere Potentialvorschubgeschwindigkeiten wird dann eine Zunahme dieser Differenz beobachtet. Dieser Befund deutet auf einen gehemmten Ladungsdurchtritt hin.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Ursprung der Peaks, die infolge der elektrochemischen Oxidation in dem zyklischen Voltammogramm an der Glaskohle zu beobachten sind, nicht eindeutig geklärt ist. Als wahrscheinlich gilt die Bildung von Oberflächen-Oxiden, die elektrochemisch aktiv sind. Die lineare Abhängigkeit der Peakstromdichte von der Potentialvorschubgeschwindigkeit weist darauf hin, dass ähnlich wie bei kapazitiven Strömen keine in dem Elektrolyten gelöste Spezies an dem Ladungstransfer beteiligt ist.

Mit dem Ziel, ein tieferes Verständnis der elektrochemischen Aktivität der Platinpartikel zu erhalten, wird die Frage nach den so genannten *Support*-Peaks hier

nicht weiter verfolgt. Bei der Untersuchung der elektrochemischen Aktivität der Platin-Partikel muss geklärt werden, ob und inwieweit das Trägermaterial, d.h. die Glaskohle einen Einfluss auf die untersuchten Reaktionen hat. Im Hinblick auf die Oxidation von Kohlenmonoxid ist es von entscheidender Bedeutung, die Adsorption des Reaktanden an dem Trägermaterial ausschließen bzw. gegebenenfalls quantifizieren zu können. Um die bereits besprochenen Anforderung (s. S. 49) an das Trägermaterial zu überprüfen, werden an dem präparierten Trägermaterial⁵ CO-Stripping-Experimente durchgeführt. Dazu wird, wie in Kapitel 3.3.1 erläutert, an die Probe ein Potential von $U_{CO-Adsorption} = 100mV \text{ vs. } NHE$ angelegt. Während der Zeit $t_{CO-Adsorption} = 10min$ wird der Elektrolyt mit Kohlenmonoxid gespült. Das Entfernen überschüssigen Kohlenmonoxids aus dem Elektrolyt erfolgt in der Weise, dass über eine Zeit $t_{Ar} = 50min$ das Potential weiter bei $U_{CO-Adsorption} = 100mV \text{ vs. } NHE$ gehalten und der Elektrolyt mit Argon gespült wird. Das anschließend aufgenommene Zyklische Voltamogramm ist in Abbildung 4.7 dargestellt.

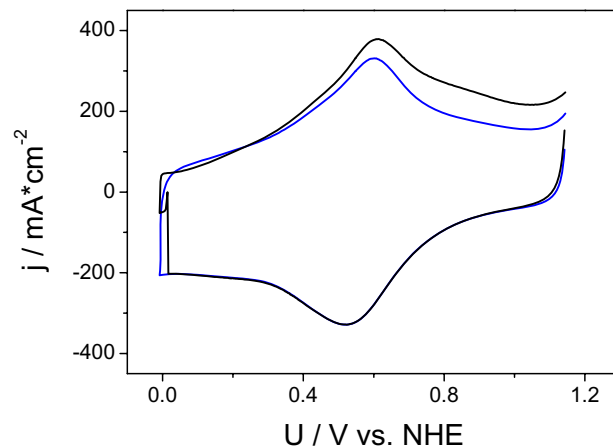


Abbildung 4.7: Zyklisches Voltamogramm einer mit CO adsorbierten GC-Elektrode nach $t = 60min$ (davon $t_{CO-Adsorption} = 10min$, $t_{Ar} = 50min$) bei $U = 100mV \text{ vs. } NHE$, $dU/dt = 100mV \cdot s^{-1}$, in $0.1M HClO_4$ (—1. Durchlauf, — 2. Durchlauf)

Bemerkenswert ist hier, dass sich ab einem Potential von $U > 250mV \text{ vs. } NHE$ der aufgezeichnete Strom im ersten anodischen Durchlauf von dem des zweiten

⁵Als *präparierte* Glaskohle werden im Folgenden die polierte, elektrochemisch oxidierte und anschließend in einer Wasserstoffatmosphäre getemperte Glaskohle-Proben bezeichnet.

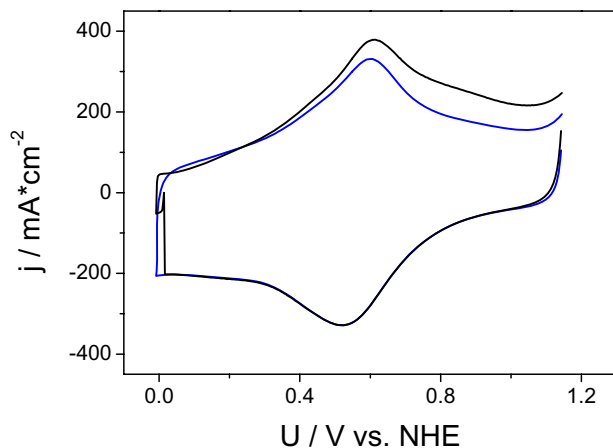


Abbildung 4.8: Zyklisches Voltamogramm einer CO-freien GC-Elektrode nach $t = 60\text{min}$ bei $U = 100\text{mV vs. NHE}$, $dU/dt = 100\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$, in 0.1M HClO_4 (—1. Durchlauf, — 2. Durchlauf)

Durchlaufs unterscheidet. Dieser Unterschied ist allerdings nicht auf die Adsorption von Kohlenmonoxid zurückzuführen. Dies lässt sich mit so genannten Blindexperimenten zeigen. Während einer Zeit von $t = 60\text{min}$ wird in einem vollständig CO-freien Elektrolyt an die Probe ein Potential von $U = 100\text{mV vs. NHE}$ angelegt. Das anschließend aufgezeichnete Diagramm ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Auch hier unterscheidet sich der erste Potentialdurchlauf deutlich von dem folgenden. Da aber in einem CO-freien, mit Argon gespülten Elektrolyt gearbeitet wird, ist sicher davon auszugehen, dass die erhöhten Werte für die Stromdichte nicht auf die Adsorption einer elektrokatalytisch aktiven Spezies aus dem Elektrolyt zurückzuführen sind. Möglicherweise führt das Halten der Probe bei einem Potential von $U = 100\text{mV vs. NHE}$ zu einer Polarisierung und damit zu einer Veränderung der sauerstoffhaltenden Oberflächengruppen.

Als wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist festzuhalten, dass wie auf Seite 49 gefordert, das gewählte Trägermaterial inert gegenüber der Oxidation von Kohlenmonoxid ist. Weiter weisen die Daten nochmals auf die Problematik hin, die elektrochemisch aktive Oberfläche zu bestimmen. Auch die Bestimmung der Halbwertsbreite der Strommaxima ist dadurch mit erheblichen Fehlern verbunden.

4.2 Keimbildung

Mittels einer chemischen Abscheidung aus einer Platinsalzlösung ist es möglich, Keime mit definierter Größe reproduzierbar zu generieren. Derartige Verfahren sind in den Grundzügen bereits aus der Literatur bekannt. In den meisten Fällen jedoch ist es kaum möglich allen Anforderungen gleichzeitig zu genügen. Savinova et al. erzielen mit ihrem Verfahren der Partikel- bzw. Keimpräparation durch die chemische Abscheidung von Platin sehr gute Ergebnisse [17, 18]. Dabei wird eine Pt(II)-salzhaltige Lösung auf aktiviertes hochorientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG) aufgetragen. Die Reduktion der Pt(II)-Komponente erfolgt in einem Katalyseofen unter Wasserstoffatmosphäre. Problematisch ist hier jedoch, dass dieses Verfahren eine sehr instabile Platin(II)-Verbindung einsetzt, die vor jeder Synthese frisch hergestellt werden muss.

Um ein einfacheres Verfahren zu entwickeln, wird das von Savinova et al. beschriebene Verfahren modifiziert. Grundlage dabei ist die Verwendung verschiedener platinsalzhaltiger Stammlösungen, die hochverdünnt auf das Trägermaterial aufgetragen werden. Die vier folgenden Lösungen werden eingehend studiert:

- (1) Stammlösung I (H_2PtCl_4/H_2O)
- (2) Stammlösung II (K_2PtCl_4/H_2O)
- (3) Stammlösung III ($K_2PtCl_4/HClO_4$)
- (4) Stammlösung IV (H_2PtCl_6/H_2O)

Um die Bedingungen, die an die Partikel gestellt werden, zu erfüllen, wird die jeweilige Stammlösung auf eine Konzentration von $6.8 \cdot 10^{-4} mol \cdot l^{-1}$ verdünnt. Standardmäßig wird ein Volumen von $5 \mu l$ dieser Lösung dann auf den frisch präparierten Glaskohleträger tropfenweise mit einer EppendorfTM-Pipette aufgetragen. Diese Menge entspricht einer Platinbeladung von $m_{Pt} = 0.9 \mu g \cdot cm^{-2}$. Die einzelnen Tropfen der hochverdünnten Stammlösung werden jeweils mit dem Rand der Pipettenspitze gleichmäßig auf der Glaskohleoberfläche verteilt, bis die Oberfläche vollständig trocken ist.

Unabhängig von der verwendeten Stammlösung wird bei der hier gewählten Präparationsmethode mit Pipettenspitzen gearbeitet, die aus Polyethylen bestehen. Die Spitzen werden mit so genannter grüner Säure ($KMnO_4/H_2SO_4$) gereinigt. Anschließend werden sie gründlich mit einem Gemisch aus verdünnter

Salzsäure und Wasserstoffperoxid gespült. Mit dieser Prozedur soll eine mögliche Kontamination der Proben ausgeschlossen werden.

Die reduktive Umsetzung des Platinat-Komplexes zu dem gewünschten metallischen Platin erfolgt in einer Wasserstoffatmosphäre. Die Proben werden dazu in einen Katalyseofen eingebracht. Bevor der Ofen mit Wasserstoff⁶ geflutet wird, wird er bei Raumtemperatur mit Argon⁷ gespült, um den störenden Sauerstoff aus dem Ofenrohr zu entfernen. Die Reduktion zu Platin erfolgt bei $T_{red} = 250\text{ °C}$. Die Temperatur-Rampe bis zum Erreichen dieser Temperatur ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

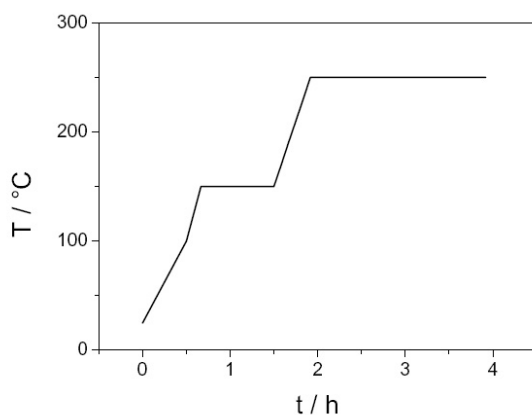


Abbildung 4.9: Temperaturrampe für die reduktive Umsetzung des Platinat-Komplexes zu metallischem Platin

Das Abkühlen erfolgt undefiniert durch die Umgebungstemperatur. Während des Abkühlens wird das Ofenrohr weiter mit Argon gespült. Nach Erreichen der Raumtemperatur werden die Proben in ultrareinem Wasser aufbewahrt.

Bevor die Proben elektrochemisch charakterisiert werden können, ist eine Reinigung notwendig. Grundsätzlich stehen hierfür verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung. Eines der gebräuchlichsten Verfahren ist das mehrmalige Zyklisieren zwischen der Wasserstoff- und der Sauerstoffentwicklung. Da die Zyklischen Voltamogramme für die verschiedenen Einkristall-Oberflächen signifikante Formen haben, bietet es sich an, die Probe so lange zu zyklisieren bis man ein stabiles Voltamogramm mit den zu erwartenden Peaks erhält. Bei der Reinigung von Proben mit Nanopartikeln findet dieses Verfahren ebenfalls Anwendung [104]. Weiter besteht die Möglichkeit die Proben nur mit Wasserstoff zu reinigen. Dazu wird

⁶Reinheit des verwendeten Wasserstoffs entspricht einer 99.9995% Qualität.

⁷Reinheit des verwendeten Argon entspricht einer 99.995% Qualität.

der Wasserstoff elektrochemisch direkt an der Elektrode erzeugt [105]. Als dritte Alternative bietet sich die Reinigung in Chromsäure an. Die Probe wird dabei mehrere Stunden in der heißen Reinigungslösung stehen gelassen [106, 107].

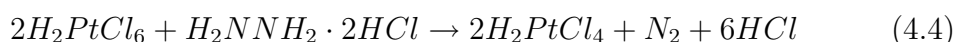
Han et al. zeigen mit einer vergleichenden Studie über die verschiedenen Reinigungsverfahren, dass die jeweilige Methodik einen Einfluss auf die Partikelstruktur haben kann. Daher ist es außerordentlich wichtig, die Parameter für die Reinigung sehr sorgfältig zu wählen [108, 109].

In der vorliegenden Arbeit werden die Proben durch Kombination der beiden ersten Verfahren gereinigt. Zunächst ist es wichtig überschüssiges Chlorid, das bei der chemischen Abscheidung des platinhaltigen Komplexes mit auf die Probe gebracht wird, zu entfernen. Dazu wird über mehrere Minuten an die jeweilige Probe ein Potential von $56mV$ angelegt, so dass direkt an der Probe elektrochemisch Wasserstoff erzeugt wird. Die Stabilität der Proben kann durch mehrfaches Zyklisieren zwischen der Wasserstoff- und der Sauerstoffentwicklung überprüft werden. Das untere, d.h. das kathodische Umkehrpotential wird daher bei $U_{UP,k} = -0.06V$ vs. NHE , das obere, d.h. das anodische bei $U_{UP,a} = 1.14V$ vs. NHE festgesetzt. Wie bei allen im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Voltamogramme wird auch hier die Vorschubgeschwindigkeit zu $dU/dt = 0.1V \cdot s^{-1}$ gewählt. Typischerweise werden nach 40 Zyklen stabile und reproduzierbare Voltamogramme erhalten.

Im Folgenden wird die Herstellung der verschiedenen Stammlösungen erläutert. Die einzelnen Abschnitte stellen zudem die elektrochemischen sowie die transmissions-elektronenmikroskopischen Ergebnisse vor. Dieses Kapitel schließt mit einer vergleichenden Zusammenfassung der Ergebnisse, die mit den vier Stammlösungen erzielt werden.

4.2.1 Stammlösung I

Als Ausgangsmaterial wird eine wässrige H_2PtCl_4 -Lösung verwendet. Da diese Verbindung recht instabil ist, ist sie kommerziell nicht erhältlich und muss frisch hergestellt werden. Die Synthese erfolgt durch Reduktion aus einer wässrigen H_2PtCl_6 -Lösung [110]. Mit Hydrazin-Hydrogenchlorid $H_2NNH_2 \cdot 2HCl$ als Reduktionsmittel erfolgt die Umsetzung nach



Die H_2PtCl_6 -Lösung wird auf $60^\circ C$ erhitzt. Nach der Zugabe von 2-3 Tropfen einer äquimolaren $H_2NNH_2 \cdot 2HCl$ -Lösung wird das Gemisch bis zum Siedepunkt

erhitzt. Die Zugabe des Reduktionsmittels muss dabei sehr vorsichtig erfolgen. Eine lokal hohe Konzentration des Hydrazins führt zur Reduktion zu Pt(0). Die sich bildenden Platinkerne wirken in der Disproportionierung von Pt(II) zu Pt(0) und Pt(IV) als Katalysator [111]. Nach dem Ende der Reaktion wird die Platinlösung auf 60 °C abgekühlt. Die Lösung wird erneut mit Hydrazin versetzt und erhitzt, so dass die Reaktion wieder einsetzt. Diese Schritte werden solange wiederholt bis das Hexachloroplatinat vollständig zu dem Tetrachloroplatinat reduziert ist. Die vollständige Umsetzung erkennt man an der Bildung von sehr feinem, schwarzem Pt(0)-Niederschlag. Dieser entsteht durch überschüssiges Reduktionsmittel. Um zu verhindern, dass eine Zersetzung des Reaktionsprodukts durch Disproportionierung erfolgt, wird die Lösung unmittelbar nach der Beobachtung elementaren Platins filtriert. Aus dem Filtrat, welches das Reaktionsprodukt enthält, wird überschüssiges *HCl* entfernt, indem die Lösung nahezu vollständig bis zur Trockene eingekocht wird. Der sich bildende ölige Film wird mit Wasser aufgenommen.

Neben der Niederschlagsbildung kann grundsätzlich auch die Farbänderung der Lösung als Indikator für die vollständige Umsetzung des Hexachloroplatinats dienen. Die orangefarbene Pt(IV)-Lösung färbt sich im Laufe der Reaktion orangebraun. Da die Absorptionsbande der beiden Platin-Komplexe aber sehr eng beieinander liegen, ist die Farbänderung für das Auge nur schwer zu erkennen. Daher erfolgt die Charakterisierung der Pt(II)-Lösung auf physikalischem Wege. Die einfachste Methode, die Pt(II)-Konzentration zu bestimmen, steht mit der UV/Vis-Spektroskopie zur Verfügung. Diese bietet zudem die Möglichkeit neben der Pt(II)-Konzentration auch die Pt(IV)-Konzentration zu erfassen. Damit kann das Verhältnis Edukt/Produkt, d.h. der Grad der Umsetzung bestimmt werden. Es bietet sich zudem an, mit diesem Analyseverfahren die Qualität einer einige Tage alten Lösung zu überprüfen. Die Grundlage der UV/Vis-Spektroskopie bildet die charakteristische Wechselwirkung von Licht mit einer Wellenlänge von einigen hundert Nanometern mit der zu untersuchenden Substanz. Das Lambert-Beer-Gesetz beschreibt diesen Zusammenhang quantitativ.

$$I = I_0 e^{\varepsilon c_i d} \quad (4.5)$$

mit I Intensität austretend
 I_0 Intensität einfallend
 ε Absorptionskoeffizient
 c_i Konzentration der Substanz i
 d Dicke der Küvette.

Zur Konzentrationsbestimmung zweier Substanzen nebeneinander bildet man auf der Grundlage dieses Gesetzes die folgenden Gleichung

$$c_{Pt(II)} = \frac{\alpha}{d \cdot \varepsilon_{263.2}^{Pt(II)}} \quad (4.6)$$

$$c_{Pt(IV)} = \frac{I_{263.2} - \alpha}{d \cdot \varepsilon_{263.2}^{Pt(IV)}} \quad (4.7)$$

$$\alpha := \frac{I_{263.2} - \left(\frac{\varepsilon_{263.2}}{\varepsilon_{230}}\right)^{Pt(IV)} \cdot I_{230}}{1 - \left(\frac{\varepsilon_{263.2}}{\varepsilon_{230}}\right)^{Pt(IV)} \cdot \left(\frac{\varepsilon_{230}}{\varepsilon_{263.2}}\right)^{Pt(II)}} \quad (4.8)$$

sowie den dazugehörigen Absorptionskoeffizienten:

$$\varepsilon_{230}^{Pt(II)} = 7576.76$$

$$\varepsilon_{263.2}^{Pt(II)} = 548.97$$

$$\varepsilon_{230}^{Pt(IV)} = 5050.5$$

$$\varepsilon_{263.2}^{Pt(IV)} = 23569$$

Für die Charakterisierung wird ein klassisches Zweistrahlsystem verwendet. Als Standard wird dazu eine $3.5 \cdot 10^{-4} M HCl$ verwendet. Dieser Lösung setzt man dann einige Mikroliter der $Pt(II)$ -Lösung hinzu, so dass man eine definierte $Pt(II)$ -Konzentration zwischen $2 \cdot 10^{-4} mol \cdot l^{-1}$ und $4 \cdot 10^{-4} mol \cdot l^{-1}$ erhält. Mittels des entsprechenden Verdünnungsfaktors errechnet man aus den Werten, die man durch das in Abbildung 4.10 gezeigte Spektrum erhält, die Konzentration der Lösung.

Aus dem Spektrum einer Beispiellösung ergibt sich eine $Pt(II)$ -Konzentration von 99.5%. Absolut ergibt sich daraus für das hier besprochene Beispiel eine Konzentration von $0.017 mol \cdot l^{-1}$.

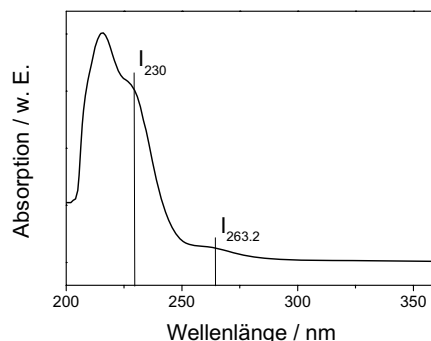
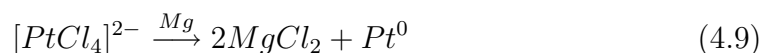
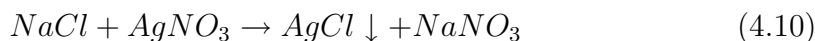


Abbildung 4.10: UV/Vis-Spektrum der Pt(II)-Lösung

Eine indirekte Titration bietet eine weitere Möglichkeit, die Lösung hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu charakterisieren. Zunächst muss dabei das Tetrachloroplatinat zersetzt werden. Dies erfolgt durch die Zugabe von elementarem Magnesium:



Die so erhaltene Chloridlösung wird nach Mohr mit Silbernitrat titriert. Vor der eigentlichen Titration ist es notwendig, den pH -Wert durch die Zugabe von Soda auf $pH > 7$ einzustellen, da der Indikator nur in basischer Umgebung verwendet werden kann. Dabei wird das Magnesiumchlorid in Natriumchlorid überführt, welches nun mit Silbernitrat titriert wird. Während der Zugabe von Silbernitrat bildet sich ein weißer Niederschlag von Silberchlorid:



Als Indikator verwendet man gelbes Chromat, das mit überschüssigen Silberionen zu einem rotbraunen Silberchromat-Niederschlag reagiert.



Mit der UV/Vis-Spektroskopie und der Titration nach Mohr bedient man sich zweier komplementärer Methoden zur Charakterisierung der Platin-Lösung.

Bei korrekter Vorgehensweise erhält man zwei sich bestätigende Ergebnisse. Typischerweise liegen die Endkonzentrationen der frisch präparierten Dihydrogen-Tetrachloroplatinat-Stammlösungen zwischen $0.015 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und $0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Vor jeder Probenpräparation wird diese Lösung dann verdünnt, so dass eine Endkonzentration von $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht wird. Ein Volumen von jeweils $5 \cdot 10^{-6} \text{ l}$ wird dann, wie oben beschrieben, auf die einzelnen Glaskohleträger aufgetragen. Dies entspricht einer Anfangsbedeckung von $n_{\text{Pt,molar}} = 4.4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ bzw. $m_{\text{Pt,masse}} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Nach der reduktiven Umsetzung zu metallischem Platin in einer Wasserstoffatmosphäre sowie der Reinigung der Proben werden diese mittels CO-Stripping-Experimenten charakterisiert. Ein typisches Beispiel ist in Abbildung 4.11 dargestellt.

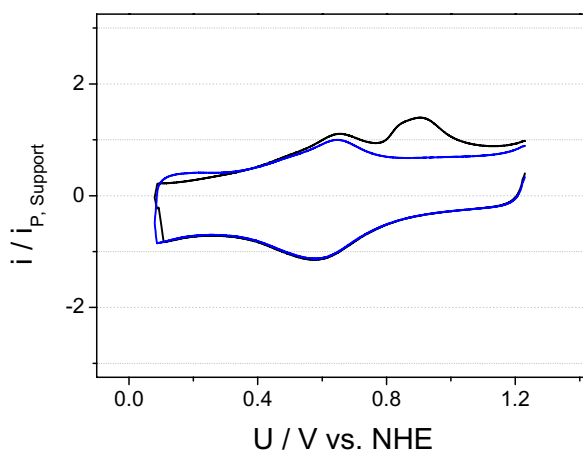


Abbildung 4.11: CO-Stripping-Experiment an einer Pt/GC-Elektrode in HClO_4 , generiert aus der Stammlösung I (— CO-Stripping-Peak, — Durchlauf nach CO-Oxidation)

Die Abbildung zeigt den ersten Durchlauf (schwarze Kurve) mit dem charakteristischen CO-Oxidationspeak. Nach der Oxidation (blaue Kurve) des adsorbierten Kohlenmonoxids ist die Katalysator-Oberfläche frei, so dass Wasserstoff adsorbiert werden kann. Im zweiten anodischen Durchlauf ist dies an dem charakteristischen Wasserstoff-Desorptionsbereich zu erkennen.

In Abbildung 4.12 ist das so genannte Subtraktionsspektrum dargestellt. Dieses erhält man durch die Subtraktion des zweiten Potentialdurchlaufs vom entspre-

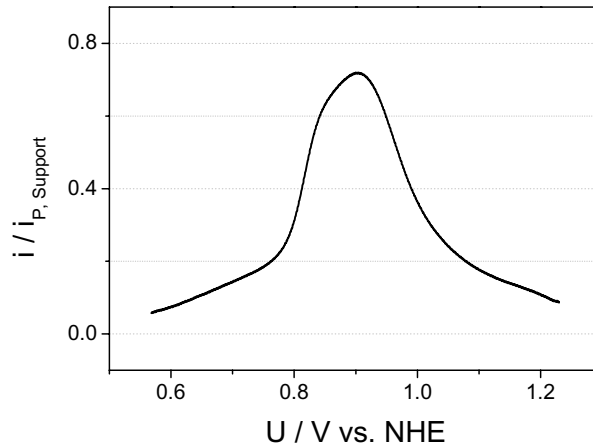


Abbildung 4.12: CO-Peak einer Pt/GC-Elektrode in $HClO_4$, generiert aus der Stammlösung I

chenden ersten Potentialdurchlauf.

Sehr deutlich wird an dem hier dargestellten Fallbeispiel die Problematik, die Größe der elektrochemisch aktiven Oberfläche zu bestimmen. Wie auf den reinen Glaskohle-Elektroden unterscheidet sich der so genannte *Support*-Peak auch bei den CO-Stripping-Experimenten im ersten Zyklus von dem des zweiten Zyklus. Die Schwierigkeit bei der Quantifizierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche ist daher vornehmlich in der Problematik der Bestimmung der Integrationsgrenzen zu sehen. Um die verschiedenen Experimente dennoch leicht vergleichen zu können, wird eine relative Stromstärke über das Potential aufgetragen. Dabei wird das anodische Strommaximum des Zyklischen Voltamogramms nach der Oxidation von Kohlenmonoxid $i_{a,Support} = 1$ gesetzt.

Die Potentiallage des Strommaximums für die Oxidation von Kohlenmonoxid lässt sich für das hier besprochene Beispiel zu $U_{CO-Peak} = 903mV \text{ vs. NHE}$ bestimmen. Bezüglich dieses Wertes sind jedoch die folgenden einschränkenden Bemerkungen zu machen. Die CO-Stripping-Experimente an den Proben mit Platinkeimen führen zu sehr breiten Strommaxima. Die bisherige Definition des Peakpotentials über die einfache Bestimmung des absoluten Strommaximums gibt einen bloßen Hinweis auf die Qualität der Probe. Typischerweise liegt das Peakpotential bei $\bar{U}_{CO-Peak} = 887 \pm 32mV \text{ vs. NHE}$. Doch ist auch der große Fehler ein Indikator für die Unsicherheit bei der Bestimmung des Peakpotentials. Unter der Annah-

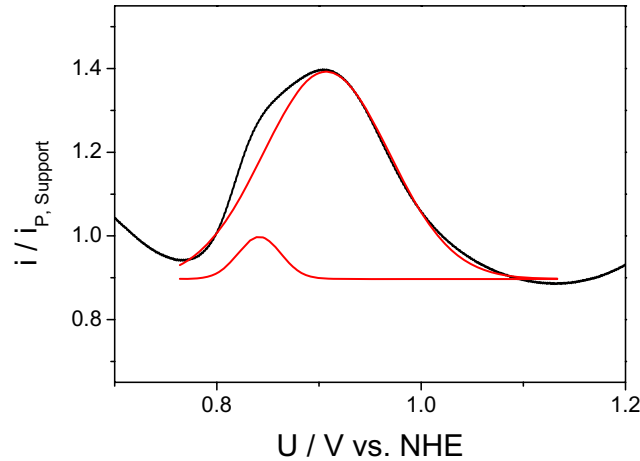


Abbildung 4.13: Ausschnitt aus dem in Abbildung 4.11 dargestellten Zyklischen Voltammogramm (—) mit entsprechenden Peaks nach der Entfaltung (—)

me eines Gauss-Verhaltens für das Strommaximum ist eine Entfaltung des CO-Oxidationspeaks des in Abbildung 4.11 dargestellten Voltammogramms möglich. Abbildung 4.13 zeigt die einzelnen Peaks nach der Entfaltung.

Durch die Entfaltung des CO-Peaks ist es möglich die Potentiallage eines zweiten Maximums zu bestimmen. Neben dem Peak bei $U'_{CO-Peak} = 886 \text{ mV vs. NHE}$ tritt jetzt ein zweites als $U'_{CO-Schulter}$ definiertes lokales Maximum hervor. Die Potentiallage dieser Schulter lässt sich zu $U'_{CO-Schulter} = 825 \text{ mV vs. NHE}$ bestimmen. Bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben ist jedoch keine Systematik hinsichtlich des Auftretens dieser Schulter erkennbar. In einigen Experimenten tritt eine solche Schulter nicht auf. Die Voraussetzung für die Auflösung dieser Problematik ist die Klärung der Frage, was die Potentiallage des CO-Oxidationspeaks bedingt. Die Betrachtung aller Proben mit Partikeln unterschiedlicher Größe ermöglicht eine Korrelation der Partikelgröße und des Peakpotentials (hierzu Kapitel 5.1). Es kann gezeigt werden, dass Struktur und Reaktivität in einer Beziehung stehen, die schließlich die Vorhersage der Peakposition aus den Untersuchungen zu Größe bzw. Struktur der Elektrokatalysatoren ermöglichen.

Bei der Bestimmung des Peakpotentials ist grundsätzlich auf die verschiedenen Versuchsparameter zu achten. Eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst die Lage des CO-Oxidationspeaks. So finden Maillard et al. beispielsweise eine signifikante Verschiebung des CO-Oxidationspotentials mit der Variation der Potentialvor-

schubgeschwindigkeit [112]. Für eine Pt/GC-Elektrode, auf der die Platin-Partikel einen mittleren Durchmesser von $d_{\text{mittel}} = 2.8\text{nm}$ aufweisen, finden sie bei einer Erhöhung der Potentialvorschubgeschwindigkeit von $5\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $200\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ eine Verschiebung der Potentiallage des Strommaximums von $U_{\text{CO-peak},5\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}} = 770\text{mV}$ *vs.* *RHE* auf $U_{\text{CO-peak},200\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}} = 900\text{mV}$ *vs.* *RHE*, d.h. einer Verschiebung von $\Delta U_{\text{CO-peak}} = 130\text{mV}$ ⁸.

In vorherigen Kapiteln wurde der Einfluss durch Co-Adsorbate wie Sulfat-Anionen bereits erwähnt (s. Kapitel 3.3.1). Bei der systematischen Untersuchung des Peakpotentials für die CO-Oxidation zeigt sich ebenfalls ein Einfluss des Elektrolyten. Abbildung 4.14 zeigt ein typisches CO-Stripping-Experiment an einer mittels chemischer Abscheidung generierten Pt/GC-Elektrode.

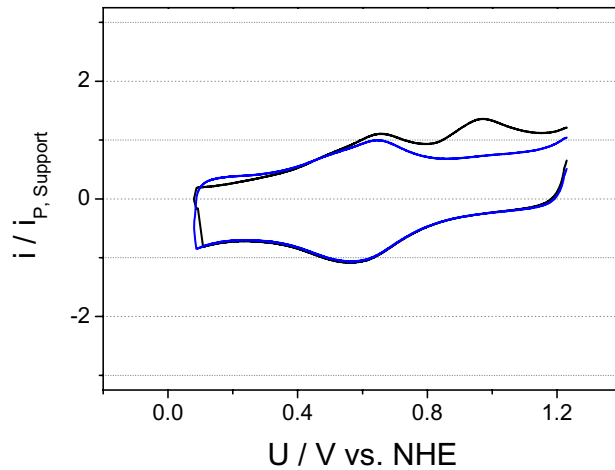


Abbildung 4.14: CO-Stripping-Experiment an einer Pt/GC-Elektrode in H_2SO_4 , generiert aus der Stammlösung I (— CO-Stripping-Peak, — Durchlauf nach CO-Oxidation)

Typischerweise liegt das Peakpotential für die CO-Stripping-Experimente in einem schwefelsauren Elektrolyten bei $\bar{U}_{\text{CO-peak}} = 948 \pm 23\text{mV}$ *vs.* *NHE*. Das Strommaximum des hier gezeigten Fallbeispiels lässt sich zu $U_{\text{CO-peak}} = 950 \pm 23\text{mV}$ *vs.* *NHE* bestimmen. Dieser Wert stimmt gut mit dem entsprechenden Mittelwert überein. Es ist jedoch bemerkenswert, dass die Strommaxima in 0.1M H_2SO_4 mit einer Potentialdifferenz von 61mV bei deutlich positiveren Potentialen auftreten, als es bei der Verwendung von 0.1M HClO_4 der Fall

⁸Anders als die eigenen Experimente wurden die hier zitierten Arbeiten in 0.1M H_2SO_4 durchgeführt.

ist. Bereits in Kapitel 3.3.1 wurde die Möglichkeit eines Einflusses durch die Co-Adsorption von Sulfationen auf die elektrokatalytische Aktivität hingewiesen. Experimentelle Bestätigungen liefern diverse Arbeiten [44, 92, 93], so dass auch der hier beschriebene signifikante Unterschied möglicherweise auf die Adsorption von HSO_4^- - bzw. SO_4^{2-} -Ionen aus dem Elektrolyten zurückzuführen ist.

Im Hinblick auf die Fragestellung der elektrokatalytischen Aktivität ist die Betrachtung der Adsorption von zentraler Bedeutung. Eine Übersicht über die spezifische Adsorption von Anionen auf Elektrodenoberflächen bieten J. Lipkowski und P. N. Ross [113]. Insbesondere die Adsorption von Sulfationen ist Gegenstand vieler Studien. So wählen O. Magnussen sowie G. Edens die $Au(1\ 1\ 1)$ -Oberfläche als Substrat [114, 115], Funtikov et al. verwenden als Substrat die $Pt(1\ 1\ 1)$ -Oberfläche [93, 116]. Die Proben werden sowohl im STM als auch mittels der Zyklischen Voltametrie untersucht. Neben der charakteristischen $(\sqrt{3} \times \sqrt{7})R30^\circ$ -Struktur finden Funtikov et al. in Abhängigkeit von der Sulfationen-Konzentration eine Veränderung der Doppelschichtkapazität.

Verschiedene Modelle beschreiben die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom Abstand der Elektrodenoberfläche und damit der Struktur der elektrochemischen Doppelschicht. Das einfachste Modell zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht stammt von Helmholtz. Dieses Modell, das den Potentialverlauf als Funktion des Abstandes von der Oberfläche beschreibt, vereinfacht den tatsächlichen Sachverhalt erheblich. Eine realistischere Beschreibung liefert das Modell von Graham. Dieses Modell unterscheidet zwischen der inneren und der äußeren Helmholtzschicht, wobei in der äußeren Helmholtzschicht wiederum zwei Unterschichten zu differenzieren sind.

Das Potential bei dem vor der Elektrodenoberfläche keine freie Überschussladung mehr vorhanden ist, bezeichnet man als Nullladungspotential (engl.: *potential of zero charge*, *pzc*). Diese Größe korreliert mit der Austrittsarbeit (engl.: *work function*, ϕ) des Substrats. Es besteht ein linearer Zusammenhang [117].

Zusammenfassend ist eine signifikante Verschiebung des Peakpotentials für die Oxidation von Kohlenmonoxid in einem schwefelsauren Elektrolyten gegenüber dem Standard-Elektrolyten $HClO_4$ festzuhalten. Dieser Unterschied ist möglicherweise auf die Adsorption von Sulfationen zurückzuführen. Die Adsorption von Sulfationen kann auf den untersuchten Platin-Katalysatoren zu einer Veränderung des Nullladungspotentials führen. Unterstützt wird diese Annahme durch Ergebnisse von Funtikov et al. [116]. Die Veränderung dieses Potential hat

wiederum die Verschiebung des Peakpotentials bei der Oxidation von Kohlenmonoxid zur Folge.

Neben diesem Modell muss eine weitere, sehr viel einfachere Erklärung in Betracht gezogen werden. Bei der Adsorption der HSO_4^- - bzw. SO_4^{2-} -Ionen spricht man auch von einer Co-Adsorption. Das heißt, diese Anionen konkurrieren mit Wassermolekülen um Adsorptionsplätze. Die Plätze, die mit den Sulfationen belegt sind, stehen für die Adsorption einer sauerstoffhaltenden Spezies also nicht mehr zur Verfügung. Da diese Spezies aber für die Oxidation von Kohlenmonoxid zwingend erforderlich ist, führt das verminderte Angebot einer solchen Spezies zu einer messbaren Veränderung der Kinetik.

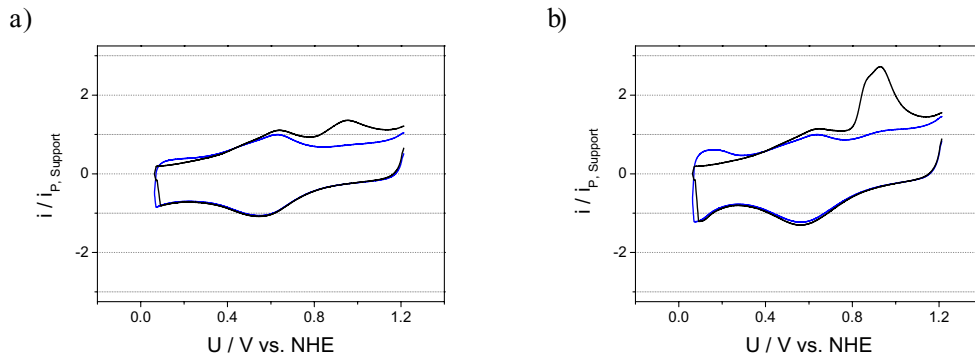


Abbildung 4.15: CO-Stripping-Experimente in $0.1M H_2SO_4$, Gegenüberstellung zweier Proben mit unterschiedlicher Platin-Beladung, a) $m_{Pt} = 0.9 \mu g \cdot cm^{-2}$, b) $m_{Pt} = 1.7 \mu g \cdot cm^{-2}$ (— CO-Stripping-Peak, — Durchlauf nach CO-Oxidation)

Ein weiterer Faktor, der die Lage des Peakpotentials beeinflusst, ist die Platinbeladung. Standardmäßig wird eine Anfangsmenge von jeweils $m_{Pt} = 0.9 \mu g \cdot cm^{-2}$ auf die Glaskohleträger aufgetragen. Erhöht man diese Menge auf $m_{Pt} = 1.7 \mu g \cdot cm^{-2}$, beobachtet man im schwefelsauren Elektrolyten eine Verschiebung des CO-Peakpotentials um $65mV$ hin zu negativeren Potentialen. Abbildung 4.15 stellt zwei typische CO-Stripping-Experimente an Proben mit unterschiedlicher Anfangsbeladung gegenüber. Die entsprechenden Subtraktionsspektren sind in einem vergleichenden Diagramm in Abbildung 4.16 zusammengefasst. Maillard et al. untersuchen das CO-Oxidations-Potential in Abhängigkeit von der Anfangsbeladung [55]. Sie variieren auf Glaskohle-Elektroden die Anfangsmenge an Platin zwischen $m_{Pt} = 1.8 \mu g \cdot cm^{-2}$ und $m_{Pt} = 5.4 \mu g \cdot cm^{-2}$. Infolge der Erhöhung der Platin-Beladung beobachten sie in CO-Stripping-Experimenten eine signifi-

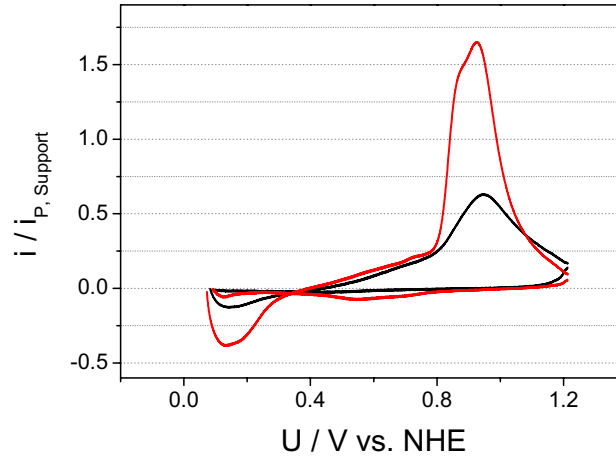


Abbildung 4.16: Subtraktionsspektren an Proben unterschiedlicher Platin-Beladung

— $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, — $m_{Pt} = 1.7 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$

kante Verschiebung der Potentiallage. Für kleine Platinbeladungen tritt der CO-Oxidationspeak bei 0.95 V vs. RHE , für die hohen Beladungen bei 0.84 V vs. RHE auf. Die Verdreifung der Anfangsbeladung führt damit zu einer Peakverschiebung um etwa 110 mV hin zu negativeren Potentialen. Weiter beobachten sie aufgrund der Erhöhung der Platinbeladung eine deutliche Vergrößerung des mittleren Partikeldurchmessers. Für kleine Beladungen liegt dieser bei $d_{\text{mittel}} = 1.7 \pm 0.5 \text{ nm}$, für die hohen Beladungen bei $d_{\text{mittel}} = 3.1 \pm 1.2 \text{ nm}$.

Transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchungen an den eigenen Proben ergeben, dass der mittlere Partikeldurchmesser der Proben, die mit einer Anfangsbeladung von $m_{Pt} = 1.7 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ präpariert sind bei $\bar{d}_{\text{mittel}} = 1.4 \pm 0.5 \text{ nm}$ liegt. Abbildung 4.17 zeigt eine typische TEM-Aufnahme der mit dieser Beladung präparierten Probe

Dieser Befund bestätigt weitestgehend die Ergebnisse von Maillard et al. Die hier verwendete Anfangsmenge an Platin entspricht der kleinsten von Maillard et al. aufgetragenen Platinmenge. Auch die mittleren Partikeldurchmesser entsprechen sich. Bemerkenswert ist jedoch der Umstand, dass der mittlere Partikeldurchmesser nahezu unverändert bleibt, wenn die Anfangsbeladung wei-

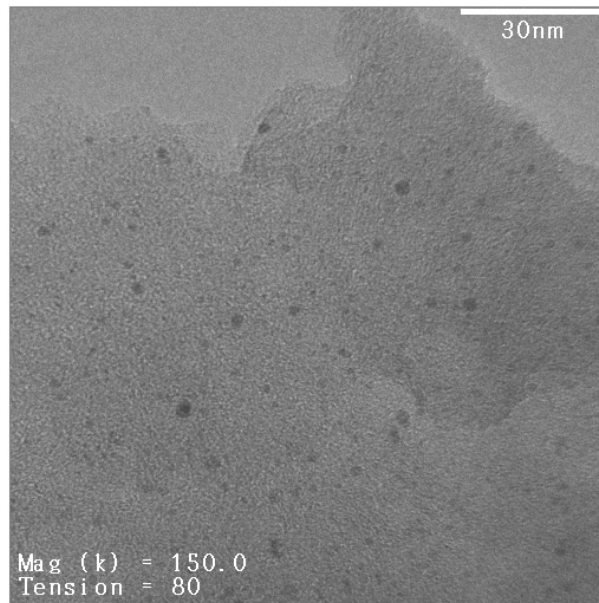


Abbildung 4.17: TEM-Aufnahme einer Pt/GC-Elektrode präpariert aus Stammlösung I, Anfangsbeladung $m_{Pt} = 1.7 \cdot \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($U_A = 80 \text{keV}$)

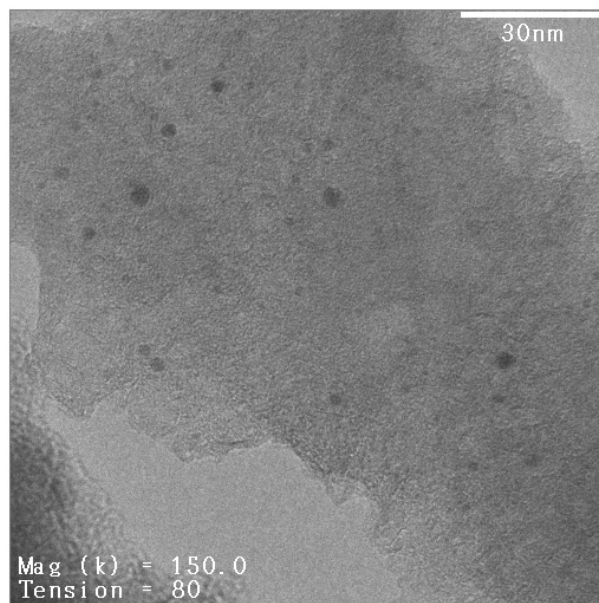


Abbildung 4.18: Typische TEM-Aufnahme einer Pt/GC-Elektrode präpariert aus Stammlösung I, Standard-Beladung $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($U_A = 80 \text{keV}$)

ter reduziert wird. Eine Halbierung der aufgetragenen Platinmenge auf $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ hat keine Veränderung des mittleren Partikeldurchmessers zur Folge.

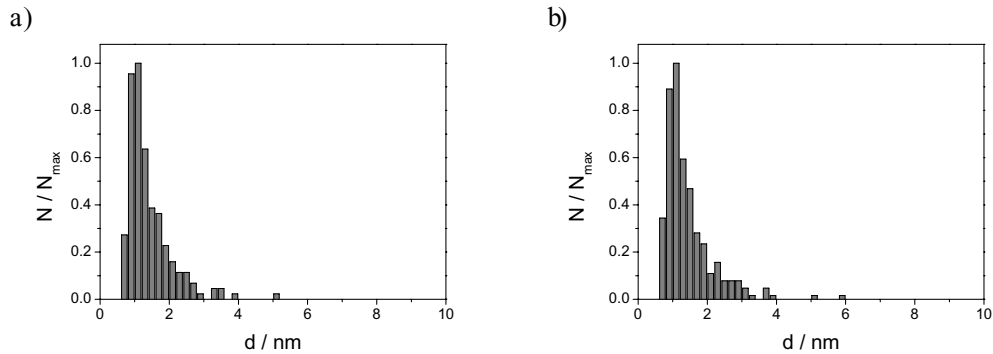


Abbildung 4.19: Typische Größenverteilung einer Pt/GC-Elektrode präpariert aus Stammlösung I, links: Anfangsbeladung $m_{Pt} = 1.7 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, rechts: Anfangsbeladung $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$

Eine typische TEM-Aufnahme ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Abbildung 4.19 stellt die Histogramme der eigenen Proben, die mit unterschiedlicher Platinbeladung hergestellt sind, gegenüber. Eine Auswertung dieser Art zeigt, dass die Reduzierung der Anfangsbedeckung, wie bereits erwähnt, weder zu einer Veränderung des mittleren Partikeldurchmessers ($\bar{d}_{\text{mittel}} = 1.4 \pm 0.5 \text{ nm}$) noch zu einer wesentlichen Änderung der Größenverteilung führt. Die TEM-Aufnahmen (Abbildungen 4.17 bzw. 4.18) der mit unterschiedlicher Anfangsbeladung präparierten Proben zeigen hingegen einen Unterschied. Die Reduzierung der Platinbeladung führt zu einer Reduzierung der Anzahl der Partikel um etwa den gleichen Faktor. Dieser Befund wird durch die Auswertung der entsprechenden CO-Stripping-Experimente unterstützt. Neben der bereits besprochenen Verschiebung des Peakpotentials (s. S. 70) verändert sich auch die Höhe des Peaks. Für die Probe mit einer Anfangsbeladung von $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ liegt der Strom des CO-Oxidationspeaks etwa 20% über dem des so genannten Support-Peaks. Die Verdopplung der Platinbeladung führt zu einer signifikanten Erhöhung des Stromwertes für den CO-Peak. Dieser liegt jetzt etwa 50% über dem des Support-Peaks. Die Besprechung der Grundlagen in Kapitel 3.3.1 hat gezeigt, dass die elektrochemisch aktive Oberfläche durch die Integration des CO-Peaks bestimmt werden kann. Es sei an dieser Stelle jedoch nochmals darauf hingewiesen, dass insbesondere für sehr kleine Beladungen die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche problematisch ist. Die Integration der CO-Peaks der hier zu besprechenden Proben deutet jedoch darauf hin, dass die Erhöhung der Anfangsbedeckung an Platin von $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf $m_{Pt} = 1.7 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu einer Verdopplung der elek-

trokatalytisch aktiven Oberfläche führt.

Zusammenfassend sind an dieser Stelle folgende Punkte festzuhalten:

- Die Erhöhung der Platinbeladung von $m_{Pt} = 0.9\mu g \cdot cm^{-2}$ auf $m_{Pt} = 1.7\mu g \cdot cm^{-2}$ führt bei der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid im Zyklischen Voltamogramm zu einer Verschiebung des Strommaximums um $65mV$ hin zu negativeren Potentialen.
- Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine Variation der Beladung in diesem Bereich eine Veränderung der Anzahl der Partikel und damit der elektrochemischen aktiven Fläche um den gleichen Faktor zur Folge hat.
- Eine Variation der Platinmenge bis $m_{Pt} \leq 1.7\mu g \cdot cm^{-2}$ hat keine Veränderung des mittleren Partikeldurchmessers zur Folge.

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die minimale Größe von Platinpartikeln auf Glaskohle etwa $1.4nm$ beträgt. Unter den Voraussetzungen eines kubisch-dichtesten Kristallgitters und eines Atomradius von $r_{Pt} = 137.3pm$ [118] lässt sich abschätzen, wie viele Atome nötig sind, um einen stabilen Platinkeim zu erzeugen. Der Einfachheit halber sei zunächst ein Kubus mit der Kantenlänge von $d = 1.4nm$ angenommen. Aus dem Atomradius $r_{Pt} = 137.3pm$ ergibt sich, dass sich fünf Atome an einer Kante anordnen lassen. Unter der Voraussetzung einer kubisch-dichtesten Kugelpackung folgt damit, dass ein Kubus mit der Kantenlänge von $d = 1.4nm$ näherungsweise $5 \cdot 5 \cdot 5 = 125$ Platinatome enthält. Aus den Gleichungen 4.12 und 4.13 zur Bestimmung des Volumens

$$\begin{aligned}
 V_{kubus} &= d^3 \\
 &= (2 \cdot r)^3 \\
 &= 8 \cdot r^3
 \end{aligned}
 \tag{4.12}$$

$$\begin{aligned}
 V_{kugel} &= \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \\
 &= 4.19 \cdot r^3
 \end{aligned}
 \tag{4.13}$$

ergibt sich, dass eine Kugel mit gleichem Durchmesser bzw. Radius etwas mehr als die Hälfte Platinatome enthält als ein entsprechender Kubus. Für den hier

betrachteten Fall heißt dies, dass ein stabiler Platinkeim näherungsweise aus mindestens 66 Platinatome aufgebaut ist.

Besonders stabile Cluster zeigen symmetrische Formen mit spezifischen *magischen* Zahlen. Vollständige Atomschichten werden für $n = 13$, $n = 55$, $n = 147$, $n = 309$, $n = 561$, $n = 923$ und $n = 1415$ Atome erreicht. Die Eigenschaften von Clustern mit $n = 13$ Atomen werden im Wesentlichen durch Quanteneffekte bestimmt. Die kleinsten stabilen Cluster mit metallischen Eigenschaften sind aus $n = 55$ Atomen aufgebaut. Frenkel et al. weisen mit unterschiedlichen Methoden, wie der Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl.: *X-ray absorption spectroscopy*, XAS), der Elektronenmikroskopie und Elektronendiffraktion nach, dass der Durchmesser eines hemisphärischen Clusters mit 55 Platinatomen $d = 13.9\text{\AA}$ beträgt [119]. Daher ist es für die Untersuchung elektrokatalytischer Eigenschaften gerechtfertigt, die Partikel mit einem Durchmesser kleiner als $d = 1.4\text{nm}$, welche hier mit etwa 66 Platinatomen abgeschätzt werden, zu vernachlässigen.

Der Befund, dass es einen Schwellenwert für die Platinbeladung gibt, bis zu dem ausschließlich die Keimbildung und kein Wachstum erfolgt, deutet darauf hin, dass die Anzahl der Keimbildungszentren ein limitierender Faktor für das Wachstum ist. Erst wenn alle Keimbildungszentren auf der Substratoberfläche belegt sind, lagert sich die überschüssige Menge an Platin auf bereits vorhandenen Keimen ab.

Die Variation der Anfangsbeladung in einem Bereich unterhalb dieses Schwellenwertes führt zu einer Variation der Anzahl der Platinkeime. Die Beobachtung, dass die Erhöhung der Platinbeladung bis zu $m_{Pt} = 1.7\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu einer negativen Verschiebung des Peakpotentials führt, lässt den Schluss zu, dass die Verschiebung des CO-Oxidationspotentials hin zu negativeren Potentialen auf eine größere Anzahl Platinkeime zurückzuführen ist.

Die Abhängigkeit der elektrochemischen Aktivität von der Anzahl der Partikel auf einer Substratoberfläche, d.h. der so genannten Partikeldichte, ist von Marmann et al. systematisch studiert worden [60, 120]. Auf einer Au(1 1 1)-Oberfläche variieren sie durch unterschiedliche Abscheideparaxter die Partikelbedeckung Θ_{Pt} ⁹. Der mittlere Partikeldurchmesser bleibt mit $d_{\text{mittel}} = 2.3\text{nm}$ infolge

⁹Für die Bestimmung von Θ_{Pt} wird zunächst über die Wasserstoffdesorption die Größe der elektrochemisch aktiven Fläche bestimmt (hierzu Kapitel 3.3.1). Diese Fläche wird mit der Oberfläche der Platinpartikel gleichgesetzt. Im Verhältnis mit der geometrischen Substratoberfläche A_{Substrat} ergibt sich schließlich der Wert für die Partikelbedeckung Θ_{Pt} . Es ist also

$$\Theta_{Pt} = \frac{100 \cdot q_H}{210\mu\text{C} \cdot \text{cm}^2 \cdot A_{\text{Substrat}}}$$

der Variation der Abscheideparameter konstant. Die Erhöhung der Bedeckung von $\Theta_{Pt} \approx 1\%$ auf $\Theta_{Pt} = 70\%$ führt in $0.1M HClO_4$ zu einer negativen Verschiebung des CO-Oxidationspotentials von $1.05V$ vs. *RHE* auf $0.75V$ vs. *RHE*. Dieser Effekt wird übereinstimmend auch für Legierungspartikel wie PtSn und PtRu gemessen. Erklärt werden diese Beobachtungen mit der Bildung von Agglomeraten für große Partikeldichten. Es wird davon ausgegangen, dass die Reaktanden der CO-Oxidation auf isolierten Partikeln stärker gebunden sind als auf agglomerierten Partikeln.

Transmissions-elektronische Untersuchungen der eigenen Proben zeigen jedoch auch für die vergleichsweise große Partikeldichte ein äußerst geringes Maß an Agglomeration. Das von Marmann et al. vorgeschlagene Modell alleine kann die hier vorgestellten Ergebnisse nicht erklären.

In Kapitel 5.1 wird eine Erklärung für eine Verschiebung des CO-Oxidationspotentials als Folge der Änderung der Partikelgröße geliefert. Dieses Modell konzentriert sich jedoch ausschließlich auf die Betrachtung des einzelnen Partikels. Der Abstand zwischen den Partikeln wird dabei vollständig vernachlässigt. Um den Einfluss dieses Parameters zufriedenstellend erklären zu können, sind umfangreiche Studien notwendig, die eine gezielte Variation dieser Größe insbesondere für sehr kleine Bedeckungen erlauben.

Hinsichtlich der Anforderungen an die zu untersuchenden Keime bzw. Partikel (s. S. 49), ist hier das Folgende zusammenfassend festzuhalten:

- Die mit der Stammlösung *I* präparierten Partikel liegen auf dem Supportmaterial separiert vor. Eine signifikante Bildung von Agglomeraten kann ausgeschlossen werden. Den entsprechenden Beweis liefern transmissionsmikroskopische Untersuchungen.
- Der kleinste realisierbare mittlere Durchmesser liegt auf einer aus der Stammlösung *I* präparierten Probe bei $d = 1.4nm$. Generell liegt der mittlere Durchmesser im Bereich von $\bar{d}_{mittel} = 1.7 \pm 0.5nm$. Damit ist der Anforderung, die Größe der Platinpartikel muss im Bereich einiger weniger Nanometer liegen, Genüge getan.
- Die Proben sind in soweit stabil, dass CO-Stripping-Experimente, die mehrere Tage nach der Probenpräparation durchgeführt werden, mit den Experimenten, die unmittelbar nach der Probenpräparation durchgeführt werden, nahezu identisch sind.

Darüber hinaus haben CO-Stripping-Experimente gezeigt, dass eine systematische Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften dieser Proben möglich ist. Aufgrund dieses zufriedenstellenden Ergebnisses werden die Proben, die mittels der im Folgenden zu besprechenden Stammlösungen präpariert werden, verglichen. Als Referenz gelten dabei die Proben, die mit einer Anfangsbeladung von $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ hergestellt sind.

4.2.2 Stammlösung II

Bei der Stammlösung II handelt es sich um eine wässrige K_2PtCl_4 -Lösung. Zunächst wird eine $0.05M$ -Salzlösung hergestellt. Diese Basislösung wird dann auf eine Endkonzentration von $6.8 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ verdünnt. Das Arbeiten mit dieser Stammlösung hat gezeigt, dass die standardmäßig verwe-

ndete Anfangsbeladung von $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu keinen Proben führen, die den Nachweis von Platinkeimen ermöglichen. Es wurde dazu übergegangen, die Anfangsbeladung auf $m_{Pt} = 1.7 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu erhöhen. Abbildung 4.20 zeigt das CO-Stripping-Experiment an einer dieser Proben, das in $0.1M H_2SO_4$ durchgeführt ist.

Der eigentliche CO-Stripping-Peak, der in Abbildung 4.21 dargestellt ist, liegt für die hier zu besprechende Probe bei $\bar{U}_{CO-Peak} = 940 \text{mV vs. NHE}$. Typisch für diese Proben ist das Auftreten eines zweiten ausgeprägten Peaks bei einem Poten-

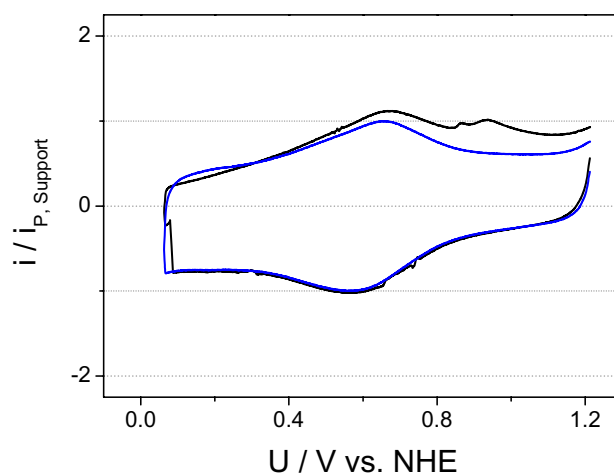


Abbildung 4.20: CO-Stripping-Experiment an einer Pt/GC-Elektrode in H_2SO_4 , generiert aus der Stammlösung II (— CO-Stripping-Peak, — Durchlauf nach CO-Oxidation)

tial von $\overline{U}_{CO-Peak(2)} = 866 \pm 6mV$ vs. *NHE*. In der Literatur wird dieser zweite vorgelagerte Peak der massiven Bildung von Agglomeraten zugeordnet [55, 60]. Transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigen diesen Sachverhalt (Abbildung 4.22). Weiter fällt für die mit der Stammlösung *II* hergestellten Proben auf, dass der Support-Peak bei $U_{Support} = 675mV$ vs. *NHE* deutlich intensiver ist als der CO-Stripping-Peak. Dies ist ein Indikator dafür, dass die elektrochemisch aktive Fläche trotz einer vergleichsweise hohen Platinbeladung sehr klein ist. Aufschluss über die tatsächliche Größe der Platin-Oberfläche könnte die Integration des CO-Stripping-Peaks bringen.

Hier treten jedoch die in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Schwierigkeiten bei der Quantifizierung der elektrochemisch aktiven Fläche auf. Wie aus Abbildung 4.21 hervorgeht, ist der CO-Peak so wenig ausgeprägt, dass beispielsweise eine Festlegung der Integrationsgrenzen nahezu unmöglich ist.

Die Stammlösung *II* ist wegen massiver Agglomeratenbildung für die systematische Untersuchung der Platinkeime nicht zu verwenden. Als mögliche Erklärung für das Agglomerieren der Keime wird die Bildung eines Kaliumhydroxids in Erwägung gezogen. Die Stabilität von Hydroxid-Verbindung ist in äußerst empfindlicher Weise von dem *pH*-Wert der Lösung abhängig. Während sich mittels Stammlösung *I* Partikel generieren lassen, die den gestellten Anforderungen genügen, bedingt der Einsatz der Stammlösung *II* eine ausgeprägte Bildung von Agglomeraten. Die Partikel liegen nicht mehr separiert vor. Die TEM-Aufnahmen

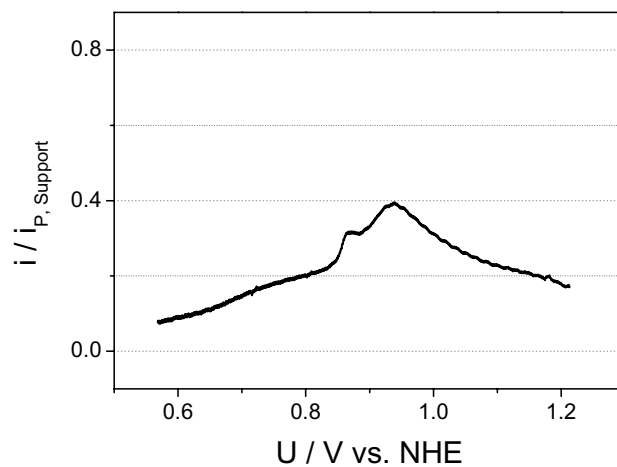


Abbildung 4.21: CO-Peak einer Pt/GC-Elektrode in H_2SO_4 , generiert aus der Stammlösung *II*

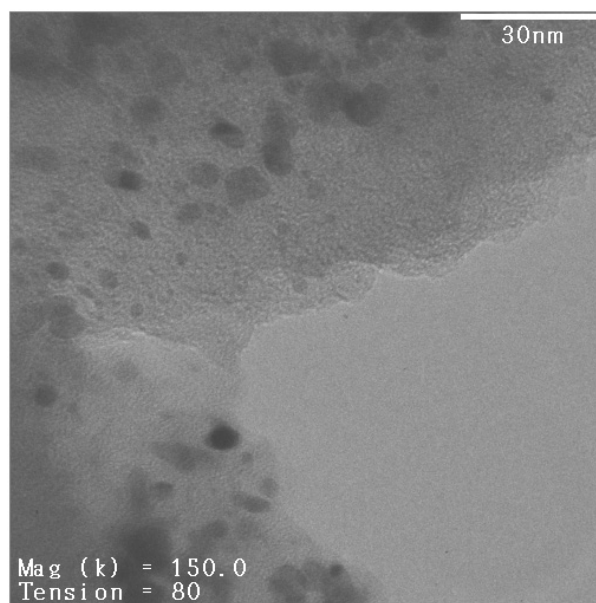


Abbildung 4.22: Typische TEM-Aufnahme einer Pt/GC-Elektrode präpariert aus Stammlösung II ($U_A = 80\text{keV}$)

alleine zeigen bereits, dass eine weitere Untersuchung zur Abhängigkeit der elektrochemischen Aktivität von der Größe der Partikel mit diesen Proben nicht zielführend ist. Auf eine statistische Auswertung der entsprechenden Aufnahmen wird daher ebenfalls verzichtet.

4.2.3 Stammlösung III

Die Platinkomponente der Stammlösung III liegt als zweiwertiges Tetrachloroplatinat vor. Das $K_2[PtCl_4]$ -Salz wird dazu in $0.1M$ Perchlorsäure gelöst. Um einen möglichst geringen Fehler bei der Einwage des Salzes garantieren zu können, wird bei der Probenpräparation mit einer $0.3M$ Salzlösung begonnen. Diese wird dann auf $6.8 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot l^{-1}$ verdünnt. Von dieser Lösung werden wie oben beschrieben jeweils $5 \cdot 10^{-6} l$ auf den frisch präparierten Glaskohleträger aufgetragen. Diese Menge entspricht einer Platinbeladung von $m_{Pt} = 0.9 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Abbildung 4.23 zeigt ein typisches CO-Stripping-Experiment an einer Probe, die mittels der Stammlösung III präpariert wird, Abbildung 4.24 zeigt das dazugehörige Subtraktionsspektrum.

Das Peakpotential des CO-Stripping-Peaks liegt hier bei $U_{CO-Peak} = 862\text{mV vs. NHE}$. Dieser Wert liegt innerhalb des Bereiches, in dem das Strommaximum für diese Proben typischerweise auftritt. Der Mittelwert errechnet sich

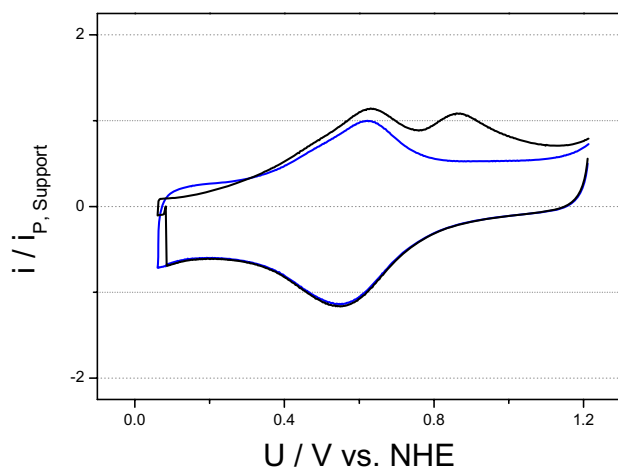


Abbildung 4.23: CO-Stripping-Experiment an einer Pt/GC-Elektrode in $HClO_4$, generiert aus der Stammlösung III (— CO-Stripping-Peak, — Durchlauf nach CO-Oxidation)

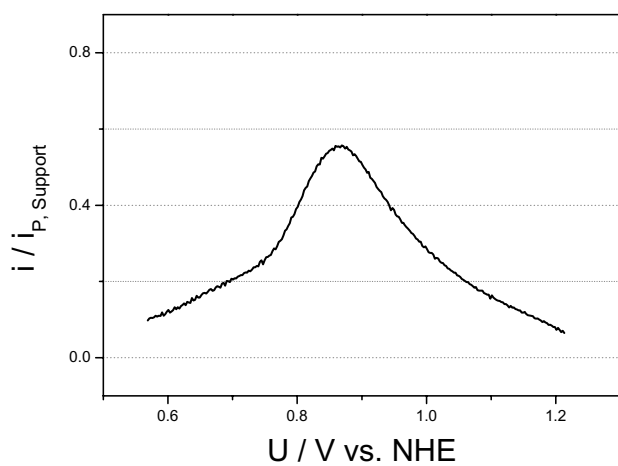


Abbildung 4.24: CO-Peak einer Pt/GC-Elektrode in $HClO_4$, generiert aus der Stammlösung III

zu $\bar{U}_{CO-Peak,mittel} = 873 \pm 33mV$ vs. NHE. Wie bereits in der Diskussion der mittels der Stammlösung I erhaltenen Ergebnisse (s. S. 66) gezeigt, streut die

Peakposition auch hier weit um den Mittelwert.

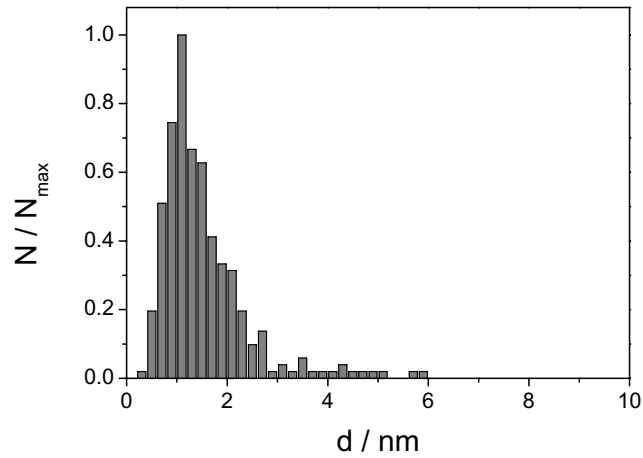


Abbildung 4.25: Typische Größenverteilung einer Pt/GC-Elektrode präpariert aus Stammlösung *III*

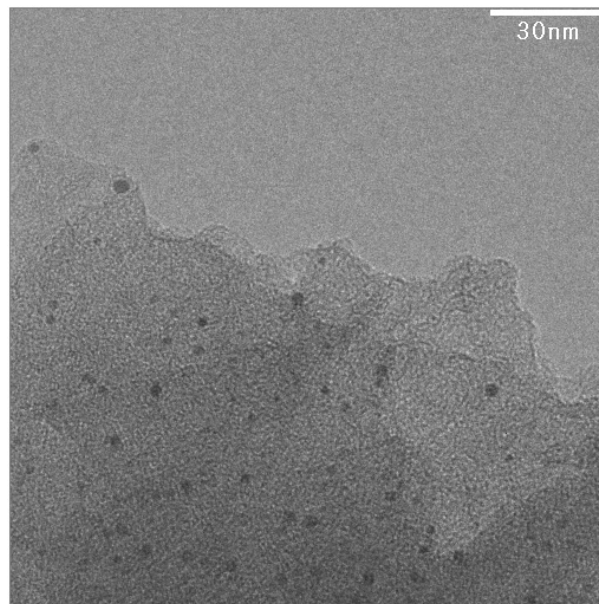


Abbildung 4.26: Repräsentative TEM-Aufnahme einer Pt/GC-Elektrode präpariert aus Stammlösung *III* ($U_A = 120\text{keV}$)

Der mittlere Durchmesser der Platin-Keime einer Probe lässt sich mit einer

sehr viel höheren Reproduzierbarkeit bestimmen. In Abbildung 4.25 ist eine typische Größenverteilung einer aus Stammlösung *III* generierten Probe dargestellt.

Hieraus lässt sich für das Fallbeispiel der mittlere Partikeldurchmesser zu $d_{\text{mittel}} = 1.44 \pm 0.02 \text{ nm}$ bestimmen. Charakteristischerweise liegt der mittlere Partikeldurchmesser bei $\bar{d}_{\text{mittel}} = 1.41 \pm 0.19 \text{ nm}$. Abbildung 4.26 zeigt eine transmissions-elektronenmikroskopische Aufnahme einer typischen Probe, die mit der Stammlösung *III* hergestellt wird.

Hier zeigt sich sehr deutlich, dass mit der gewählten Präparationsmethode immer eine statistische Streuung der Partikelgröße verbunden ist. Diese Größenverteilung ist für die ausgeprägte Streuung des Peakpotentials des CO-Oxidationspeaks von $\pm 33 \text{ mV}$ verantwortlich. In Kapitel 5.1 wird ausführlich dargestellt, in welcher Weise eine Korrelation der Partikelgröße mit der Potentiallage des CO-Oxidations-Peaks erfolgen kann.

Es zeigt sich, dass mit der Verwendung von Stammlösung *III* ähnlich gute Ergebnisse erzielt werden, wie mit der Stammlösung *I*. Alle Bedingungen an die Partikel bzw. Keime (s. S. 49) können erfüllt werden.

- Mittels transmissions-elektronenmikroskopischer Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die Verwendung der Stammlösung *III* zu keiner signifikanten Bildung von Agglomeraten führt. Die einzelnen Partikel liegen auf dem Supportmaterial separiert vor.
- Der mittlere Durchmesser liegt auf einer aus der Stammlösung *III* präparierten Probe bei $d_{\text{mean,min}} = 1.41 \pm 0.2 \text{ nm}$. Dieser Wert entspricht dem Wert, der als kleinster möglicher Durchmesser angenommen wird. Ein Partikel mit einer Mindestgröße von $d = 1.4 \text{ nm}$ ist aus etwa 66 Atomen aufgebaut¹⁰.
- Die Proben sind ähnlich wie die mit Stammlösung *I* präparierten Proben stabil. Die an diesen Proben durchgeführten CO-Stripping-Experimente, die mehrere Tage nach der Probenpräparation durchgeführt werden, sind mit den Experimenten, die unmittelbar nach der Probenpräparation durchgeführt werden, nahezu identisch.

4.2.4 Stammlösung *IV*

Anders als bei den drei bereits besprochenen Stammlösungen liegt das Platin hier als vierwertiges Hexachlorplatinat vor. Die Herstellung dieser Stammlösung erfolgt in analoger Weise wie der von Stammlösung *III*. Auch hier wird mit einer

¹⁰Eine Herleitung der Anzahl der Platinatome, die ein Partikel mit einer Mindestgröße von $d = 1.4 \text{ nm}$ enthält, ist auf Seite 75 nachzulesen.

0.3M Lösung des Chloroplatinats begonnen. Bei der Stammlösung *IV* wird allerdings in einer rein wässrigen Lösung gearbeitet, d.h. auf die Zugabe einer Säure wird verzichtet. Diese Lösung wird soweit verdünnt, bis eine Endkonzentration von $6.8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ erreicht ist. Ein Volumen von $5 \cdot 10^{-6} \text{ l}$ wird dann auf den frisch präparierten Glaskohle-Träger aufgetragen. Nach der Reduktion des Platinsalzes in einer Wasserstoffatmosphäre bei 250°C werden die elektrochemischen Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.27 zeigt ein typisches CO-Stripping-Experiment dieser Proben. Das entsprechende Subtraktionsspektrum ist in Abbildung 4.28 wiedergegeben.

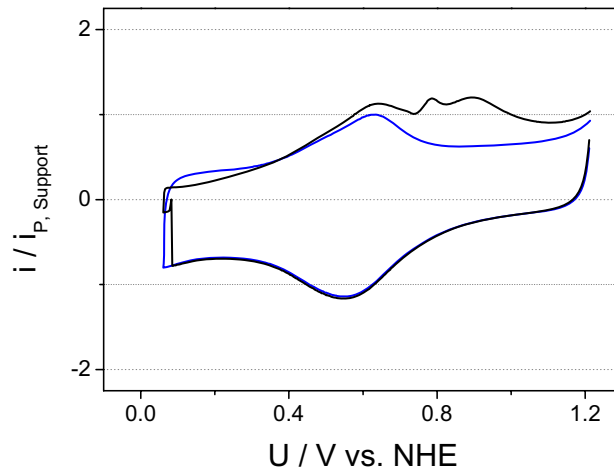


Abbildung 4.27: CO-Stripping-Experiment an einer Pt/GC-Elektrode in HClO_4 , generiert aus der Stammlösung *IV* (— CO-Stripping-Peak, — Durchlauf nach CO-Oxidation)

Charakteristisch für die Proben ist hier, neben dem typischen sehr breiten CO-Stripping-Peak bei einem Potential von $U_{\text{CO-Peak}} = 894 \text{ mV vs. NHE}$, das Auftreten eines vorgelagerten Peaks. Dieser tritt bei einem Potential von $U_{\text{CO-Peak}(2)} = 787 \text{ mV vs. NHE}$ auf. Bereits bei der Besprechung der mit Stammlösung *II* erhaltenen Ergebnisse wurde auf das Auftreten dieses zweiten vorgelagerten CO-Peaks hingewiesen (s. S. 78). Auch hier rechtfertigen transmissions-elektronenmikroskopische Experimente die Annahme, dass der vorgelagerte Peak auf die massive Bildung von Agglomeraten zurückzuführen ist.

Die mögliche Bildung von Agglomeraten lassen sich mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie überprüfen. In Abbildung 4.29 ist eine typische Übersichtsaufnahme einer Probe, die mit Stammlösung *IV* präpariert ist, dargestellt. Im eigentlichen Sinne kann hier nicht mehr von *Agglomeraten* gesprochen werden. In der Geographie bezeichnet man „unverfestigte Ablagerungen aus losen, eckigen

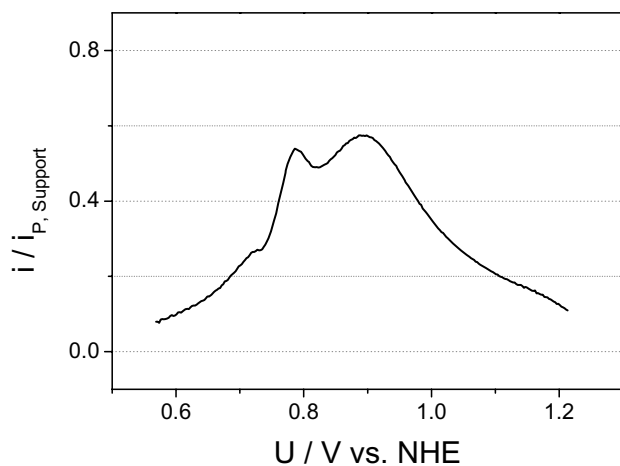


Abbildung 4.28: CO-Peak einer Pt/GC-Elektrode in $HClO_4$, generiert aus der Stammlösung IV

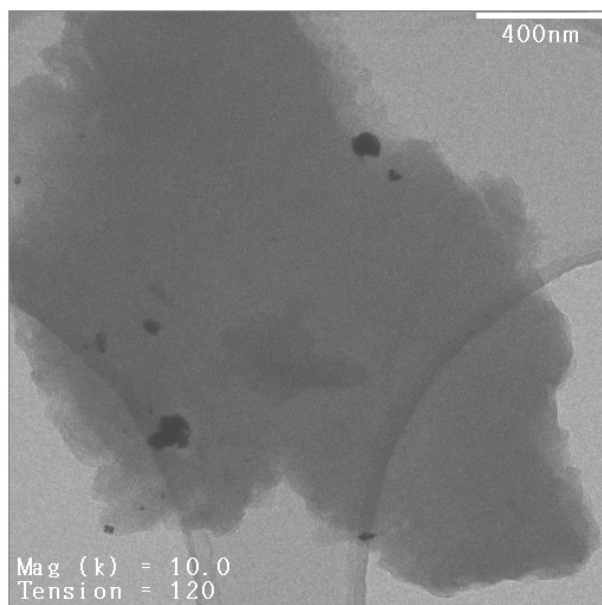


Abbildung 4.29: TEM-Aufnahme einer Pt/GC-Elektrode präpariert aus Stammlösung IV ($U_A = 120keV$)

und groben Gesteinsstücken“ als Agglomerate [121]. Die TEM-Aufnahme zeigt jedoch, dass es hier weniger zu einem Verwachsen einzelner Partikel kommt. Viel-

mehr lassen die Bilder den Schluss zu, dass die Verwendung der Stammlösung *IV* zur Abscheidung von metallischem Platin führt. Das abgeschiedene Platin kann sich dabei über mehrere hundert Mikrometer ausdehnen. Weiter weisen die mit der Stammlösung *IV* präparierte Proben weite Bereiche auf, in denen kein metallisches Platin auf dem Glaskohle-Träger zu erkennen ist. Aufgrund dieser Beobachtungen werden diese Proben keinen weiteren elektrochemischen Untersuchungen unterzogen.

4.2.5 Vergleich der Stammlösungen

Im Vergleich der Ergebnisse zeigt sich, dass mit den Proben, die mit den Stammlösungen *I* und *III* hergestellt werden, die besten Ergebnisse erzielt werden. Proben, die mit einer wässrigen $H_2[PtCl_4]$ -Lösung (Stammlösung *I*) präpariert sind, weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von $\bar{d}_{mittel} = 1.7 \pm 0.5nm$ auf. Die mittlere Partikelgröße einer Probe, die mit einer perchlorsauren $K_2[PtCl_4]$ -Lösung (Stammlösung *III*) präpariert ist, liegt bei $\bar{d}_{mittel} = 1.4nm$ und ist damit etwas geringer. Der Unterschied der mittleren Größe ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sich die Platin(*II*)-Konzentration bei der Einwage des Kalium-Tetrachloroplatinats mit erheblich größerer Präzision bestimmen lässt, als es für die Bestimmung der Platinkonzentration aus den UV/Vis-Spektren für Stammlösung *I* (s. S. 64) der Fall ist. Es lässt sich festhalten, dass beide Lösungen die Präparation von Nanopartikeln erlauben, da beide den gestellten Anforderungen genügen (s. S 49).

Die Resultate der Arbeiten mit den Stammlösungen *II* und *IV* sind für ein präzises Studium der Größeneffekte von Elektrokatalysatoren in der Größenordnung einiger weniger Nanometer nicht ausreichend. Die Proben, die mit einer wässrigen $K_2[PtCl_4]$ -Lösung (Stammlösung *II*) präpariert sind, zeigen stellenweise Platinkerne, die einen Durchmesser in der geforderten Größenordnung von einigen wenigen Nanometern aufweisen. Daneben finden sich aber auch weite Bereich, in denen diese Partikel miteinander verwachsen, d.h. so genannte Agglomerate bilden. Ein systematisches Studium von elektrokatalytischen Eigenschaften, die sich in Abhängigkeit der Größe ändern, sind an diesen Proben nicht möglich. Die Verwendung einer wässrigen $H_2[PtCl_6]$ -Lösung (Stammlösung *IV*) führt zu ähnlichen Ergebnissen. Doch sind dabei weniger Agglomerate zu finden, die aus kleinen Partikeln bestehen. Vielmehr sind auf diesen Proben Partikel zu finden, die die Größe von einigen hundert Nanometern aufweisen. In diesem Bereich werden keine signifikanten Größeneffekte mehr erwartet. Folglich sind diese Proben für die aktuelle Fragestellung nicht geeignet.

Die Ergebnisse können in der Summe aber zu einem Bild über den Keimbildungsprozess beitragen. Im Vergleich der Stammlösungen *II* und *III* zeigt sich, dass erst die Zugabe einer Säure zur $K_2[PtCl_4]$ -Lösung zu den gewünschten Ergebnissen führt. Genau wie bei der Stammlösung *I*, einer wässrigen $H_2[PtCl_4]$ -Lösung, bedarf die Präparation der Platin-Keime eines pH -Wertes von $pH < 7$. Das Arbeiten im Neutralen oder Basischen hat möglicherweise die Bildung eines die Synthese störenden Hydroxids zur Folge. Die Tatsache, dass die Verwendung einer $H_2[PtCl_6]$ -Lösung (Stammlösung *IV*) ebenfalls zu keinen zufriedenstellenden Ergebnissen führt, deutet darauf hin, dass der pH -Wert allein nicht für die Qualität der Proben verantwortlich ist. In diesem Zusammenhang sind Ergebnisse, die durch die Verwendung von Glaskohle, bei der auf die elektrochemische Vorbehandlung und der anschließenden thermischen Behandlung in einer Wasserstoffatmosphäre verzichtet wird, von Bedeutung. Üblicherweise werden, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, die Glaskohleträger nach der Politur weiteren Schritten, die der Vorbehandlung dienen, unterzogen. Es wird angenommen, dass die elektrochemische Oxidation zu der Bildung funktioneller Gruppen, beispielsweise Aldehyde, Ketone oder Alkohole, führen. Statt der einfach graphitischen C_6 -Ringe liegen jetzt Verbindungen mit chinon- oder auch phenolartiger Struktur vor. Weiter werden durch die Oxidation der C_6 -Ringe ungesättigte Kohlenstoff-Fragmente gebildet. Damit kommt es zu einem Aufbrechen der graphitischen Struktur an der Oberfläche der Glaskohle. Durch die Behandlung des Trägermaterials in einer Wasserstoffatmosphäre bei $T = 250^\circ\text{C}$ werden schließlich die funktionellen Gruppen an der Oberfläche der Glaskohle entfernt. Es wird nun angenommen, dass die π -Bindung eines $C = C$ -Fragments mit den d -Elektronen des Platins wechselwirkt. An eben dieser Stelle kommt es dann zur Keimbildung.

Elementaranalysen, die im Zusammenhang von transmissions-elektronenmikroskopischen Untersuchungen mittels energiedispersiver Röntgenemission (engl.: *Energy Dispersive X-Ray Analysis*, EDX) durchgeführt werden können (hierzu Seite 23) zeigen, dass auf den Proben nahezu reines Platin vorliegt. Hochauflösende Untersuchungen ermöglichen die Analyse an einzelnen Partikeln. Abbildung 4.30 zeigt eine Dunkelfeld-Aufnahme einer typischen Probe, die aus der Stammlösung *III* generiert ist. An ausgewählten Stellen (hier durch einen Kreis gekennzeichnet) kann nun die Elementaranalyse durchgeführt werden. Abbildung 4.31 gibt ein Spektrum wieder, das an der in Abbildung 4.30 markierten Stelle aufgenommen ist. Dieses Spektrum ist charakteristisch für die vermessenen

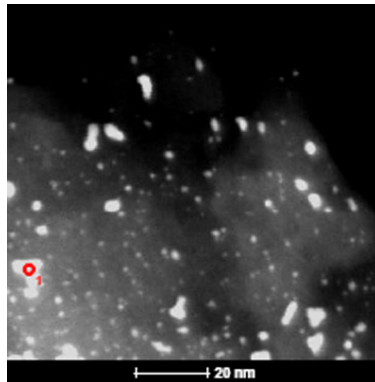


Abbildung 4.30: Dunkelfeld-Aufnahme einer typischen Probe, die aus der Stammlösung *III* generiert ist

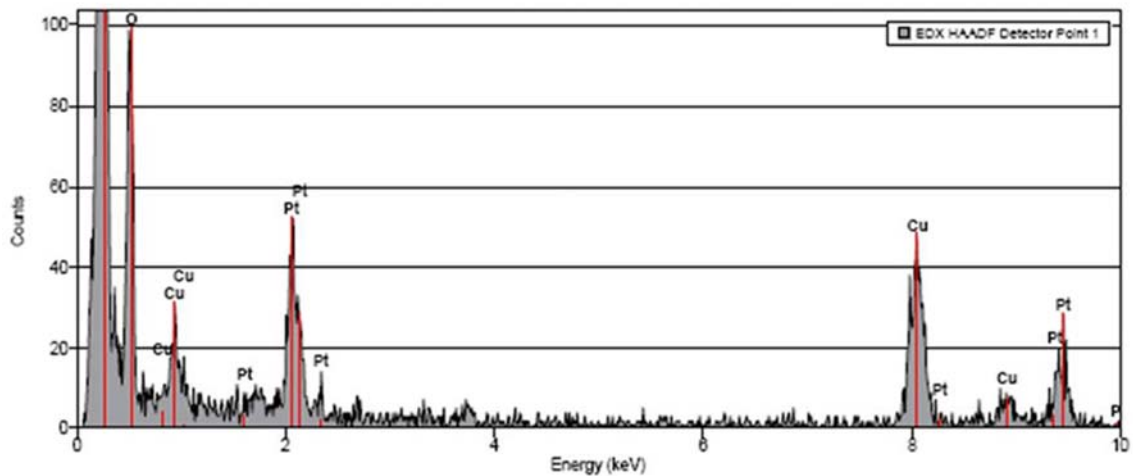


Abbildung 4.31: EDX-Spektrum einer typischen Probe, die aus der Stammlösung *III* generiert ist

Partikel. Aufgrund der hohen Anzahl untersuchter Partikel ist davon auszugehen, dass dieses Spektrum für die gesamte Probe repräsentativ ist.

Neben den klar hervortretenden Peaks, die dem Platin zuzuordnen sind, lassen sich charakteristische Kupfer-Peaks identifizieren. Diese resultieren von dem Probenhalter, wie sie für die Transmissions-Elektronenmikroskopie erforderlich sind. Von besonderer Bedeutung ist bei der Untersuchung mittels der energiedispersiven Röntgenemission, dass es unter Verwendung des Kaliumsalzes bei der Keimbildung zu keiner signifikanten Kontamination der Proben mit Kalium kommt. Diese Ergebnisse bestätigen nochmals, dass die Stammlösung *III* gleichwertig neben der Stammlösung *I* zu verwenden ist. Mit beiden Lösungen lassen sich hochreine

Platin/Glaskohle-Elektroden präparieren. Da die Synthese der Stammlösung *III* erheblich weniger aufwendig ist als die der Stammlösung *I*, wird die perchlorsaure K_2PtCl_4 -Lösung (Stammlösung *III*) standardmäßig für alle systematischen Untersuchungen der elektrokatalytischen Aktivität verwendet.

4.3 Partikelwachstum

Um die elektrokatalytische Aktivität als Funktion der Partikelgröße zu untersuchen, ist es nun notwendig, die Größe der Katalysatoren gezielt zu verändern. Ausgangspunkt der Studien sind dabei die Platinkeime, die durch das im vorherigen Abschnitt beschriebene Verfahren synthetisiert werden. Das systematische Wachstum der Partikel erfolgt durch elektrochemische Abscheidung aus einer sauren Platinlösung. Bevor in diesem Abschnitt die konkreten Versuchsparameter erläutert werden, sollen zunächst die Grundlagen eines solchen Verfahrens kurz umrissen werden.

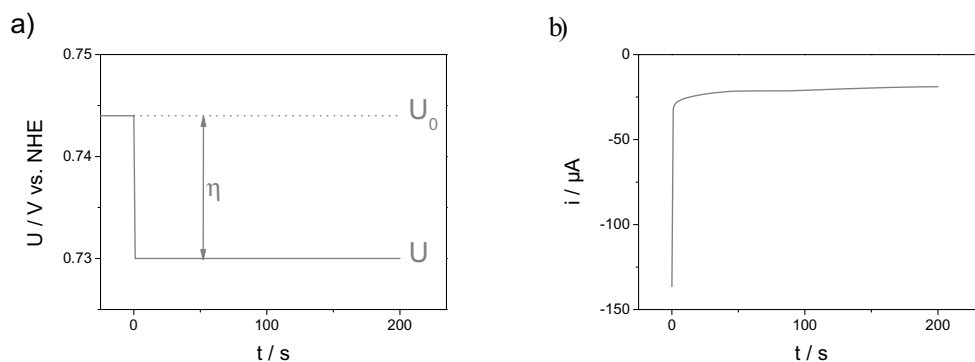


Abbildung 4.32: Typisches potentiostatische Experiment zur elektrochemischen Abscheidung von Platin a) vorgegebener Potentialverlauf, b) aufgezeichneter Stromverlauf

Generell bieten sich zwei Möglichkeiten der elektrochemischen Abscheidung. Zum einen kann unter Stromkontrolle¹¹, zum anderen unter Kontrolle des Potentials abgeschieden werden. Der Nachteil der galvanostatischen Abscheidung besteht darin, dass sich die Reaktion mit der Zeit ändern kann. Wenn es zu einer

¹¹Ein solches Vorgehen fußt auf den elektrochemischen Grundregeln wie sie in Kapitel 3.3.2 beschrieben sind.

Verarmung des Reaktanden vor der Arbeitselektrode kommt, wird der Abscheidungsprozess von einer anderen möglichen Reaktion überlagert. Eine solche Reaktion ist bei der Abscheidung aus einer wässrigen Lösung zum Beispiel die Entwicklung von Wasserstoff. Da die Reaktionsgeschwindigkeit bei der galvanostatischen Abscheidung aber konstant ist, kann es Fälle geben, in denen dieses Verfahren gegenüber der potentiostatischen Abscheidung von Vorteil ist.

In den meisten Fällen, wie auch in der vorliegenden Arbeit, erfolgt die elektrochemische Abscheidung von Metallen bei einem definierten Potential. Hierbei wird zwischen der Arbeits- und Referenzelektrode ein konstantes Potential angelegt. Als Antwort erhält man die zeitliche Veränderung des Stromes, wie es in Abbildung 4.32 graphisch wiedergegeben ist.

Aus dem während der Abscheidung geflossenen Strom lässt sich über das Faradaysche Gesetz (Gleichung 4.14) die Menge des abgeschiedenen Metalls bestimmen. Es gilt

$$m = \frac{M}{nF} \cdot \int i \, dt \quad (4.14)$$

mit m abgeschiedene Masse
 M molare Masse, $M_{Pt} = 195.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
 i während der Zeit t fließender Strom
 n Anzahl der Elektronen pro Formelumsatz
 F Faraday Konstante, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Reaktion der Metallabscheidung lässt sich in der allgemeinen Form



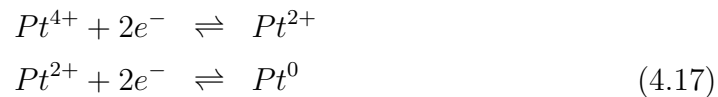
schreiben. Das Potential einer Elektrode, an der diese Reaktion abläuft, lässt sich über die Nernst-Gleichung beschreiben. In ihrer allgemeinen Form lautet diese

$$U_0 = U^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \quad (4.16)$$

mit U_0 Gleichgewichtspotential
 U^{\ominus} Standardpotential
 $a_{M^{n+}}$ Aktivität der Metallionen
 a_M Aktivität der Elektrode.

Für den Fall, dass das Elektrodenmaterial ein reines Metall ist, gilt für die Ak-

tivität $a_M = 1$. Gleichung 4.16 lässt sich weiter vereinfachen, indem statt der Aktivität die Konzentration der jeweiligen Ionen verwendet wird. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der elektrochemischen Abscheidung von Metallen ist der Durchtritt der Ladungsträger durch die elektrolytische Doppelschicht. Damit ist die Geschwindigkeit der Reaktion von der Potentialdifferenz über die Doppelschicht abhängig. In Kapitel 3.3.2 wurde bereits die Bedeutung der Durchtrittsüberspannung anhand einer einfachen einstufigen Reaktion erläutert. Im Falle von elektrochemischen Reaktionen, bei der laut Brutto-Reaktionsgleichung mehr als $z = 1$ Ladungsträger die Doppelschicht passieren, ist es möglich, dass diese Annahme den Sachverhalt nicht mehr korrekt beschreibt. Bei einigen Reaktionen erfolgt die Entladung der Metallionen über mehrere Stufen. So ist bei der elektrochemischen Reduktion von Pt(IV)-Ionen zu metallischem Platin der Zwischenschritt über ein Pt(II)-Intermediat zu berücksichtigen.



In einem solchen Falle sind zwei Austauschstromdichten, $j_{0,1}$ und $j_{0,2}$ zu berücksichtigen. Für die einzelnen Teilschritte sind die Transferkoeffizienten ebenfalls gesondert zu betrachten. Die Extrapolation der Tafel-Geraden auf η_D führt hier für den anodischen und kathodischen Ast nicht notwendigerweise zu dem gleichen Wert. Ebenso kann eine von eins verschiedene Summe der Transferkoeffizienten $\alpha_a + \alpha_k$ einen Hinweis auf einen mehrstufigen Prozess sein.

Die Abscheidung von Platin bzw. das Arbeiten mit einer platinhaltigen Lösung erfolgt in der so genannten Abscheidenzelle. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, handelt es sich auch hier um einen Dreielektrodenaufbau. Der Aufbau der Abscheidenzelle ist jedoch deutlich einfacher als der einer Analysezelle. Die hier zum Einsatz kommende Gegenelektrode unterscheidet sich von der der Messzelle insofern, als dass anstelle des Platindrahtes ein Platinblech verwendet wird. Dieses wird unterhalb der Arbeitselektrode angeordnet. Die verwendeten Arbeitselektroden sind bei Abscheidenzelle und Analysezelle identisch. Als Referenzelektrode wird hier ebenfalls die kommerzielle Quecksilbersulfat-Elektrode verwendet.

Die elektrochemische Abscheidung soll hier für das Wachstum der durch chemische Abscheidung generierten Keime eingesetzt werden. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, das anzulegende Potential so zu wählen, dass

- (1) keine Bildung neuer Keime erfolgt,
- (2) nur Wachstum der bereits vorhandenen Kerne stattfindet.

Um diese beiden Anforderungen zu erfüllen, ist ein Verständnis über die Hintergründe der jeweiligen Prozesse, der Keimbildung und des Wachstums, von entscheidender Bedeutung. Hier seien lediglich die wesentlichen Punkte genannt, ausführliche Besprechungen finden sich in der bereits zitierten einschlägigen Fachliteratur. Eine gute Übersicht über die verschiedenen Aspekte der elektrochemischen Abscheidung liefert eine Zusammenfassung von M. Paunovic und M. Schlesinger [122].

Ein Modell, das den Keimbildungsprozess als Wahrscheinlichkeit ausdrückt, mit der während der Zeit t Nukleationszentren in Keime umgewandelt werden, wurde von B. Scharifker und G. Hill aufgestellt [123]. Diese Wahrscheinlichkeit wird beschrieben durch

$$N = N_0(1 - e^{-k_n t}) \quad (4.18)$$

mit N Anzahl der gebildeten Keime
 N_0 Anzahl aller möglichen Nukleationszentren
 k_n Nukleationsrate.

Für kleine Zeiten sind zwei Grenzfälle zu betrachten:

- (1) Kleine Nukleationsrate k_n

Für diesen Fall vereinfacht sich Gleichung 4.18 zu

$$N \cong k_n t \cdot N_0 \quad (4.19)$$

In diesem Fall ist ein linearer Anstieg der Anzahl der Nukleationszentren mit der Zeit zu beobachten. Daher spricht man hier von *progressiver* Nukleation.

- (2) Große Nukleationsrate k_n

In diesem Falle entfällt der zweite Term der Gleichung 4.18 und es gilt

$$N \cong N_0 \quad (4.20)$$

Die Anzahl der gebildeten Keime ist damit keine Funktion der Zeit. Diesen Fall bezeichnet man als *instantane* Nukleation.

Für das Wachstum der Kerne sind ebenfalls verschiedene Fälle zu unterscheiden. Unter der Annahme, dass der Ladungsdurchtritt schnell abläuft, wird die Wachstumsrate durch einen der beiden folgenden Schritte beeinflusst.

- (1) Diffusion des Ions in der Lösung zur Oberfläche der Elektrode

(2) Einbau des Metalls in das geordnete Kristallgitter der Elektroden

Für eine zunächst vereinfachte Betrachtung kann man davon ausgehen, dass das Wachstum der Partikel unabhängig voneinander ist. Für einen drei-dimensionalen, hemisphärischen Partikel ist die Wachstumsrate r_w gegeben durch

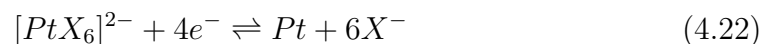
$$r_w = \left(nF \cdot k_g^3 \cdot \frac{2\pi M^2}{\rho} \right) \cdot t^2 \quad (4.21)$$

mit k_g Wachstumsrate
 ρ Dichte der abgeschiedenen Komponente
 M molare Masse der abgeschiedenen Komponente.

Der Fall, dass das Wachstum der Partikel nicht mehr unabhängig voneinander ist, tritt dann ein, wenn die Diffusionszonen der einzelnen Partikel überlappen. Um Proben mit einer engen Partikelverteilung zu erhalten, ist es notwendig, ein möglichst gleichmäßiges Wachstum der Partikel zu erreichen. Diese Bedingung erfordert es, ein Überlappen der Diffusionszonen zu unterbinden. Mit dem in Kapitel 4.2 vorgestellten Verfahren können Proben generiert werden, bei denen der Abstand zwischen den Keimen vergleichsweise groß ist. Damit ist die Wahrscheinlichkeit einer Überlappung gering. Ein weiterer Parameter, der die Wahrscheinlichkeit einer Überlappung und damit das Wachstum der Partikel beeinflusst, ist das Überpotential. Den Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen haben Penner et al. sowohl in theoretischen [23] als auch in experimentellen Arbeiten [21, 22, 124] eingehend studiert.

Aus der in Abbildung 4.33 dargestellten Skizze kann man den Einfluss durch die Ausdehnung der Verarmungszonen auf das Wachstum der Partikel deutlich erkennen. Ein möglichst gleichmäßiges Wachstum kann demzufolge nur durch ein sehr geringes Überpotential erreicht werden.

Zur elektrochemischen Abscheidung von Platin bieten sich die Hexahalogenkomplexe besonders an. Der Vorteil dieser Verbindungen liegt darin, dass das Gleichgewichtspotential U_0 der Reaktion



mit $X = Cl$ $U_0 = 744mV$
 $X = Br$ $U_0 = 657mV$
 $X = I$ $U_0 = 400mV$

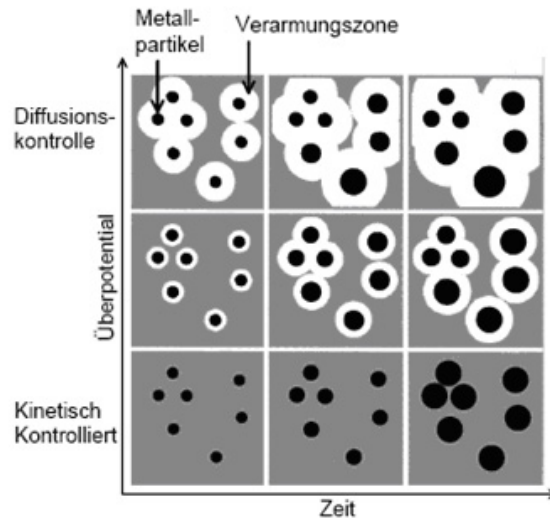
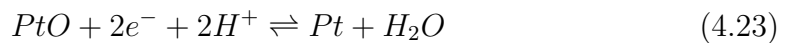
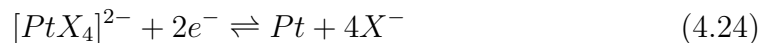


Abbildung 4.33: Einfluss des Überpotentials auf das Partikelwachstum aus [23]

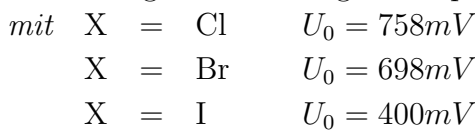
deutlich niedriger ist als das Gleichgewichtspotential der Platinauflösung und der Platinoxid-Bildung¹². Für die Reaktion



liegt das Gleichgewichtspotential bei $U_0 = 980mV$. Grundsätzlich bietet sich auch die Abscheidung aus den Tetrahalogenkomplexen nach



an. Hier liegen die Gleichgewichtspotentiale



ebenfalls deutlich niedriger als das der Platinauflösung bzw. Platinoxid-Bildung. Die zweiwertigen Platinverbindungen sind jedoch sowohl kinetisch als auch thermodynamisch erheblich instabiler als die vierwertigen Verbindungen [111]. Insbesondere die Dihydrogen-Verbindungen sind sehr unbeständig. Alternativ kann daher der Weg über die elektrochemische Abscheidung aus einem kaliumhaltigen Tetrahalogenplatinat-Komplex erfolgen (z.B. [126]). Der Weg über entsprechende Kaliumverbindungen bringt das Problem eines zusätzlichen Elementes mit sich, dass möglicherweise einen störenden Einfluss auf die zu untersuchende elektrokatalytische Aktivität der Partikel hat.

¹²Die hier angegebenen Werte sind einem tabellarischen Standardwerk entnommen [125] und beziehen sich auf die Normal-Wasserstoff-Elektrode.

Das Auswachsen der Keime durch die elektrochemische Abscheidung erfolgt im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus einer Dihydrogen-Hexachloroplatinat-Lösung nach



Dazu wird der Komplex in 0.2M Perchlorsäure gelöst. Die Platinkonzentration liegt bei $0.07 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, das Abscheidepotential bei $U_{dep} = 730 \text{ mV vs. NHE}$. Dies entspricht einem Überpotential von $\eta_{dep} = 14 \text{ mV}$.

Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, dass das Metall schon bei einem Potential abgeschieden wird, das sich im offenen Stromkreis einstellt. Dieses Potential (engl.: *open circuit potential*) ist deutlich positiver als das Gleichgewichtspotential. Zwei Fälle sind dabei zu unterscheiden, zum einen die so genannte Unterpotential-Abscheidung (engl.: *underpotential deposition*, UPD) und zum anderen die spontane Abscheidung (engl.: *electroless deposition*). Brankovic et al. scheiden beispielsweise Platin im Submonolagenbereich auf Gold durch spontane Abscheidung ab [24, 25]. Diese Abscheidung erfolgt über eine Austauschreaktion von Platin- oder Bleiionen mit Kupfer, das zuvor mittels Unterpotentialabscheidung auf eine Gold(1 1 1)-Oberfläche aufgetragen wurde. Die Abscheidung des Platins kann dabei sowohl aus einer $[PtCl_4]^{2-}$ - als auch aus einer $[PtCl_6]^{2-}$ -Lösung erfolgen [26, 27].

Um eine definierte und reproduzierbare Menge an Platin auf die bereits vorhandenen Platinkerne abzuscheiden, ist es zwingend erforderlich, eine spontane Abscheidung von Platin aus der Lösung zu unterbinden. Ein Schutz vor dieser unerwünschten Abscheidung kann durch das Anlegen eines Potentials erreicht werden, bei dem auch eine spontane Abscheidung unmöglich ist. Das an die Probe angelegte Potential als Funktion der Zeit ist in Abbildung 4.34 dargestellt.

Durch eine indirekte Beweisführung zeigt sich, dass es bei einem Überpotential von $\eta_{dep} = 14 \text{ mV}$ zu keiner Bildung von neuen Keimen kommt. Dazu wird eine, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, vorbehandelte Glaskohle-Probe verwendet. Auf eine chemische Abscheidung von Platin, wie zur Präparation der Keime verwendet, wird jetzt jedoch verzichtet. Um dennoch identische Versuchsbedingungen für das Trägermaterial zu erzeugen, wird die Probe, auf der die elektrochemische Abscheidung erfolgen soll, einem zweiten Ofenprozess, wie es bei der Probenpräparation durch chemische Abscheidung notwendig ist, unterzogen. Nun führt man die Probe in eine platinhaltige Lösung ein, wie sie standardmäßig für die elektrochemische Abscheidung verwendet wird. Nachdem an diese Probe dann über $t = 200 \text{ s}$ ein Potential von $U_{dep} = 730 \text{ mV vs. NHE}$ angelegt wird, erfolgt der Versuch zum

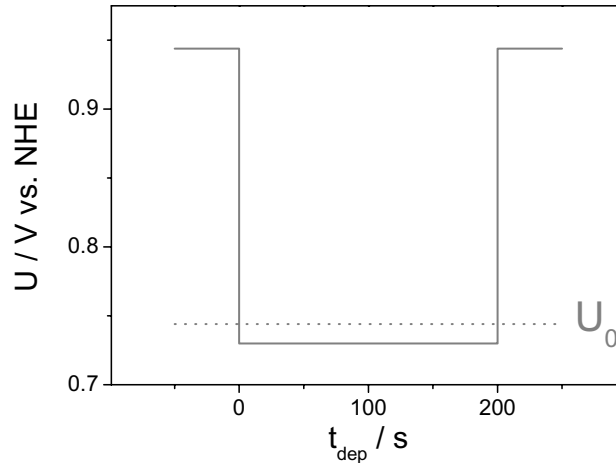


Abbildung 4.34: Potential-Zeit-Diagramm für die Platinabscheidung

Nachweis von metallischem Platin auf der Glaskohle-Elektrode.

Die CO-Stripping-Experimente haben sich als empfindliche Methodik erwiesen, Platin auf der Glaskohle nachzuweisen. Abbildung 4.35 zeigt das entsprechende Voltamogramm. Es fällt auf, dass sich der erste und der zweite Zyklus unterscheiden. Dieser Unterschied ist jedoch nicht auf die Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin zurückzuführen. CO-Stripping-Experimente an dem reinen Trägermaterial (Kapitel 4.1, Abbildung 4.8) zeigen, dass das Anlegen eines Potentials von $U = 100\text{mV}$ über eine Zeit von $t = 60\text{min}$ zu einer vergleichbaren Veränderung der Stromwerte führt.

Der endgültige Beweis, dass bei einem Potential von $U_{dep} = 730\text{mV vs. NHE}$ kein metallisches Platin auf der reinen Glaskohle abgeschieden wird, wird mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie erbracht. An den hier besprochenen Proben lassen sich elektronenmikroskopisch keine Platinpartikel nachweisen.

Für das Studium der elektrokatalytischen Aktivität von Platin-Nanopartikeln in Abhängigkeit ihrer Größe werden die Platinkeime, deren Synthese in Kapitel 4.2 ausführlich erläutert ist, als Ausgangsmaterial eingesetzt. Standardmäßig kommen hier die mit der Stammlösung *III* präparierten Modellelektroden zum Einsatz. An diese Pt/GC-Elektroden wird, wie oben beschrieben, in einer perchlorsauren $H_2[PtCl_6]$ -Lösung ein Potential von $\eta_{dep} = 14\text{mV}$ angelegt. Während

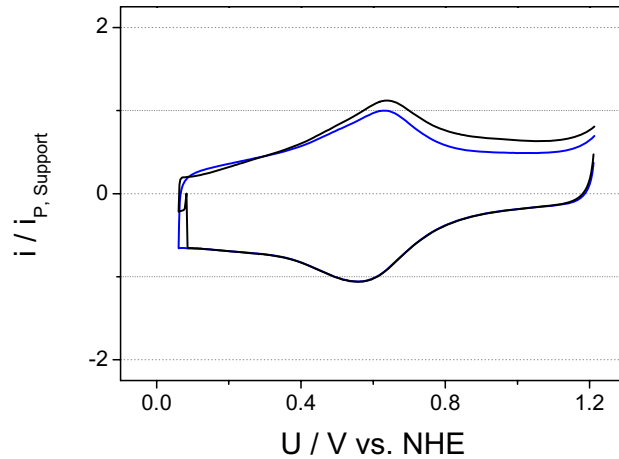


Abbildung 4.35: Zyklische Voltamogramme zur Überprüfung der möglichen Abscheidung von Platin auf dem Trägermaterial (—1. Durchlauf, — 2. Durchlauf)

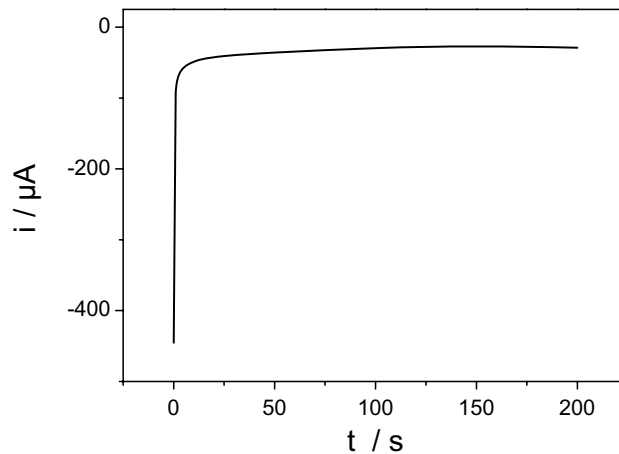


Abbildung 4.36: Transient für die elektrochemische Abscheidung

einer Zeit von $t_{dep} = 200\text{s}$ wird der Strom aufgezeichnet. In Abbildung 4.36 ist ein typischer Transient dargestellt. Durchschnittlich wird während dieses ersten Abscheideschrittes eine Ladungsmenge von $\bar{q}_{Pt} = 8.5 \pm 1.1\text{mC}$ umgesetzt. Aus dem Faraday Gesetz (Gleichung 4.14) lässt sich die im Mittel abgeschiedene Menge an Platin zu $m_{Pt,dep} = 4.3 \pm 0.6\mu\text{g}$ errechnen. Bezüglich der geometrischen

Oberfläche der Platin/Glaskohle-Elektrode entspricht dies einer Platinmenge von $m_{Pt,dep}^g = 11.1 \pm 1.6 \mu g \cdot cm^{-2}$. Gegenüber der Menge an Platin, die für die Keimbildung chemisch auf das Trägermaterial aufgetragen wird ($m_{Pt}^g = 0.9 \pm 0.6 \mu g \cdot cm^{-2}$), ist die durch elektrochemische Abscheidung aufgebrachte Platinmenge um etwa eine Größenordnung größer.

Nach dem Abscheideprozess werden an der Probe CO-Stripping-Experimente durchgeführt. In Abbildung 4.37 sind die entsprechenden Voltamogramme vor (rote Kurve) sowie nach (schwarze Kurve) der Abscheidung wiedergegeben. Abbildung 4.38 zeigt die entsprechenden Subtraktionsspektren.

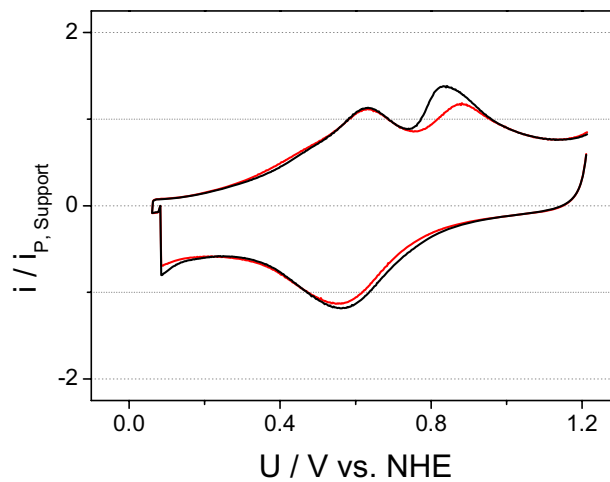


Abbildung 4.37: CO-Stripping-Experimente an einer Pt/GC-Elektrode mit Platinkeimen (—) sowie nach der elektrochemischen Abscheidung (—) bei $\eta_{dep} = 14 mV$ über $t_{dep} = 200 s$

Infolge der elektrochemischen Abscheidung kommt es zu einer signifikanten Erhöhung des Stromwertes. Der Absolutwert des Strommaximums steigt von $i_{CO-Peak,vor Abscheidung} = 325 \mu A$ auf $i_{CO-Peak,nach Abscheidung} = 403 \mu A$. Weiter fällt die deutliche Verschiebung des CO-Oxidations-Peaks infolge der Abscheidung von Platin ins Auge. Für die Kerne (schwarze Kurve) liegt das Potential des Strommaximums bei $U_{CO-Peak,Kern} = 881 mV vs. NHE$. Dieser Wert liegt im Bereich der über alle gemittelten Werte ($\bar{U}_{CO-Peak} = 873 \pm 33 mV vs. NHE$, s. Kapitel 4.2.3 auf S. 80). Nach der elektrochemischen Abscheidung von Platin bei $\eta_{dep} = 14 mV$ über $t_{dep} = 200 s$ wird das Potential des Strommaximums für die Oxidation von

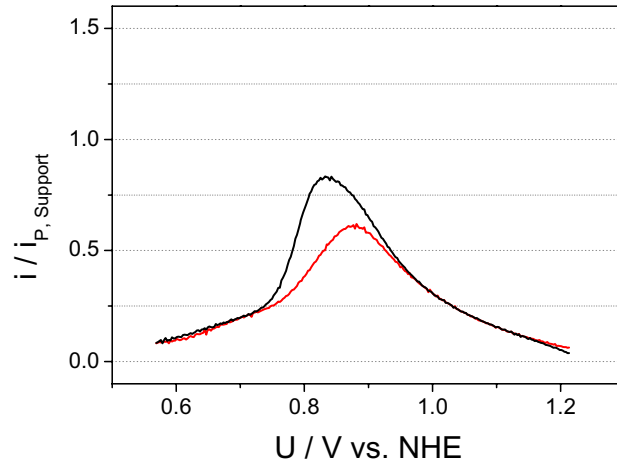


Abbildung 4.38: CO-Peaks einer Pt/GC-Elektrode mit Platinkeimen (—) sowie nach der elektrochemischen Abscheidung (—) bei $\eta_{dep} = 14mV$ über $t_{dep} = 200s$

Kohlenmonoxid zu $U_{CO-Peak,dep} = 842mV$ vs. NHE gemessen. Die elektrochemische Abscheidung von Platin führt bei diesem Fallbeispiel zu einer Verschiebung des CO-Oxidations-Peaks von $\Delta U = 39mV$. Deutlich geht diese Verschiebung aus dem Subtraktionsspektrum (Abbildung 4.38) hervor.

Transmissions-elektronenmikroskopische Untersuchungen an diesen Proben zeigen, dass die einzelnen Partikel infolge der elektrochemischen Abscheidung bei einem Überpotential von $\eta_{dep} = 14mV$ über eine Zeit von $t_{dep} = 200s$ separiert vorliegen, wie es auch für die Keime beobachtet wird. Die Bildung von Agglomeraten kann nahezu ausgeschlossen werden. In Abbildung 4.39 ist eine typische Aufnahme wiedergegeben, die zeigt, dass die einzelnen Partikel isoliert vorliegen. Damit ist eine der wichtigsten Anforderungen für das Studium der elektrokatalytischen Aktivität als Funktion der Partikelgröße erfüllt.

Eine zweite wichtige Anforderung ist die Größe der Partikel selbst. Mit der Präparation der Platin-Keime gelingt es, Elektrokatalysatoren zu generieren, die im Mittel einen Durchmesser von $\bar{d}_{mittel} = 1.4nm \pm 0.2$ aufweisen. Ziel der elektrochemischen Abscheidung ist die gezielte Variation des mittleren Partikeldurchmessers um einige wenige Nanometer. Weiter wird gefordert, dass die Größenverteilung genügend eng bleibt. Die statistische Auswertung der transmissions-elektronenmikroskopischen Daten, wie sie in Abbildung 4.40 wiedergegeben ist, zeigt, dass auch diese Bedingungen mit der elektrochemischen Abscheidung aus einer perchlorsauren $H_2[PtCl_6]$ -Lösung bei einem Potential von

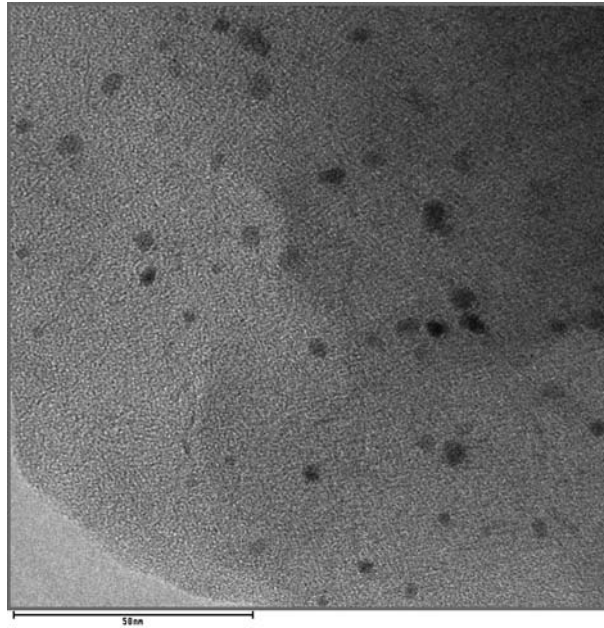


Abbildung 4.39: Typische TEM-Aufnahme einer Pt/GC-Elektrode nach der elektrochemischen Abscheidung bei $\eta_{dep} = 14mV$ und $200s$ ($U_A = 120keV$)

$\eta_{dep} = 14mV$ erfüllt werden.

Aus den transmissions-elektronenmikroskopischen Daten lässt sich der mittlere Durchmesser der hier zu besprechenden Probe zu $d_{mittel} = 1.9nm \pm 0.32nm$ bestimmen. Dieser Wert ist repräsentativ für die Proben nach der elektrochemi-

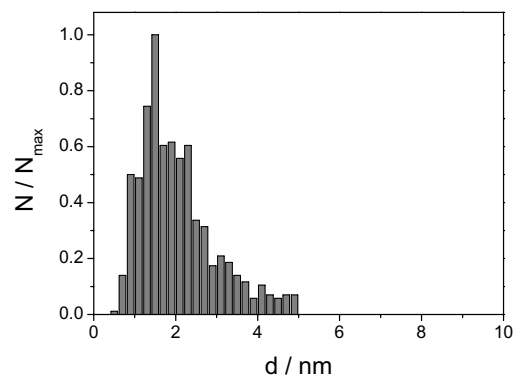


Abbildung 4.40: Typische Größenverteilung einer Pt/GC-Elektrode nach der elektrochemischen Abscheidung bei $\eta_{dep} = 14mV$ und $t_{dep} = 200s$

schen Abscheidung. Im Mittel liegt der Durchmesser dieser Proben bei $\bar{d}_{\text{mittel}} = 2.06 \pm 0.66 \text{ nm}$.

Durch das mehrfache Wiederholen der einzelnen Abscheideschritte wird es möglich, den mittleren Partikeldurchmesser bis etwa $\bar{d} \simeq 4 \text{ nm}$ zu vergrößern. Nach drei Abscheideschritten von je $t_{\text{dep}} = 200 \text{ s}$ liegt der mittlere Partikeldurchmesser bei $\bar{d} = 3.6 \pm 0.3 \text{ nm}$. Abbildung 4.41 zeigt die Zyklischen Voltamogramme für die Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin nach den einzelnen Abscheideschritten.

Das Potential des Strommaximums verschiebt sich infolge der elektrochemischen Abscheidung bei der hier diskutierten Probe insgesamt um $\Delta U_{\text{CO-Peak}} = 50 \text{ mV}$ in Richtung negativer Potentiale. Es ist zu bemerken, dass die erste Abscheidung mit $\Delta U_{\text{CO-Peak}} = 40 \text{ mV}$ die größte Veränderung der Potentiallage zur Folge hat. Das Subtraktionsspektrum in Abbildung 4.42 veranschaulicht dies graphisch. Der nächste Abscheideschritt führt zu einer Verschiebung um etwa $\Delta U_{\text{CO-Peak}} = 10 \text{ mV}$. Die dritte elektrochemische Abscheidung hat keine signifikante Verschiebung des CO-Oxidations-Peaks zur Folge. Die hier beschriebenen Beobachtungen sind repräsentativ für die Experimente der elektrochemischen Abscheidung.

Qualitativ werden die hier beschriebenen Veränderungen der Potentiallage bei allen elektrochemischen Abscheideexperimenten an Pt/GC-Elektroden beobachtet. Bei der Verwendung der mit der Stammlösung *III* präparierten Platin-Keime

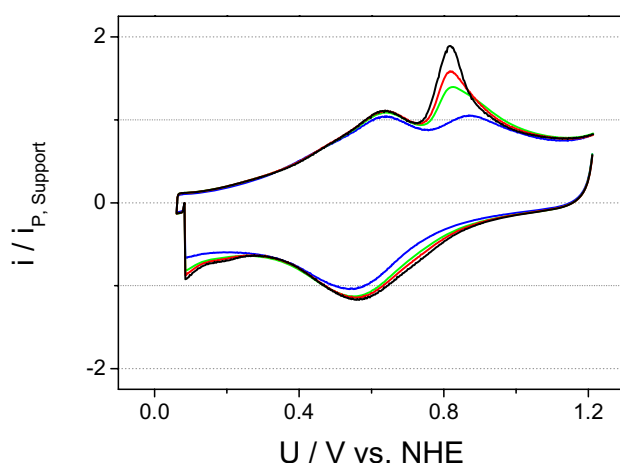


Abbildung 4.41: CO-Stripping-Experimente an einer Pt/GC-Elektrode mit Platinkeimen (—), nach der 1. Abscheidung (—), nach der 2. Abscheidung (—) und nach der 3. Abscheidung (—) bei $\eta_{\text{dep}} = 14 \text{ mV}$ über $t_{\text{dep}} = 200 \text{ s}$

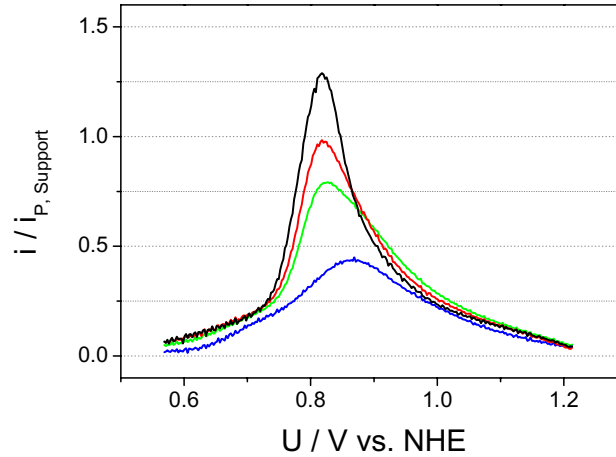


Abbildung 4.42: CO-Peak einer Pt/GC-Elektrode mit Platinkeimen (—), nach der 1. Abscheidung (—) nach der 2. Abscheidung (—) und nach der 3. Abscheidung (—) bei $\eta_{dep} = 14mV$ über $t_{dep} = 200s$

ist die Änderung der Peakposition infolge der ersten Abscheidung am größten. Aufgrund der großen Streuung des Mittelwertes für das Peakpotential der CO-Oxidation von $\pm 33mV$ ist ein quantitativer Vergleich der Peakverschiebung problematisch.

Die auf den ersten Abscheideschritt folgenden Abscheidungen zeigen weniger signifikante Veränderungen wie oben beschrieben. Zunächst kommt es noch zu einer leichten Verschiebung des Strommaximums bis schließlich ein Grenzwert des CO-Peakpotentials erreicht wird. Bei einer weiteren elektrochemischen Abscheidung ändert sich im Wesentlichen nur noch die Höhe des Strommaximums.

Ab einer elektrochemisch abgeschiedenen Platinmenge, die im Bereich der 150fachen anfänglichen Platinbeladung liegt, ist das Hervortreten eines dem eigentlichen CO-Peak vorgelagerten *Vorpeaks* zu beobachten. Abbildung 4.43 zeigt ein entsprechendes CO-Stripping-Experiment. Das dazugehörige Subtraktionspektrum in Abbildung 4.44 zeigt den ab einem Potential von etwa $U_{CO-Vorpeak} = 715mV$ deutlich erkennbaren Vorpeak. Dieser Peak ist auf die einsetzende Bildung von Agglomeraten zurückzuführen.

Insgesamt zeigt sich, dass die elektrochemische Abscheidung bei einem Überpotential von $\eta_{dep} = 14mV$ zu einem gleichmäßigen Wachstum der Platin-

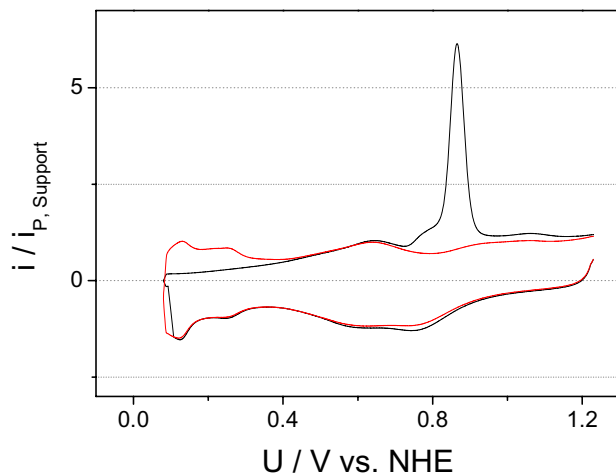


Abbildung 4.43: CO-Stripping-Experimente an einer Pt/GC-Elektrode nach vier Abscheideschritten je 500s bei $\eta_{dep} = 14\text{mV}$ (— CO-Stripping-Peak, — Durchlauf nach CO-Oxidation)

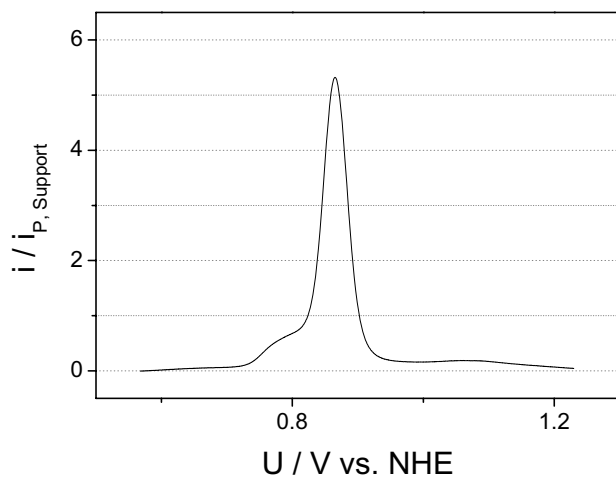


Abbildung 4.44: CO-Peak einer Pt/GC-Elektrode mit Platinkeimen nach vier Abscheideschritten je 500s bei $\eta_{dep} = 14\text{mV}$

Keime, deren Synthese ausführlich in Kapitel 4.2 besprochen wird, führt. Dies lässt sich aus der sorgfältigen Analyse der transmissions-elektronenmikroskopischen Aufnahmen ablesen. Die Partikel zeigen bis zu einem mittleren Durchmesser von etwa $\bar{d} = 4nm$ keine signifikante Neigung zur Bildung von Agglomeraten. Weiter wird infolge der elektrochemischen Abscheidung in den CO-Stripping-Experimenten eine deutliche Verschiebung des Strommaximums in Richtung negativer Potentiale beobachtet. Diese Beobachtung ist Inhalt des folgenden Kapitels.

Kapitel 5

Elektrochemische Aktivität

In dem vorherigen Kapitel ist ausführlich die Synthese von Platin-Nanopartikeln dargestellt. Die Kombination einer chemischen mit einer elektrochemischen Abscheidung von Platin ermöglicht die rasche und einfache Synthese von Partikeln, deren Durchmesser einige wenige Nanometer beträgt. Das Verfahren erlaubt außerdem die gezielte Beeinflussung der Partikelgröße. Der mittlere Partikeldurchmesser der Proben ist genügend klein, um den Einfluss der Partikelgröße auf die elektrokatalytische Aktivität systematisch zu studieren. Als Modellreaktionen dienen hierbei zum einen die Oxidation von Kohlenmonoxid, zum anderen die Entwicklung von Wasserstoff.

Die erste Reaktion wird mittels der Zyklischen Voltametrie untersucht. In den CO-Stripping-Experimenten ist das Peakpotential $U_{CO-peak}$ von besonderem Interesse. Durch die präzise Analyse der Größe bzw. Größenverteilung der verwendeten Modellelektroden gelingt es, Partikelgröße und Peakpotential so zu korrelieren, dass schließlich eine Vorhersage des CO-Stripping-Peaks und damit der elektrokatalytischen Aktivität möglich wird.

Die Untersuchung der zweiten Reaktion erfolgt mittels galvanostatischer Reaktionen. Für die einzelnen Proben wird somit ein Zusammenhang zwischen Strom und Überpotential für die Entwicklung von Wasserstoff an nanostrukturiertem Platin aufgestellt. Von besonderem Interesse sind hierbei die Steigung der Tafelgeraden, d.h. der so genannte b -Faktor. Auch für diese Größen zeigt sich tendenziell eine Abhängigkeit von der mittleren Partikelgröße.

5.1 Oxidation von Kohlenmonoxid

Durch die einfache und schnelle Synthese von Platin-Nanopartikeln mit einer vergleichsweise engen Größenverteilung ist die systematische Untersuchung der Oxidation von Kohlenmonoxid als Funktion der mittleren Partikelgröße möglich. Es zeigt sich, dass die Variation des mittleren Partikeldurchmessers zu einer dramatischen Verschiebung der Potentiallage des Strommaximums führt. Je größer die Partikel werden, desto negativer wird das Potential, bei dem das Strommaximum auftritt. In Abbildung 5.1 ist der Zusammenhang graphisch veranschaulicht.

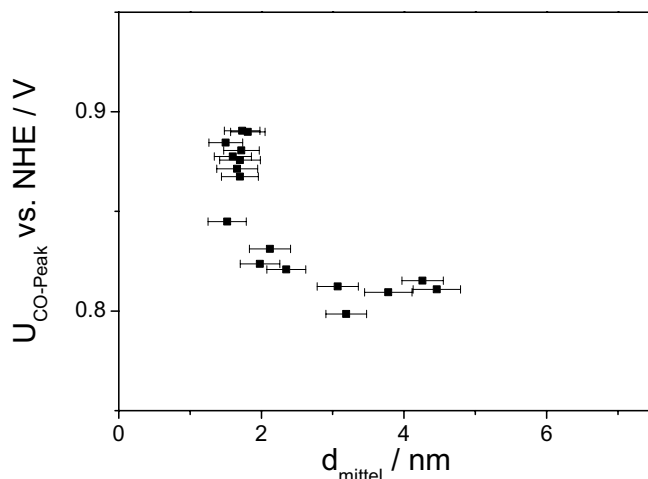


Abbildung 5.1: CO-Oxidations-Peak als Funktion des mittleren Durchmessers

Aus diesem wichtigen Befund ergeben sich nun zwei dringende Fragen. Zum einen ist zu klären, ob und inwieweit der Zusammenhang zwischen Partikelgröße und Peakpotential für die Oxidation von Kohlenmonoxid quantifiziert werden kann. Gibt es eine Funktion, die das Oxidationspotential in Abhängigkeit der Partikelgröße mathematisch beschreibt? Zum anderen stellt sich die Frage, wodurch sich die gefundene Abhängigkeit ergibt. Was ist Grund und Ursache, dass die Zunahme der Partikelgröße um einige wenige Nanometer eine Verschiebung des Peakpotentials in einer so dramatischen Weise bewirkt?

Zunächst soll der Frage nach einem quantitativen Zusammenhang der beiden Größen nachgegangen werden. Aus dem systematischen Studium von kleinen Edelmetallpartikeln weiß man, dass eine Vielzahl elektronischer Effekte mit dem reziproken Durchmesser variieren. W. Plieth untersucht die elektrochemischen Eigenschaften kleiner Partikel in Abhängigkeit ihrer Größe [127]. Unter der Annahme, ein Partikel sei eine Kugel mit dem Radius r wird die freie Oberflächenenergie G_D des Partikels durch

$$dG = \gamma dA \quad (5.1)$$

mit γ *Oberflächenspannung*
 A *Oberfläche des Partikels*

beschrieben. Weiter gilt

$$dA = 8\pi \cdot r \, dr \quad (5.2)$$

sowie

$$dr = \frac{v_M}{4\pi r^2} \, dn \quad (5.3)$$

mit v_M *molares Volumen*
 n *Molzahl*.

Durch einfache Substitution ergibt sich schließlich die freie Oberflächenenergie als Funktion des Radius r , d.h. der Partikelgröße:

$$\Delta G_D = \frac{2\gamma v_M}{r} \quad (5.4)$$

Als weiteres Beispiel sei das Nullladungspotential (engl.: *potential of zero charge*, pzc) genannt, wobei dieses Potential direkt mit der Oberflächenenergie korrelierbar ist. Mayrhofer et al. untersuchen die Ladung der CO-Verdrängung bei vorgegebenem Potential für Partikel unterschiedlicher Größe und errechnen daraus das Nullladungspotential¹ [130]. Sie finden einen linearen Zusammenhang zwischen Nullladungspotential und reziprokem Durchmesser der Partikel.

Auf der Grundlage dieser Überlegungen sind die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Peakpotentiale für die Oxidation von Kohlenmonoxid über den reziproken Durchmesser aufgetragen. Abbildung 5.2 zeigt, dass tendenziell von einem

¹Diese Methode wird ausführlich von V. Climent beschrieben [128, 129].

linearen Zusammenhang ausgegangen werden kann. Der lineare Fit wird durch die Funktion

$$U_{CO-Peak}/mV = 772 \pm 10 + \frac{110 \pm 22}{d_{\text{mittel}}/nm} \quad (5.5)$$

beschrieben. Insgesamt ist dieses Ergebnis jedoch nur wenig zufriedenstellend. Der lineare Fit liefert einen Konfidenzwert von $R = 0.86$.

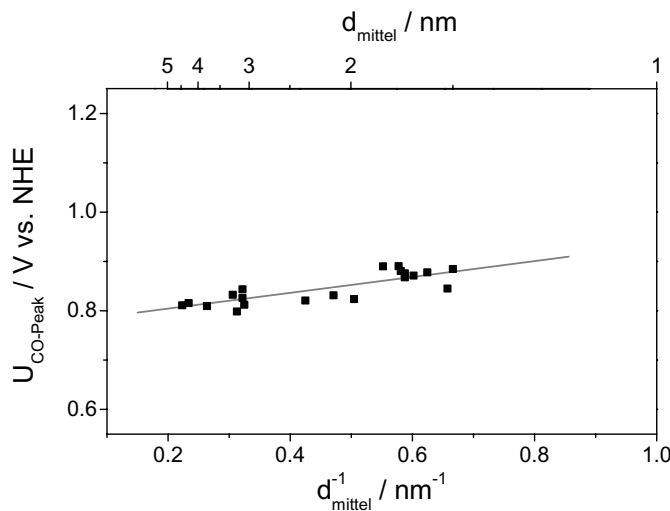


Abbildung 5.2: CO-Oxidations-Peak als Funktion des reziproken mittleren Durchmessers

Die Problematik wird insbesondere dann deutlich, wenn das CO-Stripping-Experiment statt eines einzelnen Peakseinen Peak mit einer vor- bzw. nachgelagerten Schulter aufweist. In einem solchen Fall, kann das Peakpotential nicht eindeutig bestimmt werden. Bei der Korrelation des Peakpotentials mit der mittleren Partikelgröße ist darüber hinaus immer zu berücksichtigen, dass mit den hier verwendeten Modellelektroden eine statistische Verteilung der Partikelgröße betrachtet wird. Grundsätzlich ist bei der Untersuchung elektrochemischer Prozesse die Aktivität auf die Größe der elektrochemisch aktiven Fläche zu beziehen. Eine Analyse der Prozesse, die sich ausschließlich auf die Partikelgröße stützt, vernachlässigt, dass der Beitrag kleinerer Partikel zur gesamten elektrochemisch aktiven Fläche überbewertet wird. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit eines Verfahrens, das statt des Partikeldurchmessers die Fläche der Partikel berücksichtigt.

Unter der Annahme, dass eine bestimmte Partikelgröße die Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids bei einem definierten Potential bedingt, soll die oben beschriebene Funktion als Kalibrierkurve für einen weiteren Fit verwendet werden.

Weiter wird angenommen, dass die CO-Stripping-Peaks idealerweise ein Gauss-Verhalten zeigen. Dabei gilt

$$i = i_0 + \frac{A_{i,rel}}{\omega_i \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot e^{-2\frac{U_i - U_0}{\omega}} \quad (5.6)$$

mit i_0 *Strom / a.u.*
 $A_{i,rel}$ *Flächenfaktor*
 ω *Halbwertsbreite / V*
 U_i *Potential vs. NHE / V.*

Der Flächenfaktor $A_{i,rel}$ wird aus den transmissions-elektronenmikroskopischen Daten errechnet. Über die Anzahl der Partikel eines bestimmten Durchmessers d_i kann jedem Durchmesser d_i ein prozentualer Flächenanteil A_{rel} zugeordnet werden.

Es gilt

$$A_i = \pi d_i^2$$

$$A_{i,rel} = \frac{n_i A_i}{\sum n_i A_i}$$

wobei

$$\sum A_{i,rel} = 1 \quad (5.7)$$

mit d_i *Partikeldurchmesser (0.6nm Binning)*
 n_i *Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser d_i*
 A_i *Fläche, die den Partikeln mit dem Durchmesser d_i zugewiesen wird.*

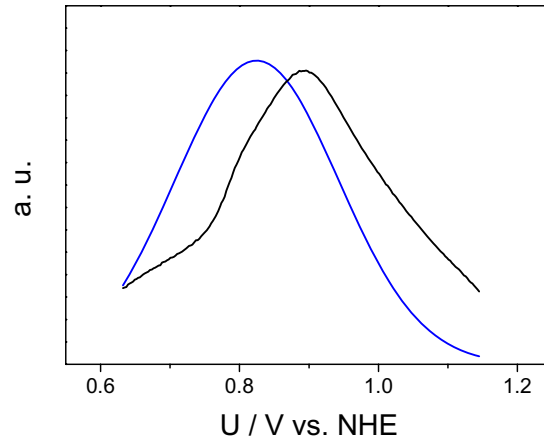


Abbildung 5.3: Gegenüberstellung eines gemessenen (—) gegen einen berechneten CO-Stripping-Peak *vor* dem Fit (—)

Die Halbwertsbreite wird durch iteratives Vorgehen zu $\omega = 0.23V$ festgesetzt. Mit Hilfe der Gleichung 5.5, die die Kalibrierkurve beschreibt, wird der Parameter U_i errechnet. Mit der Festlegung dieser Parameter ergibt sich der Wert für den Strom i . Nun kann aus den transmissions-elektronenmikroskopischen Daten der CO-Peak berechnet werden. Abbildung 5.3 stellt den gemessenen CO-Peak dem berechneten CO-Peak *vor* dem Fit-Prozess gegenüber.

Erwartungsgemäß ist die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem CO-Stripping-Peak vor dem Fit von ähnlicher Qualität, wie sie sich für die Auftragung des gemessenen Strommaximums der Oxidation von Kohlenmonoxid gegen den mittleren Partikeldurchmesser zeigt. Eine Optimierung des Kurvenverlaufs wird mit Hilfe eines geeigneten Programms erreicht. Der Fit-Prozess erfolgt mit dem Programm *Mircrocal Origin 5.0 Peak Fitting*. Grundlage eines Fits bilden die transmissions-elektronenmikroskopischen Daten, d.h. der Flächenfaktor $A_{i,rel}$ wird nicht variiert. Das Potential U_i wird so verändert, dass gilt $U_i - 1 < U_i < U_i + 1$. Für die Halbwertsbreite werden keine Grenzen vorgegeben. Die Halbwertsbreite ist eine Größe, die in den bisherigen Analysen der Messwerte nicht berücksichtigt wurde. Ursache hierfür sind nicht eindeutig geklärte Vorgänge am Trägermaterial (s. Kapitel 4.1). Der Fit-Prozess erfolgt nun in der Weise, dass die einzelnen Parameter innerhalb der vorgegebenen Grenzen variiert werden. Sie werden so lange verändert, bis mit den vorgegebenen Rand-

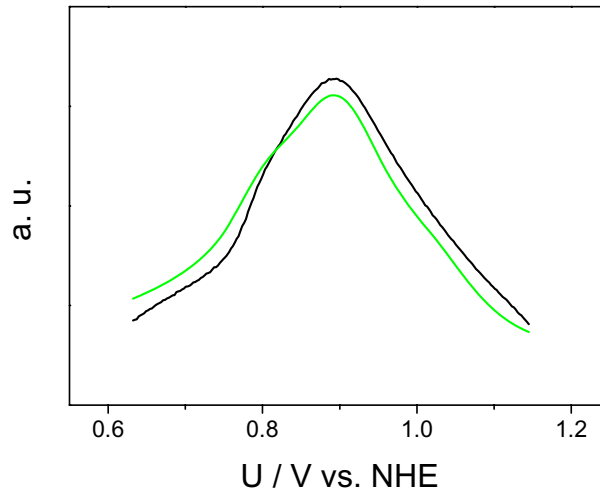


Abbildung 5.4: Gegenüberstellung eines gemessenen (—) gegen einen berechneten CO-Stripping-Peak *nach* dem Fit (—)

bedingungen eine optimale Übereinstimmung zwischen der gemessenen und der berechneten Kurve erreicht ist. In Abbildung 5.4 ist ein gemessener CO-Stripping-Peak einem berechneten *nach* dem Fit-Prozess gegenübergestellt. In dem hier gezeigten Beispiel wird eine Übereinstimmung beider Kurven von 97% erzielt.

Aus den so gewählten Parametern ergeben sich Fits, die mit $93 \pm 2\%$ mit den CO-Stripping-Peaks übereinstimmen. Auf diese Weise ist es möglich, die in Abbildung 5.5 dargestellte Abhängigkeit des Peakpotentials $U_{CO-Peak}$ von dem mittleren Partikeldurchmesser d_i zu erhalten.

Die Auftragung des Peakpotentials über den Partikeldurchmesser (Abbildung 5.5) zeigt eine ähnliche Abhängigkeit wie in Abbildung 5.1. Es fällt auf, dass der Wert für $d_i = 0.3nm$ mit $U_{CO-Peak} = 934mV$ *vs. NHE* negativer ist als der entsprechende Wert für $d_i = 0.9nm$. Zum einen zeigt die Analyse der transmissions-elektronischen Daten (s. S. 26), dass durch die Struktur des Trägermaterials vergleichsweise große Fehler bei der statistischen Erfassung kleinster Partikel gemacht werden. Es liegt also die Vermutung nahe, dass sich diese Fehler bei der Berechnung des CO-Stripping-Peaks für sehr kleine Partikel drastisch bemerkbar machen. Damit könnte ein durch Experimente bestimmtes Peak-

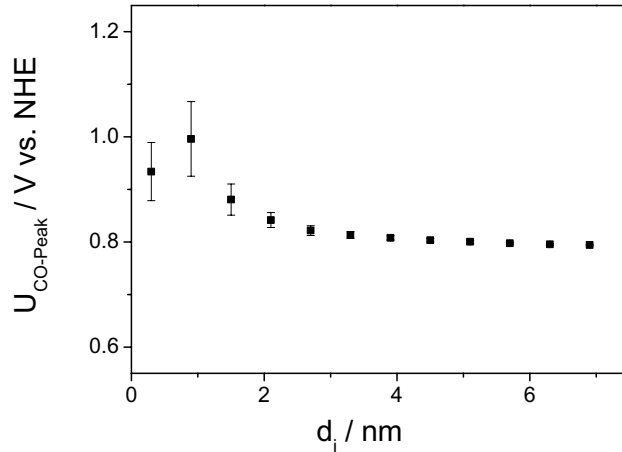


Abbildung 5.5: CO-Peakpotential $U_{CO-Peak}$ nach Fit über Partikeldurchmesser d_i

potential für $d_i = 0.3nm$ positiver sein. Zum anderen legt die Diskussion über die Struktur kleinster Partikel (s. S. 75) nahe, dass Partikel mit einem Durchmesser kleiner als $d = 1.4nm$ für eine weitere analytische Betrachtungen vernachlässigt werden können.

Neben dem Peakpotential $U_{CO-Peak}$ ergibt sich auch für die Halbwertsbreite eine Abhängigkeit vom Durchmesser d_i der Partikel. Mathematisch wird dieser Zusammenhang durch die Funktion

$$\omega_{CO-Peak}/mV = 442 - 413 e^{-\frac{d_i/nm}{2.36}} \quad (5.8)$$

beschrieben. Gemäß Gleichung 5.8 ergibt sich für die Halbwertsbreite von CO-Stripping-Peaks ein Grenzwert von $\omega_{CO-Peak} = 442mV$. Die CO-Stripping-Experimente an Proben mit unterschiedlich großen Partikeln zeigen tendenziell jedoch eine Abnahme der Halbwertsbreite mit Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers. Physikalisch kann die in Gleichung 5.8 beschriebene Funktion nicht erklärt werden. Sie ist allein für die mathematische Bestimmung des CO-Stripping-Peaks von Bedeutung.

Auf der Grundlage der angestellten Überlegungen bezüglich der Abhängigkeit elektronischer Eigenschaften vom reziproken Durchmesser der Partikel werden die

Daten, die durch den Fit-Vorgang erhalten werden, gegen den reziproken Durchmesser aufgetragen. Aufgrund des zu vermutenden großen Fehlers, mit dem die Werte für $d_i < 0.9nm$ behaftet sind, werden dabei nur Partikel mit größeren Durchmessern berücksichtigt. Abbildung 5.6 zeigt das entsprechende Ergebnis. Durch das Anfitten der gemessenen CO-Stripping-Peaks an die Daten, die mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie erzielt werden, gelingt es schließlich eine Abhängigkeit mit einem sehr guten Konfidenzwert zu erzielen. Von $R_{gemessen} = 0.86$ verbessert sich der Wert nun auf $R_{Fit} = 0.99$. Der Zusammenhang zwischen dem CO-Peakpotential und dem reziproken Durchmesser wird nun durch die Funktion

$$U_{CO-Peak}/mV \text{ vs. } NHE = (760 \pm 4) + \frac{(195 \pm 9)}{d_i/nm} \quad (5.9)$$

beschrieben.

Mit dieser Gleichung ist ein wichtiger Beitrag geleistet, den Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und den elektrokatalytischen Eigenschaften besser zu verstehen. Mit der hier präsentierten Gleichung ist es jetzt möglich den Zusammenhang zwischen der Größe und dem Oxidationspotential für adsorbiertes Kohlenmonoxid *quantitativ* zu beschreiben. Die Kenntnis über die statistische Verteilung der Partikelgröße auf einer Modellelektrode allein genügt nun, um das Peakpotential für die Oxidation mit einem hohen Maß an Zuverlässigkeit vorher zu sagen.

Aus Gleichung 5.9 ergibt sich für die Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin unendlicher Ausdehnung, d.h. an Platin makroskopischer Ausdehnung, ein Peakpotential von $U_{CO-Peak} = 760mV \text{ vs. } NHE$. Dieser Wert wird experimentell bestätigt. Versuche an Platin-Draht ergeben ein Peakpotential bei $\bar{U}_{CO-Peak} = 757 \pm 5mV \text{ vs. } NHE$. Eine Vielzahl von Autoren bestätigt diesen Wert für die Oxidation von Kohlenmonoxid an polykristallinem Platin [10, 120, 131].

Das Peakpotential für die CO-Monolagen-Oxidation an verschiedenen Pt(*h k l*)-Oberflächen unterscheidet sich gegenüber dem Wert für polykristallines Platin [18, 132]. Lebedeva et al. untersuchen an gestuften Platin-Oberflächen mittels Stripping-Experimenten die Oxidation von Kohlenmonoxid. In Abbildung 5.7 ist der Einfluss der Anzahl der Stufen graphisch wiedergegeben.

Das bereits 1964 von G. Blyholder aufgestellte Modell für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platin bietet die Grundlage für die Annahme, dass Kohlenmonoxid an Platin in empfindlicher Weise von der Natur der Adsorption-

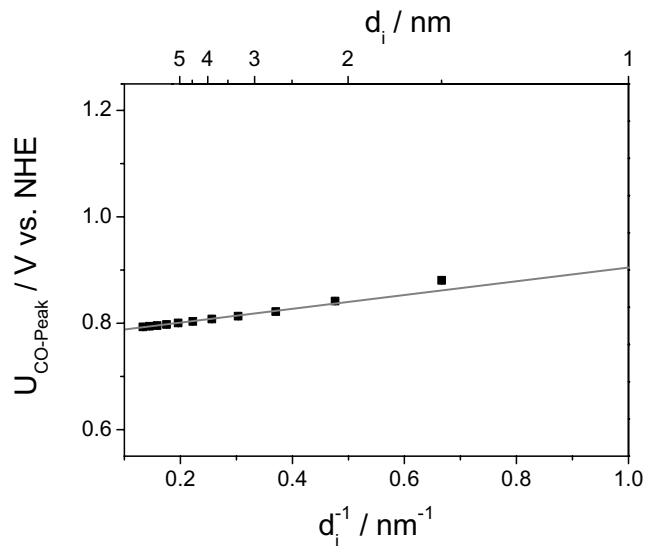


Abbildung 5.6: Auftragung des CO-Peakpotential $U_{CO-Peak}$ nach Fit gegen den reziproken Partikeldurchmesser d_i

plätze abhängig ist [39]. Mittels der Dichte-Funktional-Theorie (engl.: *density-functional theory*, DFT) gelingt es Hammer et al. für gestufte Platin-Einkristall-Oberflächen die Bindungsenergie des Moleküls an Platin zu berechnen [133]. Mit der Abnahme der Koordinationszahl des Metalls nimmt die Bindungsenergie zu. Die CO-Chemisorptions-Energie nimmt für so genannte *Terrassenplätze* auf einer

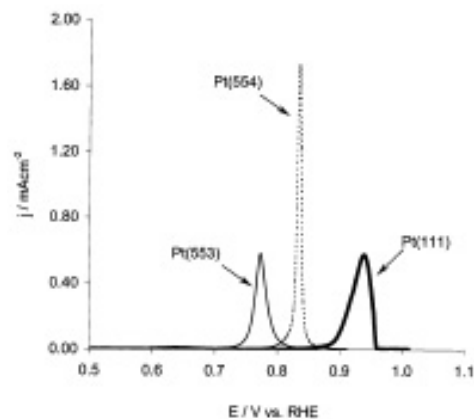


Abbildung 5.7: CO-Oxidations-Peak für verschiedene $Pt(h\ k\ l)$ -Oberflächen in H_2SO_4 mit $dU/dt = 50\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ aus [53]

Pt(11 8 5)-Oberfläche von $\sim 1.25\text{eV}$ auf $\sim 1.45\text{eV}$ auf einer Pt(1 1 1)-Oberfläche zu. Auf einer Pt(1 0 0)-Oberfläche liegt der entsprechende Wert bei $\sim 1.55\text{eV}$.

Guerin et al. untersuchen ebenfalls auf Einkristall-Oberflächen die Oxidation von Kohlenmonoxid mittels Stripping-Experimenten [134]. Anders als bei den eigenen Experimenten finden sie in allen Versuchen zwei Peaks. Das Strommaximum bei negativerem Potential ordnen sie CO-Molekülen zu, die auf Terrassen adsorbiert sind. Kohlenmonoxid, das an Kanten adsorbiert ist, wird dagegen bei positiveren Potentialen oxidiert. Maillard et al. untersuchen die Oxidation von Kohlenmonoxid an nanostrukturiertem Platin. Dabei unterscheiden sie zwischen kleinen und großen Partikeln. Auch sie finden zwei simultan auftretende Stripping-Peaks, die sie unterschiedlichen Adsorptionsplätzen zuordnen [135].

Durch die eindeutige Abhängigkeit des Peakpotentials für die Oxidation von Kohlenmonoxid vom Durchmesser stellt sich die Frage, ob und inwieweit verschiedene Adsorptionsplätze eine Funktion des Partikeldurchmessers sind. S. Mukerjee liefert zu dieser Frage eine sehr übersichtliche Zusammenfassung, die den Ansatz für Erklärungsmodelle der Ergebnisse geben [136]. Van Hardefeld et al. charakterisieren verschiedene Adsorptionsplätze, die sie allgemein als B_n -Plätze bezeichnen [137, 138]. Dabei bezeichnet der Index n die Anzahl Atome, durch die ein an einem B_n -Platz adsorbiertes Teilchen koordiniert wird. Mit Hilfe von Kugelmodellen errechnen sie den Anteil verschiedener B_n -Plätze als Funktion des Durchmessers. Für die hier diskutierten Ergebnisse sind die so genannten B_5 -Plätze von besonderem Interesse. Ein Kohlenmonoxid-Molekül, welches auf einem solchen Platz adsorbiert ist, ist durch fünf Platinatome koordiniert. Das von G. Blyholder aufgestellte Modell sowie die theoretischen Arbeiten von Hammer et al. lassen den Schluss zu, dass Kohlenmonoxid auf diesen B_5 -Plätzen stärker adsorbiert als auf einer glatten Oberfläche. Die erhöhte Bindungsenergie wiederum führt zu einem positiveren Oxidationspotential.

In Abbildung 5.8a ist die Abhängigkeit des Anteils der B_5 -Plätze an allen Adsorptionsplätzen von der Größe der Partikel schematisch wiedergegeben. Je größer die Partikel werden, um so geringer wird die Anzahl der B_5 -Plätze.

Als Konsequenz aus den dargelegten Überlegungen ergibt sich, dass mit größer werdendem Partikeldurchmesser die Anzahl der Plätze abnimmt, die ein positiveres Oxidationspotential bedingen. Als Schlussfolgerung gilt: je größer der Partikel, umso weniger positiv das Oxidationspotential. Bei der Betrachtung einer makroskopischen Modellelektrode, auf der die Partikel hinsichtlich ihrer Größe statistisch verteilt sind, bedeutet dies, dass die Zunahme des mittleren Partikeldurchmessers eine Verschiebung des CO-Oxidationspotentials hin zu negativeren

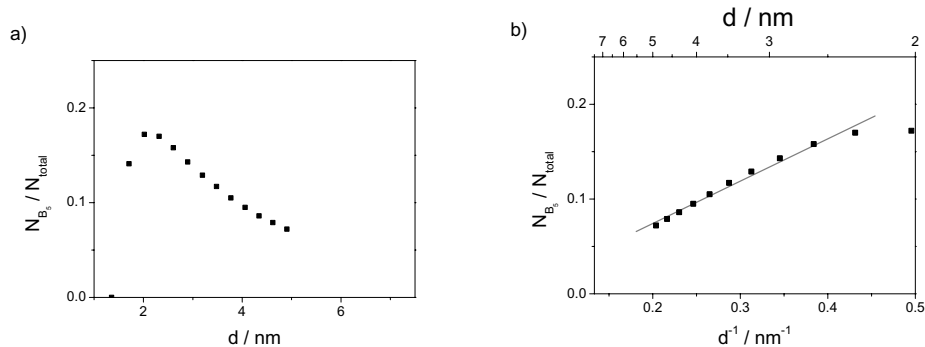


Abbildung 5.8: Relative Anzahl der B_5 -Plätze als Funktion des Partikeldurchmessers aus [138]

Potentialen bewirkt. Diese Verschiebung wird ebenfalls mit den eigenen Experimenten gefunden. Es zeigt sich also qualitativ eine ähnliche Abhängigkeit der Adsorptionsplätze vom Partikeldurchmesser wie es für das CO-Oxidations-Potential der Fall ist. Eine Auftragung der anteiligen B_5 -Plätze über den reziproken Durchmesser mit $d \geq 2 \text{ nm}$ zeigt tendenziell einen linearen Zusammenhang. Ähnliches Verhalten wurde bereits für die Abhängigkeit des Peakpotentials vom reziproken Partikeldurchmesser beobachtet. Für die in Abbildung 5.8 b) dargestellte Kurve ergibt sich ein Konfidenzwert von $R = 0.99$.

Die Parallelität dieser Abhängigkeiten lässt den Schluss zu, dass die Koordinationszahl, mit der das Adsorbat gebunden ist, d.h. geometrischen Eigenschaften, das Oxidationspotential bedingen. Es ist jedoch zu bedenken, dass es sich bei der Unterscheidung zwischen elektronischen und geometrischen Eigenschaften um eine nominelle Unterscheidung handelt. Schließlich sind es elektronische Eigenschaften der Materialien, die die Geometrie beeinflussen. Auch umgekehrt bedingt die Geometrie, die man den Materialien aufzwingt, wegen der angestrebten Minimierung der Oberflächenenergie, ihre elektronischen Eigenschaften. Dennoch stellt sich die Frage, ob und inwieweit sich die Anzahl bestimmter Adsorptionsplätze mit dem Oxidations-Potential verknüpfen lassen. Um hier eine Antwort geben zu können, sind möglicherweise theoretische Arbeiten erforderlich, die Eigenschaften wie das Oberflächenpotential berücksichtigen, welches ebenfalls eine lineare Abhängigkeit vom reziproken Durchmesser der Partikel zeigt.

Des Weiteren muss in Betracht gezogen werden, dass die bisherigen Überlegungen ausschließlich die Rolle des adsorbierten Kohlenmonoxids berücksichtigen. Der Einfluss der adsorbierten Sauerstoffspezies wurde bisher gänzlich außer Acht gelassen. Infolge des ausgeprägten Peaks, der durch das

Trägermaterial hervorgerufen wird, ist eine Abhängigkeit des Adsorptionsverhalten dieser Spezies von der Partikelgröße mittels eigener Experimente nicht bestimmbar. Mittels der Röntgen-Adsorptions-Spektroskopie (engl.: *X-ray adsorption spectroscopy*, XAS) untersuchen Mukerjee et al. die Oxidation von Methanol an Platin-Partikeln im Bereich von $d = 2.5\text{nm}$ bis $d = 9\text{nm}$ [139]. Diese Partikel sind etwas größer als die im Rahmen dieser Arbeit studierten Katalysatoren, decken aber noch den Bereich, in dem signifikante Effekte beobachtet werden, ab. Sie finden für Partikel kleiner als $d = 5\text{nm}$ eine sehr viel stärkere Adsorption der Sauerstoff-Spezies als auf großen Partikeln. Die starke $\text{Pt} - \text{OH}$ -Bindung machen sie für die geringe Aktivität der kleinen Partikel bezüglich der Oxidation von Methanol verantwortlich. Diese Ergebnisse bestätigen die Ergebnisse von Gasteiger et al. [140]. Auch Mayrhofer et al. finden für die Adsorption von Sauerstoff auf nanostrukturiertem Platin eine signifikante Abhängigkeit [130]. Mittels der Zyklischen Voltametrie finden sie mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser für die Bildung des Platinoxids eine Verschiebung in Richtung negativer Potentiale. Daraus folgt, dass mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser die $\text{Pt} - \text{O}$ -Bindung stärker wird. Damit sind die kleinen Partikel weniger aktiv für die Oxidation von Kohlenmonoxid.

Zu der Untersuchung der elektrokatalytischen Aktivität kleiner Partikel hinsichtlich der Oxidation von Kohlenstoff ist zusammenfassend das Folgende festzuhalten. Experimentell ist eine signifikante Abhängigkeit des Peakpotentials vom Durchmesser der Partikel zu beobachten. Tendenziell ist eine lineare Abhängigkeit vom reziproken Partikel-Durchmesser erkennbar. Auf der Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente gelingt es, den Zusammenhang soweit zu quantifizieren, dass mit den transmissions-elektronenmikroskopischen Daten schließlich eine Berechnung der elektrochemischen Daten möglich ist. Eine phänomenologische Erklärung basiert auf der Betrachtung der verschiedenen Adsorptionsplätze. Ein von van Hardefeld et al. aufgestelltes Modell ermöglicht die Bestimmung der Anzahl verschiedener Adsorptionsplätze als Funktion des reziproken Partikeldurchmessers. Auch hier findet sich eine lineare Abhängigkeit.

5.2 Entwicklung von Wasserstoff

Die Aufnahme von galvanostatischen Transienten ermöglicht das Studium der Wasserstoffentwicklung. Die Ermittlung der Tafel-Geraden anhand dieser Transienten ist ausführlich in Kapitel 2.2.2 dargelegt. Zunächst wird der Probe ein Nullstrom aufgezwungen, anschließend erfolgt der Sprung zu dem gewünschten Stromwert i_n . Der Wert i_n wird kontinuierlich in einem Bereich von $i_1 = -30\text{mA}$ bis $i_{16} = -50\mu\text{A}$ variiert. In Abbildung 5.9 ist ein typisches Beispiel der gemessenen Transienten dargestellt.

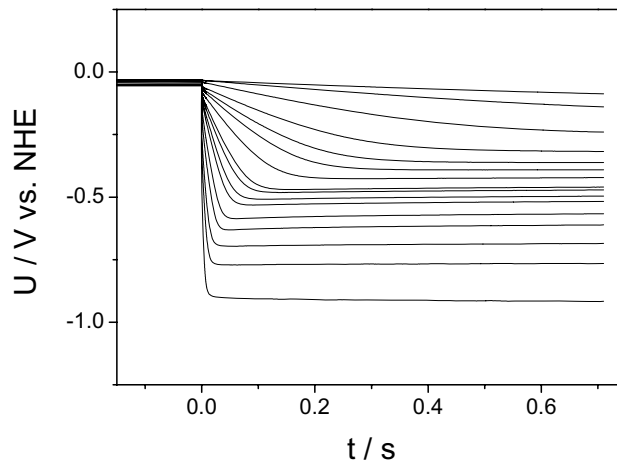


Abbildung 5.9: Typische Transienten zur Entwicklung von Wasserstoff an einer Pt/GC-Elektrode mit Platin-Kernen ($d_{\text{mittel}} = 1.72\text{nm}$)

Für jeden vermessenen Stromwert i_n lässt sich die Überspannung über die Beziehung

$$\eta_n = U_{\text{mess}} - i_n \cdot R_{\text{ohm}} \quad (5.10)$$

bestimmen. Wie in Kapitel 3.3.2 dargelegt, lassen sich aus der Beziehung zwischen der Stromdichte und dem Überpotential Informationen über die Elektrodenvorgänge herleiten (s. S. 46). Die charakteristischen Größen wie die Austauschstromdichte j_0 und der Transferkoeffizient α lassen sich gemäß der Butler-Volmer-Gleichung (Gleichung 3.20) aus der Auftragung des Logarithmus $\ln j$ über das

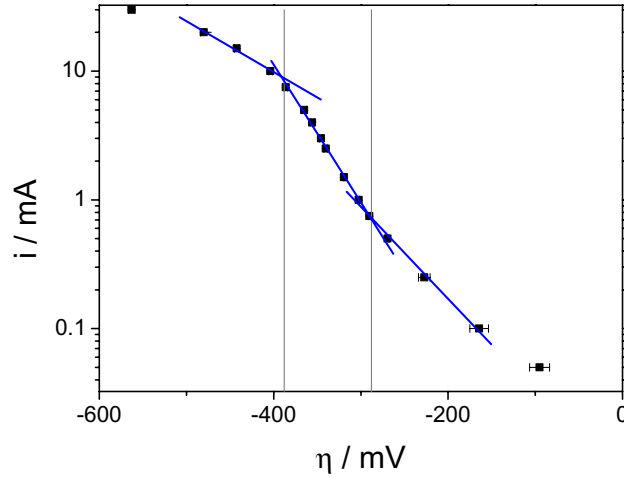


Abbildung 5.10: Halblogarithmische Auftragung der Stromdichte i über die Überspannung η

Überpotential η errechnen. Aufgrund der vielfach diskutierten Problematik bei der Quantifizierung der elektrochemisch aktiven Oberfläche der untersuchten Katalysatoren ergibt sich auch für die Bestimmung der Stromdichte eine erhebliche Unsicherheit. Gleiches gilt damit auch für den Transferkoeffizienten α . Daher wird die Auftragung des dekadischen Logarithmus des Stromes $\log i$ über die Überspannung η gewählt (Abbildung 5.10).

Wie in Kapitel 3.3.2 auf Seite 45 hergeleitet, ergibt sich für viele Reaktionen aus dieser Auftragung ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen. Die Steigung dieser Geraden wird als b -Faktor bezeichnet und kann Hinweise auf den Mechanismus der untersuchten Reaktion geben.

Im Falle der vorliegenden Messdaten ist eine Auswertung dieser Art mit großen Unsicherheiten verbunden. Vielmehr zeigt die Auftragung des dekadischen Logarithmus des Stromes $\log i$ über die Überspannung η in dem untersuchten Potentialbereich mehrerer Geraden unterschiedlicher Steigung. Das in Abbildung 5.10 wiedergegebene Beispiel zeigt einen typischen Kurvenverlauf. Hier sind drei signifikante Bereiche unterschiedlicher Steigung zu erkennen. Für hohe Überspannungen $\eta_{\text{Schnitt1}} < -388\text{mV}$ wird die Steigung der Tafelgeraden zu $254\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ gemessen. In einem mittleren Bereich für $-388\text{mV} < \eta < -288\text{mV}$ beträgt die Steigung $90\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Im Bereich niedriger Überspannungen $\eta_{\text{Schnitt2}} > -288\text{mV}$ liegt die Steigung der Tafelgeraden bei $145\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$. Qualitativ wird das Auf-

treten drei verschiedener Bereiche an allen untersuchten Proben beobachtet. Die Schnittpunkte der Geraden liegen im Mittel bei $\bar{\eta}_{Schnitt1} = -380 \pm 10mV$ sowie $\bar{\eta}_{Schnitt2} = -304 \pm 10mV$. Die Steigung der mittleren Geraden liegt durchschnittlich bei $94 \pm 8mV \cdot dec^{-1}$. Für alle Proben ist zu beobachten, dass die Steigung der Geraden für hohe bzw. niedrige Überpotentiale größer ist als die Steigung der Geraden in dem mittleren Potentialbereich. Die Streuung der Werte ist in diesen beiden äußeren Bereichen jedoch erheblich größer. Bei etwa der Hälfte aller untersuchten Proben ist die Steigung der Geraden im Bereich hoher Überspannungen größer als die Steigung der Geraden im Bereich niedriger Überspannungen. Für die übrigen Proben wird genau umgekehrtes Verhalten beobachtet. Eine Systematik ist hier nicht erkennbar.

Anders als für die Oxidation von Kohlenmonoxid kann für die Entwicklung von Wasserstoff kein Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Daten und den Ergebnissen, die mittels der Transmissions-Elektronenmikroskopie erhalten werden, hergestellt werden. Nur für die Steigung der Geraden im Bereich niedriger Überspannungen deutet sich eine Abhängigkeit vom mittleren Partikeldurchmesser an. Tendenziell zeigt sich, dass mit größerem mittleren Partikeldurchmesser die Steigung der Geraden abnimmt. Im Bereich niedriger Potentiale heißt dies, je kleiner die Partikel um so größer ist der b -Faktor. Für die übrigen Parameter ist keine Abhängigkeit vom mittleren Partikeldurchmesser erkennbar. Es zeigt sich vielmehr, dass unabhängig vom mittleren Partikeldurchmesser die Grenzen der Potentialbereiche, in denen die Geraden mit verschiedenen Steigungen auftreten, konstant sind.

Bei einer Auftragung der logarithmischen *Stromdichte* $\log j$ über die Überspannung η erhält man durch die Extrapolation der Tafel-Geraden den Wert für die Austauschstromdichte j_0 . Diese Größe erlaubt Rückschlüsse auf den Mechanismus der Reaktion. Die Bestimmung dieser Größe ist für die zu untersuchenden Größen mit erheblichen Unsicherheiten verbunden, da bereits die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche mit großen Fehlern behaftet ist. Im Fall der hier vorgestellten Experimente liefert die Extrapolation der Geraden im Bereich hoher Überpotentiale auf $\eta = 0mV$ einen Austauschstrom von $i_0 = 0.12 \pm 0.03mA$. Der Fehler beträgt damit 25%. Die Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche der Proben mittels CO-Stripping-Experimenten führt zu Werten im Bereich von $A_{Pt} = 1cm^2$. Unabhängig von der mittleren Partikelgröße variiert dieser Wert im Bereich von $\pm 30\%$. Anhand dieser Betrachtung lässt sich für die zu untersuchenden Proben für hohe Überpotentiale die Größenordnung der *Austauschstromdichte* zu $j_0 \approx 0.1mA \cdot cm^{-2}$ abschätzen.

In erster Näherung stimmt dieser Wert mit den Ergebnissen von Vetter et al. überein [141, 142]. Sie untersuchen in $1N H_2SO_4$ an einer polykristallinen Platinelektrode die kathodische Stromsichte einer Wasserstoffelektrode. Die Austauschstromdichte liegt auch hier in der Größenordnung von $j_0 = 0.1 mA \cdot cm^{-2}$. Dieses Ergebnis ist allerdings insofern mit einer vergleichsweise großen Unsicherheit behaftet, als dass bei Vetter et al. ebenfalls keine klare Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche möglich ist. Marković et al. untersuchen an definierten Oberflächen, an Platin-Einkristall-Oberflächen ebenfalls die Austauschstromdichte für die Entwicklung von Wasserstoff [68]. Die Werte für die Austauschstromdichten zeigen eine signifikante Abhängigkeit von der Substratoberfläche. Für die Pt(1 1 1)-Oberfläche ergibt sich die Austauschstromdichte zu $j_0 = 0.45 mA \cdot cm^{-2}$, für die Pt(1 0 0)-Oberfläche zu $j_0 = 0.6 mA \cdot cm^{-2}$ und für die Pt(1 1 0)-Oberfläche zu $j_0 = 0.98 mA \cdot cm^{-2}$. Diese Werte weichen damit um einen Faktor 5 – 10 von den eigenen Ergebnissen ab.

In diesem Zusammenhang ist ebenfalls bemerkenswert, dass die eigenen Ergebnisse darauf hindeuten, dass es tendenziell keine Abhängigkeit der elektrochemischen Daten von der Partikelgröße bzw. Struktur gibt. Dieses Resultat ist jedoch als ein vorläufiges Ergebnis zu verstehen. Aufgrund der signifikanten Abhängigkeit der Oxidation von Kohlenmonoxid von der Partikelgröße und der in anderen Arbeitsgruppen gefundenen Abhängigkeit der Wasserstoffentwicklung von der Substratoberfläche sind weitere Untersuchungen an Nanopartikeln zwingend erforderlich. Um Größeneffekte messen zu können, bietet es sich zunächst an, die Reaktivitätsuntersuchungen an einzelnen Partikeln durchzuführen. Hierzu können wie bereits in Kapitel 2.1.2 dargelegt, mittels eines Raster-Tunnelmikroskops verschiedene spitzeninduzierte Methoden zur Generierung eines einzelnen Partikels herangezogen werden. In situ lassen sich dann einzelne Reaktionen wie beispielsweise die Entwicklung von Wasserstoff hinsichtlich ihrer Reaktivität untersuchen.

5.3 Zusammenfassung

Mit der vorliegenden Arbeit wird ein sehr unkompliziertes Syntheseverfahren für Platin-Nanopartikel etabliert. Darüber hinaus gelingt es, die elektrochemischen Eigenschaften der Platinpartikel hinsichtlich der Oxidation von Kohlenmonoxid sowie der Entwicklung von Wasserstoff besser zu verstehen. Für die untersuch-

te elektrokatalytische Aktivität der nanostrukturierten Modellelektroden sind als wichtigste Ergebnisse die folgenden Punkte festzuhalten.

- Für die Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin wird für größer werdende Partikeldurchmesser d_{mittel} eine eindeutige und signifikante Verschiebung des Peak-Potentials $U_{\text{CO-}Peak}$ hin zu negativeren Potentialen beobachtet. Anders ausgedrückt, bedeutet dies, die elektrokatalytische Aktivität nimmt mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser ab.
- Es besteht eine Linearität zwischen dem Peak-Potential $U_{\text{CO-}Peak}$ und der reziproken Partikelgröße d_i . Diese wird beschrieben durch

$$U_{\text{CO-}Peak}/mV \text{ vs. NHE} = (760 \pm 4) + \frac{(195 \pm 9)}{d_i/nm}$$

Diese Abhängigkeit erlaubt die Simulation des CO-Oxidations-Peaks aus der statistischen Verteilung der Partikelgröße. Darüber hinaus ist eben diese Abhängigkeit als eines der wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu werten, da hiermit erstmals eine quantitative Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Größe von Elektrokatalysatoren und ihren elektrochemischen Eigenschaften möglich ist.

- Eine phänomenologische Betrachtung dieser Korrelation führt zu einem erklärenden Modell. Für dieses Modell wird zunächst der von S. Gilman postulierte Mechanismus für die Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin betrachtet [45]. Die Notwendigkeit von Adsorptionsplätzen wirft die Frage auf, inwieweit die Anzahl dieser Adsorptionsplätze eine Funktion der Partikelgröße ist. Van Hardefeld et al. bieten ein einfaches Modell an, um den Zusammenhang zwischen der Anzahl bestimmter Plätze und der Partikelgröße zu beschreiben [138]. Die Anzahl so genannter B_5 -Plätze zeigt qualitativ eine ähnliche Abhängigkeit vom mittleren Partikeldurchmesser wie dies für das CO-Oxidations-Potential der Fall ist. Je größer die Partikel werden, um so geringer wird die Anzahl der B_5 -Plätze. Das von G. Blyholder aufgestellte Modell für die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platin bietet die Grundlage für die Annahme, dass Kohlenmonoxid auf diesen B_5 -Plätzen stärker adsorbiert als auf einer glatten Oberfläche [39]. Des Weiteren macht dieses Modell plausibel, dass ein CO-Molekül, das auf einem B_5 -Platz adsorbiert ist, bei einem positiveren Potential oxidiert wird, als es für glatte Substratoberflächen bekannt ist.

- Die Erklärung für die Abhängigkeit der CO-Oxidation von der Partikelgröße betrachtet ausschließlich das Adsorptionsverhalten des Kohlenmonoxids. Die Rolle der adsorbierten Sauerstoff-Spezies wird hierbei nicht in Betracht gezogen. Ob und inwieweit sich dieses Adsorptionsverhalten mit der Partikelgröße verändert, ist nicht direkt aus den eigenen Messungen erkennbar. Es ist daher erforderlich auf entsprechende Daten der Literatur zurückzugreifen. Dieses Vorgehen ist jedoch immer nur unter Vorbehalten möglich. Eine Vielzahl von Parametern beeinflusst empfindlich die elektrokatalytische Aktivität, was bei einem Vergleich verschiedener Versuchsergebnisse immer zu berücksichtigen ist. Als allgemeine Tendenz wird in einer Vielzahl von Studien jedoch beobachtet, dass mit der Abnahme der Partikelgröße die Sauerstoff-Spezies stärker gebunden ist und damit als Reaktionspartner auf den kleinen Partikeln weniger gut zur Verfügung steht.
- Für die Entwicklung von Wasserstoff an Platin-Nanopartikeln sind die Tafel-Geraden von vornehmlichem Interesse. Anders als erwartet, kann einer einzelnen Probe jedoch keine Gerade mit einer definierten Steigung zugeordnet werden. Es ergeben sich drei Tafel-Geraden, deren Schnittpunkte im Mittel bei $\bar{\eta}_{Schnitt1} = -380 \pm 10mV$ sowie $\bar{\eta}_{Schnitt2} = -304 \pm 10mV$ liegen.
- Die Austauschstromdichte für die Wasserstoffentwicklung lässt sich für den Bereich hoher Überspannungen grob zu $j_0 \approx 0.1mA \cdot cm^{-2}$ abschätzen. Dieses Ergebnis steht in keinem grundsätzlichen Widerspruch zu Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen [141, 142].
- Für die Entwicklung von Wasserstoff kann keine signifikante Abhängigkeit der elektrochemischen Daten von der Partikelgröße gefunden werden. Nur im Bereich niedriger Überspannungen ist eine Tendenz erkennbar. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass mit größerem mittleren Partikeldurchmesser die Steigung dieser Geraden abnimmt, d.h. je kleiner die Partikel um so größer ist der b -Faktor für die Tafel-Gerade im Bereich niedriger Überpotentiale.

Darüber hinaus wurde eine Vielzahl von Hinweisen auf weitere Abhängigkeiten der elektrokatalytischen Aktivität gefunden. Tendenziell zeigen sich hier Zusammenhänge, wie sie bereits in der Literatur diskutiert werden, zum Beispiel der Einfluss des Elektrolyten. Die Oxidation von Kohlenmonoxid an den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren erfolgt bei einem deutlich positiveren Potential als in einem sulfatfreien, perchlorsauren Elektrolyten.

Weiter wird eine Abhängigkeit von der Platin-Beladung gefunden. Eine signifikante Verschiebung des Strommaximums in Richtung negativer Potentiale wird für die Zunahme der aufgetragenen Platinmenge beobachtet. Im Gegensatz zu den in der Literatur diskutierten Ergebnissen [60] wird der Effekt bereits für erheblich kleinere Beladungen beobachtet.

Kapitel 6

Ausblick

Im Laufe dieser Arbeit ist so manche Frage bezüglich der elektrochemischen Eigenschaften nanostrukturierter Materialien beantwortet worden. Die Antwort auf die ein oder andere Frage scheint sich im Laufe dieser Arbeit noch weiter verschleiert zu haben. Wieder andere Fragen sind erst durch gegebene Antworten aufgetaucht. Man ist geneigt mit Fontanes Briest zu antworten: ... und Briest sagte ruhig: „Ach, Luise, laß... das ist ein *zu* weites Feld.“ [143].

Es ist von immenser Wichtigkeit, klar formulierte Aufgaben und Strategien zu entwickeln. Nicht nur im Hinblick auf aktuelle technologische Fragen, die mobile und auch die stationäre Energieversorgung betreffend, sondern auch bezüglich der Fragen von rein akademischem Interesse, erfordern klar umrissene Fragestellungen. Nur so wird es möglich sein, Antworten geben zu können, Erklärungen zu finden und auch Modelle entwickeln zu können, die von weitreichender Gültigkeit sind. Nur so wird es gelingen, dieses *weite Feld* der Wissenschaft zu beschreiten, ohne die Orientierung zu verlieren.

Als Ergebnis dieser Arbeit ist unter anwendungsbezogenen Aspekten ernüchternd festzuhalten, je kleiner die Platin-Partikel werden, d.h. je kleiner das Verhältnis von Volumen zu Oberfläche wird, um so geringer wird ihre Aktivität hinsichtlich der Oxidation von Kohlenmonoxid. Dieser Befund ist insofern *enttäuschend*, als dass mit der Maximierung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen eine Verschlechterung der elektrokatalytischen Eigenschaften einhergeht. Für die Oxidation von Kohlenmonoxid wird ein *negativer Größeneffekte* gefunden. Für die Entwicklung von Wasserstoff werden nur äußerst schwache Hinweise für

eine Abhängigkeit der elektrokatalytischen Aktivität von der Partikelgröße gefunden.

Von besonderer Bedeutung sind dagegen die Ergebnisse im Hinblick auf das fundamentale Verständnis von nanostrukturierten Materialien. Mit der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, einen Zusammenhang zwischen der Größe nanostrukturierter Platins und der elektrokatalytischen Aktivität hinsichtlich der Oxidation von Kohlenmonoxid zu quantifizieren. Neben den dringenden und spannenden Fragen sowohl nach dem Ursprung dieser Proportionalität als auch ihrer Beeinflussbarkeit dieser Beziehungen, steht zunächst die Frage nach Eignung der hier verwendeten Proben im Vordergrund.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Syntheseweg zeichnet sich klar durch Vorteile gegenüber den sonst üblichen Verfahren aus. Die hier vorgestellte Methode erlaubt eine großflächige Nanostrukturierung. Es werden Nanopartikel synthetisiert, die kleiner als 10nm sind. Die mittlere Größe der Partikel ist im Bereich von etwa 1nm gezielt manipulierbar. Darüber hinaus ist die statistische Größenverteilung genügend klein. Die hier entwickelte Methode ermöglicht es, mit Partikeln in einer Größenordnung zu arbeiten, in der signifikante Größeneffekte bezüglich elektrokatalytischer Vorgänge messbar sind. Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Aspekt ist die Einfachheit dieses Verfahrens. Die Herstellung von Modellelektroden mit Platin-Nanopartikeln lässt sich auf unkomplizierte und schnelle Weise realisieren.

Bei allen Vorzügen, die geboten werden, sollen die Nachteile nicht verschwiegen werden. Trotz der vergleichsweise geringen Größenverteilung ist nicht zu vernachlässigen, dass de facto eine statistische Verteilung vorliegt. Damit stellt sich für zukünftige Studien die Frage nach einer Möglichkeit diese statistische Verteilung weiter zu minimieren. Ein gangbarer und im Bereich der Nanowissenschaften auch häufig beschrittener Weg, ist die Untersuchung der Reaktivität an einzelnen Partikeln. Damit ist zwar eine statistische Verteilung ausgeschlossen, man schließt aber beispielsweise auch jeglichen Einfluss, der auf den Abstand zu einem benachbarten Partikel zurückzuführen ist, ebenfalls vollständig aus. Bedenkt man, dass eine Reduzierung der Partikeldichte eine signifikante Verschiebung des Peakpotentials zur Folge hat, scheint es äußerst lohnend, ein Verfahren zu entwickeln, dass nicht nur das *Spiel* mit der Größe der Partikel sondern auch mit der Größe des Abstandes zwischen den Partikeln erlaubt. Mit der Variation des Abstandes ließe sich gleichzeitig auch die Menge an aufgetragenem Platin verändern.

Erstrebenswert ist eine Methode, die mittels einer Schablone oder Matrize im Nanometermaßstab die Herstellung einer Vielzahl von gleichförmigen Partikeln einer einzigen Größe erlaubt. Das Trägermaterial müsste weiterhin so vorbehandelt werden, dass die Deponierung der Partikel in exakt definiertem Abstand möglich ist. Denkbar ist aber auch, dass das hier bereits verwendete Prinzip der chemischen Abscheidung zum Einsatz kommt. Dies setzt voraus, dass die Plätze, an denen die Bildung von Platinkeimen bevorzugt ist, in gewünschtem Abstand erzeugt werden. Ein anderes Ergebnis dieser Arbeit ist das Modell zur Keimbildung (s. Kapitel 4.2.5). Dieses Modell geht davon aus, dass die Keimbildung aus der Pt(II)-Komponente über ein ungesättigtes Kohlenstofffragment erfolgt. Durch die Wechselwirkung zwischen den d -Elektronen des Platins und der π -Bindung des Kohlenstoffs kommt es an diesen Stellen bevorzugt zu der Abscheidung des Platins und damit infolge der Behandlung der Probe in einer reduzierenden Atmosphäre zu der bevorzugten Bildung von metallischen Platinkeimen. Es muss also ein Weg gefunden werden, in definiertem Abstand solche ungesättigten Kohlenstofffragmente zu erzeugen, die Pt(II)-Komponente an diesen Stellen abzusetzen und diese dann zu metallischem Platin zu reduzieren. Dabei ist dringend geboten, die übrige Fläche des Trägermaterials für die Bildung von Platinkeimen weitestgehend zu inhibieren. Denkbar ist in einem ersten Schritt das gesamte Trägermaterial zunächst mit einer Art *Schutzfilm* zu bedecken. In einem zweiten Schritt könnte dieser Schutzfilm mittels einer geeigneten Methodik gezielt an den Stellen, an denen die Platinkeime sitzen sollen, zu verletzen. An den Schutzfilm sind verschiedene Anforderungen gestellt. So muss er inert gegen die elektrochemische Oxidation sein, des Weiteren muss er in der Wasserstoffatmosphäre bis 250°C stabil sein. Diese Ansprüche resultieren aus der Prozedur zur Vorbehandlung der Glaskohle (s. Kapitel 4.1). Weiterhin ist ein leichtes Entfernen des Schutzfilms nach der Präparation der Platinkeime zwingend erforderlich.

Eines der zentralen Ergebnisse dieser Arbeit ist der Befund, dass mit der Abnahme der Partikelgröße für die Oxidation von Kohlenmonoxid eine signifikante Abnahme der elektrokatalytischen Aktivität einhergeht. Die Ergebnisse der CO-Oxidation erlauben eine mathematische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Größe und Aktivität. Für diese Reaktion kann die Veränderung der elektrokatalytischen Aktivität mit einem Modell, das auf der veränderten Struktur der Partikel basiert, erklärt werden. Die Ursache für eine veränderte Struktur, die auf eine veränderte Größe zurückzuführen ist, bleibt weiter zu ergründen. Was ist es, was die Struktur

dieser Partikel *macht*? Sind es letztlich strukturelle oder doch elektronische Effekte, die die Veränderung der Reaktivität bzw. Aktivität der Partikel verändern? Zwingen die elektronischen Eigenschaften dem Element die Struktur auf, oder ist es doch umgekehrt? Welche Größe bedingt, dass sich die Eigenschaften der Nanopartikel so sehr ändern, dass sie makroskopisch erfassbar sind?

Auf der Grundlage des hier optimierten Präparationsverfahrens für die Synthese von Platin-Nanopartikeln lassen sich weitere Experimente durchführen. So scheint es beispielsweise lohnenswert, den Einfluss von Sulfationen auf das Potential des CO-Oxidationspeaks zu ergründen. Erste Vorversuche in einem schwefelsauren Elektrolyten scheinen eine ähnliche Abhängigkeit des Peakpotentials von der Partikelgröße zu zeigen. Die Auftragung des Potentials über dem reziproken Durchmesser der Partikel deutet im Vergleich zu den Ergebnissen der Untersuchungen in einem perchlorsauren Elektrolyten an, dass beide Kurven parallel verlaufen. Möglicherweise bestätigen sich diese ersten Ergebnisse in einer breiter angelegten Studie. Weiter stellt sich dann die Frage, ob sich hier Rückschlüsse auf die für die Adsorption der Sulfationen bevorzugten Adsorptionsplätze ergeben.

Im Hinblick auf die offenen Fragen bei der Entwicklung von Wasserstoff kann auf der Basis des hier vorgestellten Syntheseverfahrens weiter nachgegangen werden. Lassen sich ähnliche Effekte wie bei der Oxidation von Kohlenmonoxid bezüglich der Aktivität messen, wenn die Anfangsbeladung variiert wird? Lohnenswert scheint auch die grundsätzliche Erhöhung der aufgetragenen Platinmenge. Dann, so die Annahmen, sollte es möglich sein, die elektrochemisch aktive Oberfläche reproduzierbar und verlässlich zu bestimmen. Dies könnte Ausgang einer systematischen Studie zur Abhängigkeit der charakteristischen Größe des Austauschstromdichte von der Partikelgröße sein. Darüberhinaus könnten Reaktivitätsmessungen an einzelnen Platinpartikeln weiteren Aufschluss bringen. Hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) bietet sich als besonders geeignetes Trägermaterial für eine spitzeninduzierte Präparation an. Zum einen kann dieses Material im Raster-Tunnelmikroskop (STM) in situ charakterisiert werden. Zum anderen handelt es sich hier wie bei der Glaskohle um einen graphitischen Träger.

Auch wenn im Rahmen dieser Arbeit so manche Antwort im Dunkeln geblieben ist, oder neue Fragen erst aufgetaucht sind, ist es letztlich als Ergebnis zu werten, dass mit dieser Arbeit die Grundlage für weitere Untersuchungen gelegt ist. Auch wenn es nicht Aufgabe der Wissenschaft ist, die Natur zu verändern, um bestehenden Modellen zu entsprechen, so könnte das *Spiel* mit den verschiedenen Größen möglicherweise doch einen tieferen Einblick in die Natur geben und die Möglichkeit eröffnen, neue verbesserte Modelle aufzustellen. Es bleibt also viel zu tun.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Neinhuis and W. Barthlott, *An. Bot.* **79**, 667 (1997).
- [2] R. Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, and P. Walzel, *Langmuir* **21**, 956 (2005).
- [3] <http://www.lotusan.de>.
- [4] I. P. Parkin and R. G. Palgrave, *J. Mater. Chem.* **15**, 1689 (2005).
- [5] N. Giordano, E. Passalacqua, L. Pino, A. S. Arico, V. Antonucci, M. Vivaldi, and K. Kinoshita, *Electrochim. Acta* **36**, 1979 (1991).
- [6] M. Watanabe, H. Sei, and P. Stonehart, *J. Electroanal. Chem.* **261**, 375 (1989).
- [7] Y. Takasu, N. Ohashi, Z. X.-G., Y. Murakami, H. Minagawa, S. Sato, and K. Yahikozawa, *Electrochim. Acta* **41**, 2595 (1996).
- [8] V. Rao, P. A. Simonov, E. R. Savinova, G. V. Plaksin, S. V. Cherepanova, G. N. Kryokova, and U. Stimming, *J. Power Sources* **145**, 178 (2005).
- [9] V. Rao, Dissertation, Technische Universität München (2007).
- [10] Y. Takasu, Y. Fujii, K. Yasuda, Y. Iwanaga, and Y. Matsuda, *Electrochim. Acta* **34**, 453 (1989).
- [11] B. Zhang and E. Wang, *Electrochim. Acta* **40**, 2627 (1995).
- [12] Y. Yermakov, V. Surovikin, G. Plaksin, V. Semikolenov, V. Likholobov, L. Chuvilin, and S. Bogdanov, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **33**, 435 (1987).
- [13] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, and W. Unkauf, *Colloids and Surfaces* **134**, 193 (1998).

- [14] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, M. Winter, J. A. Becker, R. Schafer, U. Stimming, A. Marmann, R. Vogel, and T. Konno, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **35**, 2092 (1996).
- [15] M. T. Reetz and W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7401 (1994).
- [16] C. Bock, C. Paquet, M. Couillard, G. A. Botton, and B. R. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8028 (2004).
- [17] O. V. Sherstyuk, S. N. Pron'kin, A. L. Chuvilin, A. N. Salanov, E. R. Savinova, G. A. Tsirlina, and O. A. Petrii, *Russ. J. Electrochem.* **36**, 741 (2000).
- [18] O. V. Cherstiouk, P. A. Simonov, and E. R. Savinova, *Electrochim. Acta* **48**, 3851 (2003).
- [19] F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, and J.-M. Leger, *Electrochim. Acta* **47**, 3431 (2002).
- [20] F. Maillard, G. Q. Lu, A. Wieckowski, and U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **109**, 16230 (2005).
- [21] J. V. Zoval, R. B. Stiger, P. R. Biernacki, and R. M. Penner, *J. Phys. Chem.* **100**, 837 (1996).
- [22] J. V. Zoval, J. Lee, S. Gorer, and R. M. Penner, *J. Phys. Chem. B.* **102**, 1166 (1998).
- [23] H. Liu, F. Favier, K. Ng, M. P. Zach, and R. M. Penner, *Electrochim. Acta* **47**, 671 (2001).
- [24] S. R. Brankovic, J. McBreen, and R. R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* **503**, 99 (2001).
- [25] S. R. Brankovic, J. X. Wang, and R. R. Adzic, *Surf. Sci.* **474**, L173 (2001).
- [26] M. van Brussel, G. Kokkinidis, I. Vandendael, and C. Buess-Herman, *Electrochem. Comm.* **4**, 808 (2002).
- [27] M. van Brussel, G. Kokkinidis, A. Hubin, and C. Buess-Herman, *Electrochim. Acta* **48**, 3909 (2003).
- [28] W. Schindler, D. Hofmann, and J. Kirschner, *J. Appl. Phys.* **87**, 7007 (2000).

- [29] E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth: An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition* (VCH, Weinheim, 1996).
- [30] R. T. Pötzschke, G. Staikov, W. J. Lorenz, and W. Wiesbeck, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 141 (1999).
- [31] H. Siegenthaler and E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.* **80**, 129 (1977).
- [32] H. Siegenthaler, K. Jüttner, E. Schmidt, and W. J. Lorenz, *Electrochim. Acta* **23**, 1008 (1978).
- [33] D. M. Kolb, R. Ullmann, and T. Will, *Science* **275**, 1097 (1997).
- [34] M. G. Del Popolo, E. P. M. Leiva, M. Mariscal, and W. Schmickler, *Nanotechnology* **14**, 1009 (2003).
- [35] M. Del Popolo, E. Leiva, and W. Schmickler, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **40**, 4674 (2001).
- [36] J. Meier, Dissertation, Technische Universität München (2003).
- [37] V. M. Schmidt, P. Bröckerhoff, B. Höhle, R. Menzer, and U. Stimming, *J. Power Sources* **49**, 299 (1994).
- [38] L. P. L. Carrette, K. A. Friedrich, M. Huber, and U. Stimming, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 320 (2001).
- [39] G. Blyholder, *J. Phys. Chem.* **68**, 2772 (1964).
- [40] T. Engel and G. Ertl, *Adv. Catal.* **28**, 1 (1979).
- [41] N. M. Marković, C. A. Lucas, B. N. Grgur, and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **103**, 9616 (1999).
- [42] G. Ertl, N. Neumann, and K. M. Streit, *Surf. Sci.* **64**, 393 (1977).
- [43] P. A. Thiel, R. J. Behm, P. R. Norton, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **78**, 7448 (1983).
- [44] N. M. Marković and P. N. Ross, *Surf. Sci. Rep.* **45**, 117 (2002).
- [45] S. Gilman, *J. Phys. Chem.* **68**, 70 (1964).
- [46] C. McCallum and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **70**, 277 (1976).

- [47] N. M. Marković, C. A. Lucas, B. N. Grgur, and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **103**, 487 (1999).
- [48] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
- [49] B. Love and J. Lipkowsky, in *Electrochemical Surface Science: Molecular Phenomena at Electrode Surfaces*, edited by M. P. Soriaga (ACS Symposium Series, Washington, DC, 1988), p. 484.
- [50] M. Bergelin, J. Feliu, and M. Wasberg, *Electrochim. Acta* **44**, 1069 (1998).
- [51] M. Bergelin, E. Herrero, J. M. Feliu, and M. Wasberg, *J. Electroanal. Chem.* **467**, 74 (1999).
- [52] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, and W. Unkauf, *Electrochim. Acta* **45**, 3283 (2000).
- [53] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, and R. A. van Santen, *J. Electroanal. Chem.* **487**, 37 (2000).
- [54] M. T. M. Koper, J. J. Kukkien, N. P. Lebedeva, J. M. Feliu, and R. A. van Santen, *Surf. Sci. Lett.* **478**, L339 (2001).
- [55] F. Maillard, M. Eikerling, O. V. Cherstiouk, S. Schreier, E. Savinova, and U. Stimming, *Faraday Discuss.* **125**, 357 (2004).
- [56] M. Koper, N. Lebedeva, and C. G. M. Hermse, *Faraday Discuss.* **121**, 301 (2002).
- [57] K. A. Friedrich, K.-P. Geyzers, U. Linke, U. Stimming, and J. Stumper, *J. Electroanal. Chem.* **402**, 123 (1996).
- [58] K. A. Friedrich, K. P. Geyzers, A. Marmann, U. Stimming, and R. Vogel, *Z. Phys. Chem. (Int. Ed.)* **208**, 137 (1999).
- [59] M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.* **60**, 267 (1989).
- [60] A. Marmann, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität Bonn (1999).
- [61] K. A. Friedrich, F. Henglein, U. Stimming, and W. Unkauf, *Electrochim. Acta* **47**, 689 (2001).
- [62] J. Tafel, *Z. Phys. Chem.* **50**, 641 (1905).

- [63] S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* **39**, 163 (1972).
- [64] R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.* **54**, 1053 (1958).
- [65] H. Kita, S. Ye, and Y. Gao, *J. Electroanal. Chem.* **334**, 351 (1992).
- [66] R. Gomez, A. Fernandez-Vega, J.-M. Feliu, and A. Aldaz, *J. Phys. Chem.* **97**, 4769 (1993).
- [67] N. M. Marković, S. T. Sarraf, H. A. Gasteiger, and P. N. Ross, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 3719 (1996).
- [68] N. M. Marković, B. N. Grgur, and P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5405 (1997).
- [69] A. B. Anderson and Y. Cai, *J. Phys. Chem. B* **108**, 19917 (2004).
- [70] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry 2* (Plenum, New York, 1970).
- [71] S. E. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, and G. van Tendeloo, *Electron Microscopy, Principles and Fundamentals* (VCH Wiley, Weinheim, 1997).
- [72] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy* (Springer, 1997).
- [73] C. Hamann and W. Vielstich, *Elektrochemie*, vol. 3., vollständig überarbeitete Auflage (VCH Wiley, Weinheim, 1998).
- [74] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001), 2nd ed.
- [75] <http://www.jeol.com>.
- [76] D. J. G. Ives and G. J. Janz, *Reference Electrodes* (Academic Press Inc., New York, 1961).
- [77] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, I. Dorbandt, M. Hilgendorff, H. Schulenburg, and H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **500**, 510 (2001).
- [78] M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Hilgendorff, J. Radnik, I. Dorbandt, H. Schulenburg, and H. Tributsch, *J. Electroanal. Chem.* **517**, 85 (2001).
- [79] H. B. Oldham and J. C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science* (Academic Press, Inc., San Diego, 1994).

- [80] E. Herrero, K. Franaszczuk, and A. Wieckowski, *J. Phys. Chem.* **98**, 5074 (1994).
- [81] F. Gloaguen, J. M. Leger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, and R. Vogel, *Electrochim. Acta.* **44**, 1805 (1999).
- [82] A. Essalik, K. Amouzegar, and O. Savadogo, *J. Appl. Electrochem.* **25**, 404 (1995).
- [83] G. G. Barna, S. N. Frank, and T. H. Teherani, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 746 (1982).
- [84] T. Biegler, D. A. J. Rand, and R. Woods, *J. Electroanal. Chem.* **29**, 269 (1971).
- [85] K. Yamamoto, D. M. Kolb, R. Kötz, and G. Lehmpfuhl, *J. Electroanal. Chem.* **96**, 233 (1979).
- [86] A. Kucernak and C. L. Green, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1036 (2002).
- [87] T. Vidakovic, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg (2005).
- [88] R. G. Greenler, K. D. Burch, K. Kretzschmar, R. Klauser, A. M. Bradshaw, and B. E. Hayden, *Surf. Sci.* **152-153**, 338 (1985).
- [89] B. E. Conway, J. Barber, and S. Morin, *Electrochim. Acta* **44**, 1109 (1998).
- [90] M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic, B. B. Blizanac, T. Tomoyuki, P. N. Ross, and N. M. Marković, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 6819 (2005).
- [91] Z. Jusys, J. Kaiser, and R. J. Behm, *Electrochim. Acta* **47**, 3693 (2002).
- [92] R. Ianniello, V. M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, and A. Wallau, *Electrochim. Acta* **39**, 1863 (1994).
- [93] A. M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming, and R. Vogel, *Surf. Sci. Lett.* **324**, L343 (1995).
- [94] <http://www.htw-germany.com>.
- [95] A. Oberlin, *High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization Chemistry and physics of carbon*, vol. 22 (Marcel Dekker, New York, 1989).

- [96] L. A. Pesin and E. M. Baitinger, *Carbon* **40**, 295 (2002).
- [97] G. M. Jenkins and K. Kawamura, *Nature* **231**, 175 (1971).
- [98] P. J. F. Harris, *Phil. Mag.* **84**, 3159 (2004).
- [99] M. G. Sullivan, R. Kötz, and O. Haas, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 308 (2000).
- [100] M. G. Sullivan, B. Schnyder, M. Bärtsh, D. Alliata, C. Barbero, R. Imhof, and R. Kötz, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 2636 (2000).
- [101] R. L. McCreery, in *Interfacial Electrochemistry*, edited by A. Wieckowski (Marcel Dekker, New York, 1999), 3, pp. 631–647.
- [102] P. A. Simonov and V. A. Likholobov, in *Catalysis and Electrocatalysis at Nanoparticle Surfaces*, edited by A. Wieckowski, E. Savinova, and C. Vayenas (Marcel Dekker Inc., New York, 2003), p. 409.
- [103] A. Dekanski, J. Stevanovic, R. Stevanovic, B. Z. Nikolic, and V. M. Jovanovic, *Carbon* **39**, 1195 (2001).
- [104] S. L. Chen and A. Kucernak, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13984 (2004).
- [105] Y. Y. Tong, C. Rice, A. Wieckowski, and E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1123 (2000).
- [106] K. W. H. Chan and A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 367 (1990).
- [107] J. B. Day, E. Vuissoz, E. Oldfield, A. Wieckowski, and J.-P. Ansermet, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 13064 (1996).
- [108] K. S. Han and O. H. Han, *Electrochim. Acta* **47**, 519 (2001).
- [109] K. S. Han, O. H. Han, and P. K. Babu, *J. Electrochem. Soc.* **152**, J131 (2005).
- [110] G. Brauer, *Inorganic Synthesis* (1985).
- [111] N. Wiberg and F. Hollemann, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (de Gruyter, Berlin, New York, 1985), 91st ed.
- [112] F. Maillard, E. R. Savinova, and U. Stimming, *J. Electroanal. Chem.* **599**, 221 (2007).

- [113] J. Lipkowski and P. N. Ross, *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes* (VCH, New York, 1992).
- [114] O. M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos, and R. J. Behm, *Faraday Discuss.* **94**, 329 (1992).
- [115] G. J. Edens, X. Gao, and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.* **375**, 357 (1994).
- [116] A. M. Funtikov, U. Stimming, and R. Vogel, *J. Electroanal. Chem.* **428**, 147 (1997).
- [117] B. E. Conway, *Prog. Surf. Sci.* **16**, 1 (1984).
- [118] <http://www.webelements.com>.
- [119] A. I. Frenkel, C. W. Hills, and R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* **105**, 12689 (2001).
- [120] K. A. Friedrich, A. Marmann, U. Stimming, W. Unkauf, and R. Vogel, *Fresen. J. Anal. Chem.* **358**, 163 (1997).
- [121] <http://www.wikipedia.org>.
- [122] M. Paunovic and M. Schlesinger, *Fundamentals of Electrochemical Deposition* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998).
- [123] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta* **28**, 879 (1983).
- [124] R. Nyffenegger, B. Craft, M. Shaaban, S. Gorer, G. Erley, and R. M. M. Penner, *Chem. Mater.* **10**, 1120 (1998).
- [125] F. Colom, in *Palladium and Platinum*, edited by A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan (Marcel Dekker, New York, 1985), p. 339.
- [126] J. Lin-Cai and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* **149**, 237 (1983).
- [127] W. J. Plieth, *J. Phys. Chem.* **86**, 3166 (1982).
- [128] V. Climent, R. Gómez, and J. M. Feliu, *Electrochim. Acta* **45**, 629 (1999).
- [129] V. Climent, R. Gómez, J. M. Orts, A. Rodes, A. Aldaz, and J. M. Feliu, in *Interfacial Electrochemistry* (Marcel Dekker, New York, 1999), p. 463.

- [130] K. Mayrhofer, B. Blizanac, M. Arenz, V. Stamenkovic, P. Ross, and N. M. Marković, *J. Phys. Chem. B* **109**, 14433 (2005).
- [131] T. Frelink, W. Visscher, and J. A. R. van Veen, *J. Electroanal. Chem.* **382**, 65 (1995).
- [132] N. P. Lebedeva, M. T. M. Koper, J. Feliu, and R. van Santen, *J. Electroanal. Chem.* **524-525**, 242 (2002).
- [133] B. Hammer, O. Nielsen, and J. Norskov, *Catal. Lett.* **46**, 31 (1997).
- [134] S. Guerin, B. E. Hayden, C. E. Lee, C. Mormiche, J. R. Owen, A. Russell, B. Theobald, and D. Thompset, *J. Comb. Chem.* **6**, 149 (2004).
- [135] F. Maillard, E. R. Savinova, P. A. Simonov, V. I. Zaikovskii, and U. Stimming, *J. Phys. Chem. B* **108**, 17893 (2004).
- [136] S. Mukerjee, *J. Appl. Electrochem.* **20**, 537 (1990).
- [137] R. van Hardeveld and A. van Montfoort, *Surf. Sci.* **4**, 396 (1966).
- [138] R. van Hardeveld and F. Hartog, *Surf. Sci.* **15**, 189 (1969).
- [139] S. Mukerjee and J. McBreen, *J. Electroanal. Chem.* **448**, 163 (1998).
- [140] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross, and E. J. Cairns, *J. Phys. Chem.* **97**, 12020 (1993).
- [141] K. J. Vetter and D. Otto, *Z. Elektrochem.* **60**, 1072 (1956).
- [142] K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics - Theoretical and Experimental Aspects* (Academic Press, New York, 1967).
- [143] T. Fontane, *Effi Briest* (1895).

Danksagung

Ohne die treue Unterstützung einer Vielzahl von Leuten hätte diese Arbeit nicht entstehen können. Den folgenden Personen fühle ich mich in besonderer Weise zu Dank verpflichtet.

An erster Stelle ist mein Doktorvater Professor *Ulrich Stimming* zu nennen. Ihm gilt mein aufrichtiger Dank für die wissenschaftlichen Begleitung während dieser Arbeit. Die Diskussionen, in denen Aspekte meiner Arbeit - weit über den rein akademischen Alltag hinaus - zur Sprache kamen, haben mich immer wieder motiviert und mir gezeigt, dass es lohnt den Dingen auf den Grund zu gehen und die Welt ein bisschen besser zu verstehen. Weiter bedanke ich mich für das Vertrauen, das mir bei der administrativen Betreuung verschiedener Projekte entgegengebracht wurde. An dieser Stelle möchte ich ebenfalls meinen Dank für die Möglichkeit eines Forschungsaufenthaltes am National Research Council, Canada zum Ausdruck bringen.

Professor *Johannes Lercher* danke ich für die Unterstützung bei dem Abschluss dieser Arbeit sowie für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens. Weiter danke ich Professor *Ulrich Heiz* für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Mein Dank gilt auch *Petra Bele*. Ihr danke ich für *Alles!* Ich danke ihr für die tragende Unterstützung bei der Umsetzung neuer Ideen, für die ehrliche Kritik bei nur vermeintlich guten Ideen, für die Begeisterung bei der erfolgreichen Durchführung solcher Ideen und für das Zuhören wenn sich die guten Ideen als nur vermeintlich gute entpuppt haben. Und dann danke ich dafür, dass sie mir ihr schier unendliches Wissen im Bereich der Transmissions-Elektronenmikroskopie bedingungslos zur Verfügung gestellt hat. Damit war

es möglich auch die kleinsten der kleinen Partikel anzugucken und so anzugucken, dass man sie - die Partikel - noch besser verstehen kann.

Für die ersten Untersuchungen am Transmissions-Elektronenmikroskop bedanke ich mich bei *Sigfried Schreier*. Auch dem Chemie Department der TU München, insbesondere Professor *Sevil Weinkauf* und Dr. *Marianne Hanzlick* will ich an dieser Stelle nochmals danken, dass man mir die Zeit dort so großzügig und unkompliziert zur Verfügung gestellt hat.

Bei Dr. *Jürgen Meier* und *Vineet Rao* bedanke ich mich für die ungezählten, sehr fruchtbaren Diskussionen. Sie waren mir stets zuverlässige Ansprechpartner bei den Fragen der Elektrochemie.

Ebenfalls bedanke ich mich bei der Werkstatt, allen voran dem Leiter *Eduard Putzer* sowie *Markus Haß*. Auch der Glasbläserei *Jürgen Höhn* danke ich für ihre Dienste. Es ist mir nicht gelungen, die unlösbare Aufgabe zu stellen. Ein herzliches *Vergelt's Gott* dafür, dass Sie mir den Laboralltag so sehr erleichtert haben.

Eine der wichtigsten Aufgaben haben *Christiane Kern*, Dr. *Caroline Zörlein*, *Markus Borck*, Dr. *Rainer Bußar*, und *Alexander Racz* übernommen. Bei ihnen bedanke ich mich herzlichst für die sorgfältige und kritische Durchsicht des Manuskripts.

Nicht zuletzt das freundliche und unterstützende Arbeitsklima am Lehrstuhl haben dazu beigetragen diese Arbeit durchführen zu können. Dafür bedanke ich mich herzlichst bei allen Kollegen!

Symbole und Abkürzungen

a_i	Aktivität der Phase i
A	Amplitude
A_i	Fläche, die den Partikeln mit dem Durchmesser d_i zugewiesen wird
$A_{i,rel}$	Flächefaktor
A_{Pt}	Elektrochemisch aktive Oberfläche
AE	Arbeitselektrode
α_a, α_k	anodischer bzw. kathodischer Transferkoeffizient
c	Orts- und Zeitabhängige Konzentration der Ionen
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
c_0	Anfangskonzentration
C_d	Doppelschichtkapazität
CV	Zyklische Voltametrie (engl.: <i>cyclic voltammetry</i>)
d_i	Partikeldurchmesser
d_{median}	Medianwert des Partikeldurchmessers einer Probe
\bar{d}_{median}	Medianwert des Partikeldurchmessers, über mehrere Proben gemittelt
d_{mittel}	Arithmetischer Mittelwert des Partikeldurchmessers einer Probe
\bar{d}_{mittel}	Arithmetischer Mittelwert des Partikeldurchmessers, über mehrere Proben gemittelt
d_{Fit}	aus halblogarithmischen Annäherung errechneter Partikeldurchmesser einer Probe
\bar{d}_{Fit}	aus halblogarithmischen Annäherung errechneter Partikeldurchmesser, über mehrere Proben gemittelt
D	Diffusionskoeffizient
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle

e	Elementarladung
EDX	Energiedispersive Röntgenanalyse (engl.: <i>energy dispersive X-ray analysis</i>)
η	Überspannung
η_D	Durchtrittsüberspannung
η_{dep}	Überspannung für die elektrochemische Abscheidung
η_{diff}	Diffusionsüberspannung
$\eta_{Schnitt}$	Schnittpunkt der Tafel-Geraden einer Probe
$\bar{\eta}_{Schnitt}$	Schnittpunkt der Tafel-Geraden, über mehrere Proben gemittelt
ε	Absorptionskoeffizient
F	Faraday-Konstante ($F = 96485C \cdot mol^{-1}$)
G_D	Oberflächenenergie
GC	Glaskohle (engl.: <i>glassy carbon</i>)
GE	Gegenelektrode
γ	Oberflächenspannung
Γ_{ads}	Oberflächenkonzentration der adsorbierten Spezies
Γ_{CO}	relative Oberflächenkonzentration an Kohlenmonoxid
$\Gamma_{max,CO}$	maximale Oberflächenkonzentration an Kohlenmonoxid
h	Plancksches Wirkungsquantum
$HAADF$	Dunkelfeld Detektor (engl.: <i>high angle annular dark field</i>)
HER	Wasserstoffentwicklung (engl.: <i>hydrogen evolution reaction</i>)
$HOPG$	Hochorientierter pyrolytischer Graphit (engl.: <i>highly orientated pyrolytic graphite</i>)
i	Strom
i_a	Anodisches Strommaximum
i_k	Kathodisches Strommaximum
I	Intensität des austretenden Strahls
I_0	Intensität des einfallenden Strahls
j	Stromdichte
j_c	Kapazitive Stromdichte
j_P	Peakstromdichte
j_0	Austauschstromdichte
k_g	Wachstumsrate
k_n	Nukleationsrate

λ	Wellenlänge
Λ	Mittlere freie Weglänge
MA	Massenaktivität
m_0	Ruhemasse des Elektrons
M	Molare Masse
MSE	Quecksilbersulfat-Elektrode (engl.: <i>mercury sulfate electrode</i>)
n	Anzahl der Elektronen pro Formelumsatz
n	Molzahl
n_i	Anzahl der Partikel mit dem Durchmesser d_i
N_A	Avogadro-Konstante
N_0	Anzahl der Adsorptionsplätze bzw. Reaktionszentren
NHE	Normal-Wasserstoffelektrode (engl.: <i>normal hydrogen electrode</i>)
ocp	Ruhepotenzial (engl.: <i>open circuit potential</i>)
ω	Halbwertsbreite
p	Impuls
PEM	Protonen-Austausch-Membran (engl.: <i>proton exchange membrane</i>)
$PTFE$	Polytetrafluoroethylen
$q_{H,(h\ k\ l)}$	Spezifische Oberflächenladung der $Pt(h\ k\ l)$ -Ebene
r	Radius
R	Allgemeine Gaskonstante
R	Konfidenzwert
R_{ohm}	Ohmscher Widerstand
$R(t)$	Reaktionsrate
RE	Referenzelektrode
RHE	Reversible Wasserstoffelektrode (engl.: <i>reversible hydrogen electrode</i>)
ρ	Dichte
S_{BET}	Spezifische Oberfläche
SA	Spezifische Aktivität
$SERS$	Oberflächenverstärkter Raman Spektroskopie (engl.: <i>surface enhanced Raman spectroscopy</i>)
STM	Raster-Tunnelmikroskop (engl.: <i>scanning tunnel microscope</i>)

t	Zeit
t_{dep}	Abscheidezeit
T	Temperatur
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TOC	Konzentration organischer Substanzen (engl.: <i>total organic chemicals</i>)
Θ_{Pt}	Bedeckungsgrad von Platin
Θ_{prog}	Bedeckungsgrad der Nukleationszentren
τ	Transitionszeit
u	Ionenbeweglichkeit
U	Elektrodenpotential
U_a	Anodisches Peakpotential
U_A	Beschleunigungsspannung
$U_{CO-Peak}$	Peakpotential für die CO-Oxidation an einer Probe
$\bar{U}_{CO-Peak}$	Peakpotential für die CO-Oxidation, über mehrere Proben gemittelt
U_{dep}	Abscheidepotential
U_{diff}	Diffusionspotential
U_k	Kathodisches Peakpotential
$U_{UP,a}$	Anodisches Umkehrpotential
$U_{UP,k}$	Kathodisches Umkehrpotential
U_0	Gleichgewichtspotential (stromloses Potential)
U^\ominus	Standardpotential
UHV	Ultra-Hochvakuum
upd	Unterpotential-Abscheidung (engl.: <i>under potential deposition</i>)
v_M	Molares Volumen
z	Ordnungszahl

Erklärung

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2003 bis Dezember 2006 am Physik Department der Technischen Universität München im Lehrstuhl für Physik E19 von Prof. Dr. *Ulrich Stimming* angefertigt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. *Ulrich Stimming* betreut worden.

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

München, 1. Juli 2008